

2024 02

март-апрель

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ
МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства

- ◇ Кинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминными отвердителями и ее оценка различными методами.
И.Д. Симонов-Емельянов, Г.И. Ездаков 3
- ◇ Композиционные материалы на основе термоэластопластов, модифицированных малеинизированным полипропиленом.
К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик, А.А. Щепелев, Н.В. Костромина, Н.Г. Давидьянц, Т.П. Кравченко 8
- ◇ Анализ особенностей микроструктуры полимерной матрицы в составе ПКМ, сформированных под влиянием электрофизических воздействий.
И.В. Злобина, Н.В. Бекренев, М.А. Игнатьев 12
- ◇ Теплопроводящие полимерные материалы с высокими диэлектрическими характеристиками на основе олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами.
В.Ю. Чухланов, Н.Н. Смирнова, Н.В. Чухланова 17

Синтез и технология

- ◇ Эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты. *Э.Т. Асланова* 21

Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Физико-механические свойства динамически вулканизированных базальтопластиков на основе компатибилизированного полиэтилена высокой плотности. *Н.Т. Кахраманов, О.М. Гулиева, Х.В. Аллахвердиева, Н.Б. Арзуманова, С.Р. Абдалова, Л.Х. Хамедова* 24

- ◇ Термоокислительная стабильность ПВХ-композиций, модифицированных бромсодержащим пластификатором-антипиреном.
Р.Н. Плотникова, Л.В. Попова 29

Анализ и методы расчёта

- ◇ Анализ влияния электроимпульсной обработки на водопоглощение отвержденных синтетических термореактивных смол.
О.Ю. Еренков, С.П. Исаев, Д.О. Яворский 32
- ◇ Совмещение методов нанокалориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования полиморфных превращений в полимерных материалах. *А.Ф. Ахьямова, А.Ф. Абукаев, А.П. Мельников, Е.В. Комов, И.И. Рулев, Д.А. Иванов* 36

Применение

- ◇ Разработка жестких полировальных материалов для применения в микроэлектронике.
Д.И. Терашкевич, Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова 39
- ◇ Механизм действия антипиренов и их выбор для изготовления полимерных кабель-каналов.
А.Т. Эргашев, Т.Л. Горбунова, Е.В. Калугина 45

Переработка

- ◇ Проблемы переработки полистирольных пластиков из отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО). *Е.А. Ромахова, О.И. Абрамушкина, М.А. Шафеев* 49

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

д.т.н., проф. В.П. Луконин

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 08.05.2024 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 429

Кинетика отверждения эпоксидных олигомеров аминными отвердителями и ее оценка различными методами

Kinetics of curing of epoxy oligomers with amine hardeners and its evaluation by various methods

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Г.И. ЕЗДАКОВ

I.D. SIMONOV-YEMELYANOV, G. I. EZDAKOV

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

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

igor.simonov1412@gmail.com

В статье представлены результаты исследования кинетики отверждения эпоксидного олигомера аминным отвердителем различными методами. Приведенные в работе методы предоставляют информацию о кинетике процесса полимеризации системы ЭД-20 + ТЭТА – полную информацию или для определенной стадии (реокинетика, остаточные напряжения).

Данные о кинетике процесса отверждения ЭД-20 + ТЭТА, полученные разными методами, фиксируют изменения характеристик, однако следует правильно трактовать и использовать их при разработке различных технологических процессов создания материалов и изделий.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, аминные отвердители, кинетика отверждения, методы исследования

This article presents the results of a study of the kinetics of curing an epoxy oligomer with an amine hardener by various methods. The methods presented in the work provide complete, or for a certain stage (rheokinetics, residual stresses) information about the kinetics of the polymerization process

Data on the kinetics of the ED-20 + triethylenetetramine curing process obtained by different methods record changes in characteristics, however, they should be correctly interpreted and used in the development of various technological processes for creating materials and products.

Keywords: epoxy polymers, amine hardeners, viscosity, kinetics of curing, research methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-3-7

Основным процессом получения изделий на эпоксидных матрицах является полимеризация эпоксидного олигомера (ЭО) различными отвердителями с образованием неплавкого продукта пространственной структуры [1–8]. Среди отвердителей наибольшее значение приобрели аминные отвердители (АОТ).

О формировании трехмерной структуры эпоксидного полимера в технологическом процессе отверждения и ее влиянии на свойства можно судить по данным, полученным различными методами, которые оценивают результаты прохождения химической реакции по разным характеристикам.

Процесс формирования структуры эпоксидного полимера во времени и при разных температурах приводит к изменению ряда исходных характеристик: физико-химических, реологических, электрофизических, физико-механических и др.

К основным методам изучения процесса отверждения эпоксидных олигомеров аминами и формирования трехмерной структуры относятся:

- конверсия функциональных групп в процессе химической реакции (ИК-спектроскопия);
- гель-золь анализ (метод Сокслета, ГОСТ Р 56782-2015);
- реокинетика (вискозиметрия);
- диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость и тангенс потерь);
- теплофизические характеристики (ДСК, ГОСТ Р 55134-2012);
- физико-механические характеристики (ДМА, ГОСТ Р 57739-2017; ТМА, ГОСТ 32618.1-2014, ISO 11359-1:1999);
- усадочные процессы при отверждении (ГОСТ Р 57593-2017);
- кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении (ГОСТ 13036—67).

Все представленные методы характеризуют реакцию системы ЭО + АОТ на внешние воздействия во времени при заданной

температуре и формировании трехмерной структуры, которые фиксируются по разным физико-химическим процессам (изменение объема, взаимодействие с растворителем, выделение тепла и т.д.).

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Некоторые можно использовать только до определенной глубины протекания реакции или только в жидком или твердом состоянии, другие – только до заданной определенной степени отверждения, и т.д. Это позволяет получать данные для системы ЭО + АОТ во времени на разных стадиях процесса отверждения и формирования трехмерной структуры, что необходимо для определения комплекса технологических свойств и полного завершения реакции.

В научно-технической литературе по эпоксидным полимерам приводится огромный пласт различных данных по их отверждению, однако приводимые данные трудно сравнивать между собой, так как результаты получены в различных условиях и на разных системах [4–5].

Представляет несомненный интерес провести сравнение результатов по изучению кинетики процесса отверждения и его влияния на различные характеристики системы ЭО + АОТ во времени, полученные в одинаковых условиях на одной системе разными методами.

Особое внимание в работе было уделено методам, позволяющим проводить исследования от жидких исходных компонентов системы до полного отверждения системы ЭО + АОТ (кинетика реакции полимеризации).

В работе были выбраны только те методы исследования, которые позволяют изучать кинетику отверждения ЭО + АОТ от смеси жидких исходных компонентов до твердых продуктов полного отверждения. В связи с этим не были использованы хорошо известные методы ДМА (ГОСТ Р 57739-2017), ТМА

(ГОСТ 32618.1-2014, ISO 11359-1:1999) и ДСК (ГОСТ Р 55134-2012).

В качестве объекта исследования была выбрана хорошо изученная и самая распространенная эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) с эпоксидным числом 20–22,5 масс.%, молекулярной массой 350–430, плотностью при 20°C 1,12–1,14 г/см³ и вязкостью при 25°C 12–25 Па·с, а также отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, (Dow Chemicals, Россия) с вязкостью 30 мПа·с, плотностью 0,995 г/см³ и эквивалентной массой аминогруппы 24 г/экв.

Содержание отвердителя (~12%) рассчитывали, исходя из расхода функциональных групп.

Реакцию отверждения системы ЭД-20 + 12% ТЭТА осуществляли при разных температурах (от 20 до 80°C), однако в статье в целях сокращения объема приводятся данные только для 20°C

Изучение системы проводили различными методами, начиная от жидкого состояния при смешении исходных компонентов ЭД-20 и ТЭТА и заканчивая отвержденной системой.

О кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА судили по расходу функциональных эпоксидных групп (ИК-спектроскопия), содержанию золь-, гель-фракции (метод Сокслета), изменению вязкости (вискозиметр Брукфильда), диэлектрической проницаемости (лабораторная установка), усадки (дилатометр) и остаточных напряжений (метод Санжаровского) во времени.

Выбор этих методов был обусловлен возможностью изучения системы ЭД-20 + ТЭТА на различных стадиях процесса отверждения и в различных состояниях: от жидкого до твердого отвержденного.

Ранее [4] такой комплекс методов исследований нами был предложен для оптимизации составов связующих на основе эпоксидных олигомеров и отвердителей при создании армированных пластиков и дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ).

Кинетика процесса отверждения, оцененная по функциональным группам

Основным методом, позволяющим судить о ходе химической реакции во времени, является ИК-спектроскопия, которая фиксирует количество функциональных групп, вступивших в реакцию в данный момент времени. Содержание эпоксидных групп во времени рассчитывали, как:

$$C_{\text{ЭГ}} = \frac{I - I_0}{I_0} * 100, \quad (1)$$

где I , I_0 – интенсивность полосы 916 см⁻¹ в момент времени t_i и в начальный момент времени t_0 .

На рис. 1 представлена зависимость конверсии эпоксидных групп (полоса 916 см⁻¹) во времени для системы ЭД-20 + 12% ТЭТА при 20°C.

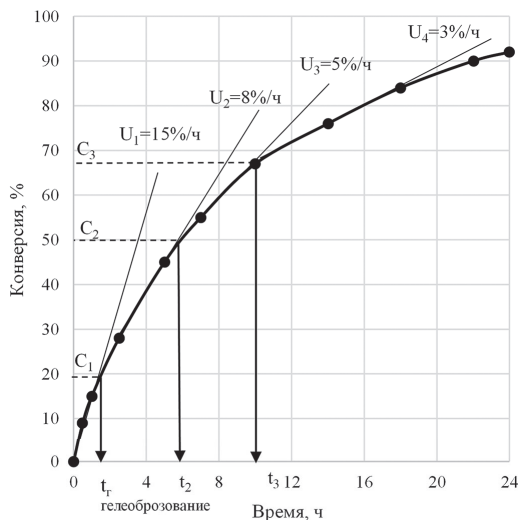


Рис. 1. Зависимость расхода эпоксидных групп (конверсия) при реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с аминным отвердителем (ЭД-20 + ТЭТА) во времени при 20°C.

Реакция полимеризации ЭД-20 + ТЭТА проходит с разной скоростью, как в кинетической, так и в диффузионной области. Точку гелеобразования (t_g) определяли по изменению вязкости во времени. В точке гелеобразования ($t_g = 90$ мин.) конверсия эпоксидных групп C_1 составляет ~20%. Анализ скорости реакции позволил установить, что до ~50%-ной конверсии эпоксидных групп C_2 реакция протекает в основном в кинетической области (время $t_2 - 6$ часов), затем в переходной (конверсия от 50 до 70%), и при конверсии эпоксидных групп C_3 более $\geq \sim 70\%$ – в диффузионной области (время $t_3 \sim 10$ часов). Скорость реакции в диффузионной области снижается примерно в 5 раз по сравнению с начальной скоростью отверждения в кинетической области [3]. Реакция отверждения по расходу функциональных групп при 20°C практически завершается примерно за 22 часа (конверсия – 92%), что позволяет судить о завершении процесса на конечных стадиях.

Исследование реакции отверждения методом Сокслета

Определение нерастворимой (гель-фракция) и растворимой (золь-фракция) фракций в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА осуществляется методом экстракции с помощью аппарата Сокслета (ГОСТ Р 56782–2015). Важным условием при проведении данного метода является определение оптимального режима экстракции и выбор экстрагирующей жидкости. Например, если проводить экстракцию эпоксидных смол при температуре выше 50°C, то возможно доотверждение системы, что может привести к искажению экспериментальных результатов.

На рис. 2 показана зависимость потери массы (золь-фракция) и гель-фракции для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения при 20°C.

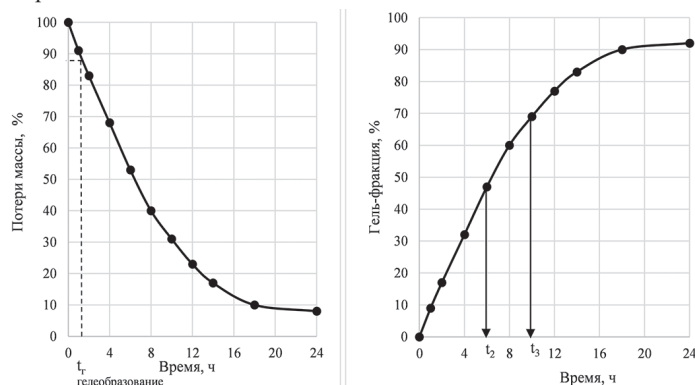


Рис. 2. Зависимость потери массы (золь-фракция) и гель-фракции для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения при 20°C после экстракции в аппарате Сокслета.

Временные параметры реакции ЭД-20+ТЭТА по гель-золь анализу хорошо совпадают с данными, полученными по конверсии функциональных групп.

До содержания гель-фракции 50–70% реакция отверждения проходит в кинетической области и переходной области, а затем плавно переходит в диффузионную область. При 20°C максимальное содержание гель-фракции достигает ~90–92% (конверсия – 92%). По достижении максимального содержания гель-фракции реакция завершается, время составляет ~20–22 часа, что практически совпадает с данными ИК-спектроскопии по конверсии функциональных групп (рис. 1).

Таким образом, метод Сокслета позволяет получать надежные данные по химической кинетике реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА и хорошо коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

Исследование реакции отверждения на начальных стадиях по изменению вязкости (реокинетика)

Реокинетику процесса отверждения изучают для определения поведения системы ЭД-20 + ТЭТА на начальных стадиях по изменению вязкости при разных температурах. Вязкость измеряли на вискозиметре «Брукфильд» (Brookfield R/S RHEOMETER версия 1.10 фирмы Brookfield Engineering Laboratories Inc., США) по известной методике [3, 4]. В отличие от кинетического анализа, основанного на степени превращения функциональных групп, реокинетический подход может предоставить качественно новую информацию о поведении жидких систем на начальных стадиях процесса отверждения.

В общем случае процесс отверждения любой системы можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит линейный рост молекулярной цепи, увеличивается их разветвленность, однако единая пространственная сетка не образуется. Второй этап связан с формированием трехмерной структуры. При этом переходу от первого этапа ко второму соответствует некоторая критическая степень конверсии, характеризующая момент потери текучести системой – точка гелеобразования (желирования, или структурирования, или время жизни).

На рис. 3 показана зависимость относительной вязкости системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C от времени отверждения. Время гелеобразования, равное 90 мин, определяли методом экстраполяции зависимости обратной относительной вязкости системы от времени.

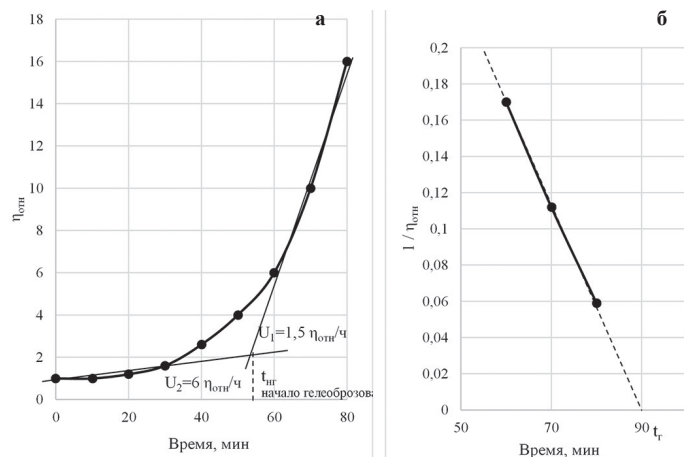


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости (а) и $1/\eta_{отн}$ (б) системы ЭО+ТЭТА от времени отверждения при 20°C.

На первом этапе в течение 40 мин. вязкость системы ЭД-20 + ТЭТА возрастает примерно в два раза, однако формирования трехмерной структуры не происходит. В переходной области от 40 до 90 мин. образуется микрогелевая структура, а начиная с точки гелеобразования ($t_g = 90$ мин.) формируется трехмерная структура. О завершении процесса структурообразования по реологическим данным в системе ЭД-20 + ТЭТА судить не представляется возможным. Реологические данные имеют несомненный интерес с технологической точки зрения для определения изменения вязкости во времени, ее стабильности и «времени жизни» системы ЭД-20 + ТЭТА.

Вискозиметрия является одним из наиболее информативных методов изучения отверждения системы ЭО + ТЭТА на первом этапе процесса, когда система находится практически в вязко-текучем состоянии.

Исследование реакции отверждения по изменению диэлектрических характеристик

Диэлектрическая спектроскопия – метод, основанный на взаимодействии внешнего поля с электрическим дипольным моментом системы, которое можно фиксировать по диэлектрической проницаемости [5]. Достаточно данных по диэлектрической проницаемости получено на полностью отвержденных полимерах трехмерной структуры [6]. К сожалению, практически отсутствуют данные по изменению диэлектрической проницаемости в процессе отверждения и переходе системы от жидкого к твердому состоянию.

Нами была разработана специальная измерительная ячейка, которая позволяет определять диэлектрическую проницаемость, как исходных жидких компонентов (ЭД-20 и ТЭТА), так и в процессе прохождения химической реакции полимеризации (отверждения) в системе ЭД-20 + ТЭТА при различных температурах. Данные зависимости были получены на приборе TESLA BM 507 (Фирма Tesla, Чешская Республика) с новой измерительной ячейкой.

На рис. 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости и степени превращения для системы ЭД-20 + ТЭТА от времени.

Результаты по диэлектрической проницаемости ϵ пересчитывали в относительные единицы степени превращения (B) по формуле:

$$B = \frac{\epsilon_n - \epsilon_i}{\epsilon_n - \epsilon_k}, \quad (2)$$

где ϵ_n , ϵ_i и ϵ_k – диэлектрическая проницаемость начальная, в i -момент времени и после отверждения, соответственно

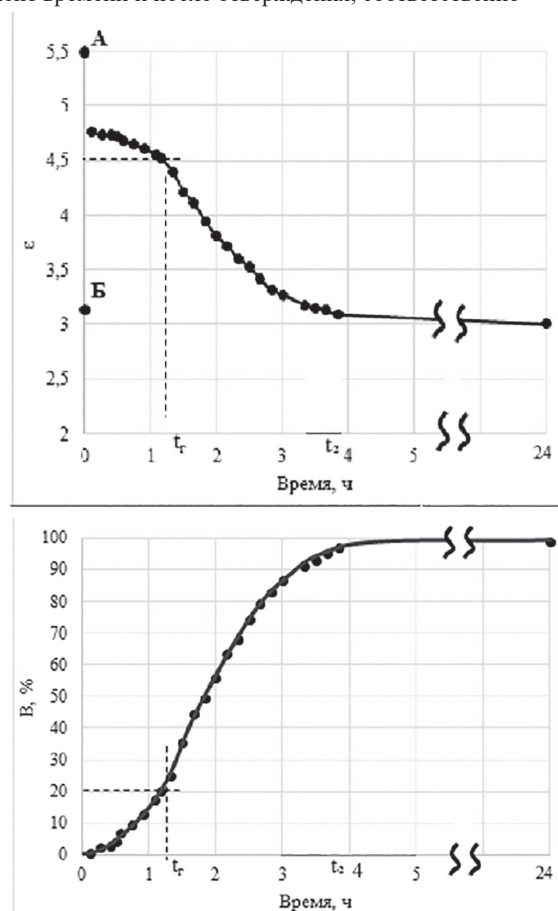


Рис. 4. Зависимость ϵ и степени превращения B от времени реакции полимеризации системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

На рис. 4 показаны значения диэлектрической проницаемости исходных жидких компонентов системы: точка А соответствует ЭД-20 ($\epsilon = 3,20$) и Б – ТЭТА ($\epsilon = 4,75$).

По кривой $\epsilon = f(t)$ на начальных участках можно определить время гелеобразования (t_g) и кинетическую область реакции ($t_2 = 4$ часа).

По данным диэлектрической проницаемости процесс отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C практически завершается в течение 4–5 часов ($B \approx 100\%$), что соответствует всего порядка 50%-ной конверсии эпоксидных групп (рис. 1 и 2). Это связано с уменьшением содержания химически активных групп отвердителя при увеличении молекулярной массы и, следовательно, снижением подвижности диполей в системе ЭД-20 + ТЭТА при протекании химической реакции.

Экспериментально установлено, что в диффузионной области отверждения подвижность функциональных эпоксидных групп резко снижается, и диэлектрический метод не позволяет регистрировать изменение дипольного момента и диэлектрической проницаемости.

Таким образом, по диэлектрической проницаемости можно судить с достаточной надежностью о прохождении химической реакции только в кинетической области (примерно до 50%-ной конверсии функциональных групп), включая гелеобразование. В диффузионной области реакции при формировании трехмерного структурного каркаса по данным диэлектрической проницаемости (подвижности диполей) судить о процессе отверждения не представляется возможным, так же, как и о полном завершении реакции. Следует отметить, что для проведения исследований непосредственно в диффузионной области, возможно, необходимо повысить чувствительность измерительной аппаратуры.

Этот метод позволяет достаточно четко и надежно определить время реакции системы ЭД-20 + ТЭТА в кинетической области, и, следовательно, фиксировать время перехода системы в диффу-

зионную область, что, несомненно, важно с технологической точки зрения и оптимизации параметров процесса отверждения.

Особый интерес представляют данные о полном завершении процесса отверждения в системе ЭД-20 + ТЭТА при разных температурных режимах.

Изучали зависимость диэлектрической проницаемости для образцов ЭД-20 + ТЭТА, отвержденных при 20°C в течение 16 часов, а затем прогретых при 50°C – 6 часов, при 80°C – 4 часа, при 100°C – 2 часа, при 120°C и 130°C – 1 час.

На рис. 5 представлена зависимость диэлектрической проницаемости системы ЭД-20 + ТЭТА от температуры прогрева при разных временах.

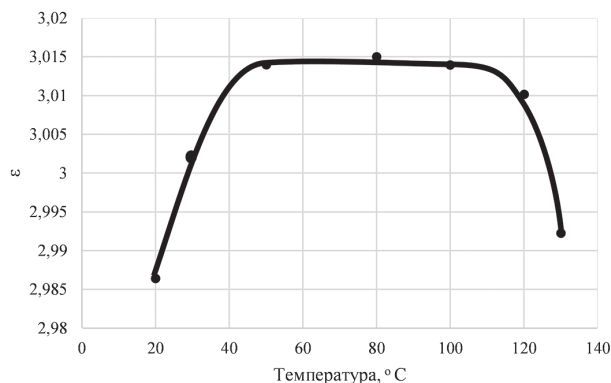


Рис. 5. Зависимость ϵ от температурного режима прогрева системы ЭД-20 + ТЭТА.

Как следует из приведенных данных, дополнительный прогрев системы ЭД-20 + ТЭТА приводит к достижению максимального постоянного значения диэлектрической проницаемости – $\epsilon = 3,015$ и практически полному завершению химической реакции при 50°C за 6 часов или при 80°C за 4 часа, а при 100°C – за 2 часа. При повышении температуры до 120 и 130°C (время 1 час) наблюдается тенденция к снижению значения ϵ , что, по-видимому, связано с началом термоокислительной деструкции отвержденного эпоксидного полимера.

Преимуществом диэлектрического неразрушающего метода изучения системы ЭД-20 + ТЭТА можно считать возможность исследования исходных компонентов и кинетики реакции отверждения только в кинетической области, до конверсии функциональных эпоксидных групп порядка 50%.

Таким образом, метод диэлектрической спектроскопии позволяет определить с достаточной точностью временную границу перехода химической реакции полимеризации ЭД-20 + ТЭТА из кинетической в диффузионную область, что является несомненным достижением и способствует оптимизации параметров процесса отверждения системы.

Исследование реакции отверждения по изменению объемной усадки

При отверждении ЭО аминами в результате химического взаимодействия между эпоксидными группами и активными атомами водорода в аминных группах отвердителя формируется трехмерная структура полимера, уменьшается Ван-дер-Ваальсовский объем системы и возрастает плотность, что сопровождается объемной усадкой системы ЭО + ТЭТА [5–6].

Для измерения усадки в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА была сконструирована специальная ячейка для жидкостного dilatометра. Измерение объема в процессе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА проводили с помощью инертной жидкости по отношению к исходным компонентам (силиконовая жидкость).

На рис. 6 приведены зависимости усадки (U) и относительной усадки ($U/U_{\text{отн}}$) во времени для системы ЭД-20+ТЭТА при 20°C.

Процесс усадки при 20°C в основном завершается за 6–7 часов, однако максимальная объемная усадка системы ЭД-20 + ТЭТА достигается за 16 часов и составляет около 4,1%. Такая усадка наблюдается для системы ЭД-20 + ТЭТА при достижении ~80% конверсии функциональных эпоксидных групп при практически полном завершении реакции полимеризации (рис. 1 и 2), что, несомненно, важно с технологической точки зрения.

О переходе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА из кинетической в диффузионную область можно судить по изменению скорости усадки. Это происходит при времени реакции порядка трех часов, что не совпадает с данными по диэлектрической проницаемости (~4–5 часов) и совпадает с данными по конверсии функциональных групп (~30% за 3 часа).

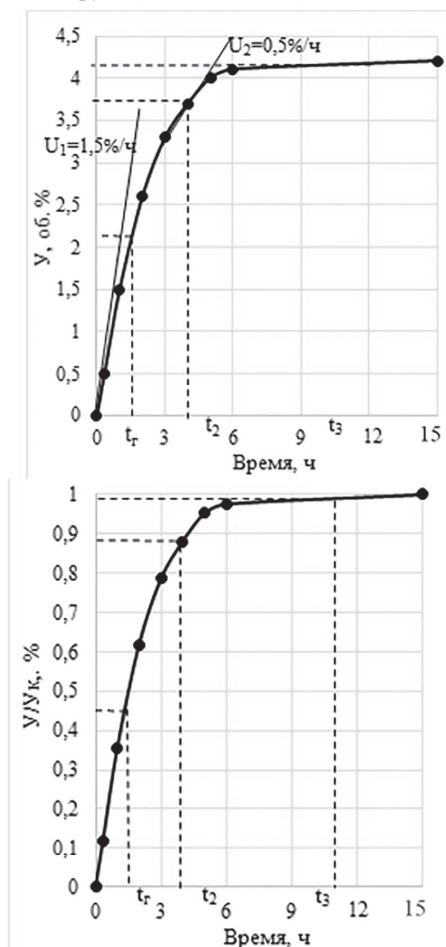


Рис. 6. Зависимость усадки (а) и относительной усадки (б) при 20°C для системы ЭО + ТЭТА от времени отверждения.

Изучение усадочных процессов при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА достаточно полно во времени характеризует кинетику химической реакции полимеризации. Данные по объемной усадке в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА позволяют получать изделия с высокой размерной точностью и заданной кривизной поверхности.

Исследование реакции отверждения по изменению остаточных напряжений

В процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА формируется трехмерная каркасная структура и наблюдается объемная усадка, которая сопровождается нарастанием остаточных напряжений, вследствие их неполной релаксации во времени. Высокий уровень остаточных напряжений в системе ЭД-20 + ТЭТА после отверждения приводит к растрескиванию и снижению прочностных характеристик изделий.

Для определения кинетики нарастания и уровня остаточных напряжений в процессе отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА использовали консольный метод Санжаровского (ГОСТ 13036-67). Для определения остаточных напряжений в качестве подложки выбрали стеклянную пластину размерами 100×15×0,3 мм, на которую наносили слой отверждаемой системы ЭД-20 + ТЭТА и проводили отверждение при разных температурах.

На рис. 7 показана кривая нарастания остаточных напряжений в процессе реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

Зависимость остаточных напряжений от времени реакции носит сложный характер. До ~30%-ной конверсии функциональных групп (время ~3 часа) система ЭД-20 + ТЭТА переходит в гелеобразное состояние, однако трехмерный каркас структуры не образуется, и возникающие остаточные напряжения практически полностью релаксируют ($\sigma_{\text{ост}} \rightarrow 0$).

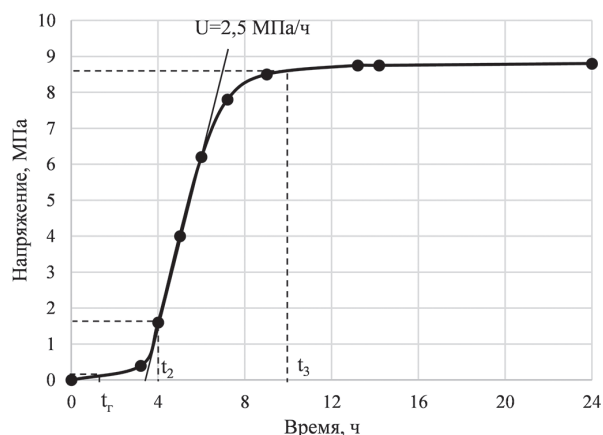


Рис. 7. Зависимость нарастания остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) во времени для системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C.

В области конверсии от 30 до 60% наблюдается резкий рост остаточных напряжений (в ~ 8 раз), скорость которых возрастает с повышением температуры реакции. Это самая опасная кинетическая область реакции отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

Остаточные напряжения достигают своего максимума в течение 15–16 часов, при этом достигается 80%-ная конверсия функциональных групп (рис. 1). В основном рост остаточных напряжений (до $\sim 90\%$) происходит в кинетической и переходной областях реакции, а в диффузионной они возрастают всего на $\sim 10\%$, что связано с замедлением скорости реакции примерно в 5 раз и увеличением времени релаксации.

Таким образом, следует отметить, что кинетика роста остаточных напряжений, начиная примерно с 30% конверсии функциональных групп, практически совпадает с изменением объемной усадки и по времени. Следовательно, основной механизм нарастания остаточных напряжений связан с усадкой и прохождением релаксационных процессов.

Заключение

Представлены системные данные по исследованию кинетики реакции полимеризации (отверждения) системы ЭД-20 + ТЭТА различными методами. Показано, что основным методом исследования кинетики реакции является конверсия функциональных групп во времени, с которым хорошо коррелирует гель-золь анализ (метод Сокслета).

Изучение реокинетики системы ЭД-20 + ТЭТА позволяет судить о начальных стадиях процесса отверждения, времени гелеобразования, стабильности вязкости во времени и комплексе технологических свойств, определяющих силоскоростные и температурные параметры процессов пропитки и переработки.

Метод диэлектрической проницаемости, несомненно, уникален по своим возможностям и позволяет измерять характеристики исходных жидких компонентов, достаточно точно определять время перехода реакции из кинетической в диффузионную область, а также оптимизировать температурно-временные параметры для полного отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА неразрушающим способом (рис. 5).

Метод определения усадки необходим для получения изделий на основе системы ЭД-20 + ТЭТА с высокой размерной точностью, он позволяет судить о кинетике усадочных процессов, уровне усадки, и неплохо коррелирует с данными по гель-золь анализу и конверсией функциональных групп.

Регулирование и снижение усадочных остаточных напряжений при отверждении системы ЭД-20 + ТЭТА приводит к созданию стабильных и прочных изделий. Кинетические кривые хорошо описывают процесс отверждения после точки гелеобразования и на завершающих стадиях процесса отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА.

Практически все приведенные в работе методы предоставляют информацию о кинетике процесса полимеризации или полную, или для определенной стадии (реокинетика, остаточные напряжения).

В связи с этим данные о кинетике процесса отверждения ЭД-20 + ТЭТА, полученные разными методами, дают более полное представление о поведении системы в процессе химической реакции, и это всегда полезно, однако следует правильно трактовать и использовать их при разработке различных технологических процессов создания материалов и изделий.

Литература

1. Старокадомский Д.Л. Длинный век эпоксидки // Наука и жизнь. 2018. №1. С. 66–71.
2. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и наноккомпозиты – Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия. 1973. С. 36–52.
4. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, №3. С. 102–107.
5. Симонов-Емельянов И.Д. и др. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2011. Т. 6, №4. С. 89–92.
6. Загордонский В.П., Аксимова Е.И., Загорский П.М. Кинетические закономерности тепловыделения и расходования эпоксидных групп при отверждении эпоксидных композиций. // ВМС. Серия Б. 1990. N 2. С. 200–205.
7. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. // Пластические массы, 2022. №1–2. С. 16–19
8. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 34–37
9. Senturia, S.D. In-situ measurement of the properties of curing systems with microdielectrometry. / S.D. Senturia, N.F. Sheppard, H.L. Lee, D.R. Day. // The Journal of Adhesion. 1982. T. 15, N 1. P. 69–90.

Композиционные материалы на основе термоэластопластов, модифицированных малеинизированным полипропиленом

Composite materials based on thermoplastic elastomers modified with maleinated polypropylene

К.В. КРАСНОВ, Н.М. ЧАЛАЯ, В.С. ОСИПЧИК,

А.А. ЩЕПЕЛЕВ, Н.В. КОСТРОМИНА, Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ, Т.П. КРАВЧЕНКО

K.V. KRASNOV, N.M. CHALAYA, V.S. OSIPCHIK,

A.A. SHCHEPELEV, N.V. KOSTROMINA, N.G. DAVIDYANTS, T.P. KRAVCHENKO

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

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kravchenkopolimer@gmail.com

Представлены результаты модификации малеинизированным полипропиленом композиционного материала на основе наполненного стирольного термоэластопласта. Показана зависимость прочностных, технологических и эксплуатационных свойств смесевых композиций от температуры. Получены результаты по времени окислительной индукции разработанных композиций, позволившие сделать вывод о компатибилизирующем действии малеинизированного полипропилена.

Ключевые слова: термоэластопласт, наполнитель микрокальцит, малеинизированный полипропилен, термостабильность, окислительная индукция, компатибилизатор, технологические свойства

The results of modification of a composite material based on a filled styrenic thermoplastic elastomer with maleinized polypropylene are presented. The dependence of strength, technological and operational properties of mixed compositions on temperature is shown. The results on the oxidative induction time of the developed compositions were obtained, which allowed us to conclude about the compatibilizing effect of maleinized polypropylene.

Keywords: thermoplastic elastomer, filler microcalcite, maleinated polypropylene, thermal stability, oxidative induction, compatibilizer, technological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-8-11

В последние годы в России и за рубежом интенсивно развивается производство и применение смесевых полимерных композиций, в том числе термоэластопластов на основе полистирола и полиолефинов, которые находят применение для разработки изделий, работающих при повышенных температурах [1].

Наиболее перспективным представляется подход, основанный на усилении модифицирующих эффектов за счет образования более прочных связей на границе раздела фаз: полимер – модификатор, полимер – наполнитель, а также на границе раздела фаз разных полимеров в смесях. Все это привело к инновационным подходам в направлении образования прочных физико-химических связей для обеспечения равномерного распределения вводимых компонентов в основном полимере [2].

Модифицирующие добавки весьма востребованы уже на протяжении нескольких десятков лет в области переработки композиций исходных полимеров, назначение модификаторов весьма разнообразно, а требования к их физико-химическим и технологическим параметрам достаточно высоки [3, 4].

Для решения проблемы совместимости наполненных и модифицированных полимеров на границе раздела фаз (поскольку именно в этой приграничной области в результате соприкосновения разнородных полимеров предопределяется формирование комплекса физико-механических характеристик композиционных материалов) необходимо введение так называемых компатибилизаторов [5].

Подбор высокоэффективных модификаторов и компатибилизаторов для смесей несовместимых полимеров является одним из главных и приоритетных направлений исследований по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе [6].

При использовании различных типов компатибилизаторов удается сделать акцент на повышении технологической совместимости полимеров, в результате чего вполне надежно обеспечивается достаточное качество компонентов и высокие деформационно-прочностные свойства получаемых композиций [7].

Введение компатибилизатора приводит к существенному увеличению однородности распределения компонентов по объему, сужению диапазона размеров частиц дисперсной фазы и толщины поверхностного слоя на границе раздела фаз, при этом сохраняются прочностные и вязкостные свойства композиционного полимерного материала [8].

В качестве компатибилизатора могут служить так называемые функционализированные полимеры, которые для лучшего взаимодействия с наполнителем и матрицей вводят во время переработки полимеров. Функционализированный полимер за счет активных групп образует адгезионные связи с наполнителем, который также имеет активные функциональные группы, что предотвращает расслоение материала. К ним относятся химически модифицированные полимеры – малеинизированные полиолефины, получаемые методом реакционной экструзии полиолефинов с малеиновым ангидридом и пероксидом дикумила. Именно они в наполненных термоэластопластах могут выполнять роль компатибилизатора [9, 10].

Работа посвящена исследованию влияния технологических параметров компаундирования на свойства композиционного материала на основе наполненного термоэластопласта, модифицированного малеинизированным полипропиленом. В качестве наполнителя использовался микрокальцит, получаемый измельчением природного белого мрамора, который является одним из наиболее распространенных наполнителей [11].

В ходе работы были получены и исследованы деформационно-прочностные, технологические и эксплуатационные свойства смесевой композиции на основе стирол-этилен-бутилен-стирольного термоэластопласта – СЭБС марки Kraton G1651 (Kraton, США) и полипропилена марки Бален 01270 производства ПАО «Уфаоргсинтез» (ТУ 2211-074-05766563-2005). В работе использовалась наполненная смесевая композиция, модифицированная малеинизированным полипропиленом марки Polybond 3200 (Addivant, США) с содержанием малеиновых групп 1,2%. Кроме того, в работе изучали влияние температуры процесса смешения компонентов в расплаве на свойства разработанных композиций.

Компоненты композиции предварительно смешивали в лопастном смесителе, затем полученную смесь компаундировали в расплаве на двухшнековом экструдере PSM 30 (Sino-Alloy Machinery Inc.) при заданных температурах. Полученные гранулы экструдировали на одношнековом экструдере ЭПК 32×27 в виде ленты, вдоль которой вырубались образцы в форме двухсторонних лопаток типа 1, ГОСТ 11262–2017.

Композиция состояла из блоксополимера СЭБС (стабилизированного фенольными антиоксидантами) – 22 масс.%; в качестве добавки, улучшающей перерабатываемость композиции, вводился полипропилен (от 7 до 12 масс.%). Для удешевления полимерной композиции нами выбран доступный неорганический наполнитель – микрокальцит марки РМ-2, производства ООО «РИФ-Микрорамор» (ТУ 5716-001-9924223-2014) в количестве 40 масс.%. Для улучшения совместимости термоэластопласта с наполнителем вводился малеинизированный полипропилен (МА–ПП) в следующих количествах: исходная композиция – 0 масс.%, композиция №1 – 1,5 масс.%, композиция №2 – 3 масс.%, композиция №3 – 4,5 масс.%.

Деформационно-прочностные свойства образцов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000 S при установленной скорости раздвижения зажимов 500 мм/мин.

Показатель текучести расплава термопластичных полимеров (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-2021 на автоматическом пластометре Gotech GT-7100-MI (Тайвань) при температуре $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и нагрузке 5 кг на капилляре длиной $L = 8 \cdot 10^{-3}$ м и диаметром $D = 2,09 \cdot 10^{-3}$ м.

Методом ДСК определяли время окислительной индукции композиций по ГОСТ Р 56756-2015 на калориметре DSC Polyma 214F фирмы Netzsch (Германия). Скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость потока азота и воздуха составляла 60 мл/мин и 40 мл/мин соответственно.

Были изучены изменения прочностных свойств исследованных композиций до и после термообработки (24 ч, 100°C). Именно термообработка позволила определить характеристики композитов после прохождения релаксационных процессов в получаемом изделии (таблица 1). Данные прочностные результаты были получены для образцов композиций, вырубленных из лент, экструдированных при 200°C . Гранулы для определения ПТР были получены на двухшнековом экструдере при той же температуре.

Таблица 1. Изменение свойств образцов композиций после термообработки.

Наименование композиции	ПТР (5 кг, 190°C), г/10 мин	σ_p/σ_{po} , МПа	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, %	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция	4,2	6,8/6,1	750/720	4,0/3,9
Композиция №1	4,1	6,7/6,4	700/680	4,4/4,3
Композиция №2	3,4	7,2/7,7	745/800	4,9/5,0
Композиция №3	2,9	7,5/7,2	700/690	5,5/5,0

σ_p/σ_{po} – прочность при растяжении до/после термообработки;
 $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$ – относительное удлинение при разрыве до/после термообработки;
 $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – прочность при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки

Из таблицы 1 видно, что только для композиции №2 наблюдается рост физико-механических характеристик после термообработки. В остальных композициях заметно снижение прочностных свойств, особенно напряжения при растяжении, при относительном удлинении 400% для композиции №3 (с 5,5 до 5,0 МПа).

Исходя из результатов таблицы 1, в качестве оптимальной была выбрана композиция, содержащая 3 масс.% МА–ПП (композиция №2).

Для определения влияния температуры при получении композиции №2 были также опробованы более низкая и более высокая температуры ее переработки (185°C и 215°C соответственно). Свойства образцов композиций, экструдированных при температурах 185°C , 200°C и 215°C , до и после термообработки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Изменение прочностных свойств исходной композиции и композиции №2 до и после термообработки.

Температура компаундирования	ПТР, (5 кг, 190°C), г/10 мин	σ_p/σ_{po} , МПа	$\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$, %	$\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$, МПа
Исходная композиция (200°C)	4,2	6,8/6,1	750/720	4,0/3,9
185°C	3,5	6,9/6,8	690/670	4,8/4,7
200°C	3,4	7,2/7,7	745/800	4,9/5,0
215°C	3,1	7,2/7,0	750/730	4,9/4,8

σ_p/σ_{po} – прочность при растяжении до/после термообработки;
 $\varepsilon_p/\varepsilon_{po}$ – относительное удлинение при разрыве до/после термообработки;
 $\sigma_{400\%}/\sigma_{o400\%}$ – прочность при растяжении при относительном удлинении 400% до/после термообработки

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что изменение прочности после термообработки образцов композиции, полученной при температуре 200°C , несколько выше по сравнению со свойствами исходной композиции. При температурах 185°C и 215°C наблюдается снижение прочностных свойств. Необходимо отметить, что напряжение при растяжении при относительном удлинении 400% композиций, содержащих МА–ПП, больше по сравнению с исходной немодифицированной композицией, что может быть связано с увеличением взаимодействия на границе полимер-компатибилизатор за счет полярных групп МА–ПП.

Таким образом, было выяснено, что температура переработки композиции 200°C является оптимальной: физико-механические свойства характеризовались большей стабильностью (разброс показателей находился в пределах 2–3%). При этом процесс получения данной композиции отличался стабильностью производительности экструдера и качеством выходящего экструдата, поверхность которого была практически гладкой.

На рис. 1 представлена зависимость напряжения от деформации для исходной композиции и композиции с 3 масс.% МА–ПП до и после термообработки.

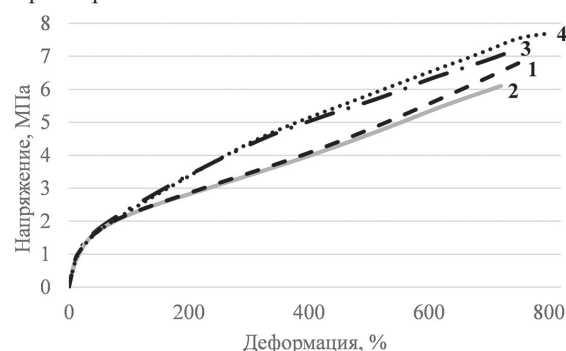


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для образцов композиций, полученных при температуре переработки 200°C : 1 – без модификатора до термообработки; 2 – без модификатора после термообработки; 3 – с модификатором до термообработки; 4 – с модификатором после термообработки.

Из рис. 1 видно, что для образцов, полученных при 200°C , термообработка не повлияла на прочностные и деформационные характеристики для композиции без МА–ПП. Для модифицированной композиции термообработка оказала положительное влияние: кривая 4 расположена выше кривой 3, особенно при повышенных значениях деформации, что, вероятно, связано с увеличением взаимодействия полимеров с наполнителем за счет полярных групп МА–ПП.

Количественной характеристикой термостабильности является период термостабильности (время окислительной индукции), в течение которого отсутствуют заметные изменения в полимере, связанные с реакциями окисления.

На рис. 2 приведены термограммы ДСК для расчета времени окислительной индукции. Образец и эталонный материал нагревали при постоянной скорости в среде инертного газа (азота). При достижении заданной температуры (200°C) заменяли среду инертного газа на воздушную среду при неизменной скорости потока. Затем образец выдерживали при постоянной температуре до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термограмме.

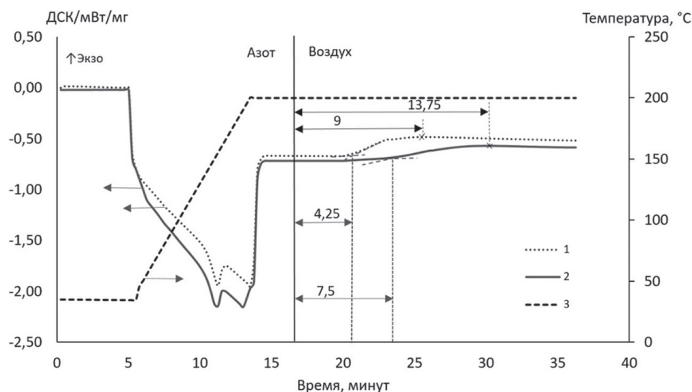


Рис. 2. ДСК термограмма измерения времени окислительной индукции: 1 – исходная композиция; 2 – композиция № 2; 3 – температура.

Как видно из рисунка, при испытаниях в среде азота при повышении температуры до 150°C начинается процесс плавления – на графике наблюдается эндотермический пик. После достижения температуры 200°C и переключения на воздушную смесь при отсутствии реакции окисления теплоемкость образца не меняется. Через определенное время (время индукции) начинается процесс окисления – на графике наблюдается изменение теплоемкости. Исходя из данных графиков, было рассчитано, что время окислительной индукции для исходной композиции составляет 4,2 минуты, для композиции с МА–ПП – 7,5 минут. Пик окисления достигает максимума у образца исходной композиции через 9 минут, а композиции с МА–ПП – через 13,7 минут. Таким образом, наглядно проявился эффект термоокислительной стабилизации наполненной композиции термоэластопласта, вероятно, за счет компатибилизирующего эффекта при введении в нее малеинизированного полипропилена.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности скола исходной композиции (а) и скола композиции с 3 масс.% МА–ПП (б).

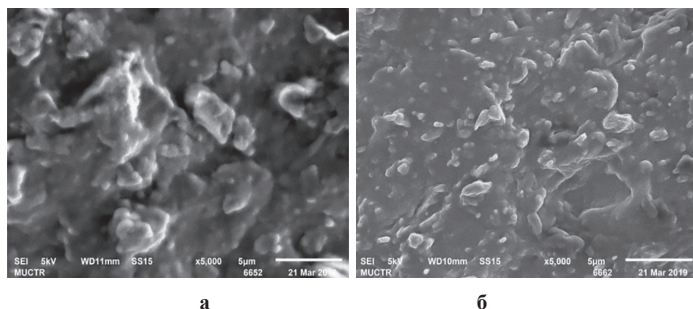


Рис. 3. СЭМ микрофотография поверхности скола композиции наполненного термоэластопласта, модифицированного МА–ПП.

При микроскопическом исследовании обнаружено, что в структуре образца композиций, содержащих МА–ПП (рис. 3б), агломераты наполнителя микрокальцита имеют меньшие размеры (снижение размеров от ~5–6 мкм до ~2–3 мкм), что говорит о действии малеинизированного полипропилена как компатибилизатора. Локализация компатибилизатора на границе раздела фаз привела к повышению межфазной адгезии, что выражается более однородной морфологией на снимках и уменьшением размера агломератов наполнителя. Можно предположить, что роль МА–ПП состоит в повышении прочности связи в межфазном слое и, как следствие, в увеличении механической однородности смеси в целом и уплотнении материала, приводящем к снижению скорости диффузии кислорода в уплотненном материале.

Для определения технологической термостабильности композиций как одной из важнейших технологических характеристик измеряли ПТР после выдержки исследуемых композиций в течение 5 и 15 минут в камере пластометра. Результаты зависимости ПТР от температуры экструдирования композиций при разном времени выдержки в камере пластометра представлены на рис. 4.

Числами, выраженными в процентах, показан рост ПТР при более длительной выдержке образцов, который в данной работе приняли за показатель термостабильности. Также были отдельно определены показатели ПТР для исходной композиции без МА–ПП при температуре 190°C. Их значения составили 4,2 г/10 мин при выдержке 5 мин и 7,1 г/10 мин при выдержке 15 минут. Образец исходной композиции показал самую низкую термостабильность: рост ПТР при увеличении времени выдержки был наибольшим по сравнению с образцами модифицированных композиций и составил 69%.

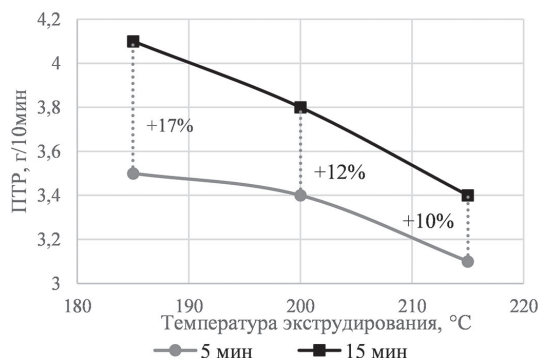


Рис. 4. Зависимость ПТР от температуры экструдирования при разном времени нахождения композиции №2 в пластометре.

Образцы, содержащие малеинизированный полипропилен, имеют ПТР ниже, чем у образца, не содержащего МА–ПП, при том, что сам малеинизированный полипропилен обладает большим ПТР, чем полипропилен. Повышение температуры экструзии до 215°C приводит к тому, что длительная выдержка композиции в камере пластометра (15 мин) практически не оказывает влияния на изменение ПТР. Это связано, вероятно, с тем, что процессы структурирования в системе СЭБС/МА–ПП/наполнитель преобладают над процессами деструкции СЭБС, что и характеризует композицию как более термостабильную.

Таким образом, механизм компатибилизирующего действия МА–ПП, по нашему мнению, состоит в следующем. Как известно, частицы микрокальцита содержат на поверхности $\text{Ca}(\text{OH})(\text{CO}_3\text{N})$, что приводит к образованию адсорбированной тонкой пленки воды [12]. Малеиновые циклы малеинизированного полипропилена взаимодействуют с водой на поверхности микрокальцита с образованием карбоксилатов, образуя при этом гидрофильный фрагмент. Гидрофобный фрагмент малеинизированного полипропилена встраивается в матрицу, что приводит к прививке гидрофильного фрагмента к СЭБС. За счет такого взаимодействия в системе, возможно, повышается технологическая совместимость между матрицей и наполнителем, что выражается в уменьшении размера агломератов наполнителя и, как следствие, в повышении времени окислительной индукции, улучшении термостабильности и прочностных свойств композиции.

Выводы

Проведенные исследования позволили выявить зависимость прочностных, технологических и эксплуатационных свойств композиций на основе наполненного термоэластопласта, модифицированного малеинизированным полипропиленом, от температуры переработки.

Важным результатом является эффект повышения термоокислительной стабильности, измеренной по времени окислительной индукции, в модифицированном наполненном полимерном композиционном материале, что позволило сделать вывод о компатибилизирующем действии малеинизированного полипропилена.

Повышение термостабильности полученных композиций за счет введения малеинизированного полипропилена в качестве компатибилизатора в наполненный термоэластопласт имеет особое значение при получении изделий различными методами.

Литература

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций: учеб. пособие (Часть 2). Волгоград, ВПИ (филиал) ВолгГТУ. 2017. 211 с.
2. Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites. Elsevier Ltd., 2018. 1134 p.
3. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Зарудный Я.В. Анализ методик расчета кинетических параметров термодеструкции для термоэластопластов на основе полиолефинов // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2011. Выпуск 8. №2 (75). С. 106–108.
4. Компатибилизаторы: типы и назначение // Пластикс. 2023. №4 (232). С. 10–14.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.
6. Касперович О.М. [и др.] Оценка влияния различных типов модификаторов на свойства полимерных смесей на основе полиамида. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. № 1(229). С. 17–21.
7. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11
8. Панфилова О.А. [и др.] Структура термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена // Каучук и резина. 2016. №4. С. 12–15.
9. Ахметов А.Р. Модификация смесового термоэластопласта для понижения остаточной деформации сжатия // XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых): тексты докладов участников Международной молодежной научной конференции. Том I. Казань. 2019. С. 228–230.
10. Композиты на основе полиолефинов / Под. ред. Домасиуса Нвабунмы и Тейна Кю, перевод с англ. под редакцией В.Н. Кулезнева. СПб.: Профессия, 2014. 744 с.
11. Колосова А.С. [и др.]. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10. С. 459–465.
12. Al-Hosney H.A., Grassian V.H. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. V. 7. №6. pp. 1266–1276. DOI: 10.1039/B417872F.

Анализ особенностей микроструктуры полимерной матрицы в составе ПКМ, сформированных под влиянием электрофизических воздействий

Analysis of peculiarities of polymer matrix microstructure in PCMs formed under the influence of electrophysical effects

И.В. ЗЛОБИНА^{1,2}, Н.В. БЕКРЕНЕВ¹, М.А. ИГНАТЬЕВ¹

I.V. ZLOBINA^{1,2}, N.V. BEKRENEV¹, M.A. IGNATIEV¹

¹ СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

² National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

irinka_7_@mail.ru

Выполнены исследования микроструктуры образцов монослоя, сформированного методом трехмерной печати из композиционных препрегов, армированных непрерывным углеродным волокном, с последующей обработкой в отвержденном состоянии путем воздействия ультразвуковых колебаний и СВЧ электромагнитного поля. Показано, что силовое ультразвуковое воздействие вызывает макроизменения, которые характеризуются уменьшением количества и поперечных размеров расслоений (трещин) с 0,05–0,1 мм до 0,01–0,02 мм и снижением высоты элементов микрорельефа практически на порядок. Изменения, вызванные воздействием СВЧ электромагнитного поля, в большей степени проявляются при рассмотрении торцевой поверхности при увеличении от $\times 1000$ до $\times 10000$. В контрольных образцах выявлены консолидированные связующим волокна в сочетании с незаполненными промежутками в соотношении примерно 50:50, на их поверхности – отдельные глобулярные фрагменты застывшего связующего. В образцах после СВЧ-воздействия выявлено наличие участков большой площади без дефектов, полностью равномерно заполненных связующим, волокна со всех сторон контактируют со связующим, в котором имеются пустоты размерами не более $5 \times 1,5$ мкм. Большая упорядоченность структуры монослоев наиболее характерна для образцов с двухстадийной обработкой, включающей предварительное ультразвуковое и последующее СВЧ-воздействие.

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, препрег, армированный непрерывным углеродным волокном, термореактивное и термопластичное связующее, микроструктура, ультразвук, СВЧ электромагнитное поле

The microstructure of monolayer samples formed by 3D printing from composite prepregs reinforced with continuous carbon fiber, followed by treatment in a cured state by exposure to ultrasonic vibrations and a microwave electromagnetic field, has been studied. It has been shown that high-power ultrasonic exposure causes macro-changes, which are characterized by a decrease in the number and transverse dimensions of delaminations (cracks) from 0.05–0.1 mm to 0.01–0.02 mm and a decrease in the height of microrelief elements by almost an order of magnitude. Changes caused by exposure to a microwave electromagnetic field are more apparent when examining the end surface with an increase from $\times 1000$ to $\times 10000$. The control samples revealed fibers consolidated by binder in combination with unfilled gaps in a ratio of about 50:50, with individual globular fragments of frozen binder on their surface. The samples after microwave exposure revealed the presence of large areas without defects, completely uniformly filled with binder, fibers from all sides are in contact with the binder, in which there are voids no larger than 5×1.5 μ m in size. Greater orderliness of the structure of monolayers is most typical for samples with two-stage processing, including preliminary ultrasonic and subsequent.

Keywords: additive technologies, composite materials, prepreg reinforced with continuous carbon fiber, thermosetting and thermoplastic binder, microstructure, ultrasound, microwave electromagnetic field

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-12-16

Введение

Среди предлагаемых сегодня направлений совершенствования FDM технологии выделяется технология и оборудование трехмерной печати композиционными материалами. Это связано с тем, что в современной технике получили широкое распространение армированные волокнами различной природы и тканями на их основе полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые отличаются высокими удельной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с известными металлами и сплавами, а также однокомпонентными полимерами [1, 2]. В связи с этими преимуществами аналитиками прогнозируется рост мирового объема потребления ПКМ с 12,3 млн т в 2020 г. до 14 млн т в 2024 г. [3, 4].

Также и введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительно повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель для наибольшей эффективности реализации

своих функциональных свойств и облегчения прохождения через экструдер печатающей головки принтера представляет собой не моноволокна, которые имеют толщину, как правило, в пределах 0,01–0,02 мм, а жгут из волокон [5]. В этом случае приобретает особую важность эффективная пропитка жгута связующим для образования препрега с целью обеспечения совместной работы всех волокон при восприятии внешней нагрузки [6].

В настоящее время прогнозируется увеличение доли термопластичных полимеров в качестве связующего ПКМ. Однако ключевой проблемой использования термопластичных матриц является их плохая совместимость с армирующими материалами, особенно с волокнами [7], из-за чего в процессе изготовления препрега в его структуре возникают различные пустоты, приводящие к уменьшению физико-механических свойств конечного изделия, что значимо снижает эффективность упрочнения объектов трехмерной печати жгутами из непрерывных волокон, консолидиро-

ванных термопластом. С другой стороны, применение реактопластов в аддитивных технологиях невозможно из-за особенностей технологии FDM, предполагающей расплавление нити (связующего) в процессе печати. Для решения данной проблемы отечественной компанией Anisoprint предложена технология коэкструзии, согласно которой жгут из непрерывных волокон предварительно пропитывают термореактивной смолой, а затем покрывают внешним слоем термопластичного полимера, который в процессе печати обеспечивает консолидацию отдельных нитей в слои, а последних – в изделие [8]. Однако данная технология имеет существенный недостаток, заключающийся в разнородности теплофизических и механических свойств термореактивного связующего для жгута и термопластичного – для формируемого изделия. Это снижает адгезию между слоями, а также может привести к возникновению внутренних напряжений в процессе охлаждения при выходе из фильеры печатающей головки и на платформе построения в составе монослоя и деструкции связующего в жгутах при определенной температуре эксплуатации [9, 10].

Исследования по повышению физико-механических свойств ПКМ, в том числе сформированных при помощи аддитивных технологий, проводятся в различных направлениях. При этом наиболее эффективным методом в настоящее время является физическая модификация, в том числе путем воздействия на материал волновых процессов различного частотного диапазона: ультразвук [11, 12], СВЧ-электромагнитное поле [13, 14], ультрафиолетовое излучение [15], электрическое поле [16].

В частности, установлено, что на ПКМ на основе ПТФЭ положительное влияние оказывает ультразвуковая обработка. Показано, что наложение ультразвуковых колебаний на прессуемую заготовку на основе ПТФЭ обеспечивает повышение предела прочности, модуля упругости, снижение скорости изнашивания; а дополнительная обработка активированных цеолитов в ультразвуковой ванне в среде раствора стеарата натрия в течение 20 мин приводит к существенному повышению относительного удлинения при разрыве и износостойкости ПКМ – до пяти раз [17].

Однако известные методы физической модификации преимущественно реализуются путем воздействия на компоненты ПКМ на стадии их производства, либо путем воздействия на слои ПКМ на стадии пропитки связующим или отверждения. Соответственно, достигнутые эффекты можно считать неполными или нестабильными вследствие возможного негативного влияния последующих операций технологического цикла: сварка, механическая обработка, сборка посредством заклепочных и резьбовых соединений и т.п. Не рассматривалось влияние ультразвука и СВЧ-излучения на сформированные путем трехмерной печати монослои термопластичного полимера и композитов на его основе.

В СГТУ имени Гагарина Ю.А. в 2015–2022 гг. выполнены экспериментальные исследования влияния обработки в СВЧ-электромагнитном поле отвержденных угле-, стекло и органопластиков на их прочностные характеристики при статическом и динамическом нагружении. Экспериментально установлено, что обработка окончательно сформированных образцов армированного углеродными волокнами отверждающегося полимерного композиционного материала в СВЧ-электромагнитном поле частотой 2450 МГц на рациональных режимах обеспечивает увеличение напряжений межслоевого сдвига на (16–18)%, модуля упругости – на (14–20)%. Данному эффекту соответствует диэлектрический нагрев материала до (50–70)°С [18–20]. Возможность СВЧ-модификации отвержденных ПКМ подтверждена рядом зарубежных исследователей [21–23]. В то же время, указанные исследования касались исключительно ПКМ на термореактивном связующем. Влияние СВЧ-электромагнитного поля на структуру и физико-механические свойства отвержденных ПКМ на термопластичном связующем, а также содержащих совмещенные термореактивные и термопластичные структуры, в том числе формируемые аддитивными методами, не рассматривалось, и поэтому требует с учетом вышеизложенных устойчивых тенденций применения композитов в аддитивном производстве отдельного изучения.

Целью исследований явилось изучение микроструктуры монослоев, сформированных путем трехмерной печати по технологии FDM / коэкструзии с последующей ультразвуковой и СВЧ-обра-

боткой, и сравнение ее особенностей со структурой образцов, сформированных обычным методом.

Методика исследований

В исследованиях использованы образцы, вырезанные из монослоя, сформированного на 3D принтере Anisoprint Composer A4 из препрега, армированного жгутом из непрерывных углеродных волокон, пропитанного эпоксидной смолой ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, производитель Polymerika, Россия) и покрытого термопластом ПА 6 (st series, производитель компания «Filamentarno!», Россия). Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами 75×(10,8–10,7)×(1,42–1,56) мм. Печать осуществлялась при температуре на фильере печатающей головки 260°С и температуре на платформе построения – 120°С. Изготавливали 4 группы образцов: контрольные, подвергаемые ультразвуковой обработке, подвергаемые воздействию СВЧ-электромагнитного поля, подвергаемые воздействию СВЧ-электромагнитного поля после предварительной ультразвуковой обработки. Каждая группа состояла из трех образцов.

Изображения микроструктуры внешней и торцевой поверхности образцов получали при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия). Макроизменения структуры внешней и торцевой поверхности образцов оценивали методом оптической микроскопии по изображениям, полученным с помощью цифрового микроскопа Bresser LCD 50×–2000× (BRESSER, Германия).

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на экспериментальной ультразвуковой установке с многочастотным ультразвуковым генератором, обеспечивающим частотный диапазон выходного напряжения 20–60 кГц с дискретностью регулировки 10 Гц, что обеспечивает точную настройку системы в резонанс.

В процессе обработки образец закрепляли на специальном перемещающемся столе со встроенной пружинной нагрузкой. Инструмент диаметром 14 мм, что обеспечивало перекрытие всего поперечного размера образца, подводили до касания с образцом, плавно увеличивали нагрузку до 25 Н и выдерживали в течение 15 с. Далее нагрузку снимали, а образец перемещали на расстояние 10 мм в продольном направлении так, чтобы обеспечивалось перекрытие зон воздействия не более 5 мм. Операцию повторяли до обработки всей поверхности образца. Амплитуда колебаний инструмента составляла 10–12 мкм при резонансной частоте 24,5 кГц.

Обработку образцов в СВЧ-электромагнитном поле осуществляли на экспериментальной технологической СВЧ-установке на базе микроволнового рупорного излучателя «Жук-2-02» производства ООО «АгроЭкоТех» (г. Обнинск, Калужской обл.), оснащенной трехкоординатным столом для базирования и перемещения образцов относительно рупора излучающей антенны.

Установка имеет частоту излучения 2450 МГц. Обработку образцов осуществляли при плотности потока энергии излучения (ППЭ), равной (45–50)×10⁴ мкВт/см², в течение 2 минут. Как показали исследования [20], при данных режимах обеспечивается наибольшая эффективность модификации ПКМ, армированных углеродным волокном или тканями на его основе. Одновременно обрабатывали по 3 образца. Последнюю группу образцов обрабатывали сначала на ультразвуковой установке и затем (без выдержки) – на СВЧ-установке.

Результаты и обсуждение

Анализ оптических и РЭМ изображений внешней и торцевой поверхности исследованных образцов показал, что большая часть особенностей микроструктуры может быть однозначно определена при увеличении ×10000 и менее. Изображения внешней поверхности, полученные на цифровом оптическом микроскопе при увеличении ×40, не позволили выявить существенных различий между контрольными и опытными образцами. Отмечается некоторая вытянутость областей, покрытых термопластом, на образцах, подвергнутых силовому воздействию ультразвука. На торцевой поверхности образцов после воздействия ультразвука выявлены изменения, которые можно охарактеризовать как существенные. На образцах после СВЧ-воздействия изменения при данном увеличении не выявлены.

При увеличении $\times 40$ на торцевой поверхности контрольных образцов отмечаются протяженные, выходящие за пределы поля зрения макротрещины шириной от 0,05 до 0,1 мм, в целом эквидистантные поверхности монослоя. Внешняя поверхность характеризуется значительной рельефностью, образованной застывшими после печати данной дорожки монослоя каплями полимера, высота элементов микрорельефа (выступы и впадины) в ряде случаев превышает 0,15 мм. Подобные особенности, очевидно, связаны с технологией печати термопластичными полимерами. Трещины, скорее всего, представляют собой расслоения дорожек, вызванные остаточными напряжениями, и промежутки между ними, не заполненные связующим. Также возможно быстрое охлаждение и затвердевание термопласта в местах ускоренного теплоотвода, что снизит вероятность надежной адгезии дорожек между собой и с нижележащими структурами.

В структуре образцов после ультразвукового воздействия отмечаются только короткие трещины протяженностью не более 0,4 мм и шириной до (0,01–0,02) мм. Элементы структуры выглядят вытянутыми в плоскостях, параллельных внешней поверхности монослоя. В свою очередь, поверхность представляется ровной, с отдельными выступами и впадинами размерами не более (0,02–0,03) мм. Причина указанных изменений заключается в периодическом воздействии динамической силы, вызванной ультразвуковыми колебаниями инструмента-концентратора. В результате высокочастотных колебаний возрастают силы внутреннего межслоевого трения в структуре материала, что приводит к мгновенному повышению температуры. Зафиксированные при помощи цифрового пирометра Testo 830-T1 (Шварцвальд, Германия) значения в среднем составили от 61 до 75°C. В результате происходит размягчение и повышение пластичности термопласта, который деформируется под действием статического давления и динамического нагружения, проникает в пустоты между армирующими структурами, заполняет макро- и мезотрещины. Особо крупные трещины под действием нормального давления закрываются, их края сближаются, что способствует уменьшению как протяженности, так и ширины трещин. Силовое воздействие, перпендикулярное внешней поверхности монослоя, вызывает деформацию и растекание выступов микрорельефа, что способствует его сглаживанию. В целом, анализ структуры опытных образцов монослоя позволяет сделать предположение о повышении ее плотности и однородности, а также об усилении адгезионных связей между отдельными дорожками и между армирующими препрегами и термопластичной матрицей в результате силового контактного воздействия колеблющегося с ультразвуковой частотой инструмента. Данное предположение, сделанное на основе анализа микрофотографий, вполне соответствует известным механизмам, присущим процессам ультразвуковой сварки термопластичных полимеров [24].

При анализе РЭМ-изображений торцевой поверхности контрольных и опытных образцов, выполненных с разрешением $\times 1000$ (рис. 1), отмечено следующее.

Торцевая поверхность контрольных образцов характеризуется неравномерным содержанием связующего в межволоконном пространстве. Отмечаются большие углубления – «кратеры», не покрытые участки волокон, наличие пустот (пор) различного размера, максимально более 10 мкм. Структура связующего выглядит фрагментарной (рис. 1 а). Для образцов после ультразвукового воздействия отмечается более равномерное заполнение связующим межволоконного пространства (небольшое количество свободных волокон). Пустоты (поры) имеют меньшие размеры, порядка 5–6 мкм. Структура связующего также выглядит фрагментарной, но размеры фрагментов значительно меньше, чем в контрольных образцах. Можно говорить об определенной «сглаженности» микрорельефа, что в общем соответствует особенностям, отмеченным выше при рассмотрении образцов с малым разрешением (рис. 1 б).

В образцах после СВЧ-воздействия отмечается наличие участков большой площади (до 1/3 поля зрения) без дефектов, полностью равномерно заполненных связующим. Не отмечаются свободные концы волокон. В структуре имеются пустоты (поры) размерами более 10 мкм (рис. 1 в). В образцах после ультразвуково-

вого и СВЧ-воздействия имеются не покрытые связующим волокна. Пустоты (поры) имеют в основном размеры 5–6 мкм, встречаются поры размерами до 20 мкм. Отмечаются участки, полностью равномерно заполненные связующим, размерами 100 \times 50 мкм (рис. 1 г).

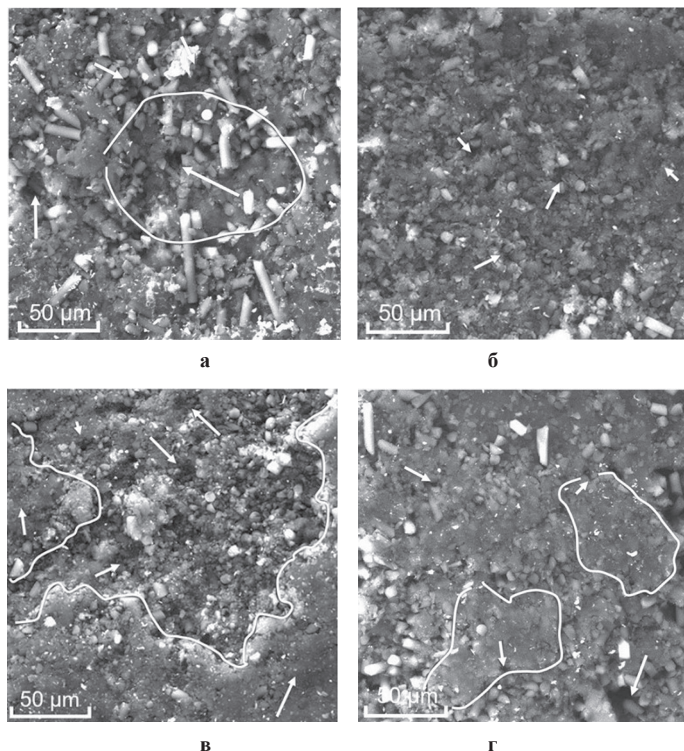


Рис. 1. РЭМ микрофотографии ($\times 1000$) торцевой поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ воздействия (г).

При анализе РЭМ-изображений внешней и торцевой поверхности контрольных и опытных образцов, выполненных с разрешением $\times 5000$, отмечены следующие особенности.

На внешней поверхности контрольных образцов наблюдаются фрагментарные группы консолидированных волокон. Поверхность контакта имеет разрывы (трещины). Отмечаются значительные по ширине пустоты между волокнами. В образцах после ультразвуковой обработки волокна на большом протяжении консолидированы связующим. Отмечаются местные радиальные утолщения слоя, имеющие вид потеков. В образцах после СВЧ-обработки на поверхности волокон отмечаются на ряде участков поверхности волнообразные слои связующего. Часть волокон консолидирована по большой поверхности.

После двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки поверхность всех волокон равномерно покрыта связующим, однако волокна разделены большими промежутками (не консолидированы в слои).

На торцевой поверхности контрольных образцов отмечаются большие пустоты между волокнами. Связующее распределено отдельными участками. Часть волокон не имеет с ним контакта. Пустоты занимают около 30% поля зрения и имеют размеры (20–50) \times (5–10) мкм. В образцах после ультразвукового воздействия связующее практически полностью покрывает волокна. Пустоты занимают не более 10% поля зрения и имеют размеры около 10 \times 6 мкм. Связующее выглядит фрагментарным. В образцах после воздействия СВЧ-электромагнитного поля пустоты между волокнами занимают примерно 30% поля зрения. Пустоты имеют размеры (10–12) \times (5–7) мкм. Связующее выглядит монолитным. В образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки отмечаются пустоты между волокнами, занимающие менее 10% поля зрения. Пустоты имеют размеры (5–7) \times (3–4) мкм. Связующее выглядит монолитным с гладкой поверхностью, однако в нем отмечаются трещины.

При рассмотрении внешней поверхности контрольных и опытных образцов с разрешением $\times 10000$ (рис. 2) отмечены следующие особенности.

На поверхности волокон контрольного образца выявлены отдельные глобулярные фрагменты застывшего связующего с относительно сложным рельефом. При этом значительная часть поверхности волокон не имеет контакта со связующим (рис. 2 а).

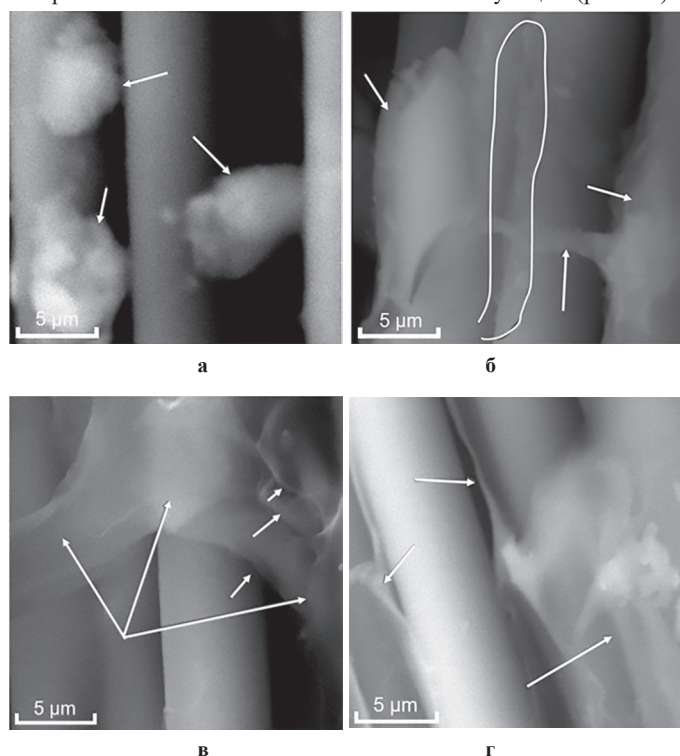


Рис. 2. РЭМ микрофотографии (×10000) внешней поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ-воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ-воздействия (г).

На поверхности волокон образцов после ультразвуковой обработки отмечаются вытянутые фрагменты связующего. Волокна на значительном протяжении консолидированы. Отмечаются связи между соседними фрагментами связующего в форме тяжей (рис. 2 б). После СВЧ-воздействия волокна в структуре образцов связаны пленкообразными (тонкими) фрагментами связующего, предположительно, растекавшегося по поверхности волокон. Отмечаются структуры с «многослойностью» (рис. 2 в). В образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки волокна, как и в случае СВЧ-обработки, связаны пленкообразными (тонкими) фрагментами связующего, вероятно, растекавшегося по их поверхности. Отмечаются отслоения связующего от поверхности волокна (рис. 2 г).

Торцевая поверхность

Наибольшие различия отмечаются в структуре торцевой поверхности контрольных и опытных образцов (рис. 3).

В контрольных образцах отмечаются консолидированные связующим волокна в сочетании с незаполненными промежутками в соотношении примерно 50:50. На поверхностях образцов имеются многочисленные мелкие фрагменты связующего (рис. 3 а).

В образцах после ультразвуковой обработки объем между волокнами, заполненный связующим, занимает более 50%. Отмечаются мелкие фрагменты связующего (рис. 3 б). В образцах после СВЧ-воздействия объем между волокнами, заполненный связующим, занимает практически все поле зрения. Волокна со всех сторон контактируют со связующим, в котором имеются пустоты размерами около $5 \times 1,5$ мкм. Связующее выглядит фрагментарным (рис. 3 в). Объем между волокнами, заполненный связующим, в образцах после двухстадийной ультразвуковой и СВЧ-обработки занимает практически все поле зрения. Волокна со всех сторон контактируют со связующим. В то же время отмечаются разрывы в связующем (пустоты) и трещины. Связующее выглядит фрагментарным (рис. 3 г).

Очевидно, что физические механизмы, приводящие к отмеченным изменениям макро, мезо- и микроструктуры в опытных образцах при воздействии ультразвука и СВЧ-электромагнитного

поля, являются различными, хотя характер самих изменений является весьма сходным. Различие заключается в степени проявления тех или иных особенностей структуры. Для ультразвуковой обработки характерно силовое высокочастотное механическое воздействие с жестким контактом инструмента и материала образца. Это вызывает изменения на макро- и мезоуровне. СВЧ-воздействие характеризуется взаимодействием электрического и магнитного полей с молекулярной структурой материала, т.е. на микро- и наноуровне.

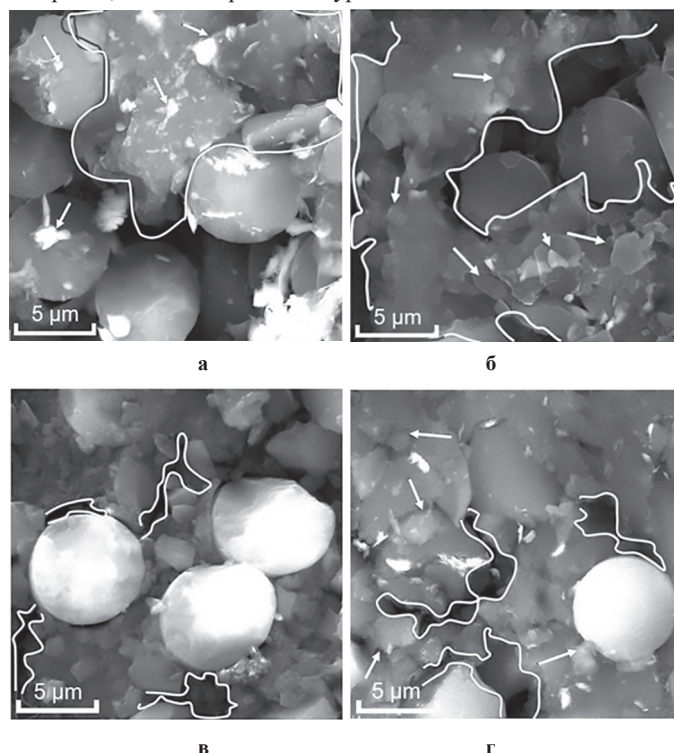


Рис. 3. РЭМ микрофотографии (×10000) торцевой поверхности монослоя: контрольный образец (а), образец после ультразвукового воздействия (б), образец после СВЧ-воздействия (в), образец после двухстадийного ультразвукового и СВЧ-воздействия (г).

Ультразвуковая модификация характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и сопровождающимися локальным (под инструментом) повышением температуры до $(60-70)^{\circ}\text{C}$, достаточным для восстановления пластичности полимера. Значительные знакопеременные высокочастотные механические нагрузки вызывают пластическую деформацию полимера и его перераспределение в направлении дефектов структуры – пустот. Это движение облегчается также уменьшением трения связующего по поверхности образующих жгут волокон, которые, благодаря своей упругости, являются хорошими проводниками ультразвуковых волн. В результате связующее заполняет имеющиеся в структуре макро- и мезопустоты, а его поверхность сглаживается, что сопровождается уменьшением размеров выступов и впадин микрорельефа. Поскольку пластическая деформация связующего проходит интенсивно вследствие больших амплитуд смещения и динамических нагрузок, часть пустот в структуре заполняется полностью. В совокупности это повышает плотность и консолидированность материала и может способствовать значительному повышению его прочностных характеристик. С другой стороны, чрезмерная интенсивность или длительность воздействия ультразвука вызывает сверхмногоцикловые нагрузки. Это может привести к быстрому достижению предельного (базового) числа циклов нагружения и истощению запаса усталостной прочности матрицы. Соответственно, в этом случае возможно вторичное появление трещин и отслоений, представляющих собой повреждения, способные нарушить целостность композиции.

При воздействии СВЧ-электромагнитного поля происходит подплавление термопластичного полимера вследствие диэлектрического нагрева и скин-эффекта в прилегающих к углеродным волокнам областях. Временно перешедший в вязко-текучее

состояние термопласт вследствие микрокапиллярных эффектов, усиленных волновой составляющей электромагнитного поля, проникает в межволоконное пространство армирующих препрегов, формируя после затвердевания многочисленные микрообразования в нем, повышающие консолидированность волокон в препреге, что выражается в видимой монолитности связующего и увеличении площади его прилегания к волокнам. Одновременно, также вследствие повышения текучести термопластичного связующего, происходит частичное или полное заполнение пустот в монослое, оставшихся после затвердевания связующего после печати. В контрольных образцах вследствие низкой текучести термопластичного полимера и невысокой смачиваемости им поверхности углеродных волокон проникновения данного материала в межволоконное пространство не происходит. Возможно только не полное заполнение макро- и мезопустот в жгуте из волокон. Это проявляется в наличии пустот и свободных от связующего участков волокон.

Заключение

Показано, что ультразвуковая обработка характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и стимулирующими макроизменения структуры, которые характеризуются уменьшением количества и поперечных размеров расслоений (трещин) с 0,05–0,1 мм до 0,01–0,02 мм и снижением высоты элементов микрорельефа практически на порядок.

СВЧ-воздействие характеризуется взаимодействием электрического и магнитного полей с молекулярной структурой материала, вследствие диэлектрического нагрева и скин-эффекта в прилегающих к углеродным волокнам областях повышающего текучесть термопластичного связующего. В результате этого происходит частичное или полное заполнение пустот в монослое, оставшихся после печати и затвердевания связующего. При этом размеры пустот не превышают $5 \times 1,5$ мкм, а волокна со всех сторон контактируют со связующим.

Большая упорядоченность структуры монослоев наиболее характерна для образцов с двухстадийной обработкой, включающей предварительное ультразвуковое и последующее СВЧ-воздействие.

Отмеченные изменения в структуре монослоя могут способствовать повышению физико-механических свойств монослоев и, соответственно, изделий, полученных с использованием аддитивных технологий из полимерных и композиционных материалов.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона».

Литература

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
2. Composites Global Market Report 2023 // The Business Research Company. 2023. 200 p.
3. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6/7. С. 29–37.
4. Балашов А.В., Маркова М.И. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью // Инженерный вестник Дона. №1. 2019. 66 с.
5. Кузнецов С.И., Петров А.Л., Паршиков А.Ю. Отражательная способность углеграфитовых композиционных материалов и углеродных тканей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2002. Т. 4. №1. С. 31–37.
6. Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков: дис. ... канд. тех. н.: 05.17.03, 05.17.06. Москва, 2015. 149 с.
7. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №7. С. 80–85.
8. Александрова Д.С., Богдановская М.В., Егоров А.С., Выгодский Я.С. Создание новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полиимидных связующих и непрерывного углеродного волокна // Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. №S2. С. 97–107. DOI 10.24937/2542-2324-2021-2-S-I-97-107.
9. Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., et. al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation // Scientific reports. 2016. P. 23058. DOI: 10.1038/srep23058.
10. Ning F., Cong W., Qiu J., Wei J., Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // Composites Part B-engineering. 2015. 80. P. 369–378.
11. Алматаев Т.А., Халимжанов Т.С. Исследование прочностных свойств полимерных композитов, обработанных ультразвуком // Механика. Научные исследования и учебно-методические разработки. 2014. №8. С. 34–40.
12. Негров Д.А., Плохотнюк П.В., Вебер Д.А. и др. Влияние ультразвуковых колебаний на структуру полимерного композиционного материала // Техника и технологии машиностроения: Материалы X Международной научно-технической конференции, Омск, 26–28 апреля 2021 г. Омск: Омский государственный технический университет. 2021. С. 80–83.
13. Пятаев, И.В., Студенцов В.Н. Изучение влияния обработки СВЧ излучением исходных препрегов на прочностные характеристики материалов на основе эпоксидной смолы, армированной различными нитями // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1/1. С. 1979.
14. Wang B., Duan Y., Zhang J., Zhao X. Microwave radiation effects on carbon fibres interfacial performance // Composites Part B: Engineering. 2016. Vol. 99. P. 398–406.
15. Shokrieh M.M., Bayat A.E. Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass // Polyester Composites. Journal of Composite Materials. 2007. №41. P. 2443–2455.
16. Ибаев М.О., Студенцов В.Н., Черемухина И.В. // Совершенствование технологии полимерной арматуры из реактопластов с применением постоянного электрического поля // Дизайн. Материал. Технология. 2012. №5(25). С. 133–135.
17. Негров Д. А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: дис... канд. тех. н., Омск, 2009. 123 с.
18. Злобина И.В., Бекренев Н.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22. № 2. С. 158–169.
19. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслоевое взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. №22. С. 36–38.
20. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Кузнецов Д.И. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах // Журнал технической физики, 2023. Т. 93. Вып. 2. С. 237–340.
21. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letters. Vol. 15. № 1. 2014. P. 15–24. DOI: 10.5714/CL.2014.15.1.015
22. Kwak M. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites: Process Development and Material Evaluation: Imperial College London. 2016. 150 p. DOI 10.1016/j.compositesa.2015.04.007
23. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B. et al. Microwave heating processes involving carbon materials // Fuel Processing Technology. 2010. № 91. P. 1–34.
24. Волков С.С., Неровный В.М., Бигус Г.А. Ультразвуковая сварка полимерных пленок // Пластические массы. №11/12. 2019. С. 59–62.

**Теплопроводящие полимерные материалы
с высокими диэлектрическими характеристиками
на основе олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами**

**Thermally conductive polymer materials with high dielectric characteristics
based on oligodimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups**

В.Ю. ЧУХЛАНОВ, Н.Н. СМЕРНОВА, Н.В. ЧУХЛАНОВА

V.YU. CHUKHLANOV, N.N. SMIRNOVA, N.V. CHUKHLANOVA

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ),
Владимир, Россия

Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletov (VISU),

Vladimir, Russia

krypton0@mail.ru

В представленной работе приведены результаты изучения полифункциональной термостойкой композиции на основе олигодиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, наполненного нитридом бора. Показано влияние нитрида бора на физико-механические, теплофизические и электрические свойства герметизирующей композиции. Установлена зависимость коэффициента теплопроводности, удельного электрического сопротивления и других характеристик от содержания модификатора.

Ключевые слова: олигодиметилсилоксан, полимеры, нитрид бора, прочность, адгезия, теплопроводность, диэлектрическая проницаемость

The results of studying a polyfunctional heat-resistant composition based on oligodimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups filled with boron nitride are presented. The influence of boron nitride on the physical-mechanical, thermophysical and electrical properties of the sealing composition is shown. The dependence of thermal conductivity coefficient, electrical resistivity and other characteristics on the content of the modifier has been established.

Keywords: oligodimethylsiloxane, polymers, boron nitride, strength, adhesion, permittivity, thermal conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-17-20

Общезвестным является тот факт, что для полиорганосилоксановых материалов характерна высокая устойчивость к неблагоприятным факторам: УФ-излучению, высоким температурам, химическим реагентам и микробиологическим воздействиям [1, 2]. Однако ненаполненные полисилоксановые смолы имеют весьма посредственные физико-механические характеристики, что, по всей видимости, обусловлено недостаточной интенсивностью реализуемых межмолекулярных взаимодействий. Кроме этого, при тепловой защите возникают проблемы с устойчивостью покрытия при возникновении локальных перегревов за счет небольшой теплопроводности кремнийорганической смолы [3, 4].

Создание новых видов материалов, обладающих повышенными теплопроводящими и одновременно высокими диэлектрическими характеристиками, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность охлаждения теплогенерирующих проводников в предельных режимах эксплуатации [6]. Поэтому сравнительно часто полиорганосилоксаны наполняют металлическими порошками [7]. Самым распространенным наполнителем является алюминиевая пудра. В этом случае композит приобретает повышенную термическую устойчивость не только за счет устранения локальных перегревов, но и за счет химического взаимодействия алюминия с реакционноспособными гидроксильными группами полиорганосилоксановой смолы с образованием более устойчивых полиалюмоорганосилоксанов [8]. Однако вследствие необратимых ухудшений диэлектрических характеристик такие композиции непригодны для изготовления электротехнических элементов конструкций зданий и сооружений. Необходимо отметить, что оксиды переходных металлов, хотя и в меньшей степени, чем свободный алюминий, но также снижают диэлектрические характеристики, в частности, электрическое сопротивление композиции [5, 9].

Можно полагать, что повысить электрическое сопротивление композиций можно путем использования в качестве наполнителей теплопроводящих материалов с высокими диэлектрическими показателями. Одним из интересных представителей такого рода материалов является нитрид бора. Это вещество относится к полупроводникам, превосходящим по ширине запрещенной зоны и величине пробивного электрического поля традиционные нитрид алюминия и карбид кремния [10].

Целью настоящей публикации является демонстрация результатов исследования физико-механических, теплофизических и электрических свойств полимерного композита на основе олигодиметилсилоксана с реакционноспособными гидроксильными группами, наполненного нитридом бора, которые позволят установить возможности его использования в строительной отрасли при эксплуатации в условиях повышенных температур и электрических полей.

Методы исследования

В работе использовались: олигодиметилсилоксан (ОДМС) с концевыми гидроксильными группами, выпускаемый под торговым названием диметилсилоксановый каучук СКТН-1 (ГОСТ 13835-73), в качестве связующего, катализатор К-18 (смесь диэтилдикаприлата олова и тетраэтоксисилана) (производитель ООО «Силан», г. Москва, ТУ 6-02-805-78) и гексагональный нитрид бора (III) со степенью чистоты «ос.ч.» Shandong Pengcheng Advanced Ceramics Co., Ltd КНР.

Для получения образцов в фарфоровую ступку помещали количество ОДМС и нитрида бора в соответствии с рецептурой, смесь тщательно перетирали в течение четырех часов. В полученную смесь добавляли катализатор К-18 из расчета 4 масс.ч. катализатора на 100 масс.ч. олигомера, и после интенсивного перемешивания в течение пяти минут композицию заливали в

формы, где и происходило отверждение образцов в течение 72 ч при температуре 25°C. Заливку вели без вакуумирования и виброуплотнения.

Определение прочности при растяжении проводили по стандартной методике ГОСТ Р 54553-2019 «Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении». Метод А, тип образца – полоска, скорость нагружения 500 мм/мин.

Адгезию композита к поверхности оценивали по ГОСТ 32299-2013 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» с помощью цифрового адгезиметра ПСО-МГ4 методом отрыва стального цилиндра диаметром 20 мм, наклеенного высокопрочным клеем на композит, нанесенный на металлическую подложку. Адгезиметр ПСО-МГ4 оснащен пружинным устройством, прилагающим отрывное усилие к цилиндру. При отрыве от поверхности индикатор на шкале показывает численную величину адгезии, выраженную в силе, требуемой для отрыва цилиндра.

Твердость образцов композита по Шору А определяли с помощью цифрового твердомера в соответствии с ГОСТ 263–75 «Метод определения твердости по Шору А» (ASTM D2240).

Коэффициент теплопроводности измеряли на приборе МГТ-4. Объекты исследования представляли собой образцы размером 100×100×10 мм. Подробное описание работы прибора приведено в руководстве по эксплуатации «Измеритель теплопроводности ИТП-МГ4. Руководство по эксплуатации Э 12.102.010РЭ». СКБ Стройприбор, Челябинск.

Измерение электрической проводимости композиции проводили на установке, состоящей из измерительной ячейки, представляющей собой два электрода из нержавеющей стали (один подвижный и один неподвижный) и прижимного устройства. Перед измерением торцы образца, контактирующие с электродами, обрабатывали электропроводящей пастой. Выбор размеров образцов, последующие измерения и обработку результатов выполняли в соответствии с ГОСТ 6433.2–71 (ASTM D257) «Материалы электроизоляционные твердые. Метод определения электрического сопротивления». В качестве регистратора данных при измерении электрической проводимости диэлектриков использовался высокоточный тераомметр UNI-T UT513, работающий под управлением ОС Windows 11.

Математическое моделирование и математическую обработку результатов эксперимента проводили с использованием пакетов программ Mathcad и OriginLab.

Результаты и их обсуждение

Процесс отверждения ОДМС происходит за счет взаимодействия концевых функциональных гидроксильных групп с тетраэтоксисилоном, входящим в состав катализатора К-18. При этом происходит взаимодействие гидроксильных групп соседних макромолекул с образованием сшитой трехмерной структуры, сопровождаемое выделением молекулы этанола.

Реакция протекает при комнатной температуре в течение 72 часов [1]. В ранее опубликованных работах [11] было показано, что введение бора приводит к резкому изменению реологических характеристик композиции и её сильному структурированию, что делает неприемлемым его использование в качестве наполнителя в заливочных технологиях. Нитрид бора в этих же условиях на реологию композиции не влияет. Однако в целом можно говорить о высокой вероятности взаимодействия нитрида бора с гидроксильными группами ОДМС с образованием химических связей между связующим и наполнителем, но лишь в условиях высоких температур.

Большинство полимерных композиций представляют собой следующую структуру: наполнитель в виде соприкасающихся по всему объему дисперсных частиц, равномерно распределенных в полимерной матрице. Равномерность структуры композиции оценивалась методом оптической микроскопии (темное поле) и, косвенно, по достижению максимальных прочностных результатов и прекращению изменения значений прочности при растяжении образцов при продолжительности смешения более четырех часов в процессе их получения. Соприкосновение частиц по всему объему происходит при содержании наполнителя свыше 25 об. %.

Проведенные на микроанализаторе Horiba LB-550 (HORIBA Group, Япония) исследования используемого в работе нитрида

бора показали, что основная часть его частиц сосредоточена в узкой области от 3 мкм до 5 мкм (рис. 1). Процесс введения наполнителя в ОДМС и распределение его в связующем протекает сравнительно легко без образования агломератов.

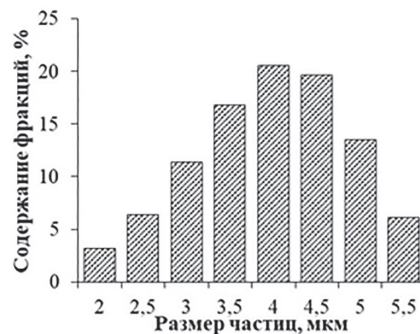


Рис. 1. Фракционный состав нитрида бора.

Прочностные характеристики являются крайне важными для большинства композитов. Основываясь на теоретических представлениях [2, 10] и результатах экспериментальных исследований прочностных характеристик наполненных полярными наполнителями кремнийорганических смол [2, 10], можно говорить о закономерности возрастания прочности полученных в настоящей работе образцов (таблица 1). При введении наполнителя в эластомер часто наблюдается возрастание прочности материала, исследуемые системы продемонстрировали аналогичное поведение (рис. 2). Упрочнение можно объяснить, используя модель скольжения молекул эластомера по поверхности наполнителя (модель Даннеберга): при отсутствии наполнителя в первую очередь рвутся короткие цепи, а при его наличии число нагруженных цепей возрастает, что приводит к перераспределению нагрузки. При добавлении нитрида бора свыше 5 об. % наблюдается возрастание прочности композита. Можно ожидать, что при 25–35 об. % прочность при растяжении достигнет экстремума.

Таблица 1. Характеристики композиций.

Содержание наполнителя, об. %	Плотность, кг/м³	Прочность при отрыве (подложка алюминий), МПа	Прочность при отрыве (подложка сталь), МПа	Твердость по Шору (А), ед.
–	980	0,08	0,11	24
10	1020	0,12	0,15	35
20	1160	0,21	0,24	44
25	1208	0,44	0,53	51

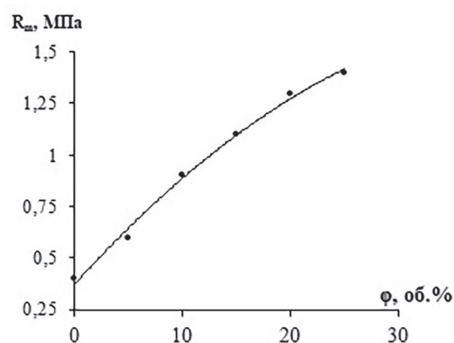


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении композиций от содержания нитрида бора.

Эффект усиления возможен также за счет образования прочных физических связей между связующим и наполнителем, например, не прореагировавшими гидроксильными группами и полярными группами на поверхности нитрида бора. Исходя из представлений теории перколяции [13], можно ожидать, что при содержании наполнителя свыше 25 об. % будет достигнут максимум прочностных показателей, а затем будет наблюдаться снижение прочности композита, связанное с недостатком связующего и неполным обволакиванием частиц нитрида бора.

Адгезионные характеристики являются достаточно важными в том случае, когда композит предполагается использовать в качестве герметизирующего материала. В целом немодифицированные

полиорганосилоксаны характеризуются сравнительно невысокими адгезионными свойствами. Исследования прочности при отрыве отвержденной композиции от подложек из различных материалов показали, что данная величина возрастает с введением нитрида бора (см. таблицу). Это можно объяснить абсорбционной теорией адгезии, связывающей появление в композиции фазы из субмикронного нитрида бора с возрастанием межмолекулярного взаимодействия между субстратом и подложкой. На практике возрастание прочности при отрыве полисилоксанов от подложек из различных материалов наблюдается при введении в них ряда оксидов, таких как оксиды железа, цинка, титана [12].

Безусловно, адгезионные характеристики композиции в значительной степени зависят от материала подложки. Так, прочность при отрыве дисков от подложки из стали марки Сталь 3 несколько выше, чем от подложки из алюминия. Введение нитрида бора также способствует повышению относительной твердости герметизирующего материала (см. таблицу), что связано со структурированием полимера. Надо отметить, что введение нитрида бора до 25 об.% за счет структурирования приводит к повышению твердости по Шору по сравнению с чистым полимером практически в два раза.

Как ранее упоминалось, исследования показали, что распределение частиц наполнителя в композите статистическое. Исходя из теории перколяции, переход будет зависеть от объемной доли наполнителя [13]:

$$\sigma_{DC} \propto (v_f - v_{fc})^t \quad (1)$$

где v_f – объемная доля проводящего компонента; v_{fc} – порог перколяции.

Моделирование методом Монте-Карло для композиции со сферическими моноразмерными частицами дает значение $v_{fc} = 0,16$. Для композиции с полидисперсным составом точка перколяции будет смещаться и составит 0,25 [13].

На теплофизические характеристики композиции, кроме формы частиц, в значительной степени будут оказывать влияние как природа связующего и наполнителя, так и соотношение компонентов. Теплопроводность композиционных материалов, состоящих из нескольких компонентов, может быть определена с помощью следующей зависимости [14]:

$$\lambda = \lambda_{св}(1 - \phi) + \lambda_{н}\phi \quad (2)$$

где λ – теплопроводность многокомпонентного материала; $\lambda_{св}$, $\lambda_{н}$ – теплопроводность первого и второго компонентов; ϕ – объемная доля наполнителя.

Однако достаточно часто наблюдаются расхождения между расчетными и экспериментальными данными, связанные с определенной неравномерностью в расположении частиц наполнителя в композиции, влагопоглощением, наличием незначительного количества газовой фазы, не удаленной в процессе получения композиции вследствие аномально высокой вязкости связующего и т.д. Поэтому на практике пользуются значениями коэффициента теплопроводности, полученными экспериментальными методами.

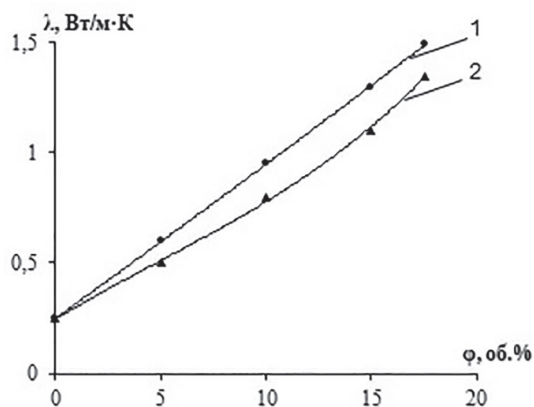


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности герметизирующего материала от содержания наполнителя: 1 – расчетная; 2 – экспериментальная.

На рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные значения коэффициента теплопроводности СП со связующим ПДМС

при 25°C. В исследуемом интервале наполнения до 20% значения теплопроводности описываются следующим образом: для расчетной – восходящей линейной зависимостью (рис. 3, кривая 1), для экспериментальной – восходящей зависимостью, близкой к линейной (рис. 3, кривая 2). С увеличением содержания нитрида бора коэффициент теплопроводности возрастает по линейной зависимости. Однако можно предположить, что при увеличении концентрации наполнителя до точки перколяции произойдет скачкообразный рост теплопроводящих характеристик.

Следует отметить, что более высокое значение коэффициента теплопроводности ненаполненного кремнийорганического олигомера по сравнению с аналогичными органическими материалами объясняется высокой гибкостью макромолекул полиорганосилоксана, связанной с низким межмолекулярным взаимодействием силиконовых цепей.

Для оценки эффективности разработанных композитов в среде MathCad были проведены модельные расчеты, показывающие распределение температур на плоскости с использованием уравнения Пуассона. Двумерное уравнение Пуассона – пример линейного дифференциального уравнения в частных производных эллиптического типа, включающее в себя вторые производные функции $T(x,y)$ по двум пространственным переменным [15]:

$$\frac{\partial^2 T(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x,y)}{\partial y^2} = -f(x,y). \quad (3)$$

Уравнение Пуассона часто описывает стационарное распределение температуры $T(x, y)$ на плоскости, в которой имеются источники (или поглотители) тепла с интенсивностью $f(x,y)$. Именно в этой физической интерпретации и будем далее рассматривать уравнение Пуассона. Поэтому искомая функция была обозначена символом T . Корректная постановка краевой задачи для уравнения Пуассона требует задания четырех граничных условий. Для упрощения решения все граничные условия были приравнены к нулю.

Решение проводилось в среде Mathcad численным методом с использованием встроенной функции Relax. Результаты расчетов, приведенные в виде линий равных уровней (рис. 4), показали, что при одинаковой энергетической нагрузке на проводник при использовании сшитого полиэтилена температура на границе металл-полимер может превышать 200°C. При этих температурах в полимере начинают происходить деструкционные процессы, сопровождаемые необратимым ухудшением физико-механических и электрических характеристик. При этой же энергетической нагрузке при использовании теплопроводящего композита температура в системе не повышается более чем на 40°C по отношению к первоначальной.

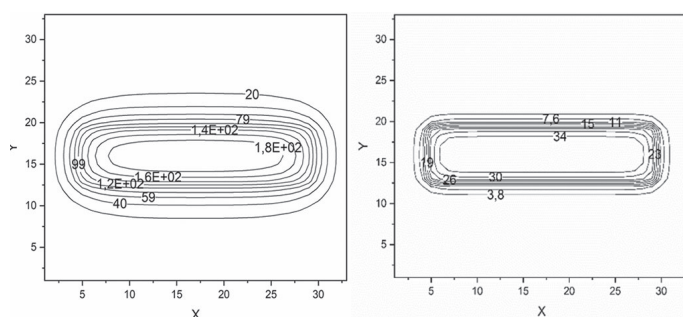


Рис. 4. Линии равных уровней распределения температуры в сшитом полиэтилене (а) и полиорганосилоксане (б), наполненном нитридом бора.

При использовании гексагонального нитрида бора возникает вопрос, почему нитрид бора, обладая высоким коэффициентом теплопроводности, не проводит электричество. Полярные связи B–N мешают переносу электронов, так что нитрид бора в этой форме не является электрическим проводником, в отличие от графита, который проводит электричество через сеть пи-связей в плоскости своих гексагональных кристаллов.

Существующие теоретические представления не противоречат характеру зависимости электрического сопротивления полимерной композиции от содержания нитрида бора и тому факту, что точка перколяции проявляется при содержании не менее 0,16 объемных долей наполнителя в композиции (формула 1).

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости удельного сопротивления герметизирующего материала от содержания нитрида бора при различных температурах. Измерения проводились при напряжении на электродах 1000 В.

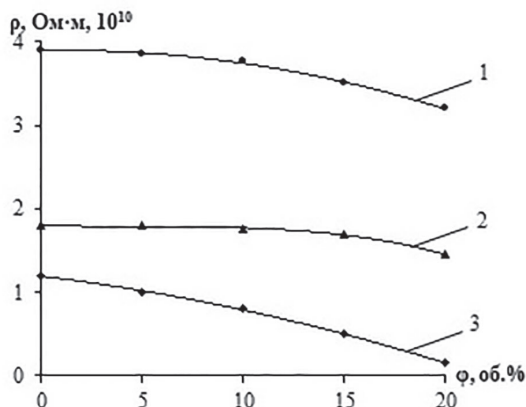


Рис. 5. Изменение удельного электрического сопротивления герметизирующего материала от содержания нитрида бора: 1 – при температуре 25°C; 2 – при температуре 50°C; 3 – при температуре 75°C.

В общем случае, с ростом температуры электрическое сопротивление герметизирующих материалов уменьшается. При температуре 25°C зависимость носит нисходящий характер (рис. 5, кривая 1). С возрастанием температуры до 50°C удельное сопротивление снижается в два раза, но при этом характер зависимости существенно не изменяется (рис. 5, кривая 2). При дальнейшем повышении температуры продолжается снижение электрического сопротивления (рис. 5, кривая 3). Снижение электрического сопротивления в исследуемом диапазоне температур в большей степени связано с увеличением ионной проводимости полиорганосилоксана.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в границах сохранения реологических свойств (до 20–25 об.%) введение нитрида бора приводит к повышению механических свойств, аналогичный эффект наблюдается при исследовании адгезионных характеристик методом определения прочности при отрыве. Наибольшая прочность при отрыве наблюдается на подложке из стали, наименьшая – на подложке из алюминия, что связано с наличием на поверхности стали гидроксильных групп;
- введение 20% (об) нитрида бора приводит к повышению коэффициента теплопроводности до 1,5 Вт/м·К;
- в среде Mathcad с использованием встроенной функции Relax численным методом проведено решение задачи теплопроводности, описываемой эллиптическим уравнением Пуассона;
- установлена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры и содержания наполнителя: с ростом температуры удельное электрическое сопротивление снижается, что связано с ионной проводимостью полиорганосилоксана;
- результаты работы могут найти широкое прикладное применение в различных областях науки и техники.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, госзадание ВлГУ). Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение №075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

Литература

1. Lomakin, S.M., Koverzanova, E.V., Shilkina, N.G., Usachev, S.V., Zaikov, G.E. Thermal Degradation of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Blends. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. Vol. 76. No. 3. – P. 472–482. DOI: 10.1023/A:1025677423514.
2. Robeynsa, C., Picardb, L., François, G. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “Augmented Review”. *Progress in Organic Coatings*. 2018. Vol. 125. Pp. 287–315. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2018.03.025.
3. Anthony, J., O’Lenick, A.J. Silicone polymers: new possibilities in nanotechnology. *American Chemical Society. Symposium series*. 2007. Vol. 961. – P. 165–175. DOI: 10.1021/bk-2007-0961.ch009.
4. Nambiar, S., Yeow, J.T.W. Polymer-composite materials for radiation protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. 4. – P. 5717–5726. doi.org/10.1021/am300783d.
5. Matsuda, R., Isano, Y., Ueno, K., Ota H. Highly stretchable and sensitive silicone composites with positive piezoconductivity using nickel powder and ionic liquid. *APL Bioengineering*. 2023. 7. 016108. doi.org/10.1063/5.0124959;
6. Khelevina, OG. Fireproof Materials with a Vulcanised Coating based on Heteroorganic Siloxane Oligomers. *International Polymer Science and Technology*. 2014. 41(7). – P. 17–20. DOI:10.1177/0307174X1404100703.
7. Khrustalyov, A., Zhukov, I., Nikitin, P., Kolarik, V., Klein, F., Akhmadieva, A., Vorozhtsov, A. Study of Influence of Aluminum Nitride Nanoparticles on the Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of AZ91 Alloy. *Metals*. 2022. 12. 277. https://doi.org/10.3390/met12020277.
8. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Горбачев Д.Л. Кинетические особенности диспергирования кремнийорганических соединений в вакууме и молекулярная структура покрытий, осажденных из летучих продуктов диспергирования. – *Проблемы физики, математики и техники*, № 3 (8), 2011. – С. 32–38..
9. Баженов, С.Л., Берлин, А.А., Кульков, А.А., Ошмян, В.Г. Полимерные композиционные материалы. *Интеллект*. 2010. – 352 с.
10. Shui, Y., Huang, L., Wei, Ch., Sun, G., Chen, J., Lu, A., Sun, L., Liu, D. How the silica determines properties of filled silicone rubber by the formation of filler networking and bound rubber. *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 215. 109024. doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109024;
11. Landauer, R. *Zeitschrift für Physik. Condensed Matter*. 1987. V. 68. №2. – P. 217–223.
12. Blythe, T., Bloor, D. *Electrical properties of polymers*. 2nd edn. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. – 480 p.
13. Geuzaine, C., Remacle, J.-F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2009. Vol. 79, No.11. – P. 1309–1331. doi.org/10.1002/nme.2579.
14. Lewandowski, K.; Skórczewska, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. *Polymers*. 2022. 14. 3035. doi.org/10.3390/polym14153035.
15. Geuzaine, C., Remacle, J.-F. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2009. Vol. 79, No.11. – P. 1309–1331. doi.org/10.1002/nme.2579.

Эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты

Epoxy composition based on ED-20 epoxy resin and oligotriglyceride of saccharin-6-carboxylic acid

Э.Т. АСЛАНОВА

E.T. ASLANOVA

Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт
Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit
ipoma@science.az

Перезэтерификацией алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола синтезирован олиготриглицерид сахарин-6-карбоновой кислоты. На основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты получена эпоксидная композиция, обладающая улучшенными термическими, теплофизическими и физико-механическими показателями. Отверждение разработанной композиции изучалось методами ДТА и ТГА.

Ключевые слова: отвердитель, эпоксидная композиция, олиготриглицерид

The oligotriglyceride of saccharin-6-carboxylic acid has been synthesized by transesterification of alkyl esters of saccharin-6-carboxylic acid sulfonimide with an excess of 1,2,3-propanetriol. An epoxy composition with improved thermal, thermophysical and physical-mechanical properties was obtained on the basis of ED-20 epoxy resin and saccharin-6-carboxylic acid oligotriglyceride. The curing of the developed composition was studied by DTA and TGA methods.

Keywords: hardener, epoxy composition, oligotriglyceride

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-21-23

Введение

Одной из основных задач при создании эпоксидных композиционных материалов является выбор отвердителей. Высокая химическая активность эпоксидных групп позволяет использовать в качестве отвердителей очень много классов органических и неорганических соединений. Химическая природа и строение отвердителей во многом определяют структуру сетки и оказывают влияние не только на технологические свойства исходных композиций, но и на эксплуатационные характеристики полимеров. Использование различных отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет создавать композиции с широким диапазоном свойств.

Известно, что композиционные материалы на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве защитных коррозионностойких, атмосферостойких, герметизирующих, клеевых составов и связующих для композиционных материалов [1–3]. Эпоксидные смолы используют в технических целях в том случае, если их можно легко отвердить, т.е. из плавкого и растворимого состояния перевести в неплавкое и нерастворимое. В качестве отвердителей эпоксидиановых смол широко применяют различные аминоксодержащие соединения и ангидриды ароматических тетракарбоновых кислот [4–7], такие как пиромеллитовый и тримеллитовый ангидриды.

Учитывая то, что большинство эпоксидных композиционных материалов в отвержденном виде обладают хрупкостью, ухудшающей физико-механические свойства полученного материала, часто в композицию вводятся соединения, обладающие пластифицирующим свойством, например, эфиры и соединения, содержащие в своем составе группы, способные отверждаться по эпоксигруппам смолы [8–12].

В связи с этим целью настоящей работы является получение эпоксидной композиции на основе смолы ЭД-20 и олиготриглицерида (ОТГ) сахарин-6-карбоновой кислоты, содержащей пластифицирующую эфирную и обеспечивающую сшивку – имидную группы [13–14].

Экспериментальная часть

Материалы

В работе использованы:

- 1,2,3-пропантриол (хч) ПК-94 ГОСТ 6824-96 (Россия);
- PbO – марка Г-1, ГОСТ 5539-73 (Россия);
- диметилформамид (хч) ГОСТ 20289-74 (Россия);
- промышленная эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 390–430 и содержанием эпоксидных групп 20–21% (Россия).

Синтез олиготриглицеридов

путем перезэтерификации алифатических эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты глицерином

Смесь 40 г (0,016 моль) метилового эфира сахарин-6-карбоновой кислоты, 7,5 г (0,034 моль) PbO в избытке 1,2,3-пропантриола, взятого в количестве 49,6 г (0,54 моль), при перемешивании нагревали до 130–135°C в течение трех часов. Реакционную массу выделяли в виде осадка путем осаждения дистиллированной водой. Далее продукт высушивали при комнатной температуре и доводили до постоянной массы в вакууме.

Аналогично были синтезированы вышеуказанные соединения на основе этил- и изопропилового эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Полученный продукт представляет собой вязкое вещество коричневого цвета, растворимое только в апротонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) и т.д. при небольшом нагревании.

Физико-химические свойства пропантриола и растворителей соответствовали литературным данным [15].

Методы исследования

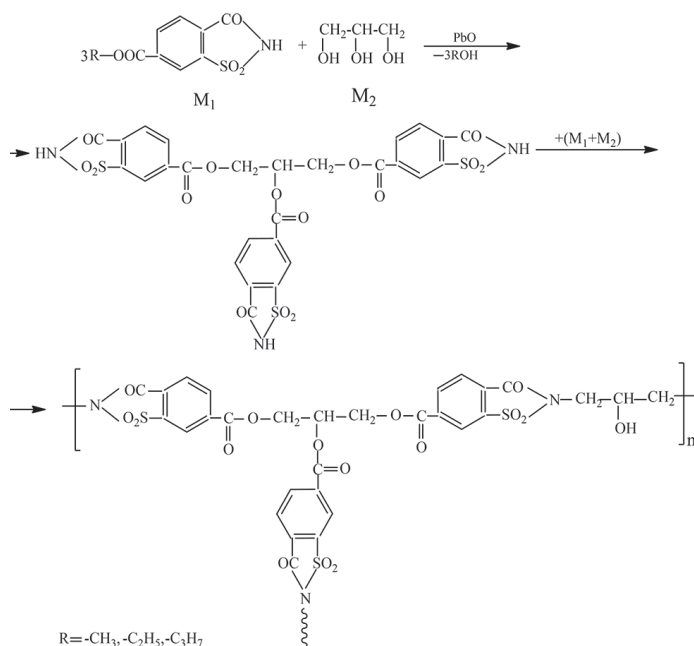
Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре LUMOS (фирма Bruker, Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹, с использованием приставки НПВО с кристаллом ZnSe. Диаметр кристалла – 1 см. Число сканов пробы – 24, длительность измерения – 30 сек [16].

Термическую стабильность полученных соединений изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» [17]. Навеска образца 200 мг, чувствительность каналов: ТГ – 200, ДТА – 250 μV , ДТГ – 1 mV, скорость подъема температуры 5°C/мин в токе воздуха.

Изучение физико-механических свойств производилось на разрывной машине WPM, VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, ТУР-2092.

Результаты и их обсуждение

Синтез олиготриглицерида (ОТГ) сахарин-6-карбоновой кислоты производился путем переэтерификации алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола по следующей схеме [18]:



В ИК-спектрах полученного соединения наблюдались следующие полосы поглощения: деформационные (720, 1454, 2921 cm^{-1}) и валентные колебания C–H-связи групп CH_2 ; валентные (1644 cm^{-1}) колебания C=O связи амида; валентные (1719 cm^{-1}) колебания C=O связи сложного эфира; валентные (1153 cm^{-1}) колебания C–O связи сложного эфира; валентные (1239, 1283 cm^{-1}) колебания SO_2 -группы; валентные (1019 cm^{-1}) колебания S=O связи; деформационные (1573 cm^{-1}) колебания N–H связи и деформационные (617, 678, 750, 859, 1607 cm^{-1}) колебания C–H связи замещенного бензольного кольца. Широкая интенсивная полоса поглощения в интервале 3200–3550 cm^{-1} с максимумом 3276 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп. В области 2851 cm^{-1} наблюдается слабый сигнал метиновой группы.

Наличие в составе этого соединения эфирных и имидных групп дает нам возможность использовать его в качестве отвердителя-пластификатора эпоксидной смолы ЭД-20 [19, 20].

Учитывая то, что синтезированный олигомер плохо смешивался с ЭД-20, его сначала растворяли в диметилформамиде – ДМФА, затем, перегнав избыток растворителя под вакуумом, полученный жидкий олигомер использовали в качестве отвердителя. Было выяснено, что предварительно растворенный олигомер хорошо смешивается с эпоксидной смолой при комнатной температуре. Перед изучением процессов отверждения эпоксикомпозиции сначала держали в течение 24 часов при комнатной температуре.

Процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 олиготриглицеридом сахарин-6-карбоновой кислоты изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Оптимальное количество отвердителя и ускорителя найдено методом термогравиметрии по кривым ТГ.

Было установлено, что процесс отверждения начинается при повышенном температурном режиме 175°C и проходит через экзо-пик отверждения при 230°C, а процесс полного отверждения завершается при 260°C, но такой высокотемпературный режим нежелателен, т.к. с ростом температуры отверждения возрастает

внутреннее напряжение, что часто приводит к ухудшению физико-механических свойств композиции. Снижение температуры отверждения достигается введением в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 (2,4,6-тридиметиламинометил) фенол в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20. В результате этого отверждение смолы, начинаясь при 50°C, достигает экзо-пика при 85°C и завершается при более низкой температуре – 130°C (рис. 1).

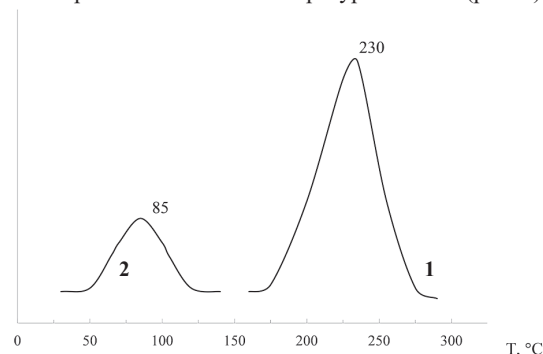


Рис. 1. Дифференциальные кривые отверждения композиции на основе ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты. 1 – ЭД-20 – 100; отвердитель – 25; 2 – ЭД-20 – 100; отвердитель – 25; ускоритель – 1.

Опытным путем установлено, что оптимальное количество отвердителя составляет 25 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы. При таком соотношении термостойкость эпоксидной композиции и ее физико-механические показатели достигают своего наибольшего значения. Разработанный композиционный материал обладает термостойкостью, теплостойкостью, а также термогравиметрическим индексом (ТГИ), позволяющим судить о температуре, при которой он теряет свои эксплуатационные свойства в течение 20 тыс. часов.

Термостабильность композиции оценивали по энергии активации распада [21], а сравнительную нагревостойкость – по термогравиметрическому индексу [22], определенному по формуле:

$$\text{ТГИ} = \frac{A+B}{2K}$$

где А – температура точки пересечения, в которой прямая, проходящая через точки 20 и 50% потери массы, пересекается с линией нулевых температур; В – температура точки 50% потери массы; К – коэффициент установки, определенный из единичной термограммы материала, принятого за эталон.

Оптимальное количество ОТГ, используемого в качестве пластификатора-отвердителя, определялось эмпирическим путем и контролировалось потерей массы по кривой термогравиметрии, а также энергией активации термоокислительного распада.

Оптимальный температурный и временный режим отверждения найдены по методике [23], согласно которой степень отверждения α определяется по разнице между тепловым эффектом реакции отверждения неотвержденного образца (Q_0) и тепловым эффектом частично отвержденного образца (Q).

Степень отверждения рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{Q_0 - Q}{Q} \cdot 100, \text{ где:}$$

α – степень отверждения; Q_0 – выделенное тепло при полном отверждении; Q – выделенное тепло при частичном отверждении.

Таким образом, можно определить степень отверждения (α) композиции в течении заданного времени (t) при $T = \text{const}$.

Было определено, что степень отверждения полученной композиции состава ЭД-20 + ОТГ при оптимальном режиме отверждения достигает 88%, а композиции состава ЭД-20 + ОТГ + УП 606/2 – 93%. $E_{\text{акт.}}$ термоокислительной деструкции рассчитывалась методом двойного логарифмирования [24].

Сравнительные термические характеристики отвержденных эпоксидных композиций приведены в табл. 1.

Также были изучены некоторые физико-механические свойства полученной эпоксидной композиции. Данные, полученные по результатам физико-механических испытаний, представлены в табл. 2.

По результатам наших исследований можно сделать вывод о том, что синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты

может успешно применяться в качестве отвердителя-пластификатора эпоксидной смолы ЭД-20.

Таблица 1. Термические параметры отвержденных эпоксидных композиций.

Композиция состава	$E_{\text{акт. разл.}}$, кДж/моль	Период полуразпада $\tau_{1/2}$, мин.	Температура полуразпада $T_{1/2}$, °C	ТГИ, °C
ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты	260,27	60,5	325	125
ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты + УП 606/2	267,9	61,2	340	129,97

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний.

Композиции состава	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %, %
ЭД-20+ ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты	58–65	4–4,3
ЭД-20+ ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты+УП606/2	62–67	4,5–4,9

Выводы

Перезтерефикацией алкиловых эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с избытком 1,2,3-пропантриола синтезирован олиготриглицерид сахарин-6-карбоновой кислоты.

Установлено, что синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты хорошо совмещается с эпоксидной смолой ЭД-20 при комнатной температуре только после его растворения в диметилформамиде и отверждает ее в жестком температурном режиме.

Показано, что при введении в состав эпоксидной композиции ускорителя УП 606/2 (2,4,6-тридиметиламинометил) фенола в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20, температурная область отверждения композиции сдвигается в зону более низких температур.

При сравнении термических и физико-механических параметров композиций ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты и ЭД-20 + ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты+УП606/2 выявлено, что введение в состав композиции ускорителя повышает ее термические и физико-механические характеристики.

Синтезированный ОТГ сахарин-6-карбоновой кислоты может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель – пластификатор эпоксидной смолы, а полученная эпоксикомпозиция характеризуется высокими термическими, теплофизическими и физико-механическими свойствами и может быть использована при изготовлении покрытий электроизоляционных материалов, а также в электронике и электротехнике.

Литература

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
2. Клебанов М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе / Пластические массы. 2003. №11. С. 26–27.
3. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы / Пластические массы. 2003. №2. С. 39–40.
4. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е., Казеннов И.В., Меньшиков В.В., Сорокин В.П. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами ДАП-11 и ДАП-12 / Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. №6. С. 3–4.

5. Асланов Т.А., Ищенко Н.Я. Отверждение ЭД-20 диангидридом и эфирами ангидрида 2-сульфотерефталевой кислоты / Пластические массы. 2004. №2. С. 21–22.
6. Суменкова О.Д., Осипчик В.С., Лебедева Е.Д., Шлокин Ю.П., Дорофеева И.С. Композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера / Пластические массы. 2003. №1. С. 23–25.
7. Колодяжный А.А. Свойства и структура покрытий на основе эпоксидно-ангидридных композиций / Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. №6. С. 5–8.
8. Чернин И.З., Сметов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982, 230 с.
9. Edward M. Petrie. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006, 536 p.
10. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.
11. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ., М.: Энергия, 1973, 416 с.
12. Hlaing Zaw Oo, N. Kostromina, V. Osipchik, T. Kravchenko, K. Yakovleva. Investigation of the Properties of Epoxy Modified Binders Based on Epoxy Oligomer with Improved Deformation and Strength Properties / World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering Vol:13, No:11, 2019, p. 544–547.
13. Асланова Э.Т., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Алиев А.Д. Отверждение N,N'-Диглицидилдиэфирсульфимидов олигоди-гидроксифениленом / Пластические массы, 2007, С. 27–29.
14. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Гулиев А.М., Ищенко Н.Я. Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 диэфиродисульфимидом 4-сульфоизофталевой кислоты / Пластические массы, 2011, №12, С. 41–42.
15. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник, 2005, Минск: Современная школа, 2005, 608 с.
16. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006, 438 с.
17. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, 527с.
18. Aslanova E.T., Mamedov B.A., Bektashi N.R., Mamedova A.A., Nurullayeva D.R. Synthesis of oligotriglycerides of saccharin-6-carboxylic acid / Processes of petrochemistry and oil-refining. 2021, Vol.22, No.3, pp. 409–415.
19. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Ищенко Н.Я., Искендерова Э.Г. 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфимид сахарин-6-карбоновой кислоты – отвердитель-пластификатор эпоксидных смол / Пластические массы, 2018, №9–10, с. 10–12. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-9-10-10-12>.
20. Асланова Э.Т. Эпоксидная композиция на основе триэфиротрисульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты / Перспективные материалы, 2020, №7, С. 58–63. DOI: 10.30791/1028978X-2020-6-58-63.
21. Куренков В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров. М.: Химия, 1990. 299 с.
22. Циркин М.З., Кострицкий С.Н. Стеклопластики в электромашиностроении. Ленинград: Энергоатомиздат, 1986, 1711 с.
23. Nachrob G. Untersuchung des Aushartungs grades von Duromeren mit Hilfe der Differential- Thermoanalyse / Kunststoffe. 1970, №4.60, P. 261.
24. Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии (методические указания). Волгоград: ВолгГТУ, 2010. 16 с.

**Физико-механические свойства динамически вулканизованных базальтопластиков
на основе компатибилизированного полиэтилена высокой плотности**
**Physical and mechanical properties of dynamically vulcanized basaltoplastics
based on compatibilized high density polyethylene**

Н.Т. КАХРАМАНОВ, О.М. ГУЛИЕВА, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА,

Н.Б. АРЗУМАНОВА, С.Р. АБДАЛОВА, Л.Х. ХАМЕДОВА

N.T. KAKHRAMANOV, O.M. GULIYEVA, H.V. ALLAHVERDIYEVA,

N.B. ARZUMANOVA, S.R. ABDALOVA, L.KH. KHAMEDOVA

Институт Полимерных Материалов Министерства Науки и Образования Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан

Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayit city

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния компатибилизатора и базальта на основные физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности. Показано влияние серы и перекиси дикумила на закономерность изменения прочностных показателей, теплостойкости, и на показатель текучести расплава динамически вулканизованных базальтопластиков.

Ключевые слова: базальт, перекись дикумила, сера, прочность при разрыве, предел текучести при растяжении, прочность при изгибе, теплостойкость, показатель текучести расплава

The results of a study of the influence of a compatibilizer and basalt on the main physical and mechanical properties of composites based on high-density polyethylene are presented. The influence of sulfur and dicumyl peroxide on the regularity of change in strength parameters, heat resistance and melt flow index of dynamically vulcanized basalt plastics is shown.

Keywords: basalt, dicumyl peroxide, sulfur, breaking stress, tensile yield strength, bending strength, heat resistance, melt flow rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-24-28

Полиолефины, синтезируемые в промышленном масштабе, находят все более широкое применение в различных областях техники и технологии. Обусловлено это обстоятельство тем, что полиолефины наделены комплексом свойств, позволяющим получать на их основе высококачественные изделия практически всеми методами переработки полимеров [1, 2]. Однако развитие современной техники, в особенности в таких отраслях промышленности, как машиностроение, авиастроение, судостроение, военная и космическая техника и т.д., значительно повышают требования к качеству полимеров. В связи с этим во всем мире проводятся интенсивные исследования в направлении улучшения комплекса физико-механических свойств полиолефинов путем введения наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, смешением полимерных материалов и т.д. Разработка новых типов композитных материалов открыла не только перспективные возможности расширения их областей практического использования, но и способствовала значительному снижению себестоимости [3, 4].

Базальт в качестве наполнителя используется при разработке полимерных композитных материалов. Однако, анализируя последние достижения в этом направлении, можно заметить, что при исследовании базальтопластиков отсутствует системный подход к их изучению. В связи с чем в литературе приводятся зачастую отрывочные и противоречивые сведения, не позволяющие осуществить их систематизацию в единое цельное научное информационное пространство [5, 6].

Принимая во внимание вышеизложенное, нами в данной работе предпринята попытка на примере такой полимерной матрицы, как ПЭВП, рассмотреть влияние содержания базальта на структуру и основные свойства полимерных композитов.

Экспериментальная часть

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки PETİLEN YY I668 (UV) (PETKİM): прочность при разрыве 31,3 МПа, предел текучести при растяжении, изгибающее напряжение при изгибе

34,4 МПа, относительное удлинение при разрыве 435%, плотность 965 кг/м³, теплостойкость по Вика 139°C, температура плавления 145°C, кристалличность 82%, показатель текучести расплава 5,6 г/10 мин. при 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Базальт – эффузивная магматическая горная порода зелено-черного цвета, которая относится к основному составу нормального ряда щелочности группы базальтов. В переводе с эфиопского языка «базальт» означает «кипящий камень» («железосодержащий»). С химической и минералогической точек зрения у базальта сложная структура. В ней переплетаются кристаллические образования и мелкофракционные взвеси магнетита, силикатов и металлических оксидов. Структура полезного ископаемого состоит из аморфного вулканического стекла, кристаллов полевого шпата, сульфидных руд, карбонатов, кварца. Авгит и полевой шпат составляют основу минерала.

Содержание кремнезёма (SiO₂) колеблется от 42 до 52–53%, суммы щелочей Na₂+K₂ до 5%, в щелочных базальтах до 7%, пикнометрическая плотность 2670 кг/м³, диаметр волокна 2–5 мкм, длина волокна 10–14 см, температура плавления 1500°C.

Компатибилизатор – Exxelor PE1040 (ExxonMobil Chemical) ПЭМА – функционализированный малеиновым ангидридом ПЭВП и дополнительно модифицированный пластификатором S-(карбаллиокси)метил-N,N-диэтилдитиокарбонатом в количестве 3,0% масс. [7]. (ПЭМА) был предназначен для улучшения перерабатываемости и совместимости минеральных наполнителей со всеми типами полиэтилена. Экспериментально установлено, что оптимальным содержанием ПЭМА является 2,0% масс. После введения пластификатора показатель текучести расплава (ПТР) компатибилизатора увеличился практически в 10 раз и составил 34,0 г/10 мин (определяли при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг), плотность составила 955 кг/м³, а температура плавления – 130°C.

Сера – (CAS 7704-34-9, Kaspiigaz LLC, Россия) – порошок желтого цвета, плотность 2,07 г/см³, температура плавления 113°C, температура кипения 445°C.

Перекись дикумила – (Alfa Aesar, Германия) бис(1-метил-1-фенилэтил) перекись, химическая формула $(C_6H_5C(CH_3)_2O)_2$. Это кристаллический порошок от желтого до белого цвета с молекулярной массой 270,4 D, плотностью 1,0 г/см³ и температурой разложения 40–50°C. Используется в качестве сшивающего агента полиолефинов и эластомеров.

Электронно-микроскопический анализ проводился на трансмиссионном электронном микроскопе LEO 912 OMEGA (Германия).

Прочность при разрыве, предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве полимерных композитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262–80. Образец типа 1А для испытания получали в процессе прессования при температуре 190°C. Общая длина образца составляет 170 мм, длина рабочей части – 80 мм, ширина – 10 мм и толщина – 4 мм. Среднее значение величин определяли по результатам пяти измерений. Скорость растяжения образцов на разрывной машине марки РМ-500 составляет 50 мм/мин.

Прочность при изгибе оценивали по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010). Использовали образцы толщиной 5,0 мм и шириной 10 мм. Скорость измерения 20 мм/мин. Для определения каждого показателя прочностных характеристик испытывалось по 5 образцов. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69.

Теплостойкость определяли по методу Вика в среде воздуха в соответствии с ГОСТ 15088–2014 (ISO 306:2004), скорость нагрева 50°C/мин. Использовали образцы диаметром 10 мм и толщиной 4,0 мм при нагрузке 10 Н.

Метод ИК-спектроскопии был использован для идентификации структуры базальтопластов на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (Германия, Bruker Optic GmbH).

Гель-фракцию в сшитых образцах ПЭВП определяли в аппарате Сокслета путем промывки растворимой части полимерной матрицы в кипящем толуоле.

Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Аналитические данные по оценке физико-механических характеристик базальтопластиков получены по результатам пяти измерений, т.е. являются средними значениями. Относительная ошибка эксперимента не превышает 1,0%.

Приготовление композитов

С целью модификации свойств ПЭВП в его состав на горячих вальцах при температуре 150–170°C вводили вначале до 2,0 масс.% модифицированного пластификатором компатибилизатора ПЭМА, а затем в расплавленную полимерную смесь по частям добавляли волокнистый базальт. Фрикция валцов составляла 1,29, диаметр валков – 100 мм, а зазор между валками – 2,0 мм.

Таблица 1. Физико-механические свойства композитов на основе ПЭВП и базальта.

№№	Состав композита ПЭВП+БЗ, масс. %	Прочность при разрыве, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа	ПТР, г/10 мин.	Тепло- стойкость, °C
1	ПЭВП	31,3	30,1	435	34,4	5,6	139
2	ПЭВП + 1,0 БЗ	32,5	31,3	450	35,8	5,2	140
3	ПЭВП + 5,0 БЗ	30,5	29,2	240	36,3	3,1	142
4	ПЭВП + 10,0 БЗ	34,6	35,9	75	37,8	1,6	143
5	ПЭВП + 15,0 БЗ	31,9	33,0	55	38,8	0,9	145
6	ПЭВП + 20,0 БЗ	28,6	28,9	15	39,5	-	145
7	ПЭВП + 30,0 БЗ	26,4	26,4	10	39,0	-	146

БЗ – базальт

Таблица 2. Физико-механические свойства композитов на основе компатибилизированного ПЭВП (ПЭВП*) и базальта.

№№	Состав композита ПЭВП* + БЗ, масс. %	Прочность при разрыве, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа	ПТР, г/10 мин.	Теплостойкость по Вика, °C
1	ПЭВП*	32,1	31,2	465	35,0	6,3	139
2	ПЭВП* + 1,0 БЗ	33,7	32,5	470	36,5	5,5	139
3	ПЭВП*+5,0 БЗ	31,4	30,3	265	37,6	3,8	140
4	ПЭВП*+10,0 БЗ	35,8	36,6	95	38,9	2,5	140
5	ПЭВП*+15,0 БЗ	32,7	33,9	75	39,7	1,7	141
6	ПЭВП*+20,0 БЗ	33,5	33,8	45	40,8	1,1	143
7	ПЭВП*+30,0 БЗ	29,2	29,2	15	39,7	0,3	143

БЗ – базальт, ПЭВП* – компатибилизированный ПЭМА

Экструзию композитов осуществляли в двухшнековом экструдере со встречным вращением. В этом оборудовании наполнители и различные сыпучие ингредиенты хорошо перемешиваются с расплавом и достаточно равномерно диспергируются. Диаметр шнеков 75 мм, отношение $L/D = 27$, максимальная скорость 226 рад/мин. (36 об/мин).

Результаты и их обсуждение

Для того, чтобы получить довольно полное представление о базальтопластиках, представлялось интересным на первом этапе провести комплексное исследование физико-механических характеристик композитов на основе ПЭВП+БЗ. Концентрацию базальта в составе ПЭВП варьировали в пределах 1,0–30,0 масс.%. Из сопоставительного анализа значений показателей композитов можно заметить, что с увеличением концентрации базальта до 15 масс.% значение прочности при разрыве сохраняется на сравнительно высоком уровне, и только при 20 и 30 масс.% содержания базальта этот показатель заметно снижается, максимальное значение прочности при разрыве наблюдается при 10 масс.% содержания базальта. Вместе с тем, следует отметить постоянное снижение относительного удлинения при разрыве с ростом содержания наполнителя. При содержании базальта свыше 15% образцы практически хрупко разрушаются, а значение прочности при разрыве и предела текучести при растяжении практически совпадают. Иными словами, это тот самый случай, когда пластическая деформация кристаллитов практически не реализуется и шейка у образца не образуется. Жесткий наполнитель уже при малых деформациях практически блокирует перемещение сегментов макромолекул в аморфной фазе, что вызывает накопление напряжений и, когда предел текучести матрицы станет выше прочности при растяжении, наступает разрушение [8].

Согласно данным, приведенным в таблице 1, с увеличением содержания базальта происходит постоянный рост прочности при изгибе. Только при 30 масс.% его содержания наблюдается некоторое снижение величины этого показателя. Согласно существующим представлениям о взаимосвязи «структура – свойство» в композитах, все эти обнаруженные закономерности, в первую очередь, связаны с процессами, протекающими в межсферолитном аморфном пространстве. Обусловлено это обстоятельство тем, что в процессе охлаждения композитного полимерного материала процесс кристаллизации и рост кристаллов сопровождаются вытеснением инородных частиц наполнителя (в данном случае волокнистого базальта) в межсферолитное пространство [9, 10]. По мере накопления твердых частиц в этом пространстве затрудняется подвижность «проходных» макроцепей, ответственных за пластическую деформацию. При очень больших концентрациях базальта подвижность проходных цепей в межсферолитном

пространстве полностью блокируется, что приводит к появлению хрупкости композитов [11].

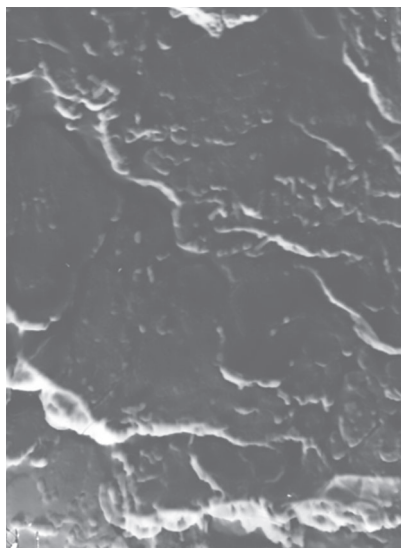
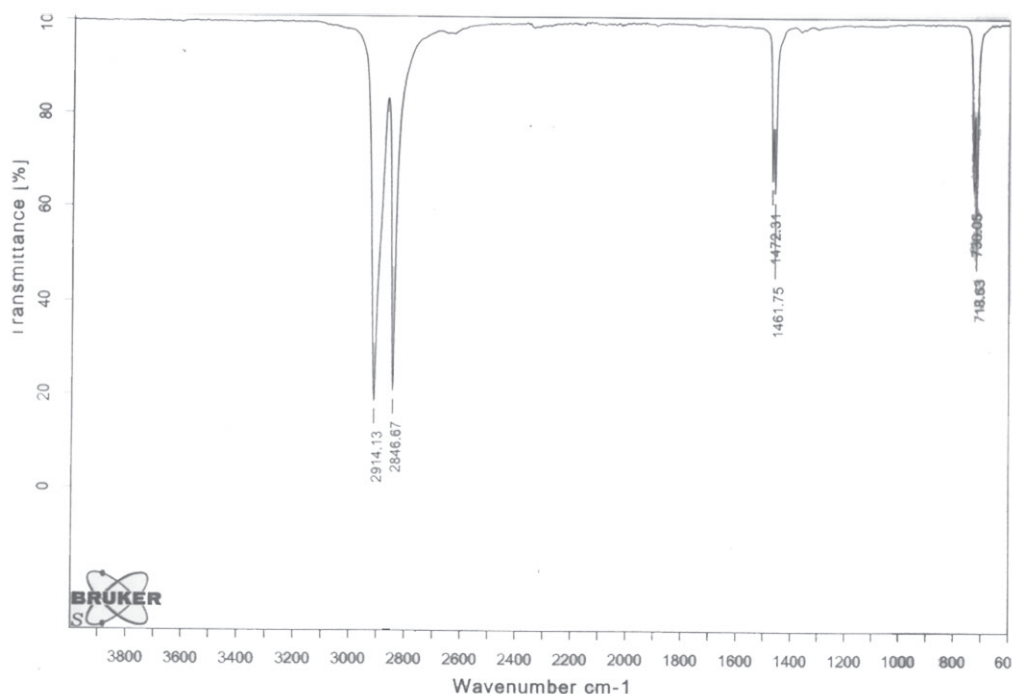


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок базальтопластика на основе ПЭВП + 10 масс.% БЗ при увеличении $\times 10000$.

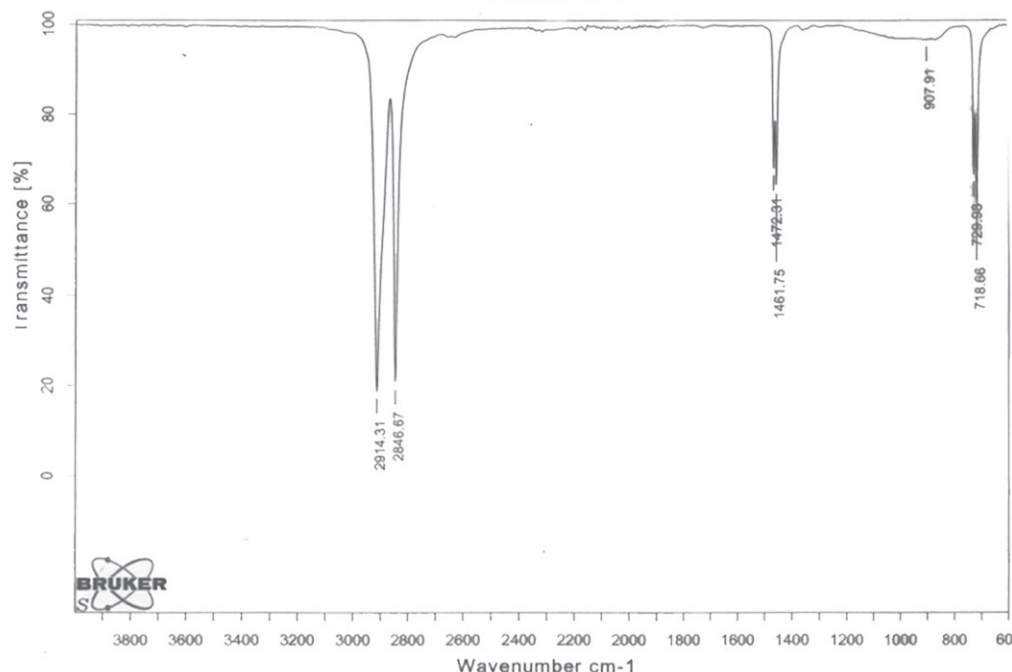
Подтверждением этому являются результаты электронно-микроскопического анализа базальтопластика, приведенные на рис. 1. Как видно из этого рисунка, волокна базальта вытеснены в межсферолитную область и фактически очерчивают грани сферолитных образований ПЭВП.

Другим немаловажным показателем является ПТР композитов, как правило, весьма чувствительный к содержанию наполнителя в композите. Как видно из таблицы 1, с повышением содержания базальта наблюдается закономерное снижение ПТР, который при 20 и 30 масс.% его содержания становится равным практически нулю. Поэтому очень важно при выборе оптимального содержания твердых частиц наполнителя в полимерной матрице, чтобы наряду с высокими прочностными свойствами обеспечивались бы соответствующие технологические условия для их переработки, связанные с реологическими особенностями течения расплава композита.

Как и следовало ожидать, введение базальта сопровождается закономерным ростом теплостойкости композитных материалов. Подобный факт обусловлен тем, что по мере увеличения содержания базальта плотность межфазной области возрастает. В итоге подвижность проходных макроцепей замедляется настолько, что происходит повышение устойчивости в целом надмолекулярной структуры к температурному воздействию и



а



б

Рис. 2. ИК-спектры исходного ПЭВП (а) и наполненного 20 масс.% базальта (б).

Таблица 3. Физико-механические свойства модифицированных серой композитов на основе ПЭВП* и базальта.

№№	Состав композита ПЭВП* + БЗ + сера, % масс.	Прочность при разрыве, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.	Тепло- стойкость по Вика, °С
1	ПЭВП* + 1 С	32,7	31,9	465	36,3	6,0	140
2	ПЭВП* + 3 С	33,5	32,8	455	37,0	5,2	141
3	ПЭВП* + 5 С	34,0	33,6	240	37,7	4,8	142
4	ПЭВП* + 7 С	34,0	33,8	220	38,0	4,5	142
5	ПЭВП* + 1,0 БЗ + 3 С	34,8	33,5	470	37,5	5,5	142
6	ПЭВП* + 5,0 БЗ + 3 С	35,5	34,3	285	39,8	3,4	143
7	ПЭВП* + 10 БЗ + 3 С	36,0	36,9	115	40,5	2,1	145
8	ПЭВП* + 15 БЗ + 3 С	35,3	36,5	95	41,9	1,4	145
9	ПЭВП* + 20 БЗ + 3 С	34,7	35,2	55	43,5	0,8	146
10	ПЭВП* + 30 БЗ + 3 С	31,1	32,4	25	41,6	0,1	147

БЗ – базальт, С – сера

Таблица 4. Физико-механические свойства вулканизированных ПД базальтопластиков на основе ПЭВП*.

№№	Состав композита ПЭВП*+БЗ+ПД масс. %	Прочность при разрыве, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа	ПТР, г/10мин.	Тепло- стойкость по Вика, °С
1	ПЭВП* + 0,25 ПД	34,4	33,9	225	37,6	4,3	142
2	ПЭВП* + 0,5 ПД	36,3	36,5	105	37,9	2,7	148
3	ПЭВП* + 1,0 ПД	35,0	35,0	40	38,7	0,2	155
4	ПЭВП* + 2,0 ПД	33,2	33,2	–	39,5	–	178
5	ПЭВП* + 1,0 БЗ + 0,5 ПД	36,9	37,5	120	38,5	2,5	148
6	ПЭВП* + 5,0 БЗ + 0,5 ПД	37,7	38,3	85	40,7	1,9	149
7	ПЭВП* + 10 БЗ + 0,5 ПД	38,0	38,4	55	41,6	1,1	150
8	ПЭВП* + 15 БЗ + 0,5 ПД	37,3	37,9	35	42,8	0,3	150
9	ПЭВП* + 20 БЗ + 0,5 ПД	35,6	35,9	15	44,2	–	152
10	ПЭВП* + 30 БЗ + 0,5 ПД	33,4	33,4	–	40,3	–	154

БЗ – базальт, ПД-перекись дикумила.

оплавлению. Это обстоятельство является основным фактором, влияющим на увеличение теплостойкости композитных материалов.

Таким образом, введение базальта способствует ухудшению только относительного удлинения и ПТР композитов. Совершенно очевидно, что основополагающую роль при этом могло сыграть отсутствие совместимости базальта с ПЭВП. В данном случае речь идет о технологической совместимости смешиваемых компонентов композиции. Одним из эффективных способов улучшения технологической совместимости базальта с ПЭВП является введение компатибилизатора ПЭМА, который, как показано в таблице 2, способствовал существенному улучшению физико-механических характеристик композитов [12, 13]. Улучшение свойств композитов связано с тем, что частицы наполнителя и сегменты макроцепей, содержащих полярные группы малеинового ангидрида, в процессе кристаллизации и роста кристаллических образований вытесняются в межсферолитное пространство [14]. Концентрируясь в этой области, полярные группы ПЭМА способствуют улучшению совместимости макроцепей ПЭВП с волокнами базальта. Следует принять во внимание и тот факт, что ПЭВП относится к числу высококристаллических полиолефинов со степенью кристалличности, равной 82%. Исходя из этого, полагали, что основная масса наполнителя и компатибилизатора будет концентрироваться преимущественно в аморфной области, составляющей примерно 18%. А это значит, что концентрация наполнителя в аморфном пространстве межсферолитной области будет примерно в 5 раз больше. Так, например, если вводили 5 масс.% базальта в состав ПЭВП*, то его концентрация в межсферолитном аморфном пространстве будет составлять примерно 25 масс.% [15].

Таким образом, из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблицах 1 и 2, следует, что при введении ПЭМА наряду с улучшением прочностных характеристик наблюдается некоторое повышение относительного удлинения при разрыве и ПТР композитов, в особенности при высоких концентрациях наполнителя. Следует отметить, что, если у образцов 6 и 7 (таблица 1) при 20 и 30 масс.% содержании базальта текучесть расплава отсутствует, то у этих компатибилизированных образцов (таблица 2) ПТР составил 1,1 и 0,3 г/10 мин. соответственно. Возрастание ПТР образцов может быть связано с тем, что введенный компатибилизатор характеризуется высокой текучестью расплава (ПТР = 32 г/10 мин.), в результате чего улучшается этот показатель.

На рис. 2 (а, б) приведены ИК-спектры исходного ПЭВП и наполненного базальтом ПЭВП. Анализируя ИК-спектры, можно установить, что, в отличие от спектра исходного ПЭВП, в ИК-спектре композита появляется широкая полоса поглощения с максимумом при 907 см⁻¹, характерная для базальта.

Динамическая вулканизация термопластичных полимерных композитов проводится, как правило, непосредственно в процессе экструзии, т.е. в динамическом режиме. В задачу исследования входило рассмотреть возможность химической модификации наполненных базальтом композитов и изучить влияние сшивающих агентов на их основные физико-механические свойства. Использовали серную сшивку и перекисную вулканизацию с применением перекиси дикумила (ПД).

В связи с этим, в таблице 3 приведены результаты исследования влияния содержания серы на физико-механические показатели базальтопластиков на основе ПЭВП.

В ПЭВП имеются концевые и трансвиниленовые двойные связи, которые под воздействием вулканизирующего агента разрываются, и по месту образовавшихся макрорадикалов присоединяются серные радикалы с образованием восьмичленных поперечных мостиков. При использовании ПД процесс сшивки протекает не только по двойным связям, но и по третичным углеродным атомам с образованием жестких межцепных –С–С– связей. При этом не исключается возможность сшивания макромолекул ПЭМА вулканизирующими агентами.

Сопоставляя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что увеличение содержания серы в исходном ПЭВП* от 1,0 до 7,0 масс.% приводит к некоторому улучшению прочностных показателей и незначительному снижению ПТР композитов.

Сам факт снижения ПТР образцов после серной сшивки подтверждает наше предположение о протекании «редкосетчатой» межцепной сшивки по месту разрыва концевых винильных и трансвиниленовых групп в макроцепи ПЭВП* и, возможно, ПЭМА. При этом следует обратить внимание на улучшение относительного удлинения и теплостойкости композитов, в особенности при содержании базальта 5,0–30 масс.%. Сшивка ограничивает подвижность сегментов и макроцепей. Именно поэтому ее используют для повышения теплостойкости термопластов.

Другим весьма важным моментом в процессе получения динамически вулканизированных композитов является использование

в качестве агента сшивки ПД. В связи с этим представлялось интересным изучить влияние концентрации ПД на физико-механические свойства базальтопластиков, результаты исследования которых представлены в таблице 4. Предстояло выявить оптимальное содержание ПД, при котором образцы характеризуются сравнительно высокими прочностными и теплофизическими свойствами при условии сохранения удовлетворительных значений ПТР для их переработки методами литья под давлением и экструзии.

Содержание вулканизирующего агента (ПД) варьировали от 0,25 до 2,0 масс.%. В данном случае мы имеем дело с формированием пространственной структуры полимеров. Использование ПД для сшивки ПЭВП* способствует образованию макрорадикалов, которые в результате рекомбинации образуют сшитую пространственную структуру [16, 17]. Чем больше содержание ПД, тем выше густота сетки в структуре ПЭВП*. Такое заметное влияние ПД на структуру композита существенным образом сказывается на закономерности изменения комплекса свойств. Так, например, при оценке гель-фракции при введении 0,25 масс.% ПД содержание гель-фракции в сшитом ПЭВП* составляло 18–20%, а при вулканизации 2,0 масс.% гель-фракция составляла 59–63%. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблице 4, можно установить, что увеличение содержания ПД в композитах на основе ПЭВП* способствует повышению прочности при разрыве, предела текучести при растяжении с максимумом при 0,5 масс.% сшивающего агента. При этом прочность при изгибе непрерывно повышается с ростом концентрации ПД. Характерно, что, в отличие от серы, ПД способствует существенному снижению относительного удлинения и ПТР ПЭВП* (образцы 1–4). Так, например, при 2,0 масс.% концентрации ПД образцы становятся хрупкими и полностью теряют способность к течению расплава. При содержании ПД от 0,5 масс.% и выше прочность при разрыве уравнивается с пределом текучести при растяжении. Это обстоятельство имеет важное значение, поскольку позволяет делать утверждение о переходе пластической деформации в высокоэластическую. Подтверждением сказанному являлось отсутствие «шейки» при растяжении сшитых ПД композитов. Принимая во внимание, что сравнительно высокие прочностные характеристики ПЭВП* достигаются при 0,5 масс.% содержания ПД, представлялось интересным исследовать влияние именно этого количества агента вулканизации на свойства базальтопластиков. Анализируя данные, приведенные в таблице 4, можно заметить, что вулканизация базальтопластиков приводит к неоднозначному влиянию содержания базальта на процесс сшивки и формирования уровня физико-механических свойств композитов. Как видно из таблицы 4, максимальное значение прочностных свойств в вулканизатах достигается при 10 масс.% содержания базальта. При 20 и 30 масс.% содержания базальта значение ПТР вулканизатов становится равным нулю, что делает эти композиты непригодными для переработки методами литья под давлением и экструзии. Что касается теплостойкости, то, как и следовало ожидать, с увеличением содержания базальта и ПД наблюдается закономерное возрастание теплостойкости химически модифицированных композитов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно прийти к следующим выводам.

Введение базальтового волокна в состав ПЭВП* приводит к заметному повышению прочности при разрыве и предела текучести при растяжении с максимумом при его содержании 10 масс.%.

С увеличением содержания базальтового волокна в составе ПЭВП* наблюдается закономерное возрастание прочности при изгибе примерно на 17%.

Серная сшивка базальтопластика приводит к формированию редкосетчатой структуры, в результате которой наблюдается некоторое повышение прочностных показателей, относительного удлинения при разрыве и теплостойкости композитов. Снижение ПТР композитов свидетельствует о возникновении редкосетчатой структуры.

Перекисная вулканизация ПЭВП* при содержании ПД в количестве 0,5% масс. обеспечивает формирование сшитых композитов с относительно высокими значениями прочностных показателей.

При концентрации ПД свыше 0,5 масс.% наблюдается ухудшение прочностных характеристик и текучести расплава ПЭВП*.

Перекисная вулканизация базальтопластиков с различным содержанием наполнителя при 0,5 масс.% ПД способствует возрастанию прочностных показателей. При содержании базальта 10 масс.% и 0,5 масс.% ПД прочность при разрыве возрастает в сравнении с исходным ПЭВП* на 18%.

Литература

1. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova H.B. Nanostructured composites and polymer materials // *International Polymer Science and technology*. 2017. Vol. 44, №2. P. 37–47.
2. Ашуров Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокompозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами. – Ташкент: Фан. АН Узбекистан, 2016. 183 с.
3. Bulanov I.M., Tarasova T.V. Investigation of tribological properties of polymer composite materials based on bismaleimide binder // *Polymer Science-Series D*. 2011. –Vol. 4(2). P. 136–137.
4. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63, №4. С. 81–85.
5. Kakhramanov N.T., Allahverdieva Kh.V., Kakhramanly Y.N., Dadashova E.V. Physicomechanical Properties of Multicomponent Nanocomposites Based on Polyolefins // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023. Vol. 14, №2. P. 424–429.
6. Wong D., Anwar M., Debnath S., Hamid A., Izman S. A Review: Recent Development of Natural Fiber-Reinforced Polymer Nanocomposites // *Nanomaterials and Composites for Energy Conversion and Storage*. 2021. Vol. 73. P. 2504–2515.
7. Кахраманов Н.Т., Керимов А.Х., Мустафаева Ф.А. и др. Пластифицированная полимерная композиция / Патент Азербайджана I 2021 0083. 04.01.2019.
8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007. 367с.
9. Wang X., Zhao J., Chen M., Ma L., Zhao X., Dang Z.-M., Wang Z. Improved Self-Healing of Polyethylene/Carbon Black Nanocomposites by Their Shape Memory Effect // *Journal of Physical Chemistry B*. 2013. Vol. 117. P. 1467–1474.
10. Калистратова Л. Ф., Егорова В. А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера // *Материаловедение*. –2019. №1. С. 3–8.
11. Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Григорьев Ю.А., Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №8. С. 12–16.
12. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных // *Материаловедение*. 2018. №8. С. 23–28.
13. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И. В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокompозитов: фрактальная модель. // *Материаловедение*. 2019. №7. С.19–22.
14. Дьяконов А.А., Данилова С.Н., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Васильева А.А. Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Перспективные материалы*. 2020. №1. С.43–53.
15. Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Gadzhieva R.Sh., Shukuyurova A.A. Physical and Mechanical Properties of Filled Nanocomposites Based on Thermoplastic Copolymers of Ethylene with α -Olefins // *Polymer Science, Series D*. 2023. Vol. 16, No.1. P. 193–198.
16. Улитин Н.В., Дебердеев Т.Р. Некоторые вязкоупругие свойства плотносшитых сетчатых полимеров. Теоретический расчет // *Пластические массы*. 2012. №2. С. 34–39.
17. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Pesetskiy S.S. Thermo-mechanical properties of nanocomposites on a basis klinoptilolite and a copolymer ethylene with hexane // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. Vol.11, №5. P. 1184–1190.

Термоокислительная стабильность ПВХ-композиций, модифицированных бромсодержащим пластификатором-антипиреном

Thermal-oxidative stability of PVC compositions modified with a bromine-containing plasticizer-flame retardant

Р.Н. ПЛОТНИКОВА, Л.В. ПОПОВА

R.N. PLOTNIKOVA, L.V. POPOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Россия, Воронеж

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Russia, Voronezh
luba030883@yandex.ru

Исследована возможность создания полимерных композиций на основе поливинилхлорида, пластифицированных бромсодержащим пластификатором-антипиреном. Проведена оценка их термостабильности при введении пластификатора с различным содержанием брома. Установлены оптимальные концентрации брома в пластификаторе-антипирене, способствующие повышению термостабильности полимерной композиции. Отмечено, что увеличение концентрации брома в пластификаторе-антипирене повышает скорость элиминирования бромистого водорода и замедляет термодеструкцию полимерной матрицы. Показано, что при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ-композиата в первую очередь происходит элиминирование бромистого водорода из пластификатора-антипирена, что ускоряет процесс образования полиенов и дополнительной сшивки макромолекул полимера. Отмечено увеличение прочности при разрыве пластифицированных композиций при введении оптимальных дозировок пластификатора-антипирена.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор-антипирен, термоокислительная стабильность

The possibility of creating polymer compositions based on polyvinyl chloride plasticized with a bromine-containing flame-retarding plasticizer has been investigated. Their thermostability at introduction of plasticizer with different bromine content was evaluated. The optimal concentrations of bromine in the flame-retarding plasticizer to increase the thermal stability of the polymer composition have been established. It is noted that increasing the concentration of bromine in the flame-retarding plasticizer increases the rate of elimination of hydrogen bromide and slows down the thermal destruction of the polymer matrix. It is shown that during thermo-oxidative degradation of plasticized PVC composite, hydrogen bromide is first eliminated from flame-retarding plasticizer, which accelerates the process of polyene formation and additional cross-linking of polymer macromolecules. An increase in the tensile strength of plasticized compositions at the introduction of optimal dosages of flame-retarding plasticizer was observed.

Keywords: polyvinyl chloride, flame retardant plasticizer, thermo-oxidative stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-29-31

Введение

Термическая нестабильность полимерных материалов является серьезной проблемой при их использовании в различных отраслях промышленности при повышенных температурах и в нештатных ситуациях превышения установленных температурных пределов их эксплуатации. [1–3]. Повышение термоокислительной стабильности полимерных материалов обеспечивают путем создания композитов, модифицированных специальными добавками, в число которых могут входить наночастицы оксидов металлов [4], дисперсная медь с аскорбиновой кислотой [5], галогенсодержащие соединения [6–9].

Широко применяемый в различных изделиях поливинилхлорид относится к полимерам, проявляющим склонность к реакциям интрамолекулярного отщепления атомов или групп, в том числе хлористого водорода [10], циклизации, структурирования.

Если хлористый водород не успевает удаляться из зоны реакции, то наблюдается автокаталитический процесс дегидрохлорирования полимера. Эффективная энергия активации процесса дегидрохлорирования хлорсодержащих полимеров равна 117–147 кДж/моль [11].

Известно, что термостабильность самого поливинилхлорида зависит от способа и условий его получения. Важнейшей характеристикой ПВХ, определяющей его термостабильность и вероятные направления реакций распада, считают расположение в макромолекулах ПВХ атомов хлора и природу соседних с ними группировок ближнего и дальнего порядка гетеротриадных моно-

мерных звеньев, в первую очередь, лабильных [12]. В этом случае высокая скорость отщепления хлористого водорода обусловлена присутствием нестабильных непредельных группировок окисленного типа $-C(O)-CR=CH-CHCl-$, которые индуцируют дегидрохлорирование ПВХ и вызывают новые активные группировки – β -хлораллильные. Введение в ПВХ добавок, содержащих гетероатомы, оказывает дополнительное влияние на термостабильность ПВХ-композиций.

Бромсодержащий пластификатор-антипирен является многокомпонентной системой фталатного типа, включающей, масс. %: 2-этилгексил-2-этил-дибром-гексилфталат – 20,3–75,7, ди-2-этилгексилфталат – 19,3–74,6, дибутилфталат – 1,4–2,5, остальное – примеси. Он относится к антипиренам аддитивного типа, которые выгодны тем, что их применение обычно не связано с производством полимеров [13, 14]. Однако они влияют на физико-химические свойства и термостабильность композиционных материалов. Поэтому для успешного использования такого пластификатора в композиционных материалах необходимо исследовать его влияние на термостабильность получаемых композиций.

Экспериментальная часть

Установлено [15], что исследуемый пластификатор обладает параметром растворимости в пределах 35,41–36,16 (кДж/м³)^{0,5}, в то время как параметр растворимости поливинилхлорида составляет 39,48 (кДж/м³)^{0,5}. Разность параметров растворимости $\Delta\delta$ превышает допустимое отклонение $\pm 1,5$ (кДж/м³)^{0,5}.

Следовательно, для совмещения исследуемого пластификатора с поливинилхлоридом возможно использовать, например, низкомолекулярный растворитель. Однако при создании пластифицированных композиций необходимы дополнительные сведения о влиянии пластификатора на полимер, в частности, о термостабильности компонентов, возможности взаимодействия продуктов их термического распада.

Термостабильность бромсодержащего пластификатора-антипирена определяли по потере массы образца на дериватографе ОД-102 фирмы «Метримпекс» (Венгрия) со скоростью нагрева 5°С/мин в воздушной среде до температуры 700 К. Термограмма представлена на рис. 1.

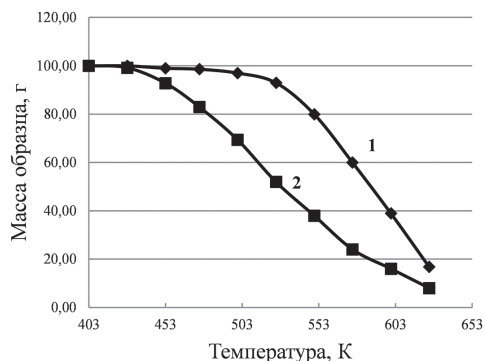


Рис. 1. Термограмма пластификаторов с содержанием брома, %: 1 – 0,0; 2 – 17,0.

Потеря массы бромсодержащего пластификатора начинается в пределах 423–443 К, интервал интенсивного элиминирования бромистого водорода – 473–523 К.

С целью выявления степени влияния бромированного пластификатора на термостабильность ПВХ-композиций исследовали образцы, содержащие на 100 масс.% ПВХ марки С-63 У (ОАО «Каустик», Стерлитамак, СТО 00203312-006-2016) 33 масс.% исследуемого пластификатора с содержанием брома от 5 до 15%. Для получения пластифицированных образцов поливинилхлорид растворяли в 1,2-дихлорэтаноле с последующим введением пластификатора, отливом на подложку и сушкой заготовок для удаления растворителя.

Термостабильность композиции определяли по времени посылки индикаторной бумажки размером 39×10 мм, пропитанной раствором конго-красный по ГОСТ 14041-91 [16]. Замеряли время в минутах до момента появления четких признаков перехода красной окраски в синюю на нижнем конце индикаторной бумажки. Термостабильность определяли в двух режимах: 428–433 К и 448–453 К. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

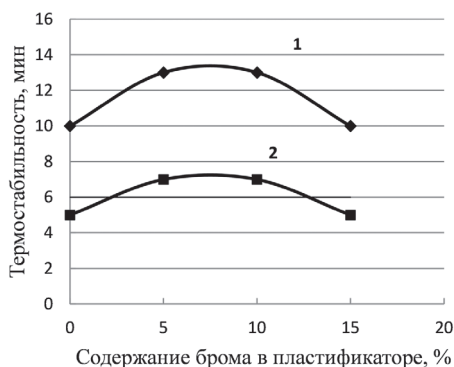


Рис. 2. Зависимость термостабильности ПВХ-композиции от содержания брома в пластификаторе при температуре: 1 – 428–433 К; 2 – 448–453 К.

Показатели термостабильности образцов ПВХ-композиций, пластифицированных ДОФ и бромсодержащим пластификатором с оптимальным содержанием брома 10%, приведены в таблице 1.

При анализе полученных результатов было замечено увеличение термостабильности образца, пластифицированного ДОФ. Такой результат свидетельствует о том, что при дегидрохлорировании в присутствии жидкой фазы, например, пластификатора, скорость термораспада и выделения хлористого водорода уменьшается благодаря замедлению роста полисопряженных систем. Скорость

выделения хлористого водорода из непластифицированного ПВХ составляет $11,5 \cdot 10^{-7}$ (моль/моль ПВХ·с), а в присутствии ДОФ – $4,0 \cdot 10^{-7}$ (моль/моль ПВХ·с). В то же время эффективные энергии активации процесса в присутствии жидкой фазы (пластификатора), равные $E_{\text{акт}} = 105\text{--}117$ кДж/моль, ниже, чем для непластифицированного ПВХ, где $E_{\text{акт}} = 130\text{--}138$ кДж/моль. В жидкой фазе реакции статического дегидрохлорирования протекают с более низкой энергией активации $E_{\text{акт}}^{\text{с}} = 90 \pm 6$ кДж/моль, а реакция формирования полиенов – с более высокой энергией активации $E_{\text{акт}}^{\text{п}} = 149 \pm 6$ кДж/моль, что вызывает уменьшение соотношения $v_{\text{с}}/v_{\text{п}}$ ($v_{\text{с}}$ – скорость статического дегидрохлорирования; $v_{\text{п}}$ – скорость образования полиенов), характеризующего скорость дегидрохлорирования, а следовательно и термодеструкции образца.

Таблица 1. Термостабильность ПВХ и ПВХ-композиций, мин.

Температура, К	ПВХ	ПВХ+ДОФ	ПВХ+БП
428–433	10	15	13
448–453	5	7	7

Наблюдаемый эффект уменьшения скорости дегидрохлорирования полимера связывают с двумя факторами: устранением каталитического влияния хлористого водорода на рост полиенов, проявляющегося в твердой фазе, и различием в структуре поливинилхлорида на надмолекулярном уровне (твердая фаза) и молекулярном (раствор), то есть проявлением конформационных эффектов.

В момент отщепления очередной молекулы хлористого водорода при твердофазном распаде ПВХ формируется комплекс полимер–ПВХ–HCl, активирующий дегидрохлорирование соседнего винилхлоридного звена в макромолекуле ПВХ. При этом хлористый водород не влияет на статическое дегидрохлорирование, но ускоряет процесс образования полиенов.

Полученные результаты исследования пластифицированных ПВХ-композиций подтверждают это предположение: термостабильность ПВХ, пластифицированного ДОФ, при 433 К на 50% выше термостабильности исходного ПВХ. В то же время композиции на основе ПВХ, пластифицированного исследуемым пластификатором, имеют термостабильность всего лишь на 30% больше исходного ПВХ при той же температуре. Это можно объяснить различием в термораспаде бромированных и хлорированных соединений, связанным с разными начальными скоростями выделения HCl и HBr, которые определяются различием энергии связи C–Cl и C–Br, плотностью паров галогеноводородов, их энергией диссоциации.

На рис. 3 показана динамика потерь брома в образцах пластификатора-антипирена с исходным его содержанием 5, 10 и 15% в процессе нагрева при температуре 473 К в пределах до 1 часа.

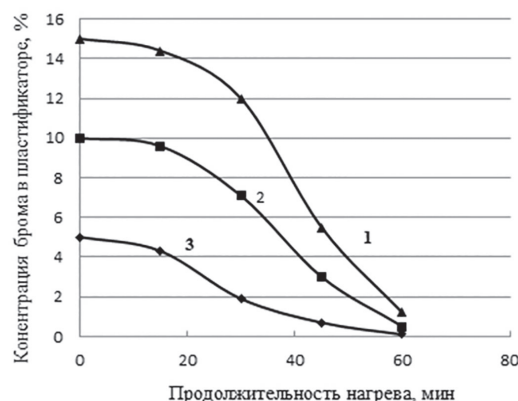


Рис. 3. Динамика потерь брома в пластификаторе-антипирене с различной степенью бромирования, %: 1 – 15,0; 2 – 10,0; 3 – 5,0.

Повышение температуры до 453 К вызывает, наряду с увеличением скорости дегидрохлорирования, отщепление винильных атомов брома в молекулах исследуемого пластификатора, инициирующих реакции элиминирования HCl и HBr. Кроме того, исследуемый пластификатор содержит от 16 до 28% соединений с атомами брома у третичного атома углерода, обладающих повышенной активностью.

Некаталитическое сшивание макромолекул рассматривается как вторичная реакция превращения блоков сопряженных связей

—C=C—, формирующихся при дегидрохлорировании полимера. Она представляет собой реакцию диеновой конденсации, в которой участвуют диады связей —C=C— (диены) и карбонильные группировки (диенофилы), принадлежащие блокам двойных связей в макромолекулах. Элиминирование HBr из пластификатора-антипирина приводит к образованию дополнительных —C=C—, что в свою очередь может способствовать дополнительной сшивке макромолекул полимера.

На рис. 4 представлены зависимости прочности при разрыве от содержания пластификаторов для образцов полимерных материалов на основе поливинилхлорида.

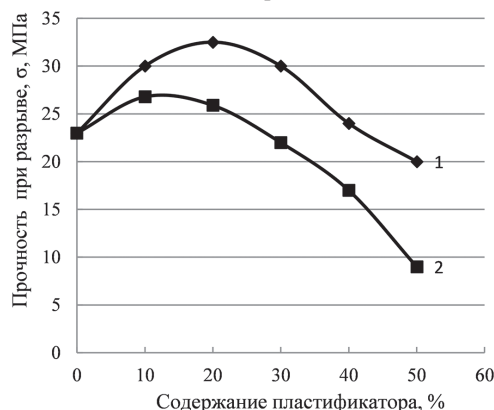


Рис. 4. Прочность при разрыве образцов полимерных композиций на основе поливинилхлорида от содержания: 1 – пластификатора-антипирина; 2 – ДФО.

Результаты исследования показывают увеличение прочности при разрыве в пределах 25–45% при введении до 33 масс.% пластификатора-антипирина. Максимум наблюдается при введении 20% пластификатора-антипирина.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в рассматриваемых условиях происходит модификация полимерной матрицы, вызывая изменение физико-химических и физико-механических свойств. При этом [17] процессу термоокислительной деструкции сопутствует образование модифицированных структур путем раскрытия двойных углерод-углеродных связей двух и более макромолекул. При элиминировании HCl и HBr из ПВХ и пластификатора образуются дополнительные —C=C— связи и в полимере, и в пластификаторе, что резко повышает скорость структурирования ПВХ-композиата.

Заключение

На основе результатов исследования установлена возможность использования бромсодержащего пластификатора-антипирина в композициях на основе поливинилхлорида. Показано, что при термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ-композиата в первую очередь происходит элиминирование бромистого водорода, что ускоряет процесс образования полиенов и дополнительной сшивки макромолекул полимера. Отмечено повышение термостабильности модифицированных пластификатором-антипирином полимерных композиций до 30%. Установлены оптимальные концентрации брома в пластификаторе-антипирине в пределах 5–10%, способствующие повышению термостабильности ПВХ-композиций. Увеличение концентрации брома в пластификаторе-антипирине повышает скорость элиминирования бромистого водорода и замедляет термодеструкцию полимерной матрицы. Показано увеличение прочности при разрыве в пределах 25–45% при введении до 33% пластификатора-антипирина. Максимум наблюдается при введении 20% пластификатора-антипирина.

Литература

1. Аюрова О.Ж., Кожевникова Н.М., Могнонов Д.М., Ильина О.В., Дашицыренова М.С., Корнопольцев В.Н. Термоокислительная деструкция полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(7). С. 958–962. doi:10.31857/S0044461820070051.
2. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Краснова А.О. Термическая деструкция Nafion в присутствии нонструктурированных

- материалов: терморасширенного графита, углеродной сажи, платины. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(7). С. 996–1004. doi:10.31857/S0044461820070105.
3. Майорова А.В., Куликова Т.В., Сафронов А.П., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Шуныев К.Ю. Исследование процессов термодеструкции полихлорбифенилов и их производных. Журнал прикладной химии. 2020. №93(8). С. 1199–1206. doi:10.31857/S0044461820080162.
4. Воробьева Е.В. Влияние наноразмерных наполнителей Fe₃O₄, ZnO на термоокислительную стойкость ингибированного полиэтилена. Журнал прикладной химии. 2021. №94(8). С. 1016–1022. doi:10.31857/S0044461821080077.
5. Воробьева Е. В. Термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту. Журнал прикладной химии. 2021. №94(9). С. 1155–1163. doi:10.31857/S0044461821090061.
6. Кудашев С.В., Кузнецов М.В., Варфоломеев М.А., Емельянов Д.А., Гресь И.М., Ваниев М.А. Термическая и термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата, модифицированного композицией на основе полифторированного спирта. Журнал прикладной химии. 2018. №91(3). С. 372–376.
7. Кудашев С. В., Медведев В. П. Композиционные материалы пониженной горючести на основе аморфного эластичного полиуретана и галогенсодержащих антипиринов. Журнал прикладной химии. 2018. №91(3). С. 447–450.
8. Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антипирина эфиров целлюлозы. Пластические массы. 2022. №5–6, С. 50–52. doi:10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52.
9. Плотникова Р.Н. Непредельные фталаты из отходов производства как основа для синтеза пластификатора-антипирина. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2022. №84(1). С. 202–207. doi:10.20914/2310-1202-2022-1-202-207.
10. Платонов В.Б., Румянцева М.Н., Шаталова Т.Б., Баранчикова А.Е., Гасков А. М. Нановолокна полупроводниковых оксидов как чувствительные материалы для детектирования газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза поливинилхлорида. Журнал прикладной химии. 2018. № 91(3). С. 409–416.
11. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1. Журнал прикладной химии. 2020. №93(9). С. 1218–1262. doi:10.31857/S0044461820090017.
12. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2. Журнал прикладной химии. 2020. №93(10). С. 1370–1417. doi:10.31857/S0044461820100011.
13. Майданова И.О., Лакеев С.Н., Ишалина О.В., Никитина А.П. Синтез нового бензоатного пластификатора на основе побочного продукта производства 2-этилгексанола. Журнал прикладной химии. 2020. № 93(12). С. 1790–1794. doi:10.31857/S0044461820120105.
14. Плотникова Р.Н., Попова Л.В., Студеникина Л.Н. Оценка термоокислительной стабильности галогенсодержащего пластификатора-антипирина. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2023. №66(5). С. 102–109. doi: 10.6060/ivkkt.20236605.6790.
15. Плотникова Р.Н. Исследование свойств бромированной фталатсодержащей системы и определение областей ее применения. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021. №83(1). С. 290–296. doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
16. ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный.
17. Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. Использование бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора. Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2022. №65(5). С. 87–93. doi: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.

Анализ влияния электроимпульсной обработки на водопоглощение отвержденных синтетических термореактивных смол

Analysis of the electropulse processing effect on water absorption of cured synthetic thermosetting resins

О.Ю. ЕРЕНКОВ, С.П. ИСАЕВ, Д.О. ЯВОРСКИЙ

O.YU. ERENKOV, S.P. ISAEV, D.O. YAVORSKY

Тихоокеанский государственный университет, Россия, г. Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

Представлены результаты экспериментального исследования эффективности электроимпульсной обработки отвержденных синтетических термореактивных смол на основе оценки уровня водопоглощения. Доказан экспериментально положительный эффект снижения водопоглощительной способности отвержденных образцов исследуемых смол после облучения их наносекундными электромагнитными импульсами, независимо от периода выдержки образцов в воде. Установлен рациональный режим облучения отвержденных смол наносекундными электромагнитными импульсами при реализации которого для всех исследуемых смол наблюдаются максимальное снижение показателя водопоглощения.

Ключевые слова: влагопоглощение, наносекундные электромагнитные импульсы, дипольная поляризация, эпоксидные группы, эфирные группы

The results of an experimental study of the efficiency of electric pulse treatment of cured synthetic thermosetting resins based on an assessment of the level of water absorption are presented. An experimentally proven positive effect of reducing the water absorption capacity of the cured samples of the studied resins after their irradiation with nanosecond electromagnetic pulses, regardless of the period of exposure of samples in water. A rational mode of irradiation of cured resins with nanosecond electromagnetic pulses has been established, during the implementation of which, for all the resins under study, the maximum decrease in the water absorption index is observed.

Keywords: moisture absorption, nanosecond electromagnetic pulses, dipole polarization, epoxy groups, ether groups

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-32-35

При выборе смолы для производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо анализировать информацию о её адгезионных и прочностных свойствах, о величине объемной усадки, а также учитывать уровень водопоглощения и химическую стойкость полимерного связующего, выполняющего роль матрицы ПКМ.

Водопоглощение в значительной степени влияет на поведение полимеров при переработке и на качество готовых изделий. Повышенный уровень водопоглощения – одна из основных причин брака (поры, раковины, трещины, коробление, вздутия поверхности и др.) при формовании изделий. При превышении допустимого значения влагосодержания полимеры вступают в химическую реакцию гидролиза [1, 2]. Этот процесс разрушает ковалентные связи в полимерной цепи, снижая молекулярную массу полимера, что приводит к значительному ухудшению механических свойств, таких как ударная вязкость, относительное удлинение при разрыве, разрушающее напряжение при растяжении, а также к снижению теплофизических и диэлектрических показателей.

Свойства эпоксидных материалов, включая влагопоглощение, можно направленно регулировать введением в состав связующего наполнителей, пластификаторов, модификаторов, применением различных отвердителей, оптимизацией условий отверждения и количественного состава материала, путем прививки гидрофильных или гидрофобных функциональных групп или использование ПАВ [3–5].

Известны также методы модификации полимерных связующих на основе термореактивных смол путем их обработки как индивидуальными, так и комбинированными физическими полями [6–10], к которым относятся: термообработка, ультразвуковая обработка, облучение электрическими и магнитными полями, электромагнитные волны высокочастотного и сверхвысокочастотного излучений. Однако такие подходы эконо-

мически не всегда эффективны, так как требуют дополнительных значительных материальных и трудовых затрат, связанных с технологической перенастройкой процесса производства, энергоемкого, сложного и дорогостоящего оборудования, дополнительных комплектующих, химических реагентов и производственных площадей.

Таким образом, разработка технических решений по повышению устойчивости полимерных композиционных материалов к водопоглощению является актуальной научно-практической задачей, решение которой позволит повысить качество деталей и изделий из ПКМ и в дальнейшем обеспечить требуемую долговечность узлов, механизмов и конструкций, выполненных из них.

В настоящее время имеется тенденция к интенсификации технологических процессов на основе облучения различных материалов и их компонентов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [11–13]. Характерной особенностью наносекундных электромагнитных импульсов является их однополярность, что приводит к отсутствию осциллирующих колебаний в излучаемом поле. Следствием этого выступает наличие пространственно-временного направленного действия силы за время одного импульса, создающего условия для воздействия на структуру и физико-химические свойства вещества [11]. Основными направлениями воздействия НЭМИ на вещества являются: облучение различных водных растворов; облучение расплавов металлов, сплавов и полимеров; облучение жидких углеводов. Авторы предлагают на основе анализа научной информации [14–16] следующее направление применения НЭМИ: облучение полимерных композиционных материалов и их исходных компонентов после окончательного отверждения.

Цель данной работы – экспериментальная проверка эффективности электроимпульсной обработки отвержденных синтетических термореактивных смол на основе оценки уровня

водопоглощения, а также установление характера взаимосвязи между значениями водопоглощения и параметрами электроимпульсной обработки отвержденных образцов наносекундными электромагнитными импульсами.

Методика экспериментальных исследований

Водопоглощение испытуемых образцов находили в соответствии с методикой ГОСТ 4560-2014. Сущность метода заключается в определении массы воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в воде в течение установленного времени при определенной температуре.

Для испытания были выбраны наиболее распространенные и перспективные в производстве армированного стеклопластика синтетические термореактивные смолы: эпоксидная смола YD-128 (производство KUKDO CHEMICAL, Корея) и полиэфирная смола Polysystem1 YMI-100 (производство KP CHEMICAL, Корея).

Экспериментальные исследования проводились в два этапа. На первом этапе исследовали водопоглощение отвержденных образцов смол, не подвергавшихся обработке наносекундными электромагнитными импульсами. Время выдержки образцов в воде составляло 24, 48, 72, 96 и 120 часов.

На втором этапе отвержденные образцы исследуемых смол предварительно облучались НЭМИ, после чего выдерживались в воде в течение 24, 48, 72, 96 и 120 часов. Время облучения образцов НЭМИ составляло 5, 10, 15, 20, 25 и 30 минут. Реализовывались три режима облучения НЭМИ: частота следования импульсов 500 Гц, амплитуда импульса 11 кВ; частота следования импульсов 1000 Гц, амплитуда импульса 15 кВ; частота следования импульсов 750 Гц, амплитуда импульса 15 кВ. Для всех режимов обработки НЭМИ длительность импульса составляла 1 нс, мощность в одном импульсе – более 1 МВт.

Результаты экспериментальных исследований

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные данные, позволяющие оценить взаимосвязь между значениями водопоглощения образцов из исследуемых смол, параметрами облучения НЭМИ и временем облучения при различном времени выдержки образцов в воде. Анализ представленных данных (рис. 1 и 2) позволяет сделать вывод о том, что облучение НЭМИ отвержденных образцов исследуемых смол приводит к снижению значений водопоглощения. Данный факт подтверждается более низкими значениями водопоглощения практически всех обработанных НЭМИ образцов по сравнению с исходными значениями необработанных НЭМИ образцов.

Экспериментально доказано, что наиболее эффективным режимом облучения отвержденных образцов исследуемых смол является следующий: время обработки 10 минут, частота следования импульсов 1000 Гц, амплитуда импульса 15 кВ. Об этом свидетельствуют минимальные значения показателя водопоглощения практически для всех исследуемых образцов, независимо от времени их выдержки в воде после облучения НЭМИ. Увеличение времени облучения образцов НЭМИ свыше 10 минут до 30 минут не способствует снижению водопоглощения, о чем свидетельствует постепенный рост значений водопоглощения с увеличением времени обработки для всех исследуемых материалов.

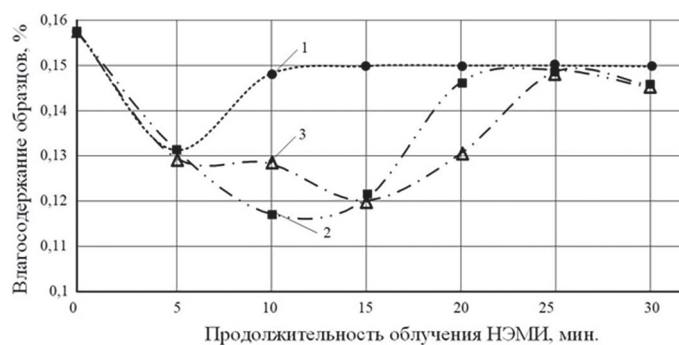


Рис. 1. Влагопоглощение образцов отвержденной эпоксидной смолы в зависимости от времени облучения НЭМИ для различных параметров наносекундных электромагнитных импульсов: 1 – $A = 11$ кВ, $f = 500$ Гц; 2 – $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц; 3 – $A = 15$ кВ, $f = 750$ Гц.

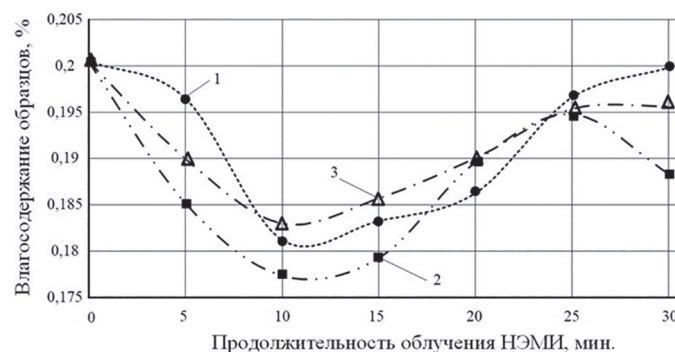


Рис. 2. Влагопоглощение образцов отвержденной полиэфирной смолы в зависимости от времени облучения НЭМИ для различных параметров наносекундных электромагнитных импульсов: 1 – $A = 11$ кВ, $f = 500$ Гц; 2 – $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц; 3 – $A = 15$ кВ, $f = 750$ Гц.

Экспериментальные данные по влиянию времени выдержки образцов в воде на значения водопоглощения приведены на рисунках 3 и 4. Исследовались обычные отвержденные образцы и образцы после обработки НЭМИ наиболее эффективным режимом в течение 10 минут.

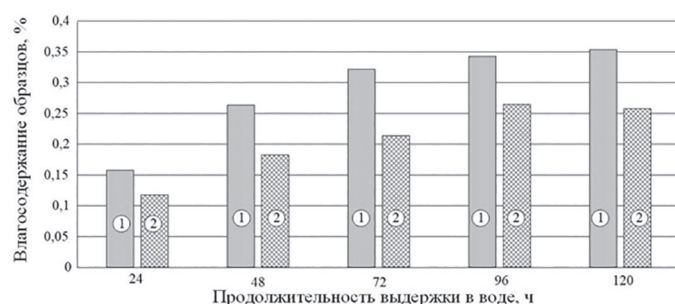


Рис. 3. Влагопоглощение образцов отвержденной эпоксидной смолы в зависимости от времени выдержки в воде: 1 – без облучения; 2 – после облучения НЭМИ (режим $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц, $\tau = 10$ мин).

Экспериментально установлено, что увеличение времени выдержки в воде всех исследуемых образцов приводит к начальному повышению значений водопоглощения при времени выдержки от 24 до 72 часов с последующей их стабилизацией при времени выдержки до 120 часов. Такая тенденция изменения значений водопоглощения имеет место как для обычных образцов, так и после обработки их НЭМИ.

Представленные экспериментальные данные (рис. 3 и 4) позволяют количественно выразить влияние облучения НЭМИ на снижение показателя водопоглощения отвержденных образцов из исследуемых смол в зависимости от времени выдержки их в воде. Снижение водопоглощения обработанных НЭМИ образцов из эпоксидной смолы составляет 25,6, 25,1, 24,9, 24,3 и 15,5% при выдержке в воде 24, 48, 72, 96 и 120 часов соответственно. Для образцов из полиэфирной смолы снижение водопоглощения составляет 16,4, 14,1, 12,9, 13,5 и 13,8% при выдержке в воде 24, 48, 72, 96 и 120 часов соответственно.



Рис. 4. Влагопоглощение образцов отвержденной полиэфирной смолы в зависимости от времени выдержки в воде: 1 – без облучения; 2 – после облучения НЭМИ (режим $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц, $\tau = 10$ мин).

Сравнительный анализ значений водопоглощения исследуемых смол позволяет заключить, что эпоксидная смола обладает повышенной гидрофобностью по сравнению с полиэфирной смолой, что подтверждается минимальными значениями водопоглощения эпоксидной смолы независимо от варианта обработки и вре-

мени выдержки в воде. Объяснить данный факт можно на основе сравнительного анализа химических структур исследуемых смол.

На рис. 5 представлены идеализированные химические структуры исследуемых олигомеров. Особенностью структуры типичного полиэфира (рис. 5а) является расположение эфирных групп (CO–O–C) и реакционноспособных центров (C* = C*) внутри молекулярной цепочки, а на концах цепи находятся гидроксильная (–OH) или карбоксильная (–C(O)–OH) группа. Как известно [17–19], данные функциональные группы являются гидрофильными и очень чувствительны к воздействию воды. Вода после проникновения в объем полимера способна к образованию межмолекулярных водородных связей с гидроксильными и карбоксильными группами отвержденных эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению их физико-механических свойств.

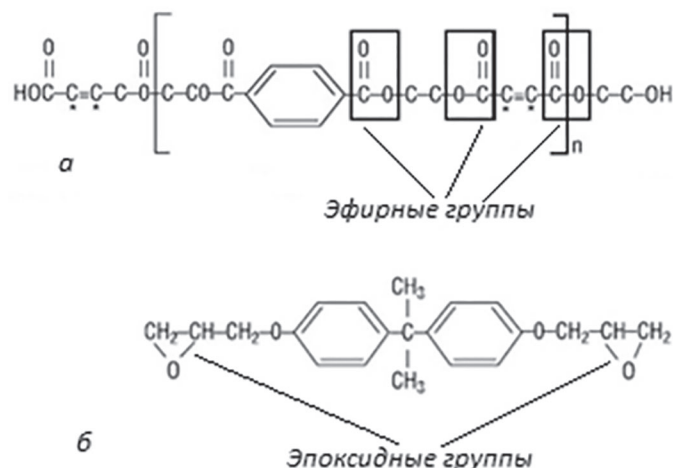


Рис. 5. Идеализированная химическая структура: а – типичного полиэфира; б – типичного эпоксида.

Эпоксидные смолы представляют собой длинные молекулярные цепочки (рис. 5 б) с реакционноспособными центрами (эпоксидные группы) с обоих концов молекул. Повышенная стойкость к воде обеспечивается отсутствием гидрофильных эфирных групп и наличием метиленовой (–CH₂) и метильной (–CH₃) групп, которые являются гидрофобными и защищают молекулы от действия воды.

Снижение значений водопоглощения отвержденных образцов исследуемых в данной работе смол после облучения их НЭМИ, по всей видимости, происходит за счет проявления эффекта дипольной поляризации под действием электромагнитного поля [6, 7]. Поляризация приводит к сближению макромолекул полимера, уплотнению структуры и снижению капиллярной пористости, формированию новых молекулярных связей в виде сшивок макромолекул. Все это приводит, в свою очередь, к повышению гидрофобизации в отвержденных продуктах за счет поляризации.

Выводы

Доказан экспериментально положительный эффект снижения способности отвержденных образцов исследуемых смол к водопоглощению после облучения их наносекундными электромагнитными импульсами. Об этом свидетельствуют более низкие, по сравнению с необработанными образцами, значения параметра водопоглощения независимо от периода выдержки образцов в воде.

Установлен рациональный режим облучения образцов отвержденных смол наносекундными электромагнитными импульсами: частота следования импульсов – 1000 Гц, амплитуда импульсов – 15 кВ, время облучения – 10 минут. При реализации данного режима и времени облучения для всех исследуемых смол наблюдаются максимальное снижение показателя водопоглощения: для эпоксидной смолы на 25,6%, для полиэфирной смолы на 16,4%.

Представленные результаты являются обоснованием целесообразности проведения дальнейших исследований влияния обработки НЭМИ на водопоглощение конкретных полимерных композиционных материалов, на основе использованных в данной работе синтетических термореактивных смол.

Финансирование работы

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

Литература

1. Галиханов, М.Ф. Влияние поляризации карбамидоформальдегидного клея в процессе изготовления фанеры на ее водо- и влагопоглощение / М.Ф. Галиханов, П.А. Платонова, А.Ф. Замилова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – №1. – С. 13–18. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34347607>.
2. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в электронной промышленности. №3. 2006. – С. 33–36. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15177366>.
3. Мараховский К.М., Осипчик В.С., Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. №10 (179). – С. 56–58. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34339329>.
4. Низина Т.А., Артамонов Д.А., Низин Д.Р., Чернов А.Н., Андроничев Д.О. Анализ влияния отвердителя на климатическую стойкость эпоксидных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2017. №1 (697). С. 55–64. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34482922>.
5. Котлярова И.А., Степина И.В., Илюшкин Д.А., Цветков И.С. Оценка влияния поляризации дисперсных наполнителей на структуру и водопоглощение эпоксидных материалов // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 6. – С. 690–699. <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vliyaniya-polyarnosti-dispersnyh-napolniteley-na-strukturu-i-vodopogloschenie-epoksidnyh-materialov>
6. Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Снежков В.В. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / Под ред. А.И. Свириденко. – Мн.: Наука і техніка, 1990. – 263 с. <https://elib.gsu.by/handle/123456789/33291>.
7. Демченко В.Л., Виленский В.А. Влияние напряженности постоянного магнитного поля на структуру, удельную теплоемкость и электропроводность композитов на основе эпоксидного полимера и оксидов металлов // Пластические массы. 2010. №4. – С. 8–12. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=33602665>.
8. Повышение показателей герметизирующих составов электрическими полями / Ю. Е. Грядунова, С. С. Никулин, А. Г. Бельх, Д. П. Посанчук // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – №4. – С. 35–39. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34939383>.
9. Зеленев Ю.В., Коптелов А.А., Шевелев А.Ю. Моделирование совместного воздействия электрического поля и ионизирующего излучения на свойства наполненных полимерных композиций // Пластические массы. 2007. №7. – С. 5–7. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=33187745>.
10. Кадыкова Ю.А., Мостовой А.С., Чапов И.Д. Исследование эффективности модификации охраниоуполненных эпоксидных полимеров в СВЧ электромагнитном поле // Вопросы электротехнологии. 2020. №4 (29). С. 86–90. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=44897555>.
11. Белкин, В.С. Наносекундные электромагнитные импульсы и их применение / В.С. Белкин, В.А. Бухарин, В.К. Дубровин и др. / Под ред В.В. Крымского. – Челябинск: Изд. Татьяна Лурье. 2001. – 110 с. <https://cyberleninka.ru/article/n/elektrotehnologicheskie-sposoby-izmeneniya-svoystv-vody>.
12. Крымский В.В., Литвинова Е.В. Излучатели наносекундных волн. Челябинск: ООО «ЦПС Сварка и контроль», 2010. – 133 с. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-vysokotemperaturnoy-obrabotki-i-nanosekundnogo-elektromagnitnogo-impulsa-na-strukturu-i-svoystva-stalnyh-otlivok>.
13. Еренков О.Ю. Стеклопластик повышенной прочности: монография / О.Ю. Еренков. – Курск: Университетская книга. – 2021. – 185 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=46550917>.
14. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслоевое взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в ЖТФ, 2022, том 48, вып. 22. С. 36–38. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49608270>.

15. Злобина И. В., Бекренев Н. В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 158–169. <https://cyberleninka.ru/article/n/o-mehanizme-povysheniya-mehanicheskikh-harakteristik-otverzhdennykh-polimernyh-kompozitsionnykh-materialov-pod-deystviem-svch>.
 16. T. Kim, J Lee, K.-H. Lee. Microwave heating of carbon-based solid materials. Carbon Letters Vol. 15, No. 1, 15–24 (2014). https://www.researchgate.net/publication/278325242_Microwave_heating_carbon-based_solid_materials.
 17. Химические реакции полимеров / под ред Е. Фетеса. Т. 1. М.: Мир. 1967. – 1040 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=3806>.
 18. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с. https://www.studmed.ru/moshinskiy-l-epoksidnye-smoly-i-otverditeli_8f5304c02a8.html.
 19. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия, 2020. – 576 с. https://plastinfo.ru/information/news/46119_20.08.2020/.
-

Совмещение методов нанокалориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования полиморфных превращений в полимерных материалах

Nanocalorimeter and Raman microscope combination technique to study polymorphic transition processes in pharmacy materials

А.Ф. АХКЯМОВА^{1,2,4}, А.Ф. АБУКАЕВ^{1,2,4}, А.П. МЕЛЬНИКОВ²,

Е.В. КОМОВ², И.И. РУЛЕВ⁴, Д.А. ИВАНОВ^{1,2,3,4}

A.A. AKHKIAMOVA^{1,2,4}, A.F. ABUKAEV^{1,2,4}, A.P. MELNIKOV²,

E.V. KOMOV², I.I. RULEV⁴, D.A. IVANOV^{1,2,3,4}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Научно-технологический университет «Сириус», Краснодарский край, Сочи, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Moscow region, Chernogolovka, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Sirius University of Science and Technology, Sochi, Russia

⁴ National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia

azigy@mail.ru

В данной статье описана экспериментальная установка для проведения совмещенных исследований методами сверхбыстрой калориметрии на чипе (нанокалориметрии) и рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) для изучения фазовых превращений в полимерных материалах. В работе разработана методика калибровки нанокалориметрического сенсора при воздействии лазерного излучения рамановского микроскопа для проведения *in situ* измерений при различных температурах.

Ключевые слова: сверхбыстрая калориметрия, нанокалориметрия, рамановская микроскопия, полиморфные превращения, лекарственные препараты

This article describes an experimental setup for combining ultrafast on-chip calorimetry (nanocalorimetry) and Raman spectroscopy (Raman spectroscopy) to study phase transformations in polymer materials. A new method for calibration of a nanocalorimetric sensor under a laser beam of a Raman microscope for *in situ* measurements at various temperatures is developed.

Keywords: ultrafast calorimetry on a chip, nanocalorimetry, raman microscopy, polymorphism, pharmacy materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-36-38

Введение

Сверхбыстрая калориметрия на чипе и рамановская спектроскопия зарекомендовали себя как эффективные методы изучения теплофизических и структурных свойств материалов [1].

Стоит отметить, что в последние годы появляется все больше исследований, в которых широко применяются методы сверхбыстрой сканирующей калориметрии и рамановской спектроскопии в различных научных и промышленных областях, например, применительно к изучению полимерных материалов и лекарственных препаратов. Так, комбинация сверхбыстрой калориметрии и рамановской спектроскопии хорошо зарекомендовала себя для изучения поведения метастабильных фаз полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [2]. Оба метода являются достаточно эффективными для анализа фазового состава полибутиленгликоль адипината и поливинилиденфториды [3]. В контексте разработок медицинских препаратов широко известно, что полиморфный состав может значительно влиять на процесс доставки лекарств, распределение лекарственного препарата в организме и метаболизм. Рамановская спектроскопия в этой области является одним из наиболее широко используемых методов анализа. Так, фазовый состав кофеина может быть определен с помощью низко- и высокочастотной рамановской спектроскопии [4].

В целом, сочетание сверхбыстрой калориметрии и рамановской спектроскопии, также известной как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), предоставляет мощный инструмент для изучения термического поведения и молекулярной структуры материалов. Такое сочетание имеет потенциальные применения в различных областях, включая науку о материалах, фармацевтику и биотехнологию. Однако, несмотря на высокий интерес исследователей к сверхбыстрым экспериментам, в литературе мало описано проведение *in situ* экспериментов с использованием нанокалориметрии. При этом проведение исследований такого типа может быть достаточно важно при комплексном анализе материалов несколькими методами. Таким образом, появляется необходимость в создании современной платформы, сочетающей открытый интерфейс прибора нанокалориметр и классического рамановского микроскопа.

Материалы и методы

В данном исследовании была использована комбинация методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и рамановского спектрометра LabRAM HR Evolution для изучения термического поведения двух материалов: индия и олова, которые были выбраны в качестве калибраторов из-за их известного термического поведения и удобного температурного диапазона точек плавления.

Нанокалориметрия. Эксперименты были проведены с помощью устройства нанокалориметр, разработанного на базе МГУ им. М.В. Ломоносова, с использованием коммерческих сенсоров Xensor Integration серии XEN-39392 с активной областью $100 \times 100 \text{ мкм}^2$.

Рамановская микроскопия. В работе использовался спектрометр комбинационного рассеяния LabRAM HR Evolution (HORIBA FRANCE S.A.S.), оснащенный высокостабильным конфокальным микроскопом BXM с подвижным столиком с возможностью механического и автоматического управления. Длина волны узкополосного твердотельного Nd:Yag лазера с удвоением частоты составляла 532 нм, максимальная мощность – 100 мВт. Для фокусировки монохроматического лазерного луча на поверхность образца использовался объектив $50\times$ ($NA = 0,25$, $WD = 10,6 \text{ мм}$), размер пятна в фокальной плоскости не превышает 1 мкм. Съемка происходила в диапазоне волновых чисел $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. После рассеяния на дифракционной решетке (600 штр/мм) сигнал комбинационного рассеяния собирался многоканальным CCD-детектором (1024×256 пикселей), предварительно охлажденным до -60°C с помощью элемента Пельтье.

Методика пробоподготовки образцов

Процедура пробоподготовки на чипах была проведена стандартным образом. На нанокалориметрическом сенсоре ($200 \times 200 \text{ мкм}^2$) было проведено двумерное лазерное картирование с шагом 10 мкм при уровнях мощности лазера в диапазоне от 0,1 до 10% при температурах 25°C и 100°C для оценки влияния лазерно-индуцированного нагрева сенсора и учета эффекта во время последующих экспериментальных исследований на изучаемых образцах.

Для образцов индия и олова сначала были выполнены стандартные калибровочные измерения на нанокалориметре и получены калибровочные коэффициенты. Затем с помощью разработанного и запатентованного держателя [5] сенсор помещался под лазерный луч рамановского микроскопа, после чего были повторно выполнены калибровочные измерения на нанокалориметре для образцов индия и олова для оценки любых изменений в поведении калибровочных образцов и получения новых калибровочных коэффициентов. Для каждой мощности на основе новых коэффициентов создавался отдельный калибровочный файл, учитывающий изменение температуры чипа под воздействием лазерного луча.

Для проверки воспроизводимости результатов каждый эксперимент проводился по пять раз. Полученные данные были проанали-

зированы с использованием программного обеспечения OriginPro и среды разработки MATLAB для получения термических параметров, таких как температуры плавления и кристаллизации, энтальпия и теплоемкость, а также положений и интенсивностей пиков на рамановском микроскопе.

Результаты и обсуждение

Оценка температурного скачка на сенсоре. Для совмещенной системы «рамановский микроскоп – нанокалориметр» был разработан многофункциональный держатель, включающий полимерную основу, выполненную методами 3D-печати, и коннектор с нанокалориметрическим сенсором.

Для проведения калибровки было необходимо измерить зависимость изменения температуры рабочей области сенсора от мощности лазерного излучения. В режиме непрерывной записи сигнала термодатчик подвергался облучению лазером различной мощности в течение 65 секунд. Величина регистрируемой температуры в зависимости от мощности лазера представлена на рис. 1.

Время стабилизации температуры на чипе составило менее 1 секунды. Величины температурных скачков на сенсоре при мощностях 0,1%, 1%, 5%, 10% и 25% составляли соответственно $0,02^\circ\text{C}$, $0,36^\circ\text{C}$, $2,47^\circ\text{C}$, $4,08^\circ\text{C}$, $18,1^\circ\text{C}$. Было установлено, что при мощности 50% лазер прожигает нитрид-кремниевую мембрану, поэтому подходящим является диапазон работы при мощностях лазера 10% и 25%, что соответствует 10 и 25 мВт. При мощности лазера 10% наблюдается оптимальное соотношение сигнал/шум рамановского спектра и температурного скачка на сенсоре, который составляет 4°C . Однако если рассматривать образцы с низкой интенсивностью сигналов комбинационного рассеяния, может потребоваться увеличение мощности лазера до 25% с применением дополнительных калибровочных коэффициентов, которые учитывают температурный скачок на 18°C на сенсоре.

Калибровка сенсора. В качестве калибраторов для разработки методики калибровки нанокалориметрических сенсоров для оценки температурного скачка на сенсоре при совмещении методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и рамановской спектроскопии были использованы сверхчистые образцы порошков олова и индия (Alfa Aesar, США).

Стандартные калибровочные измерения на нанокалориметре предполагают позиционирование калибраторов в центре активной области сенсора и нагрев с шагом $0,1 \text{ В/мин}$ в диапазоне от 0 до

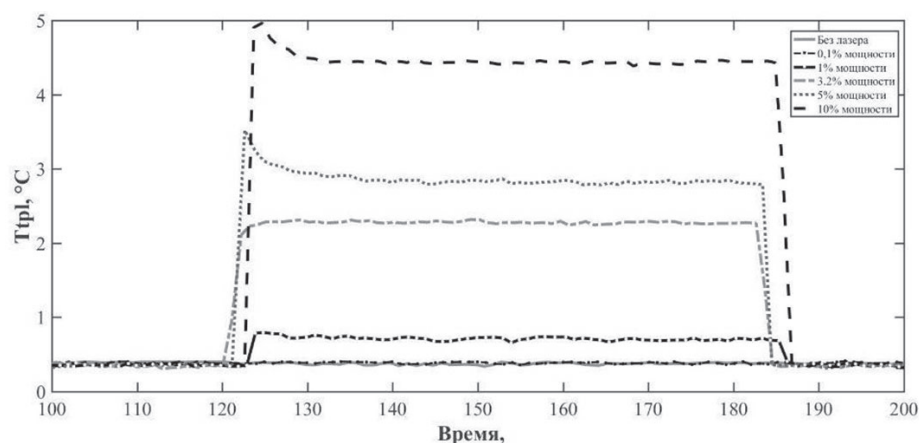


Рис. 1. Величина температурного скачка для индия и олова на сенсоре в зависимости от мощности лазера рамановского микроскопа.

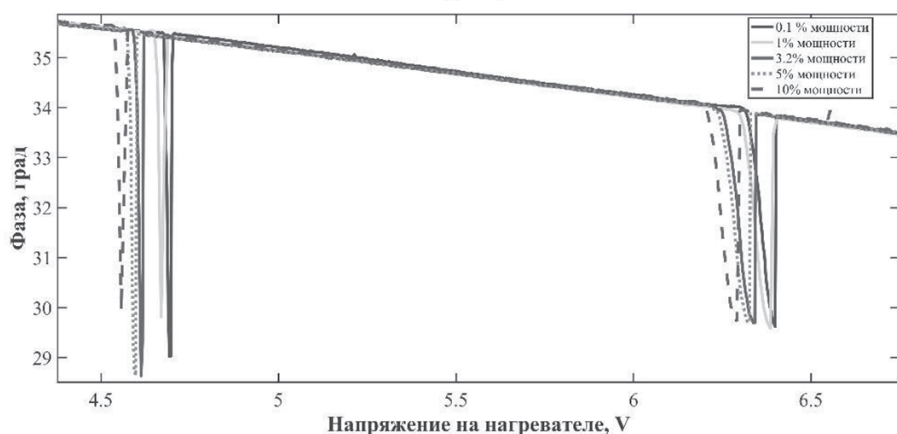


Рис. 2. Калибровочные графики индия (левый пик) и олова (правый пик) при различных мощностях лазера микроскопа комбинационного рассеяния.

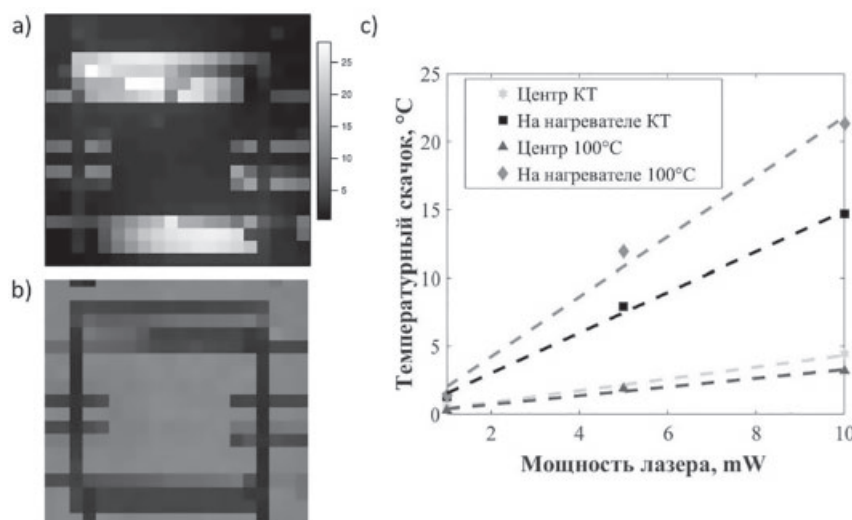


Рис. 3. Двумерные карты: скачок температуры нагревателя чипа (а), интенсивность фона КР-спектра (б), зависимость усредненного скачка температуры в активной области чипа и на нагревателе (с).

9 В. Такая процедура позволяет определить напряжение, соответствующее температуре плавления калибрантов. Сопоставив табличные значения температур плавления индия (156,6°C) и олова (231,9°C) с полученными величинами, можно рассчитать калибровочные коэффициенты.

Новая методика предполагает проведение процедуры *in situ* калибровки при включенном лазере рамановского микроскопа и получение калибровочных кривых, на которых будут заметны сдвиги пиков плавления индия и олова в зависимости от мощности лазерного пучка. Данные, полученные с помощью такой процедуры, позволят получить калибровочные коэффициенты для каждой мощности лазера, то есть будут учитывать температурные скачки на чипе и позволят проводить исследования на образцах с высокой точностью. Калибровочные графики для индия и олова при различных интенсивностях лазера представлены на рис. 2.

Из графиков видно, что в зависимости от мощности лазерного излучения пик индия сдвигался в диапазоне от 4,50 до 4,67 В, а пик олова – от 6,17 В до 6,30 В.

Картирование чипа на рамановском микроскопе. На рис. 3 представлены двумерные карты скачка температуры нагревателя нанокалориметрического чипа и интенсивности рамановского сигнала (400–600 см⁻¹) при комнатной температуре (КТ) и при 100°C, а также усредненные значения температурного скачка в выделенных областях.

Показано, что облучение активной области сенсора лазером с интенсивностью менее 10% в среднем приводит к изменению температуры менее чем на 4,5°C. При этом при облучении области нагревателя поправка более значительна: при 10% наблюдается скачок на 14,7°C (коэффициент пропорциональности 1,4°C/мВт). В активной области чипа величина температурного скачка практически не изменяется при повышении температуры от комнатной до 100°C, тогда как в области нагревателя коэффициент пропорциональности возрастает до 2,1°C/мВт. Отклонение от линейного закона составляет около 6% и может быть обусловлено изменением размера лазерного пучка при различных мощностях лазера.

Заключение

Была разработана методика совмещения методов сверхбыстрой калориметрии на чипе (нанокалориметрии) и рамановской микроскопии для изучения полиморфных превращений лекарственных препаратов и полимерных материалов, а также разработан держатель для *in situ* теплофизических и спектроскопических экспериментов. Было исследовано влияние лазерного излучения на величину температурного скачка и показано, что совмещенная система работает в диапазоне мощностей лазера от 0,01 до 50%. Были подобраны оптимальные мощности для исследования лекарственных препаратов и полимерных материалов, которые составили 10 и 25%, соответственно.

В работе приводится описание методики калибровки нанокалориметрического сенсора под лазерным лучом рамановского микроскопа различной мощности, для проведения *in situ* измерений при различных температурах. Были получены величины сдвигов пиков плавления для стандартных калибровочных образцов индия и олова, на базе которых были получены калибровочные файлы для проведения дальнейших экспериментов.

Методом рамановского картирования нанокалориметрического сенсора были рассчитаны средние температуры на активной области чипа и нагревателе, которые будут учтены при различном позиционировании образцов на чипе.

Благодарности

Работы по стандартной калибровке сенсоров и пробоподготовке выполнены при поддержке государственного задания ААА-А-19-119101590029-0. Работы на рамановском микроскопе выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках проекта № 22-73-00081.

Литература

1. Furushima Y., Nakada M., Murakami M., Yamane T., Toda A., Schick C. (2015). Method for Calculation of the Lamellar Thickness Distribution of Not-Reorganized Linear Polyethylene Using Fast Scanning Calorimetry in Heating // *Macromolecules*. 2015. V.48. I.24. P. 8831–8837.
2. Wei L., Jiang J., Shan M., Chen W., Deng Y., Xue G., Müller A. J. Integration of ultrafast scanning calorimetry with micro-Raman spectroscopy for investigation of metastable materials. // *Review of Scientific Instruments*. 2014. V.85. I.7.
3. Anokhin D.V., Gorbunova M.A., Estrin Y.I., Komratova V.V., Badamshina E.R. The role of fast and slow processes in the formation of structure and properties of thermoplastic polyurethanes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V.18, P.31769.
4. Hédoux A., Decroix A.-A., Guinet Y., Paccou L., Derollez P., Descamps M. J. Thermodynamic properties of caffeine crystal forms // *Physical Chemistry B*. 2011. V.115. P.5746.
5. Иванов Д. А., Ахьямова А.Ф., Пирязев А.А., Комов Е.В., Бовсуновская П.В. Универсальная платформа для проведения комбинированных *in situ* измерений теплофизических, спектроскопических и структурных параметров образца // Патент RU 211395 U1. 2022.

Разработка жестких полировальных материалов для применения в микроэлектронике

Development of rigid polishing materials for use in microelectronics

Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ, Е.С. БОКОВА, Н.В. ЕВСЮКОВА

D.I. TERASHKEVICH, E.S. BOKOVA, N.V. EVSUKOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),

Москва, Россия

A.N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art),

Moscow, Russia

evsyukova-nv@rguk.ru

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

Ключевые слова: микроэлектроника, полировальный материал, химико-механическая планаризация, пористая структура, твердость, модуль упругости

The paper presents the results of development of conditions for obtaining hard polishing materials based on polyetherurethane solutions for chemical-mechanical planarization of semiconductor silicon wafers.

Keywords: microelectronics, polishing material, chemical-mechanical planarization, porous structure, hardness, modulus of elasticity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-39-44

Пористые полимерные материалы на основе полиуретанов, как эластичные, так и жесткие, нашли широкое применение в микроэлектронике. Для улучшения качества полупроводниковых пластин применяют различные методы, позволяющие минимизировать разницу в высотах между низшими и высшими точками рельефа, в идеале до формирования абсолютно плоской поверхности. Одним из таких методов является химико-механическая планаризация (ХМП), представляющая собой одновременно химическое воздействие и абразивное истирание в результате контакта между полируемой пластиной, полировальным материалом и абразивной суспензией, предназначенной для растворения слоя диэлектрика на полируемой пластине. Полировальные материалы относятся к дорогостоящим расходным материалам, применение которых значительно увеличивает стоимость самих электронных чипов, поэтому во всем мире остро стоит вопрос об увеличении срока службы подобных материалов [1–5].

Особый интерес для потребителей представляют полировальные материалы семейства IC1010 и IC1000 – жесткие диски с ячеистой пористой структурой закрытого типа, производимые компанией Dow (США). Эти диски, как и основная масса полировальных материалов для производства интегральных схем, в настоящее время производятся в США и Японии такими компаниями, как Rohm and Haas (США) и Cabot (США), Nitta Haas (Япония), что в свете современных событий делает невозможным их прямое приобретение.

В связи с этим возникает необходимость проведения исследований по разработке и внедрению отечественных аналогов полировальных материалов для планаризации полупроводниковых пластин.

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

Объекты исследования

За прототипы при разработке жестких полировальных материалов для процесса ХМП были взяты образцы IC 1000™ и IC 1010™ (производства Dow, США), а также аналог IC 1000 – Rohm and Haas IC1000 (производства Китай).

Все материалы представляют собой микропористые листы с замкнутыми порами и практически монолитным межпоровым пространством.

Все они имеют практически одинаковую твердость 62–65D, но разный рабочий ресурс: IC 1010™ > IC 1000™ > аналог IC 1000™. При этом материалы отличаются размером пор в поверхностном рабочем слое: IC 1010™ (70–100 мкм) > IC 1000™ (40–75 мкм) > аналог IC 1000™ (9–42 мкм).

В качестве исходных образцов для вспенивания использовали готовые листы на основе термопластичных полиуретанов промышленного производства марки «Витур ТМ–0533–90» – твердость по Шору 50 D и «Витур ТМ–0333–95» – твердость 69 D (производство ООО НПФ «Витур», г. Владимир), изготовленных на основе ТУ 6-05-221-526-82 распространяемых на полиуретан термопластичный типа Витур Т и листы на его основе. Толщина пластин составляла $1,5 \pm 0,5$ мм.

Методы исследования

Для установления зависимости между структурными и физико-механическими параметрами полировальных материалов и показателями их эффективного полирования в процессе ХМП в работе был применен метод твердотельного вспенивания, подробно описанный в работах [6, 7].

Порообразование методом твердотельного вспенивания проводили на специально созданной установке в сосуде высокого давления ($P = (2 \div 5) \pm 0,01$ МПа) в диапазоне температур от 80 до 160°C в лабораторных условиях (рис. 1).



Рис. 1. Схема процесса твердотельного вспенивания.

В процессе твердотельного вспенивания в сосуде поддерживали заданную температуру и подавали в него углекислый газ определенного давления. Время насыщения образца ($t_{\text{нас}}$, час) составляло в среднем 8 часов. После этого давление быстро сбрасывали (примерно за 2 минуты), и образец, насыщенный газом, помещали в ванну с горячим силиконовым маслом, температура которого (температура вспенивания, $T_{\text{вс}}$, °C) была выше температуры стеклования полимера ($T_{\text{ст}}$), но ниже температуры его плавления ($T_{\text{пл}}$).

Время выдержки образцов в ванне, необходимое для полного вспенивания, составляло от 30 до 90 с, в зависимости от начальной твердости пластин. Вспененные образцы тщательно промывали спиртом для удаления остатков масла и сушили в вакууме для последующих исследований.

Пределы равновесной концентрации газа ($C_{\text{газ}}$, %) и температуры вспенивания определялись изначальной твердостью полимера. Пластина на основе «Витур ТМ-0533-90» при заданном давлении газонасыщения ($P_{\text{нас}}$, МПа) поглощала больше газа по сравнению с пластиной на основе «Витур ТМ-0333-95». Кроме того, в случае пластин на основе «Витур ТМ-0533-90» необходимо было поддерживать более низкую температуру вспенивания ($T_{\text{вс}}$, °C).

Химико-механическую планаризацию проводили на лабораторной установке с двумя полировальными столами и одной сменной полировальной головкой, обеспечивающей обработку пластин диаметром 50–150 мм по бесприклеочной технологии с возможностью приложения обратного давления (конструкция полировального модуля установки аналогична установке Speed-Fam Auriga). Скорость потока суспензии составляла 100 мл/мин. Кондиционер представлял собой алмазный диск Abrasive Technologies Infinity.

Удельное давление на полируемую пластину составляло 28 г/см², скорость вращения полировального стола – 93 об/мин, скорость вращения полировальной головки – 87 об/мин.

Определение твердости по Шору проводили в соответствии с ГОСТ 24621-2015 (ISO 868:2003), применяя шкалу тип А для мягких материалов, и тип D – для твердых.

Определение модуля упругости материалов при сжатии проводили на универсальной машине для испытания материалов Instron 4411 Tensile.

Для определения размера пор использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Tescan VEGA 3 SBH, снабженный электронной пушкой и вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и возможным увеличением от 4,5 до 1 000 000. За размер пор принимали среднее значение, определенное по изображениям поперечного сечения образцов.

Пористость материалов определяли пикнометрическим методом, используя принцип плавучести Архимеда для измерения плотности. В качестве пикнометрической жидкости использовали чистый этанол, смачивающий поверхность материалов. Образцы выдерживали в спирте при $T = 20 \pm 50^\circ\text{C}$ в течение 72 часов до изменения плотности, которая у пористых образцов имела тенденцию к увеличению во времени.

Таблица 1. Параметры ТМВ и структурные показатели полученных пенополиуретанов*.

№	$P_{\text{нас}}$, МПа	$T_{\text{вс}}$, °C	ρ , г/см ³	P , %	Средний размер пор, мкм	Твердость по Шору, А	$C_{\text{газ}}$, %	Модуль упругости при сжатии, МПа
Твердость исходных пластин 50 по Шору D								
1	3,02	137	0,551	48	40	70	5,5	10
2	6,50	110	0,716	44	5	60	4,0	12
3	5,00	85	1,062	12	6	81	–	27
4	5,51	96	0,809	27	5	75	–	21
5	6,20	113	0,649	45	6	60	–	12
Твердость исходных пластин 69 по Шору D								
6	3,5	145	0,840	30	8	85	1,5	330
7	5,00	145	0,812	30	6	88	3,1	320
8	2,55	150	1,013	15	50	91	2,0	530
9	2,41	160	1,015	14	100	87	2,0	520
10	2,07	171	0,6962	40	47	90	2,3	260
11	5,00	113	0,9697	17	3	95	1,4	–

* Показатели свойств указаны для образцов с удаленным внешним слоем

Экспериментальная часть

Варьируя температуру и давление насыщения образцов газом, получали пористые материалы с широким диапазоном размеров пор от 3 до 100 мкм и пористостью от 10 до 48% (табл. 1).

На рис. 2 представлены наиболее типичные микрофотографии поперечного сечения полировальных материалов, полученных в лабораторных условиях методом твердотельного вспенивания.

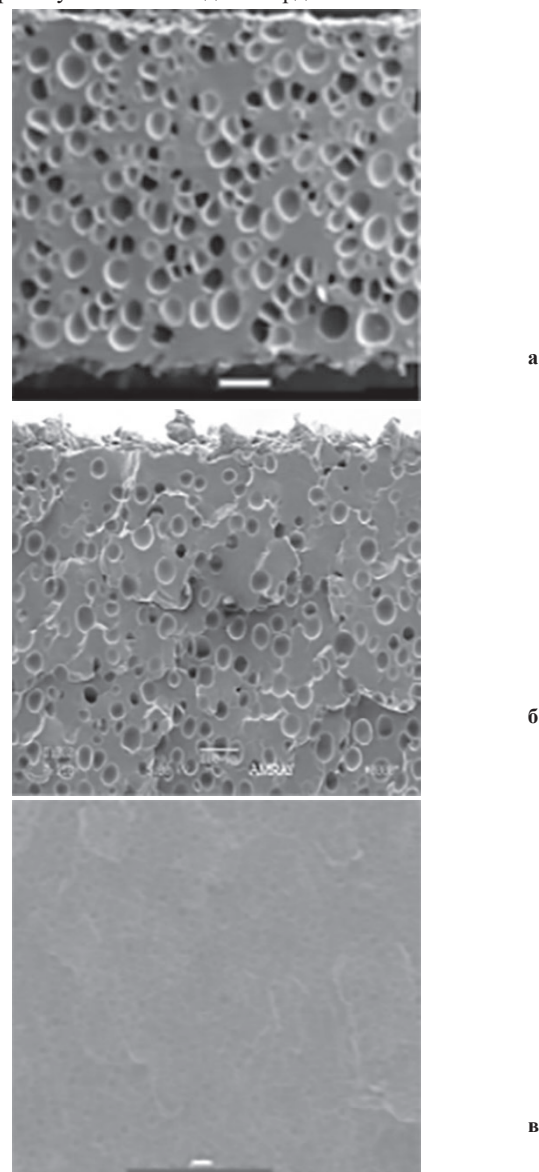


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечных сечений полировальных материалов со среднечисленными размерами пор: а – 100 мкм (образец №9); б – 50 мкм (образец №8); в – 3 мкм (образец №11).

Как видно из микрофотографий, полировальные материалы характеризуются равномерной закрытой пористостью и практически одинаковыми по размеру порами.

Все полученные образцы перед испытанием в процессе ХМП были обработаны алмазным кондиционером для удаления поверхностного слоя и вскрытия пор. Таким образом, можно считать, что размер пор или структура пор были однородными в течение всего цикла полировки при условии периодического кондиционирования.

Как видно из данных таблицы 1, давление в сосуде и температура вспенивания оказывают существенное влияние на характеристики получаемых материалов.

Согласно закону Генри, для ТПУ определенной твердости растворимость CO_2 возрастает с увеличением давления [8]. Например, если сравнить два образца (№6 и №7) одинаковой исходной твердости, полученные при разном давлении насыщения 3,5 и 5 МПа, но при одинаковой температуре $T = 145^\circ\text{C}$, то концентрация газа во втором будет практически в два раза больше (3,1%), чем в первом (1,5%).

Влияние температуры вспенивания на морфологию образцов при прочих равных условиях можно проследить на образцах №8 и №9. При одинаковой концентрации газа (2%) более высокое значение температуры вспенивания для образца №9 приводит к увеличению размера пор почти в два раза, при этом общая пористость материалов практически одинаковая и составляет 14–15%.

Для эксперимента представляли интерес образцы с одинаковым размером пор, но разной пористостью, или с одинаковой пористостью, но разным размером пор, как в линейке пластин как с одинаковой начальной твердостью, так и с различной.

На первом этапе исследований была поставлена задача проанализировать влияние твердости исходных полиуретановых пластин на параметры процесса ХМП. Для этого были выбраны полировальные материалы с одинаковым средним размером пор 5–6 мкм и близкой пористостью 27–30% (образцы №4 и №7), полученные из полиуретановых пластин разной твердости (50 D и 69 D).

На все полировальные материалы наносили концентрические канавки, способствующие равномерному распределению полирующей суспензии по площади полируемой пластины и полировального материала, со следующими размерами: ширина $508 \pm 0,5$ мкм, шаг канавки $3048 \pm 0,5$ мкм, глубина $318 \pm 0,5$ мкм. Подобную морфологию канавок имеют большинство промышленных полировальных материалов [9]. Образцы полировальных материалов твердостью 50 D имели взаимно перпендикулярные канавки (ширина – 711 мкм, шаг – 6350 мкм).

На рис. 3 приведены результаты влияния твердости полировальных материалов, имеющих одинаковую пористость и размер пор, на профили скорости удаления межслойного диэлектрика в процессе ХМП.

Для обоих протестированных полировальных материалов профили схода слоя диэлектрика (тетраэтоксилана (TEOS)) с полируемой пластины являются плоскими по всей площади, за исключением участка в 1 см от края.

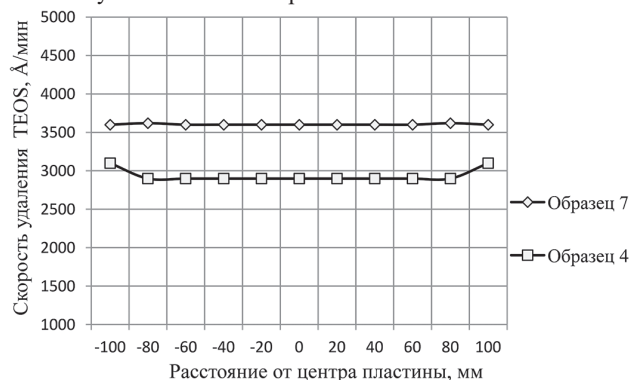


Рис. 3. Влияние исходной плотности материала на профили скорости удаления TEOS с полируемой пластины при одинаковой пористости и размере пор полировальных материалов: образец №4 – 50 D; образец №7 – 69 D (средние показатели трех пластин).

В случае пористых материалов твердость образцов зависит от твердости полимера, которая, в свою очередь, определяется

соотношением жестких и мягких сегментов в структуре полиуретана, а также характером пористой структуры. Теоретически очевидно, что уменьшение твердости исходного полимера с одновременным снижением плотности за счет увеличения пористости полировального материала, полученного на его основе, должны привести к снижению твердости последнего. Однако не ясно, какой из факторов в большей степени влияет на конечную твердость: твердость полиуретана как исходного сырья или пористость полученного на его основе материала. В работе [10] показано, что твердость и модуль упругости такого рода материалов зависят не только от химической природы полимера, но и от их относительной плотности, которую рассчитывали по уравнению:

$$\rho_{\text{от}} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{м}}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{п}}$ – плотность вспененного материала, $\rho_{\text{м}}$ – плотность твердого (монокристаллического) образца.

Простейшая математическая модель для материалов с закрытыми порами Гибсона и Эшби [5, 11] использовалась для описания деформации пористых пен до вскрытия пор:

$$\frac{E_{\text{п}}}{E_{\text{м}}} = k \left(\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{м}}} \right)^n, \quad (2)$$

где $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{м}}$ – модуль упругости вспененного и монокристаллического образца соответственно, $\rho_{\text{п}}$ – плотность вспененного материала, $\rho_{\text{м}}$ – плотность твердого (монокристаллического) образца. Константы k и n зависят от структуры пены (пены с открытыми или закрытыми ячейками).

Если пены обладают закрытыми порами, то, согласно (2), приведенный (относительный) модуль упругости пропорционален квадрату приведенной (относительной) плотности [11].

На рис. 4а приведен график зависимости модуля упругости от пористости. На рис. 4б – график зависимости приведенного модуля упругости материала от квадрата приведенной плотности.

Пористость рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{м}}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

Относительный модуль упругости рассчитывали согласно (2).

Значения плотности, модуля упругости и твердости для монокристаллических пластин приведены в таблице 2, показатели пористых – в таблице 1.

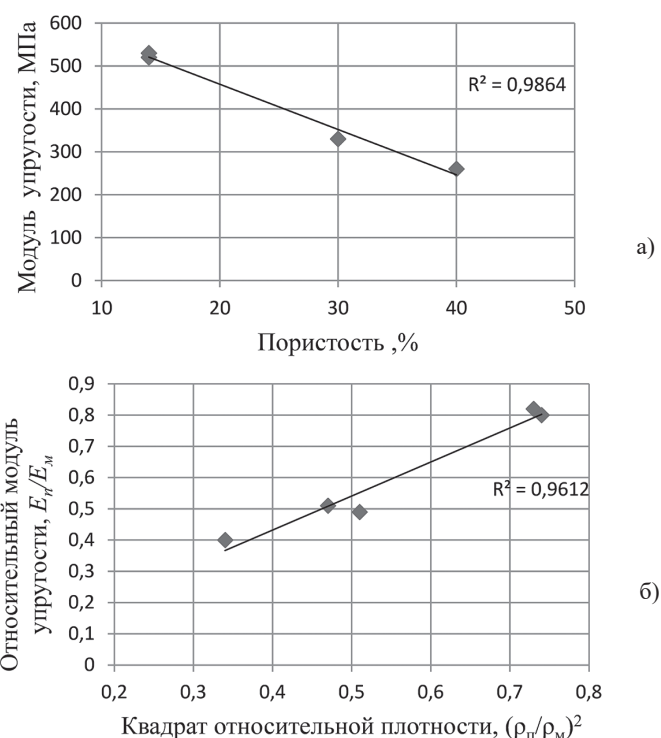


Рис. 4. а – Модуль упругости полировальных материалов твердостью 69 D (образцы 6–10) в зависимости от пористости; б – Относительный модуль упругости полировальных материалов в зависимости от квадрата относительной плотности.

Таблица 2. Показатели монолитных полиуретановых пластин с твердостью 69 D.

Твердость по Шору D	Плотность, ρ_M , г/см ³	$T_{ст}$, °C	$T_{пл}$, °C	$T_{кр}$, °C	Модуль упругости при сжатии, МПа
69	1,18	50	185	108	650

На рис. 5а и 5б приведены аналогичные зависимости для показателя твердости. Данные получены для полиуретановых пластин плотностью 69 D.

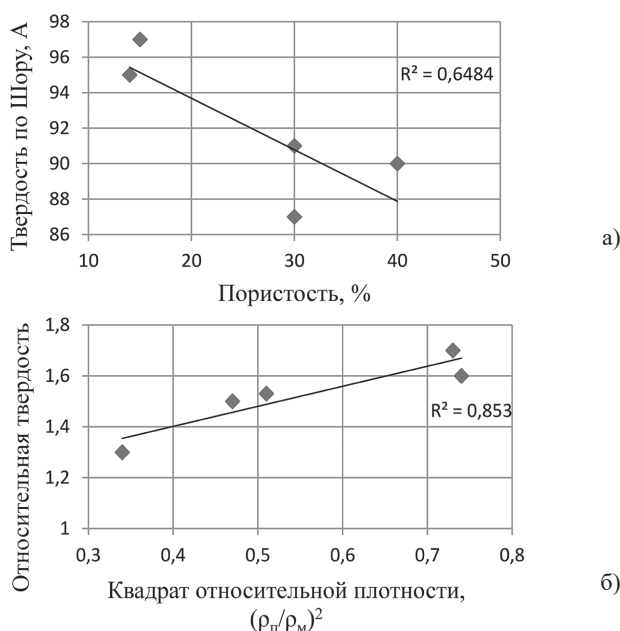


Рис. 5. а – Твердость полировальных материалов с твердостью 69 D (образцы 6–10) в зависимости от пористости; б – Относительная твердость полировальных материалов в зависимости от квадрата относительной плотности.

Видно, что модуль упругости и твердость уменьшаются пропорционально плотности. При этом, согласно рисунку 4б, существует сильная корреляция между модулем упругости и квадратом относительной плотности ($R^2 = 0,96$). Это указывает на то, что модуль упругости микропористых полиуретанов может быть рассчитан по модели Гибсона–Эшби.

Анализируя рис. 5б, где представлена относительная твердость как функция квадрата относительной плотности, очевидно, что здесь нет сильной корреляции, при этом также имеет место линейное снижение твердости с уменьшением квадрата относительной плотности.

В целом результаты, приведенные на рис. 4 и 5, показывают, что в случае микропористых материалов на основе полиуретанов как модуль упругости, так и твердость уменьшаются линейно с увеличением пористости или квадрата относительной плотности.

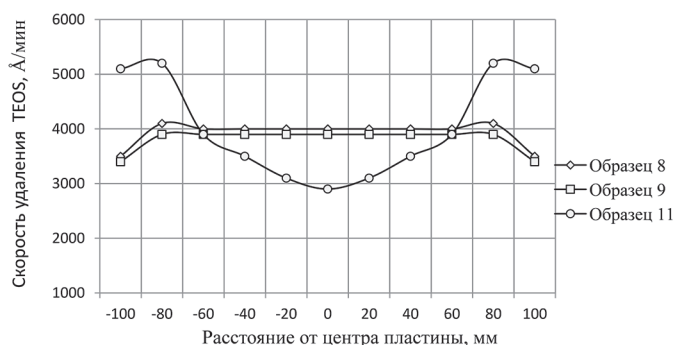


Рис. 6. Влияние размера пор полировальных материалов на профили скорости съема тетраэтоксилана с полируемой пластины. образец №11: пористость 16%, размер пор 3 мкм; образец №8: пористость 15%, размер пор 50 мкм; образец №9: пористость 14%, размер пор 100 мкм. Исходная твердость всех полиуретановых пластин 69 D.

Далее в работе исследовали полировальные материалы с близкой пористостью 14–18%, но с различными размерами пор: 3, 50 и

100 мкм (образцы 11, 8 и 9 соответственно), полученные из полиуретановых пластин твердостью 69 D.

Профили скорости удаления TEOS для полировальных материалов с разным диаметром пор приведены на рис. 6.

Для материалов с размерами пор 50 и 100 мкм (образцы 8 и 9, соответственно) профили скорости полировки являются плоскими по всей пластине, за исключением участка в 1 см от края. Для образца 11 имеет место неоднородный профиль удаления материала. Скорость полировки на краю пластины намного выше, чем в центре.

Далее в работе были исследованы материалы, изготовленные из пластин твердостью 69 D, имеющие близкий средний размер пор 47–50 мкм, но обладающие разной пористостью 40 и 15% (образцы № 8 и №10).

Из рис. 7 видно, что имеет место лишь 2,5%-ное увеличение скорости удаления диэлектрика с полируемой пластины при увеличении пористости полировального материала.

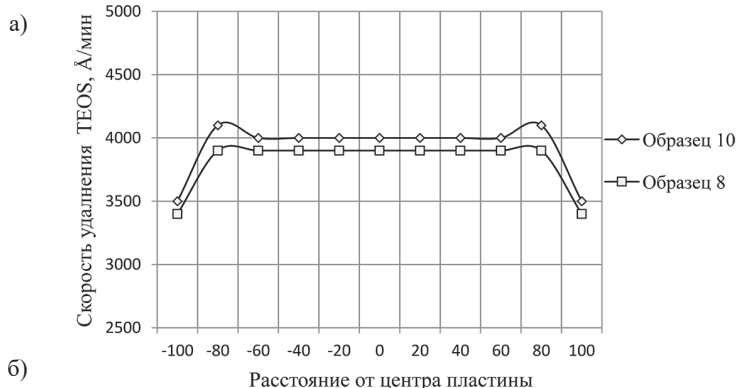


Рис. 7. Влияние пористости полировального материала на скорость удаления диэлектрика: образец №8, пористость 15%; образец №10, пористость 40%.

Вероятнее всего, столь незначительное повышение скорости съема при существенном увеличении пористости связано с практически одинаковым размером пор полировальных материалов.

На рис. 8 приведены профили скорости удаления межслойного диэлектрика в зависимости от пористости материала. Видно, что профили полировки практически одинаковы.

На рис. 9 показаны профили скорости удаления межслойного диэлектрика для экспериментальных материалов и промышленного образца IC 1010TM (пористость 14–30%), отличающихся твердостью и размером пор, но имеющих практически одинаковую пористость (образцы №3 и №9).

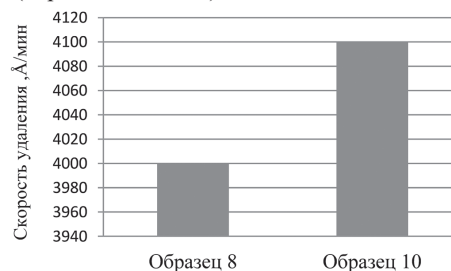


Рис. 8. Влияние пористости полировального материала на профиль скорости съема с полируемой пластины тетраэтоксилана: образец №8 – пористость 15%; образец №10 – пористость 40%.

Видно, что материалы с разной твердостью, но с малым размером пор (3 и 6 мкм) демонстрируют значительную неравномерность профиля скорости удаления межслойного диэлектрика. Материал с твердостью исходных пластин 69 D и большим размером пор, порядка 100 мкм, обеспечивает плоский профиль полировки, аналогичный серийному материалу IC 1010TM. Таким образом, очевидно, что изменение твердости полимера также не влияет на профили скорости полировки межслойного диэлектрика, если размеры пор малы.

В целом, все приведенные в данном разделе зависимости позволяют исключить влияние на неравномерность профилей скорости удаления межслойного диэлектрика таких характеристик полировального материала, как твердость полимера и пористость полировального материала.

При проведении эксперимента было выявлено, что применение полировальных материалов с малым размером пор (2–6 мкм) очень часто приводило к расслоению слоя диэлектрика на полируемой пластине оксида кремния, что может свидетельствовать о недостатке суспензии в зоне полировки.

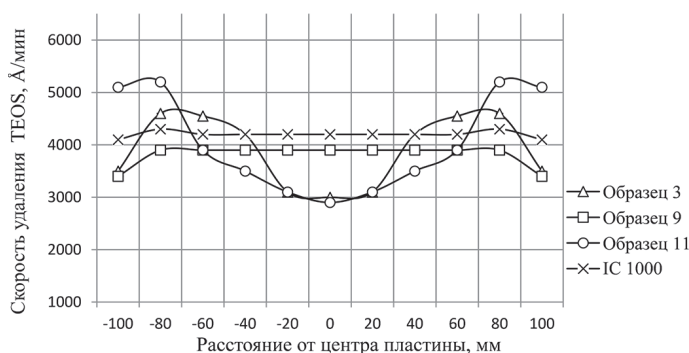


Рис. 9. Профили скорости полировки межслойного диэлектрика: образец №3 – твердость полимера 50 D, пористость 12%, размер пор 6 мкм; образец №9 – твердость полимера 69 D, пористость 14%, размер пор 100 мкм; образец №11 – твердость полимера 69 D, пористость 16%, размер пор 3 мкм; образец IC 1010™ – твердость 100 D, пористость 10%, размер пор 100 мкм.

Поры поверхностного слоя полировального материала служат своеобразными резервуарами для исключения явления «голодания» суспензией в процессе полирования.

Предположим, что все поры имеют одинаковый размер с радиусом r ; все поры случайно и homogenно распределены в полимерной матрице, и только те поры, которые открыты на поверхности, могут удерживать суспензию, их удерживающая способность на единицу площади поверхности, V , равна

$$V = r \cdot P, \quad (5)$$

где P – пористость, r – радиус поры.

В таблице 3 показано влияние размера пор и пористости полировальных материалов на их способность удерживать суспензию, а также приведены данные о емкости концентрических канавок.

Видно, что при постоянной пористости уменьшение размера пор снижает способность удерживать суспензию, что эквивалентно меньшему ее содержанию в углублениях и приводит к снижению скорости полирования пластин. При этом для полировального материала с порами 100 мкм и пористостью 50% фактическая емкость для удерживания суспензии на единицу площади поверхности может достигать 1/3 расчетной удерживающей способности концентрических канавок.

Таблица 3. Расчет удерживающей способности на единицу площади для материалов с разной пористостью и размером пор.

№	Размер пор, мкм	Пористость, %	Удерживающая способность, мкм ³ /мкм ²
1	0,5	10	0,025
2	5	15	0,25
3	50	15	2,5
4	100	50	25,0
5	Концентрические канавки (CC) шириной 508, шагом 3048 и глубиной канавки 381 мкм		76,29 [9]

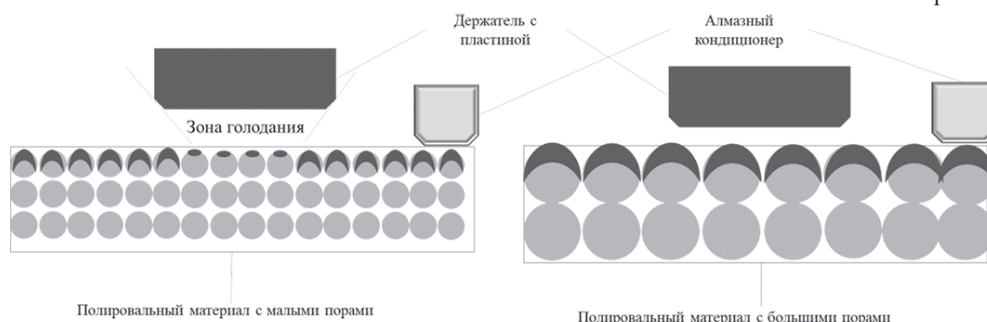


Рис. 10. Механизм «работы» полировального материала в зависимости от размера пор.

Таким образом, может быть предложен следующий механизм работы материалов в зависимости от размера пор (рис. 10).

Небольшие поры в полировальном материале приводят к высокому адгезионному трению, что может привести к высокой скорости удаления межслойного диэлектрика вблизи кромки пластины. Однако высокая адгезия предотвращает поступление свежей суспензии в центр пластины, что приводит к ее недостатку. Таким образом, «сухой» полировальный материал под пластиной с межслойным диэлектриком, вызывает очень большое трение между ними. Параллельно с этим суспензия доставляется преимущественно на края пластины и в сочетании с высокой силой трения обеспечивает высокую скорость удаления именно по краям.

Известно, что для кондиционирования полировальных материалов в процессе ХМП применяют диски с зернистостью от 50 до 500 мкм. При малом размере пор полировального материала (меньше 20 мкм) зерна кондиционера не могут погружаться в поры и разрывать их края. В конечном счете, это приводит к пилингу полировального материала и снижению скорости полировки.

Выводы

Таким образом, в работе методом твердотельного вспенивания готовых монолитных полиуретановых пластин с различной твердостью (50 и 69 D), путем варьирования технологических параметров вспенивания (давление газа, температура, время) получена серия полировальных материалов с разным размером пор от 3 до более 100 мкм и пористостью от 12 до 48%.

Образцы, полученные данным методом, позволили с высокой степенью результативности установить и разграничить степень влияния на эффективность процесса ХМП таких параметров, как пористость, размер пор и твердость полиуретана.

Установлено, что полировальные материалы из полиуретанов с меньшей твердостью (50 D), обеспечивают низкую дефектность обрабатываемой поверхности. Увеличение скорости удаления межслойного диэлектрика наблюдается с увеличением пористости для материалов с одинаковым размером пор на основе полиуретанов с аналогичной твердостью исходных пластин, даже если модуль упругости с увеличением пористости уменьшается.

В исследованном диапазоне размеров пор в образцах показано, что размер пор оказывает значительное влияние на профиль полировки. Полировальные материалы с более крупными порами обеспечивают получение равномерного профиля в отличие от материалов, поры которых менее 20 мкм.

Установлено, что неравномерные профили скорости полировки характерны для материалов с небольшими порами, независимо от других характеристик полировального материала, таких как твердость полимера, пористость и морфология пор, а также технологических параметров процесса ХМП.

Предложен механизм «работы» полировального материала в зависимости от размера пор, учитывающий их удерживающую способность для удержания суспензии, силу сцепления, создаваемую порами на поверхности материала, а также взаимосвязь размера пор с размером зерен алмазного кондиционера.

Литература

1. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // Mater. Sci. Eng. Rep. 45, 89, FL, USA (2004).
2. A. Prasad, G. Fotou, and S. Li. The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads. Cabot Microelectronics Corporation (2013).

3. Shin Hwa Li, Robert O. Miller, Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Volume 63 Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad, pp. 155 – 157 (307), San Diego, CA 92101-4495, USA (2000).
 4. Oliver M R. Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials. Berlin (Germany): Springer Series in Materials Science (SSMATERIALS, Vol. 69), 2004. – 428 p.
 5. Гольдштейн Р.В. Химико-механическое полирование. Модели процесса / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. – Москва: Институт проблем механики Российской акад. наук, 2009. – 40 с.
 6. Prasad A., Fotou G., Li. S. The Effect of Polymer Hardness, Pore Size and Porosity on the Performance of Thermoplastic Polyurethane-Based Chemical Mechanical Polishing Pads. – Journal of Materials Research. 2013. – Vol. 28, №17. – pp. 2380–2393.
 7. Пат. 8080194 (СИА). Methods and pressure vessels for solid-state microcellular processing of thermoplastic rolls or sheets, заявители Nadella K., Powers S., Malone T. 2011.
 8. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.. Основы физической химии, учебник в 2-х частях 5-е изд., перераб. и доп. М.: Лаборатория знаний, 2019. – 348 с.
 9. Choi J. G., Prasad Y. N., Kim I. K., Kim W. J., Park J. G. The synergetic role of pores and grooves of the pad on the scratch formation during STI CMP. J Electrochem Soc. 2010. Vol. 157, №8, pp. 806–809.
 10. L.G. Gibson and M.F. Ashby: Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999).
 11. A.P. Roberts and E.J. Garboczi: Elastic properties of model random three-dimensional open cell solid. J. Mater. Phys. Solids, 50, 33(2002).
-
-

Механизм действия антипиренов и их выбор для изготовления полимерных кабель-каналов

Comparison of the heat resistance of flame retardants of various classes for polymer cable channels

А.Т. ЭРГАШЕВ¹, Т.Л. ГОРБУНОВА², Е.В. КАЛУГИНА²

A.T. ERGASHEV¹, T.L. GORBUNOVA², E.V. KALUGINA²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

² POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В статье представлено сравнение различных классов антипиренов, механизмы их действия и влияние на физико-химические свойства полимерных материалов. На основе проведенных исследований термостойкости антипиренов предложен оптимальный вариант рецептуры для изготовления полимерных кабель-каналов.

Ключевые слова: антипирены, антипирированные полимерные композиции, динамический ТГА/ДТА, полиэтилен, термостойкость

The article presents a comparison of different classes of flame retardants, the mechanisms of their action and their effect on the physico-chemical properties of polymer materials. Based on studies of the heat resistance of flame retardants, an optimal formulation for the manufacture of polymer cable channels has been proposed.

Keywords: flame retardants, flame retardant polymer compositions, polyethylene, dynamic TGA/DTA, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-45-48

В современном мире, где стремительно развиваются промышленность и технологические процессы, эффективность и надежность транспортировки энергии и информации является важной частью любого предприятия. Важным аспектом, обеспечивающим бесперебойную передачу электроэнергии и информации, является использование гибких кабельных каналов.

Гибкие кабельные каналы – это трубопроводные системы, состоящие из одно- или многослойных гладких или гофрированных труб и соединительных элементов, специально разработанных для организации электро- и телекоммуникационных сетей. Прокладка электрических и/или оптоволоконных кабелей в трубе (канале) позволяет защитить кабельные линии прежде всего от механических повреждений. Гибкие полимерные трубы могут изгибаться и принимать нужную форму в соответствии с архитектурными особенностями при прокладке внутри строительных объектов или под землей. Важнейшими техническими требованиями к кабель-каналам в условиях эксплуатации являются долговечность (сохранение механических характеристик на протяжении не менее, чем 30 лет) и стойкость к короткому замыканию (огнестойкость), что позволяет значительно снизить затраты на замену поврежденного кабеля.

Для снижения горючести пластмасс традиционно применяют специальные добавки-антипирены – добавки, которые вводят в полимеры на стадии компаундирования. В настоящее время в научно-технической, специальной справочной литературе и патентной документации подробно расписаны составы трудногорючих рецептур практически для всех известных полимеров [1]. Серийно в промышленных масштабах производятся антипирены различной химической структуры и, соответственно, разного механизма действия.

В данной статье рассматриваются роль и функциональные свойства антипиренов, применяемых в полимерах при производстве полимерных труб для кабельных каналов. Анализируются различные типы антипиренов, механизмы их действия и влияние

на физико-химические свойства полимерных материалов. Кроме того, рассматриваются основные требования к материалам для кабель-каналов и стандарты безопасности, которым должны соответствовать эти материалы.

Механизм действия антипиренов заключается либо в выделении при термодеструкции продуктов, препятствующих горению, либо формировании защитного слоя (коксообразование полимеров). Часто достаточно эффективно введение в полимер минеральных наполнителей, устойчивых до 1000°C (оксиды металлов, силикаты, графит и т.д.). В данном случае механизм заключается в дополнительных затратах тепла на нагревание наполнителя. Однако наиболее распространено применение минеральных добавок, разлагающихся при температурах ниже 400°C (гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты) с выделением большого количества негорючих газов (например, паров воды) и снижающих горючесть полимерной композиции [1, 2]:



Реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению материала до температур ниже точки воспламенения. Выделение паров воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере [3].

В некоторых тестах, используемых для оценки электротехнических изделий и кабельной изоляции, основными параметрами являются самозатухание материала и стойкость к возгоранию. Гидроксиды металлов подходят для применения в этих областях. Более того, после разложения образуется теплоизолирующий слой, который предотвращает выделение дыма. Основным недостатком гидроксидов металлов является высокая дозировка (50–70 масс.%), что приводит к снижению технологичности за счет увеличения вязкости расплава при переработке в изделия и к снижению физико-механических свойств.

В качестве антипиренов используются также галогенсодержащие вещества [4], наиболее распространенными из которых являются бром- и хлорсодержащие, которые обычно вводят в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов OH^* , аналогично действию HCl и HBr . Ниже приведены примерные схемы стадий механизма реакций [5].

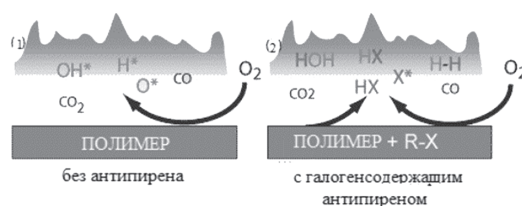
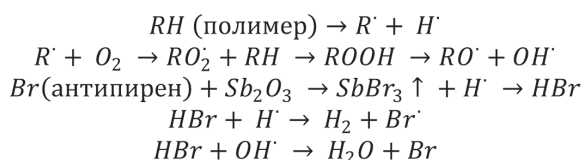


Рис. 1. Механизм действия галогенсодержащих антипиренов.

Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения, происходит в газовой фазе. Поэтому эффективность добавок определяется по скорости диффузии галогенрадикалов и скорости их взаимодействия со свободными радикалами [5].

Однако важным условием является поведение самого антипирена при компаундировании композиционного материала (ПКМ) и при переработке ПКМ в изделия, а именно – термостойкость, температура плавления, совместимость с полимерной матрицей – равномерность диспергирования, что оказывает влияние на физико-механические, электрические и прочие свойства изделий. Рекомендуется [5] выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. При этом поглотители свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с горючими газами, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих.

Азотно-фосфорные [1, 2] интумесцентные (вспучивающиеся) системы относятся к числу новых экологически безопасных и эффективных антипиренов. В процессе горения они оказывают одновременные эффекты вспенивания и карбонизации горящего полимера (рис. 2).

Главное преимущество антипиренов этого класса заключается в их способности задерживать распространение огня благодаря образованию плотного коксового слоя на поверхности, что также замедляет выделение горючих газов в случае пожара. Плотный кокс предотвращает возникновение дыма и токсичных газов.

В каждом конкретном случае выбор антипирена для применения не является произвольным. Некоторые антипирены могут оказаться слишком летучими в выбранном полимере, а другие – недостаточно. Также они могут по-разному влиять на эксплуатационные характеристики готового продукта. Поэтому для того, чтобы правильно подобрать антипирен для того или иного полимера, необходимо руководствоваться не только требованиями эксплуатации по критериям снижения горючести, но и термостойкостью химического соединения, что связано с температурно-временными интервалами переработки при компаундировании ПКМ и изготовлении деталей, например, методом литья под давлением или экструзией. Поэтому при выборе антипиренов целесообразно проводить первичную оценку термостойкости методами динамического ТГА/ДТА.



Рис. 2. Процесс горения полимера, наполненного интумесцентным антипирином.

На рисунках 3–5 и в таблице 1 в качестве примера представлены результаты динамического ТГА–ДТА различных антипиренов: декабромдифенилоксида (ДБДФО), гидроксида магния (Brucite⁺, ТУ 23.99.19-003-93957848-2020), гидроксида алюминия (Alpina) и двух коксообразующих антипиренов: цианурата меламина (МЦ) и азотно-фосфорного комплекса (N/P-комплекс).

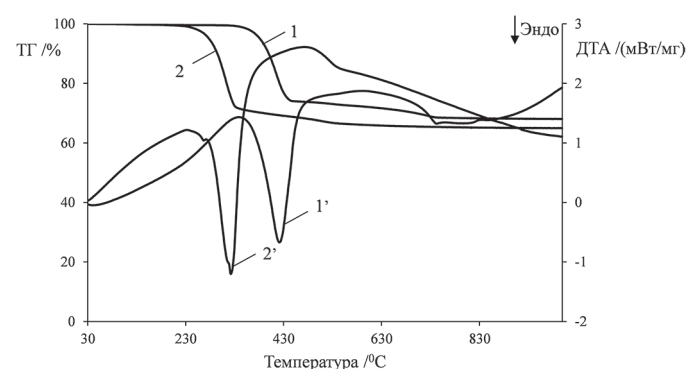


Рис. 3. Термограммы гидроксида магния (1, 1') и гидроксида алюминия (2, 2'): ТГА (1, 2); ДТА (1', 2').

Судя по результатам динамического ТГА, гидроксид алюминия и N/P комплекс характеризуются наименьшей термостойкостью среди исследованных антипиренов. Тестирование композиций ПЭ с гидроксидом алюминия при производстве трубы не позволило сформировать изделие нужного качества. Хотя начало разложения гидроксида магния на 100° выше, чем у гидроксида алюминия, получить трубу с монолитной стенкой из композиции ПЭ + гидроксид магния также не удалось. Причина – высокое содержание наполнителя. При продавливании материала в узких каналах трубной головы за счет высоких сдвиговых напряжений антипирен деструктурирует с выделением воды, что приводит к формированию рыхлой шершавой стенки. При тестировании

Таблица 1. Результаты динамического ТГА образцов антипиренов на воздухе при скорости нагрева 25°C.

Параметры	ДБДФО	Гидроксид магния	Гидроксид алюминия	МЦ	N/P-комплекс
Температура начала разложения, °C	330	~ 370	~ 270	~ 390	~ 280
Температура 5% потерь массы, °C	406	381	277	383	287
Температура 10% потерь массы, °C	423	400	295	400	309
Диапазон температур 1-й стадии разложения, °C	330–630	370–440	270–335	390–460	280–315
Диапазон температур 2-й стадии разложения, °C	–	440–660	335–630	460–665	315–440
Диапазон температур 3-й стадии разложения, °C	–	–	–	–	440–730
Содержание коксового остатка, масс. %, при температуре, °C	0% при T = 750	68% при T = 930	65% при T = 900	0% при T = 670	15% при T = 895

композиции ПЭ с добавкой классической синергической смеси ДБДФО/ Sb_2O_3 , хотя начало массовых потерь ДБДФО по данным ТГА отмечено при 330°C , т.е. на 100°C выше температуры расплава при экструзии трубы, сформировать качественную трубу также не удастся из-за механодеструкции с интенсивным тепло- и газовыделением. Введение специальных внешних и/или внутренних смазок и специальных процессинговых добавок практически не влияет на качество трубного изделия.

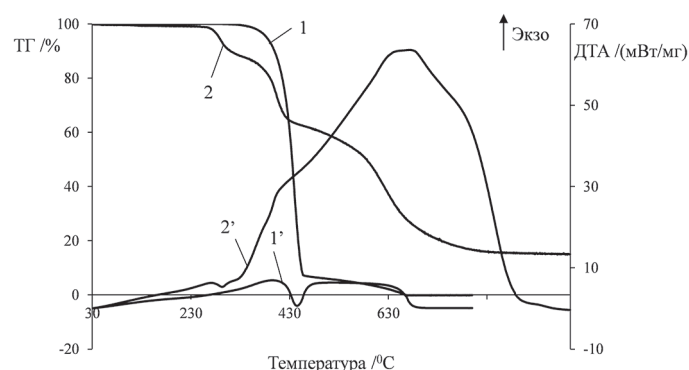


Рис. 4. Термограммы интумесцентных антипиренов меламин цианурата (1, 1') и N/P комплекса (2, 2'): ТГА (1, 2); ДТА (1', 2').

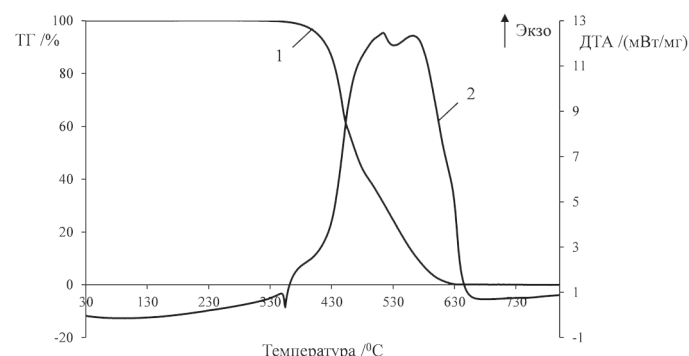


Рис. 5. Термограмма антипирена ДБДФО: 1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТА.

Единственным эффективным техническим решением оказались рецептуры на основе полиолефинов с добавкой P/N комплекса – антипирена с эффектом коксообразования. Следует отметить, что, хотя МЦ относится к интумесцентным антипиренам и характеризуется значительно более высокой термостойкостью по ТГА, чем P/N комплекс, композиции полиолефинов с его добавкой значительно уступают композициям с P/N-комплексом по огнезащите.

Исследования по сравнительному изучению термостойкости и эффективности огнезащиты различных антипиренов легли в основу разработки рецептур трудногорючих полимерных композиционных материалов для применения в качестве защитных наружных или внутренних слоев гладких труб для прокладки кабеля, а также однослойных и двухслойных гофрированных кабель-каналов. Полимерные композиционные материалы серийно выпускаются НПП «ПОЛИПЛАСТИК» под торговыми марками Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

Основными показателями, характеризующими горючесть полимерных композиций, являются: стойкость к горению, стойкость к воспламенению раскаленной проволокой и кислородный индекс. Целесообразно разъяснить, о чем конкретно нам говорят эти показатели.

К горючим (сгораемым) относятся вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. К трудногорючим (трудносгораемым) относятся вещества и материалы, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления [6].

Категория стойкости пластмасс к горению устанавливает ГОСТ 28157 [7] (аналог стандарта UL94). Сущность метода заключается в определении времени горения и тления вертикально закрепленного образца. По стойкости к горению вертикально

закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2, где ПВ-0 – это наивысшая стойкость к горению.

Воспламенение определяется как пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления [6].

При испытании на воспламенение раскаленной проволокой [8] образец считается прошедшим испытание, если после отведения проволоки от образца отсутствуют пламя или продолжающееся свечение, или пламя и свечение исчезают в течение 30 с. Температура испытаний подбирается применительно к условиям эксплуатации материала в изделии.

Кислородный индекс характеризует минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала в условиях специальных испытаний [9].

В таблице 1 представлены результаты испытаний материалов Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

Таблица 1. Характеристики горючести трудногорючих композиционных материалов Армлен ПЭ-1АПК и Армлен ПО-5АПК.

№	Наименование показателя	Стандарт испытаний	Армлен ПЭ-1АПК	Армлен ПО-5АПК
1	Категория стойкости к горению на образцах толщиной 2 мм	ГОСТ 28157	ПВ-0 (V0)	ПВ-0 (V0)
2	Стойкость к воспламенению раскаленной проволокой, $^\circ\text{C}$	ГОСТ Р МЭК 60695-2 – 11	960	960
3	Кислородный индекс, %	ГОСТ 21793	37,2	41,7

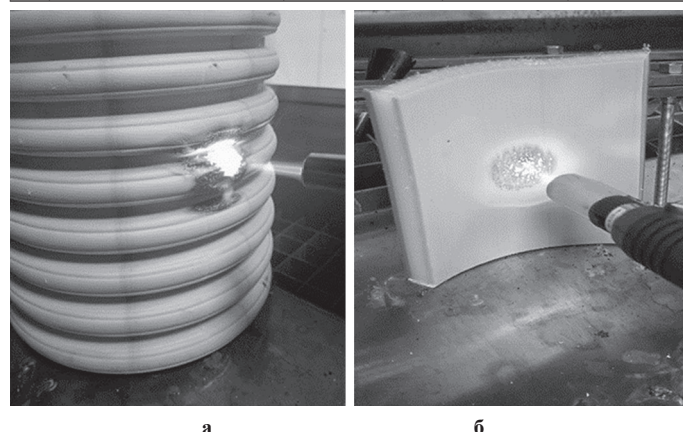


Рис. 6. Фотографии процесса испытания на горючесть: а – труба типа ЭЛЕКТРОКОР ОС (производство ГРУППА ПОЛИПЛАСТИК, ТУ 22.21.21-028-73011750-2017) и б – труба типа ЭЛЕКТРОПАЙП ОС.

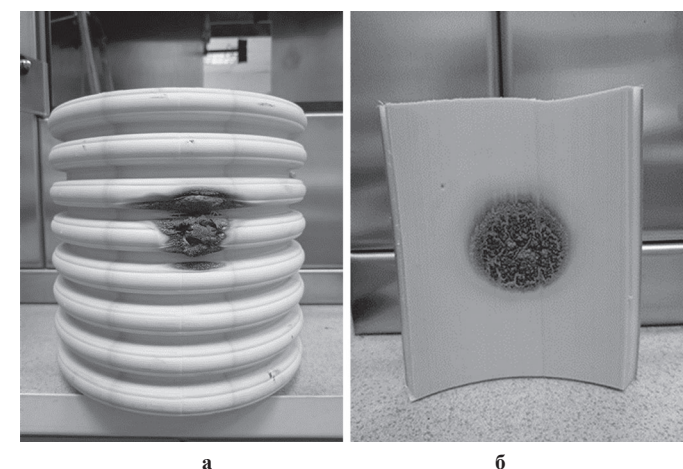


Рис. 7. Фотографии образцов после испытания на горючесть: а – ЭЛЕКТРОКОР ОС и б – ЭЛЕКТРОПАЙП ОС.

Для проведения испытания на стойкость к горению применялись образцы толщиной 2 мм. В процессе испытания образец не поддерживал горение после каждого приложения пламени, не наблюдалось и падения горящих капель.

В документации ПАО «Россеть» принят тест для труб (кабель-каналов) воздействием пламенем горелки непосредственно на поверхность трубы со стороны огнезащитного слоя. Для наглядности на рис. 6 представлены фотографии процесса испытания труб на стойкость к воздействию пламени по методике ПАО «Россеть».

Во время воздействия пламени образуется плотная карбонизированная «корка» огнестойкого слоя. Карбонизированный слой дополнительно защищает трубу от возгорания. При прекращении воздействия пламени горение образцов прекращается.

Литература

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов А.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения для полимеров // Электронный ресурс. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zamedliteli-goreniya-dlya-polimerov/viewer> (дата обращения: 04.02.2024).
2. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
3. Плешакова Е.В., Гусев Ю.С. Бромированные антипирены, их воздействие на человека и окружающую среду. Саратов: ООО «Амирит». 2024, 195 с.
4. Корольченко А.Я. Проблемы определения горючести веществ. // Пожаровзрывобезопасность. 2015. том 24, №12. С. 6–8.
5. Хашхожева, Р.Р. Композитные материалы пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Нальчик, 2016. 123 с.
6. ГОСТ 12.1.044–89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введен в действие с 01.01.91 г. М.: Изд-во стандартов, 1987. 196 с.
7. ГОСТ 28157-2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. Введен в действие с 1 февраля 2019 г. М.: Стандартинформ. 8 с.
8. ГОСТ Р МЭК 60695-2-11–2013. Испытания на пожароопасность. Часть 2–11. Основные методы испытаний раскаленной проволокой. Испытание раскаленной проволокой на воспламеняемость конечной продукции. Введен в действие с 1 июля 2014 г. М.: Стандартинформ. 11 с.
9. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса. Введен в действие 01.07.1977 г. М.: Стандартинформ. 13 с.

Проблемы переработки полистирольных пластиков из отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО)

Problems of recycling polystyrene plastics from waste electronic and electrical equipment (WEEE)

Е.А. РОМАХОВА¹, О.И. АБРАМУШКИНА², М.А. ШАФЕЕВ³

E.A. ROMAkhOVA¹, O.I. ABRAMUSHKINA², M.A. SHAFEEV³

¹ Московский политехнический университет, Москва, Россия

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

³ ООО «ПК «Экопласт», Москва, Россия

¹ Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

² «MIREA – Russian Technological University» (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

³ PC Ekoplast LLC, Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Проблема восстановления жизненного цикла полимеров на примере отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО) состоит в тщательном разделении полимеров по видам и повышении механических характеристик полимеров после их старения. Показано, что при выделении полистирольных пластиков на основе ударопрочного полистирола в состав материала входят также полиолефины, в частности, наполненный полипропилен. На этом основании была выбрана модельная система, содержащая ударопрочный полистирол и наполненный мелом полипропилен. Исследовано влияние модифицирующих добавок, таких как СЭБС, малеинизированные полистирол и полипропилен, на физико-механические характеристики ударопрочного полистирола (УПС), в том числе в присутствии наполненного полипропилена. Определено влияние состава композиции на её термостабильность, а также термостабильность промышленных партий вторичного ударопрочного полистирола (вУПС) из ОЭЭО. В результате на примере модельной системы показаны пути возможной модификации вУПС из ОЭЭО с целью получения товарного продукта с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: вторичный УПС, модификация, отходы электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), термостабильность

The problem of restoring the life cycle of polymers using the example of waste electronic and electrical equipment (WEEE) consists in carefully separating polymers by type and increasing the mechanical characteristics of polymers after their aging. It is shown that when separating polystyrene plastics based on impact-resistant polystyrene, the material also includes polyolefins, in particular, filled polypropylene. On this basis, a model system containing high-impact polystyrene and chalk-filled polypropylene was chosen. The effect of modifying additives such as SEBS, maleinated polystyrene and polypropylene on the physical and mechanical characteristics of impact-resistant polystyrene, including in the presence of filled polypropylene, has been studied. The influence of the composition of the composition on its thermal stability, as well as the thermal stability of industrial batches of secondary impact-resistant polystyrene from the WEEE has also been determined. As a result, using the example of a model system, ways of possible modification of the high-impact polystyrene from WEEE are shown in order to obtain a commercial product with improved characteristics.

Keywords: recycling HIPS, modification, waste electronic and electrical equipment (WEEE), thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-49-52

В настоящее время в мире накопилось огромное количество твердых отходов, и это воспринимается как серьезный вызов окружающей среде. Одной из групп твердых отходов являются отходы электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), мировой объем таких отходов составляет 57 млн т в год, из них 30% составляют пластики. В состав ОЭЭО входит вышедшая из употребления бытовая и оргтехника, производимая из ценных конструкционных полимерных материалов. Возвращать такие полимеры в цикл переработки является важной задачей. В России объем таких отходов составляет 1,6 млн т ежегодно [1].

Одним из основных выделяемых из ОЭЭО полимеров является ударопрочный полистирол, содержание УПС в пластиках из ОЭЭО составляет 25% по массе. Известно, что УПС в процессе эксплуатации и старения теряет свои потребительские качества. В первую очередь ухудшаются такие свойства, как ударостойкость, деформируемость, термостабильность [2]. Для повышения удар-

ной вязкости вторичных полимерных материалов часто применяют эластифицирующие добавки типа СЭБС, СБС и других стирольных термоэластопластов [3]. Однако применение СБС может быть ограничено температурой его переработки [4], в частности, при использовании в качестве модификатора полистирольных пластиков, температура переработки которых составляет 210–240°C.

Целью данной работы является изучение возможности модификации ударопрочного полистирола с целью повышения механических характеристик и термостабильности системы на модельной смеси, содержащей, помимо ударопрочного полистирола, добавки полиолефинов.

На опыте переработки таких отходов на Заводе «ЭкоПласт», входящем в корпорацию «Экополис», было выявлено, что содержание полиолефинов, в частности, полипропилена или сополимеров и композитов на его основе с минеральными наполнителями, составляет до 15 масс.%. Основное разделение поли-

меров по видам проводят методом флотации [5]. Метод заключается в прохождении измельченного полимера через каскад ванн с растворами различной плотности, в которых одни виды пластика всплывают, а другие оседают на дно ванны. Таким образом последовательно из общей массы выделяются три самые часто используемые при производстве электроники вида пластика: АБС-пластик, полистирол и полипропилен. Попадание ПП компонента в полистирольную матрицу связано с близкими плотностями ударопрочного полистирола и композитов на основе ПП с содержанием минеральных наполнителей более 20 масс.%. Поэтому при указанном методе разделения отходов ОЭЭО по видам полимеров чистота выделенного полимера составляет 96–98%, что может привести к получению некачественного продукта, поскольку добавка другого полимера, как правило, несовместимого с основным полимером, ухудшает не только деформационно-прочностные свойства, но и внешний вид изделий из него, а также может повлиять на общую термостабильность системы. Как следствие, часто требуется модификация вторичных полимерных материалов. Методы модификации полимерных материалов подробно изложены в работе [6].

Объектами исследования служили промышленные партии вторичного полистирола (вУПС), произведенные ООО «ПК «Экопласт» (партии 151, 224, 296 и 391). Сравнительные испытания проводили на модельных композициях, содержащих первичный ударопрочный полистирол (УПС) марки Polytex PH-88 (Тайвань), полипропилен, наполненный 20 масс.% мела (н-ПП), модифицирующие добавки СЭБС марки Ensoft SO-300-35A-D2-000-R2 (Турция), маленинизированный ПС марки GS SMA 700 (м-ПС) (Турция), маленинизированный ПП марки Bondyram 1001 (м-ПП) (Китай).

Исследование проводили на модельной композиции на основе ударопрочного полистирола, содержащей от 5 до 15 масс.% н-ПП. Содержание модификаторов в композициях также варьировали от 5 до 15 масс.%. Смешение компонентов и грануляцию проводили на экструдере BUSS модели PCS 30 (Duss AG, Швейцария) при скорости вращения шнека 500 об/мин. Образцы для испытаний получали методом прессования на гидравлическом прессе модели GT-7014-H30C (Gotech, Германия) при температуре 210°C с дальнейшей механической вырубкой образцов из пластин для механических испытаний.

В исследовании применяли методы капиллярной вискозиметрии, испытание пластмасс на растяжение по ГОСТ 11262–2017 (образец тип 2) и ударную вязкость по Шарпи по ГОСТ 4647–2015. Состав промышленных композиций вторичного УПС (вУПС), произведенного ООО «ПК «Экопласт», определяли методом ДСК по ГОСТ Р 55134–2012 с использованием прибора NETZSCH DSC 214 Polyma (Германия). Установлено, что промышленные марки вторичного ударопрочного полистирола в своем составе содержали ПП. На рис. 1 приведена кривая ДСК партии 224.

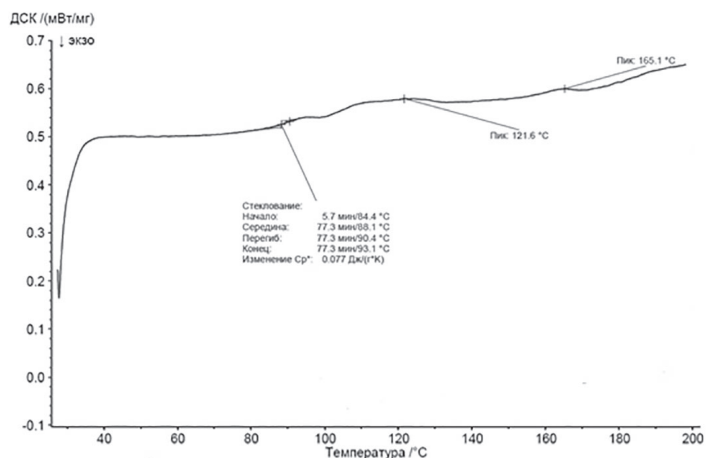


Рис. 1. Кривая ДСК образца вторичного УПС (партия 224).

На ДСК-кривых образцов остальных трех партий также проявляются данные пики. В табл. 1 приведены данные по кривым ДСК для проанализированных партий вторичного ударопрочного полистирола.

Таблица 1. Температурные переходы в партиях вторичного УПС.

Номер партии вУПС	Температура стеклования (1 перегиб)	Температура плавления (1 пик)	Температура плавления (2 пик)
151	107,1	127,8	164,9
224	88,1	121,6	165,1
296	101,1	127,5	164,5
391	98,1	126,5	164,3

Пик плавления около 164–165°C соответствует ПП компоненту, пики плавления 121–127°C – этиленовому компоненту в сополимерах ПП, температура стеклования 88–107°C – полистирольному компоненту композиций разного состава.

Определение термостабильности партий вторичного УПС реологическим методом на приборе ИИРТ при 240°C и нагрузке 2,16 кг при выдержке в камере ИИРТа в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин. показало, что с увеличением времени выдержки полимера его вязкость снижается, т.е. происходит процесс термодеструкции (рис. 2). Время термостабильности оценивали по изменению коэффициента термостабильности K (соотношение вязкостей при выдержке от 5 до 30 мин). За критерий принимали изменение K не более, чем на 15%.

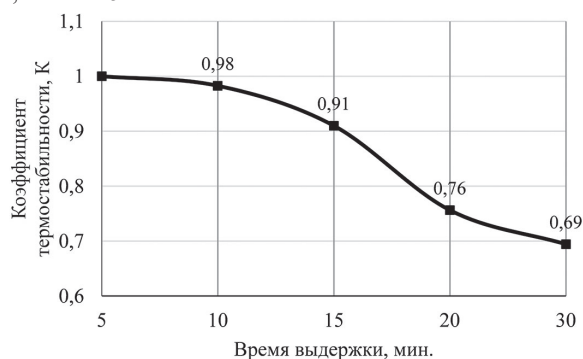


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности K от времени выдержки для вторичного УПС партии 224 при температуре 240°C.

Сравнение данных для вторичного и первичного УПС показало, что время термостабильности вторичного УПС существенно ниже (табл. 2). При этом при воздействии температуры происходит процесс структурирования (повышение вязкости композиции).

Таблица 2. Коэффициент термостабильности K и время термостабильности τ_T первичного ударопрочного полистирола (УПС) и вторичного (вУПС) при температуре 240°C, нагрузке 2,16 кг (время испытания 30 мин.).

Параметр	УПС	вУПС п.151	вУПС п. 224	вУПС п. 269	вУПС п. 391**
K	0,95*	0,85	0,85	0,85	0,85
Время термостабильности τ_T , мин.	стабилен	20 мин	17 мин.	15 мин.	27 мин

*Значение K после 30 мин. выдержки при температуре испытания

**Композиция дополнительно стабилизирована при грануляции

Таблица 3. Характеристики некоторых партий вторичного УПС.

Номер партии в УПС	ПТР, г/10 мин.	Ударная вязкость, а, кДж/м ²	Предел текучести при растяжении, σ_T , МПа
151	5,2	24,5	18,8
224	4,6	8,7	18,7
296	5,5	14,2	16,4
391	5,1	18,9	17,5

Из данных таблицы 2 видно, что первичный УПС при температуре 240°C сохраняет свои вязкостные свойства в течение 30 мин., тогда как время термостабильности для вторичного УПС из ОЭЭО (партии 151, 224 и 269) составляет менее 20 мин. Переработка такого материала методом литья под давлением критична, поскольку время термостабильности для литьевых термопластов должно быть не менее 20 мин [7].

В табл. 3 приведены физико-механические характеристики испытанных партий вторичного УПС.

Состав модельных систем для изучения влияния модифицирующих добавок на свойства ударопрочного полистирола приведен в табл. 4.

Таблица 4. Составы модельных композиций на основе первичного УПС.

№ композиции	Состав композиции, масс. %
1	УПС + 5 масс.% н-ПП
2	УПС + 10 масс.% н-ПП
3	УПС + 15 масс.% н-ПП
4	УПС + 5 масс.% СЭБС
5	УПС + 10 масс.% СЭБС
6	УПС + 15 масс.% СЭБС
7	УПС + 5 масс. % н-ПП + 5 масс.% СЭБС
8	УПС + 5 масс. % н-ПП + 5 масс.% м-ПС
9	УПС + 5 масс. % н-ПП + 5 масс.% м-ПП

Прежде всего, изучили влияние содержания н-ПП в композиции с УПС на механические характеристики образцов. Результаты испытаний представлены на рис. 3. Показано, что с увеличением содержания н-ПП в композиции ударная вязкость несколько повышается, тогда как предел текучести при растяжении постепенно снижается. Изменение этих показателей не превышает 20% от показателей первичного УПС.

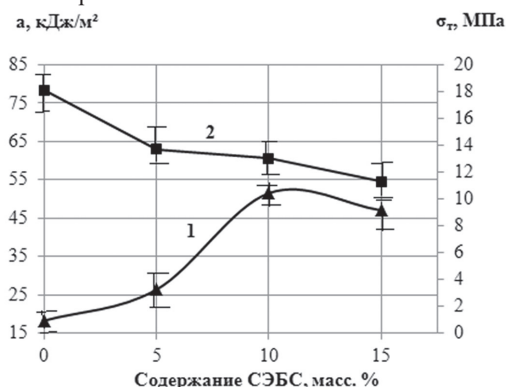


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости (1) и предела текучести при растяжении (2) модифицированного УПС от содержания н-ПП в композиции.

В процессе старения ударопрочного полистирола протекают процессы, приводящие к снижению ударной вязкости и прочности полимера. Поэтому рекомендуется модифицировать вторичный УПС добавками, прежде всего, повышающими ударостойкость материала.

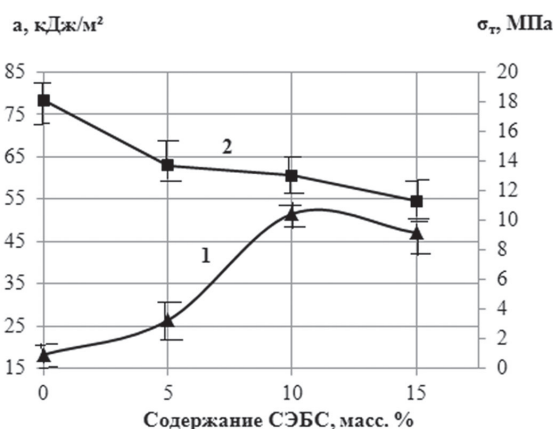


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости (1) и предела текучести при растяжении (2) УПС от содержания СЭБС в композиции.

Известно, что для повышения ударостойкости полистирольных пластиков вводят эластифицирующие добавки, например, сополимеры стирола с полибутадиеном [6, 8]. В случае отходов из ОЭЭО, которые содержат небольшое количество полиолефинов, в частности ПП или ПЭ, в том числе наполненных минеральными наполнителями, в качестве эластифицирующей добавки в данной

работе применяли тройной сополимер стирол-этилен-бутадиен (СЭБС). Влияние содержания СЭБС на свойства композиций представлено на рис. 4.

Из рисунка 4 видно, что с увеличением содержания СЭБС в композиции существенно (более, чем в 3 раза) увеличилась ударная вязкость, тогда как предел текучести при растяжении снизился примерно в 1,4 раза. Таким образом, в интервале 5–10 масс.% СЭБС можно повысить ударостойкость композиций на основе первичного УПС при снижении предела текучести при растяжении примерно на 20–26%.

На основании представленных данных выявлена тенденция изменения механических характеристик первичного УПС в присутствии добавок н-ПП и СЭБС.

Представляло интерес изучить совместное влияние модификаторов на механические свойства композиции первичного УПС с 5 масс.% н-ПП. На рис. 5 представлены результаты испытаний композиций.

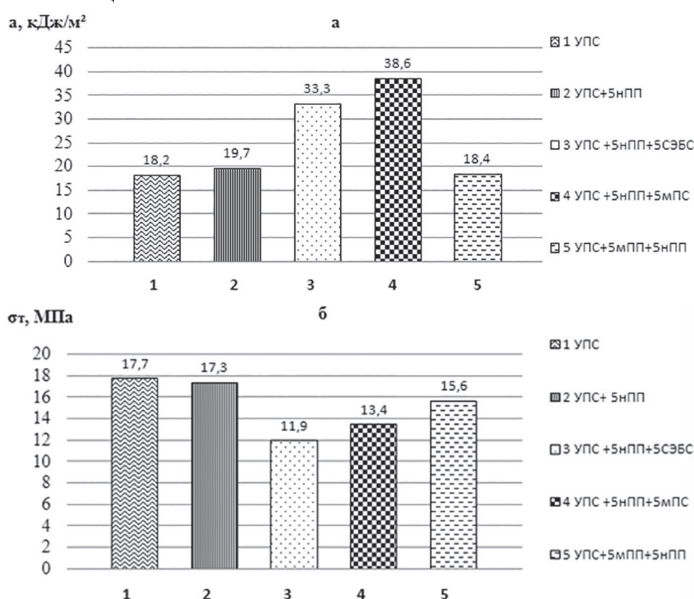


Рис. 5. Изменение ударной вязкости (а) и предела текучести при растяжении (б) от состава композиции УПС + 5 масс. % н-ПП.

Из рисунка видно, что введение 5 масс.% СЭБС в композицию (УПС + 5 масс.% н-ПП) способствует повышению ударной вязкости (в 1,7 раза), но одновременно снижает предел текучести при растяжении композиции (примерно на 30%). Влияние м-ПС в композиции УПС с н-ПП оказалось более существенным: при значительном повышении ударной вязкости (примерно в 2 раза) предел текучести композиции снизился в меньшей степени (на 23%). В то же время введение малеинизированного ПП в качестве совмещающей добавки УПС и наполненного ПП оказало обратное действие: ударная вязкость и предел текучести снизились в композиции, содержащей 5 масс.% н-ПП.

Таблица 5. Коэффициент термостабильности композиций модельной системы на основе УПС.

Параметр	УПС	УПС + 5% СЭБС	УПС + 5% н-ПП + 5% СЭБС	УПС + 5% н-ПП + 5% м-ПС
K	0,95*	1,12*	1,05*	1,07*
Время термостабильности τ_T , мин.	стабилен	стабилен	стабилен	стабилен

* Коэффициент термостабильности через 30 мин. выдержки

Изучение влияния модифицирующих добавок на технологическую термостабильность композиций модельной системы показало, что введение СЭБС в количестве 5 масс.% приводит к некоторому снижению термостабильности системы. Однако в условиях эксперимента композиция остается термостабильной в течение 30 минут выдержки при температуре 240°C. Следует отметить, что в присутствии наполненного ПП в ударопрочном полистироле введение модифицирующих добавок в меньшей степени влияет на технологическую термостабильность композиций. В табл. 5

представлены результаты определения термостабильности композиций модельной системы на основе первичного УПС с модифицирующими добавками.

Сравнение свойств вторичного УПС (табл. 2) и модифицированного 5 масс.% н-ПП первичного УПС показывает, что добавки малеинизированного ПС и СЭБС обеспечивают повышение ударной вязкости композиций в 1,7–2 раза при снижении предела текучести при растяжении примерно на 20–30%.

Следует отметить, что разные промышленные партии вторичного УПС существенно отличаются по ударной вязкости. Поэтому введение добавок, как повышающих ударную вязкость композиций, так и стабилизирующих, необходимо для улучшения комплекса свойств материала.

Наблюдаемая тенденция изменения свойств модельной системы при введении модификаторов позволяет искать пути повышения механических характеристик вторичных полистирольных пластиков в зависимости от требований к материалу.

Показано, что использование небольших концентраций эластифицирующих и совмещающих добавок при модификации вторичного УПС из полимерной составляющей ОЭЭО, включающего наполненный мелом ПП, является эффективным путем улучшения его свойств.

Литература

1. Шафеев М.А. Переработка отходов электронного и электротехнического оборудования // Пластикс: индустрия переработки пластмасс. 2022. N 8(225). С. 16–20.

2. Переработка смешанных отходов [Электронный ресурс]: URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/165> (дата обращения: 27.03.2024)].
3. Thakur S., Verma A., Sharma B., Chaudhary J., Tamulevicius S., Thakur V.K. Recent developments in recycling of polystyrene based plastics. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (2018). Doi: 10.1016/j.cogsc.2018.03.011
4. Термозластопласты (ТЭП): современный полимерный материал [Электронный ресурс]: URL: <https://rusplast.com/articles/23669> (дата обращения: 09.04.2024).
5. Laurens Delva Mechanical recycling for dummies [Electronic resource] URL: <https://www.ugent.be/ea/match/cpmt/en/research/topics/circular-plastics/mechanicalrecyclingfordummiesv2.pdf> (дата обращения: 27.03.2024).
6. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. и др. Эффективный подход к созданию современных композиционных материалов // Полимерные материалы. 2008. N3. С. 4–14.
7. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1983. 288 с.
8. Friction and Wear Behaviors of HIPS/SBS Polymer Blends [Electronic resource] URL: https://www.researchgate.net/publication/282107442_Friction_and_Wear_Behaviors_of_HIPSSBS_Polymer_Blends (дата обращения: 15.04.2024).