

2024 04

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

Июль-август

входит в базу данных RSCI

Юбилей			
◇ 75 лет академику РАН Ивану Александровичу Новакову. <i>Поздравляем!</i>	3		
◇ НИИ химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина – 75 лет. <i>И.И. Козлова, П.В. Корниенко, В.П. Луконин</i>	4		
Структура и свойства			
◇ Адгезионноспособные пленочные материалы для ПКМ. <i>А.А. Кульков, Ю.В. Антипов, Г.Г. Конкина, А.Н. Пурина</i>	8		
Синтез и технология			
◇ Повышенная стабильность полимерных дисперсий, полученных гетерофазной радикальной полимеризацией стирола и ММА в присутствии водонерастворимых кремнийорганических макромеров. <i>В.Б. Гостенин, И.С. Шиховцева, А.В. Андреева, В.П. Зубов, И.А. Грицкова</i>	11		
◇ Ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. <i>Т.А. Борукаев, А.Х. Саламов</i>	16		
◇ Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок наноглины Cloisite 30B. <i>Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов, С.Д. Зайцев</i>	20		
Анализ и методы расчёта			
◇ Универсальная измерительная ячейка и установка для определения диэлектрических параметров в процессе перехода от жидкого олигомера к твердому полимеру. <i>А.М. Хорт, Г.И. Ездаков, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Анексимов</i>	23		
		Сырье и вспомогательные материалы	
		◇ Исследование возможности применения разбавителя Cardura E10P в эпоксидных композициях. <i>А.Н. Блазнов, Н.В. Бычин, Е.Г. Сакошев, З.Г. Сакошев, Д.А. Савин, П.А. Медведев, В.В. Фирсов</i>	27
		◇ Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами. <i>А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Ковалева, К.С. Цветкова</i>	31
		Применение	
		◇ Особенности активации воды воздействием ультразвука для разработки полимерно-строительных материалов. <i>В.А. Шацкая, Е.С. Шитиков, В.В. Бардушкин, Е.А. Беляева, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова</i>	38
		◇ Исследование влияния адгезионных добавок на прочность связи между слоями поливинилхлоридных тентовых материалов. <i>Н.Р. Лотоцкий, Г.М. Коваленко, А.Н. Полетаева, М.С. Дмитриев</i>	41
		Переработка	
		◇ Каталитический алкоголиз стеклопластика с эпоксидной матрицей. <i>А.Е. Проценко</i>	44
		◇ Сравнительная характеристика термической стабильности полиэтилена в присутствии комплексных наполнителей на основе природного сырья. <i>С.Н. Русанова, К.Б. Вернигоров, В.В. Бушков, Ю.М. Казаков, С.А. Ефремов, О.В. Стоянов</i>	48

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. Горюловский

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 28.08.2024 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 864



75 лет академику РАН Ивану Александровичу Новакову

Поздравляем!

Известному российскому ученому, доктору химических наук, профессору, академику Российской академии наук Ивану Александровичу Новакову 2 июля 2024 года исполнилось 75 лет.

На протяжении многих лет научная, педагогическая и организационная деятельность Ивана Александровича неразрывно связана с Волгоградским государственным техническим университетом (ВолгГТУ) и Российской академией наук.

В период с 1988 по 2014 год И.А. Новаков являлся ректором университета, а с 2014 года по настоящее время – президент ВолгГТУ. С 1991 года – заведующий кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физикохимия полимеров».

Под его руководством Волгоградский государственный технический университет вошел в число ведущих технических университетов России.

Талантливый руководитель, ученый-педагог, организатор российской науки и высшего образования академик И.А. Новаков умело и эффективно направляет деятельность вверенных ему коллективов на дальнейшее развитие и совершенствование фундаментальной химии, химической технологии полимеров, а также воспитание нового поколения ученых и высококвалифицированных специалистов для обеспечения безопасности и независимости России.

Под руководством И.А. Новакова успешно защищены 56 кандидатских и 12 докторских диссертаций

Он автор более 1500 научных работ, в том числе 7 монографий и 262 патентов.

Академиком И.А. Новаковым создана известная научная школа и развивается одно из приоритетных направлений современной химии полимеров, связанное с созданием тепло-, термо- и химически устойчивых полимеров на основе каркасных структур. Разработанные методы синтеза функциональных производных адмантана были реализованы в НПО «Биолар» (Латвия), адмантансодержащие полиимидные плёнки апробированы в НПО «Пластик» (Москва), а адмантансодержащие сополиамидные волокна прошли успешные испытания в производственных условиях Черниговского ПО «Химволокно». На основе адмантансодержащих диаминов разработан ассортимент новых оптических клеев со специальным комплексом свойств, которые внедрены на предприятиях радиоэлектронной промышленности. За серию работ в этом направлении коллектив, возглавляемый И.А. Новаковым, удостоен в 2007 году престижной премии имени С.В. Лебедева.

Под руководством академика И.А. Новакова впервые в мировой практике проведены систематические исследования радикальной полимеризации ионизирующихся мономеров в присутствии органических пероксидов и соединений – доноров атома водорода, а также матричных систем.

Установлены фундаментальные зависимости регулирования кинетических параметров процесса и молекулярных характеристик образующихся полимеров для получения катионных полиэлектролитов, обладающих высокой флокулирующей активностью. Созданы оригинальные рецептура, технология производства катионного

флокулянта КФ-91 и организовано его промышленное производство мощностью 1500 т/год. За эту работу в 2004 году И.А. Новаков с коллегами был удостоен «Премии города-героя Волгограда» в области науки и техники.

Проведенные в научной школе И.А. Новаковым системные исследования по синтезу ранее не описанных азометиновых соединений, используемых в качестве ускорителей вулканизации, стабилизаторов термоокислительного старения и промоторов адгезии внедрены при производстве резинотехнических изделий на крупных заводах Волжского региона.

Фундаментальные и прикладные исследования, проводимые в нашей стране под руководством академика И.А. Новакова, охватывают большой спектр приоритетных направлений полимерной химии и полимерного материаловедения.

Разработаны технологии уникальных, не имеющих аналогов, полимерных композиционных материалов, которые позволили решить ряд актуальных задач в области спортивного строительства при устройстве синтетических покрытий, отвечающих мировым стандартам; подготовки воды хозяйственно-питьевого назначения и очистки оборотной воды; а также специальных задач оборонной техники, судостроения, авиационной и ракетно-космической техники. В 2016 году авторский коллектив удостоен премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники.

Широко известна в нашей стране и за рубежом общественно-научно-просветительская деятельность академика И.А. Новакова. Он возглавляет ряд направлений по линии Российской академии наук, является членом редколлегии более десяти научных изданий, среди которых ведущие журналы по полимерной химии и технологии – «Высокомолекулярные соединения», «Журнал прикладной химии», «Пластические массы», «Тонкие химические технологии» и др.

За выдающиеся достижения в области науки о полимерах, подготовку высококвалифицированных кадров академик И.А. Новаков награжден государственными наградами – орденом «За заслуги перед Отечеством» III степени, заслуженный деятель науки Российской Федерации (2004 г.), а также многочисленными наградами Министерства науки и образования (почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации (1998 г.), почетный работник науки и техники Российской Федерации (2009 г.) и наградами различных министерств и ведомств.

Коллеги и благодарные ученики сердечно поздравляют Ивана Александровича и желают ему доброго здоровья, талантливых учеников и новых творческих свершений на благо отечества и для пользы дела.

Ректорат и коллектив
Волгоградского государственного технического университета.

Редакционная коллегия и редакция журнала «Пластические массы» присоединяются к поздравлениям! Желаем активного творческого долголетия и дальнейшей плодотворной работы в редакционной коллегии нашего журнала!

НИИ химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина – 75 лет

V.A. Kargin Polymer Research Institute – 75 years

И.И. КОЗЛОВА, П.В. КОРНИЕНКО, В.П. ЛУКОНИН

I.I. KOZLOVA, P.V. KORNIENKO, V.P. LUKONIN

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия

JSC V.A. Kargin Polymer Research Institute, Russia, Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Russia

kozlova@nicp.ru

В сентябре 2024 года НИИ полимеров отмечает 75-летие со дня основания. Изложена краткая история института в лицах. Представлены краткие результаты работ, полученные в последние годы.

Ключевые слова: НИИ полимеров, 75-летие, история, результаты

In September 2024 V.A. Kargin Polymer Research Institute celebrates its 75th anniversary. A brief history of the institute in persons is outlined. Brief results of the work obtained in recent years are presented.

Keywords: Polymer Research Institute, 75th Anniversary, history, results

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-4-7

История НИИ полимеров неразрывно связана с историей НИИ органической химии и технологии (ГосНИИОХТ, Москва), а также с двумя химическими заводами Дзержинска – «Рулон» и «Заводстрой». К проблеме получения заводом «Рулон» термостойких и «серебростойких» (стойких к поверхностному растрескиванию) органических стекол отраслевым министерством был привлечен Валентин Алексеевич Каргин (1907–1969). Для решения этой задачи по инициативе В.А. Каргина при заводе «Рулон» в январе 1949 года была организована лаборатория, которая в сентябре этого же года была преобразована в лабораторию №10 ГосНИИОХТ и выделена в отдельную структурную единицу. С этого момента началась история института.

В.А. Каргин часто навещал будущий институт и налаживал его творческие связи с другими научными организациями и вузами – Московским научно-исследовательским физико-химическим институтом им. Л.Я. Карпова, Ленинградским институтом высокомолекулярных соединений и кафедрой ВМС Московского университета, организованной им же в 1955 году.

Руководителем новой научно-исследовательской организации, насчитывающей в то время 39 человек, был назначен инженер завода «Рулон», лауреат Сталинской премии Рафаил Яковлевич Хвиливицкий (1914–1988). В дальнейшем Р.Я. Хвиливицкий стал автором более 50 изобретений, из которых большинство было внедрено в производство. По совокупности работ в 1963 году ему была присуждена ученая степень кандидата технических наук без защиты диссертации. В период с 1963 до 1975 год Р.Я. Хвиливицкий был главным химиком СССР по проблеме «Технология производства высококачественных полимеров хлорвинила и сополимеров его с нитрилом акриловой кислоты, винилацетатом и метилакрилатом».

В институте в разное время трудились и трудятся ученые, получившие широкую известность в стране и за рубежом благодаря их исследованиям и разработкам, а также созданным ими книгам, справочникам и учебным пособиям [1–29]. Формат журнальной статьи не позволяет рассказать даже коротко о каждом из них, поэтому ниже упомянуты ученые, внесшие наиболее значительный вклад в становление и развитие института.

Профессор Ехиэл Наумович Зильберман (1923–2017) работал в институте в 1954–1970 гг. В 1963 году он защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование в области реакций нитрилов с хлористым водородом и гидроксильными соединениями» и стал первым доктором наук среди химиков Дзержинска. Е.Н. Зильберман был одной из важных фигур в становлении Дзержинска как крупного не только производственного, но и научного центра.

Особое значение имели его труды по тематике ПВХ, а вышедшая в 1968 году под его редакцией монография «Получение и свойства поливинилхлорида» [1] на несколько десятилетий стала настольной книгой не только всех советских, но и многих зарубежных химиков, занимающихся исследованиями этого полимера. Многие разработки, выполненные под его руководством, были внедрены на промышленных предприятиях.

Профессор Вольф Самойлович Этлис (1924–2013) был участником Великой Отечественной войны, в НИИ полимеров работал в 1952–1990 гг. В 1960-е годы В.С. Этлис руководил в институте работами по получению цианакрилатов и клеев на их основе. По предложению В.С. Этлиса основным мономером для их получения был выбран не этил- α -цианакрилат (ЭЦА), уже широко известный за рубежом, технология синтеза которого в СССР разрабатывалась в ИНЭОС под руководством академика В.В. Коршака, а длинноцепочный мономер – этоксиэтил- α -цианакрилат (ЭЭЦА). В.С. Этлис предложил и руководил работами по синтезу и других мономеров цианакрилового ряда: алкоксиалкил-, карбалкоксиалкил-, фторцианакрилаты. Сотрудникам института во главе с В.С. Этлисом впервые удалось получить цианакрилатные клеи, работоспособные при температурах 250–300°C, что стало предметом международных патентов, полученных в США, Германии, Великобритании и Японии. По инициативе и под руководством В.С. Этлиса также были получены препараты «Цетахлор» (цетилпиридинийхлорид) и «Церигель» (спиртовой раствор поливинилбутирала и цетилпиридиний хлорида). «Цетахлор» нашел применение в качестве дезинфицирующего препарата, в т.ч. для лечения осложненных гнойных заболеваний. «Церигель» применялся для обработки операционного поля и для дезинфекции рук перед операциями и медицинскими манипуляциями, при массовой заготовке крови в стационарных и выездных условиях, при производстве бактериальных препаратов и кровезаменителей.

Участником Великой Отечественной войны был и профессор Борис Петрович Штаркман (1924–2013), работавший в НИИ полимеров в 1957–2004 гг. Б.П. Штаркман стал автором трёх глав монографии «Получение и свойства поливинилхлорида» [1]. Он написал для этой книги главы «Структура поливинилхлорида», «Молекулярные свойства поливинилхлорида», «Морфология и физические свойства порошкообразного поливинилхлорида». Основными направлениями его исследований были: структура аморфных полимеров, пластификация полимеров, поведение полимеров при всестороннем сжатии, разработка непрерывных процессов полимеризации, процессы переработки термопластов. Под его руководством были разработаны новые материалы на основе

ПВХ и ПММА, проведены исследования связи между структурой и свойствами полимеров, исследования процесса получения монолитных материалов из порошкообразных теплостойких полимеров; были разработаны новые высокоэффективные методы получения изделий из полимеров. Монография Б.П. Штаркмана «Пластификация поливинилхлорида» [5], изданная в 1975 году, посвящена физико-химическим основам пластификации ПВХ. Книга до сих пор является одним из главных источников информации для всех специалистов, занимающихся разработкой материалов на основе пластифицированного ПВХ.

Профессор Юрий Васильевич Овчинников (род. 1926) также был участником Великой Отечественной войны. В НИИ полимеров он работал в 1953–1990 гг. Под его руководством в институте был создан ряд ПВХ материалов для медицинских целей: для изготовления медицинских трубок и шин, для производства мешков для хранения крови и кровезаменителя, для медико-технических изделий, рентгеноконтрастный материал для серии медицинских изделий. Также в лаборатории, возглавляемой Ю.В. Овчинниковым, были разработаны и внедрены в промышленность материалы на основе пластифицированного ПВХ для других областей применения: пленка для металлопластов; негорючий декоративно-отделочный материал для авиации; пластикат для обуви, в т.ч. – газонаполненный; материалы для космической техники и др. За разработку научных основ создания и внедрение перечисленных материалов в промышленное производство Ю.В. Овчинникову в 1982 году была присуждена Премия Совета Министров СССР.

Профессор Карл Самойлович Минскер (1929–2003) работал в институте в 1953–1968 гг. В 1965 году К.С. Минскер защитил докторскую диссертацию на тему «Гетерогенная каталитическая полимеризация под действием Al-Ti систем». Эта диссертация обобщила результаты исследований в области стереоспецифической полимеризации, проведенных им в течение восьми лет. Работая в институте, К.С. Минскер много времени уделял популяризаторской работе – читал лекции на заводах, в вузах и научных организациях. Несколько лет параллельно с основной работой он вел преподавательскую деятельность в Горьковском политехническом институте, где читал лекции по химии и технологии ВМС, и в Горьковском университете имени Н.И. Лобачевского, где читал отдельные главы спецкурса по химии ВМС. В марте 1968 года К.С. Минскер был избран по конкурсу профессором кафедры физической химии Башкирского университета и переехал в Уфу. Книга «Деструкция и стабилизация поливинилхлорида» [3, 6], написанная им в соавторстве с работавшей в институте Галиной Теодоровной Федосеевой, увидела свет уже после его отъезда в Уфу.

Доктор химических наук Александра Егоровна Куликова (1929–2015) – первая из женщин Дзержинска, получившая ученую степень доктора наук, трудилась в институте в 1952–1990 гг. В возглавляемой ею лаборатории был разработан ряд новых сополимеров различного назначения. К ним относятся привитые сополимеры, построенные по принципу «ядро-оболочка», которые нашли применение в качестве модификаторов ударопрочности ПВХ и ПММА; сополимеры с двойными связями, на основе которых можно получать химстойкие сшитые стекла; водорастворимые сополимеры, используемые в качестве буровых реагентов и пленкообразующих соединений; полимерполикатионаты, которые можно использовать в качестве гетерогенных катализаторов в реакции этерификации и др. Все перечисленные разработки были защищены авторскими свидетельствами на изобретения.

Доктор химических наук Виктор Рувимович Лихтеров (1930–2002), работавший в институте в 1953–2002 гг., занимался исследованиями по синтезу мономеров, инициаторов свободнорадикальной полимеризации и вспомогательных материалов. Под его руководством разработана и внедрена в промышленность оригинальная технология получения триаллилизотиоцианурата, разработан метод оксиэтилирования циануровой кислоты с целью получения тригидроксиэтилизотиоцианурата. Также он разработал технологию получения ряда азотсодержащих адгезионных добавок, которые нашли применение в адгезионноспособных ПВХ-пластизолях взамен импортных добавок.

Доктор химических наук Людмила Соломоновна Богуславская (1931–1993) работала в НИИ полимеров в 1964–1992 гг. Ее работы в области фторсодержащих соединений и, в частности, в области фторакриловых мономеров, позволили институту выйти на высокий мировой уровень. Вместе со своими учениками она открыла ряд новых методов избирательного фторирования, которые были опубликованы в виде обширной главы в коллективной монографии «Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе» [12]. Книга была выпущена в 1987 году издательством «Наука», а в 1989 году – на английском языке издательством Springer Link [14]. Л.С. Богуславской и её учениками были открыты два новых обширных подкласса органических реакций: окислительное нуклеофильное замещение галогенов у насыщенного атома углерода (сообщение об открытии опубликовано в журнале «Успехи химии» в 1988 году, с. 1322–1352) и селективное окислительное замещение атомов водорода у sp³-гибридного атома углерода (опубликовано в журнале «Успехи химии» в 1990 году, с. 865–887).

Профессор Сергей Алексеевич Аржаков (1933–2023) работал в НИИ полимеров в 1956–1980 гг., с 1964 по 1980 год руководил институтом. В 1973 году он вместе с группой сотрудников института стал лауреатом Государственной премии за создание нового органического стекла с теплостойкостью до 200°C. В 1975 году за цикл работ «Структурно-механические свойства полимерных стёкол» ему была присуждена учёная степень доктора химических наук. Основная научная деятельность С.А. Аржакова относится к исследованиям в области физико-механических свойств полимерных стекол. В 1980 году С.А. Аржаков перешел на работу в Москву, с 1985 года работал в МГУ.

Профессор Валентин Васильевич Гузев (1936–2015) работал в институте в 1958–2008 гг., руководил институтом в 1980–2007 гг. Результаты научной деятельности В.В. Гузеева в области структуры, механических свойств, термодинамики, реологии расплавов и разработки композиций ПВХ отражены в написанной им в 2012 году монографии [27]. Значительным вкладом В.В. Гузеева не только в историю института, но и в факт самого его существования до настоящего времени, является то, что благодаря умелому руководству директора и его команды НИИ полимеров с опытным заводом в сложных условиях 1990-х годов остался целостной организацией.

Профессор Александр Петрович Синеоков (1936–2019) работал в институте в 1960–2017 гг. При непосредственном участии А.П. Синеокова и под его руководством в НИИ полимеров развивались направления по синтезу акриловых мономеров, разработке анаэробных герметиков и созданию акрилатных клеев. Большой вклад он внес в освоение новых марок органических стекол, шлихтующих препаратов и реагентов для буровых установок, препаратов медицинского назначения. В 1999 году за разработку технологии получения акриловых материалов и их внедрение в различных отраслях промышленности А.П. Синеоков вместе с группой сотрудников института был удостоен звания лауреата Премии правительства РФ.

Академик В.А. Каргин до конца своей жизни был научным консультантом НИИ полимеров, систематически приезжал в институт. После смерти В.А. Каргина институт в течение многих лет консультировали его ученики – Виктор Александрович Кабанов (1934–2006), Николай Альфредович Платэ (1934–2007) и Николай Филиппович Бакеев (1932–2016), сами ставшие впоследствии академиками. Одним из научных консультантов института была и ученица В.А. Каргина – профессор Анна Александровна Тагер (1912–1999), замечательный педагог, по книге которой «Физико-химия полимеров», впервые изданной в 1963 году, обучалось и обучается не одно поколение студентов-химиков.

С 1950 года научным консультантом института был московский профессор Альфред Анисимович Берлин (1912–1978), крупнейший ученый в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, до 1958 года работавший в ВИАМ над проблемами материаловедения для авиационной техники, а затем – в Институте химической физики АН СССР.

Не забывали институт и горьковские (нижегородские) ученые. Сотрудничество с институтом в 1953 году начал известный в СССР и за рубежом специалист по органической химии Григорий

Алексеевич Разуваев (1895–1989, академик АН СССР с 1966 г.). Среди ученых, консультировавших научные направления института, был и другой выдающийся горьковский учёный – профессор Александр Васильевич Рябов (1908–1975), заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений, декан химического факультета и директор НИИ химии при ГГУ им. Н.И. Лобачевского. Александр Васильевич консультировал в основном тематику разработки теплостойких авиационных органических стекол.

Академики В.А. Каргин, В.А. Кабанов, Н.А. Платэ, Н.Ф. Бакеев и Г.А. Разуваев, профессора А.А. Берлин, А.В. Рябов и А.А. Тагер не только содействовали институту в решении сложнейших научных проблем, но и помогали становлению высококвалифицированных учёных из числа его специалистов.

Докторские диссертации в 1960-е годы защитили Е.Н. Зильберман, В.С. Этлис и К.С. Минскер; в 1970-е годы – Б.П. Штаркман, А.П. Синееков, Ю.В. Овчинников, Л.С. Богуславская, А.Е. Куликова, С.А. Аржаков, Д.Н. Борт и В.В. Гусев; в 1980-е годы – В.М. Ульянов, В.Р. Лихтеров, А.И. Дьячков и Г.Ф. Вытнов; в 1991 году – В.А. Фомин. Представитель научной школы Е.Н. Зильбермана К.В. Ширшин защитил докторскую диссертацию в 2010 году, а один из учеников Е.Н. Зильбермана, А.Е. Куликовой и А.А. Тагер Е.С. Ключин – в 2015 году.

В настоящее время ключевыми направлениями работ института являются: конструкционные полимерные материалы-заполнители для многослойных композитов; полимерные материалы оптического назначения для остекления и приборостроения; клеевые и герметизирующие полимерные материалы; дисперсионные и растворные виниловые сополимеры различного назначения; олигомеры, полимеры и органические соединения специального назначения. Ниже перечислены основные краткие результаты работ, проведенных в институте по этим направлениям в последние несколько лет.

Разработана [30], запатентована и внедрена в производство технология получения конструкционных теплостойких полиглицтаримидных пенопластов «Акримид» на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты. Уникальный комплекс температурно-деформационных параметров полимерной матрицы позволяет безальтернативно применять «Акримид» в современных технологиях склеивания, формования и ламинирования композитных многослойных конструкций в качестве легкого внутреннего заполнителя. На основе разработанной технологии возможно получение функциональных пеноматериалов специального назначения [31]. Также разработан ряд вспененных композитных материалов на основе ПВХ и различных полиизоцианатов [32, 33].

Разработаны методы получения ряда новых функциональных (со)полимерных материалов оптического назначения: сополимерное органическое стекло с теплостойкостью 160–180°C на основе систем виниловых мономеров; эффективные оптические детекторы квантовых частиц на основе ПММА с применением комплекса функциональных добавок (первичный сцинтиллятор – спектросмещающий агент); оптический монолит на основе ПММА толщиной 250–300 мм для изготовления иллюминаторов сверхглубоководной техники.

Разработаны новые адгезивные материалы с повышенными эксплуатационными свойствами – клеи и герметики (Анатерм-118, Анатерм-53, Анатерм-508, Анатерм-116, Анатерм-ПК82, Анатерм-222, Анатерм-223, Анатерм-120, Анатерм-527, Анатерм-ЭЦА и Анатерм-ЭЦА-В); УФ-отверждаемые клеи (Квант-501, Квант-502, Квант-501М) и композиции для полимерных покрытий оптических кварцевых волокон (Квант-408/409, Квант-410/411); а также склеивающая полиуретановая заливочная композиция (Унигерм-ПУ-1) и склеивающие пленки на основе полиуретанов и поливинилбутирала [34–39].

Разработан широкий ряд низко- и высокомолекулярных продуктов различного назначения и методов их получения. К таким продуктам можно отнести (со)полимерные (мет)акриловые материалы для быстроотверждаемых композиций медицинского и технического назначения; сополимерные адгезивы и растворы медицинского назначения; олиго- и полиэферы на основе аллиловых мономеров; функциональные добавки для полимерного синтеза (анионоактивные эмульгаторы, низкотемпературные инициаторы и др.).

В 2013, 2016, 2019 и 2023 годах на базе НИИ полимеров были проведены Международные научно-технические конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», председателем программного комитета конференции неизменно был академик РАН Александр Александрович Берлин.

Таким образом, НИИ полимеров сохраняет позиции лидера инновационного развития химии полимеров России, создавая и внедряя наукоемкие технологии, разрабатываемые профессиональным и успешным коллективом, опирающимся на 75-летний опыт исследований и разработок.

Литература

1. Зильберман Е.Н. (ред.). Получение и свойства поливинилхлорида. – М.: Химия, 1968.
2. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов, 1972. М.: Химия, 448 с.
3. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – Издание 1-е, М.: Химия, 1972.
4. Морозов Л.А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Л.А. Морозов, Ю.А. Кашеварова, О.М. Слепцова (практическое руководство) – М.: Химия, 1972. – 232 с.
5. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1975.
6. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – Изд. 2-е, М.: Химия, 1979.
7. Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида – М.: Наука, 1982.
8. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. 1984, М., Высшая школа, 224 с.
9. Муштаев В.И., Ульянов В.М., Тимонин А.С. Сушка в условиях пневмотранспорта – М.: Химия, 1984.
10. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Химические превращения и микроструктура высокомолекулярных соединений. Примеры и задачи, 1985, Горький: ГПИ, 94 с.
11. Минскер К.С. Изобутилен и его полимеры. – М.: Химия, 1986.
12. Алексеева Л.А., Бардин В.В., Богуславская Л.С. и др. Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе. – Новосибирск: Наука, 1987, 257 с.
13. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов – М.: Химия, 1988.
14. Boguslavskaya L.S. and Cuvatkin N.N. Halogen Fluorides in Organic Synthesis. В книге: New Fluorinating Agents in Organic Synthesis. Editors L. German and S. Zemskov. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1989, 283 с.
15. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н. Полиакриламид – М.: Химия, 1992, 192 с.
16. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1992.
17. Arzhakov S.A., Arzhakov M.S. Structural and Mechanical Behavior of Polymer Glasses. – Nova Science Publishers Commack, New York, 1997. 275 с.
18. Cuvatkin N.N. and Panteleeva I.Yu. Polifluoracrilates. В книге: Modern Fluoropolymers. Edited by Jon Scheirs. – Jon Wiley & Sons. Chichester, New York, Weinheim, Singapur, Toronto. 1997, 637 с.
19. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
20. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. – Владимир, 2002.
21. Луконин В.П. Информационные технологии в автоматизированных системах активного контроля утечек потенциально опасных сред – Нижегород. гос. техн. ун-т. – Н. Новгород, 2003 (Тип. НГТУ). – 84 с.
22. Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. – Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. – 328 с.
23. Склеивание в машиностроении. Справочник в 2 томах. /Аронович Д. А., Варламов В. П., Войтович В. А. и др.; Под общ. ред. Малышевой Г.В. – М.: Наука и технологии, 2005. – 544 с.; ил.

24. Физико-химические характеристики веществ: справочник проектировщика химического оборудования / В.М. Ульянов – Н. Новгород: НГТУ, 2009. – 308 с.
25. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ: пер. с англ. / ред. Р.Ф. Гроссман; ред. пер. В.В. Гузеев. – 2-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.
26. Применение анаэробных и герметизирующих материалов при изготовлении и ремонте машин и оборудования / Какуевичкий В.А., Аронович Д.А., Грязнов Б.А. и др. Ин-т проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины. – Киев, 2010. – 136 с.
27. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 284 с., ил.
28. Грязнов Б.А., Бухтияров В.К., Какуевичкий В.А., Аронович Д.А., Налимов Ю.С. Применение и прочность полимерных материалов при изготовлении и ремонте машин и оборудования. Ин-т проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины. – Киев, 2013. – 296 с.
29. Аронович Д.А. Анаэробные адгезивы: состав, свойства, применение. – Н. Новгород, 2024. – 444 с.
30. Корниенко П.В., Горелов Ю.П., Хохлова Т.А. и др. Конструкционные поли(мет)акрил-имидные пенопласты специального назначения / Сб. тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Екатеринбург – 2016 – Т.2а, С. 83.
31. Ширшин К.В., Корниенко П.В., Шалагинова И.А. и др. Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов / Пластические массы – 2020, №3–4, С. 15–18.
32. Сафонов А.Н., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Зайцев С.Д. Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов / Пластические массы, 2023, №3–4, С.16–19.
33. Сафонов А.Н., Корниенко П.В. Температурно-деформационные характеристики конструкционных полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров / Сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. молодеж. конф. «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» Томск – 2022, С. 262–263.
34. Синеокова О.А., Мурох А.Ф., Аронович Д.А. и др. Реакционноспособные клеевые и герметизирующие композиции производства АО «НИИ полимеров» и новые разработки / Крепеж, клеи, инструменты. – 2023, №2, С. 40–45.
35. Сивохина О.С., Зайтова Н.В., Хамидулова З.С., Ширшин К.В. Термоотверждаемый акриловый клей высокой прочности / Клеи, герметики, технологии – 2020, №6, С. 42–43.
36. Синеокова О.А., Хамидулова З.С., Червякова Г.Н., Белодед Л.Н. Повышение теплостойкости акрилового адгезива оксазолондосодержащими олигоуретанами / Пластические массы – 2019, №7–8, С. 45–48.
37. Тарасов Д.А., Овчинникова И.А., Аронович Д.А., Хамидулова З.С. Исследование оптического волокна с новыми УФ-отверждаемыми акриловыми защитными покрытиями // Клеи, герметики, технологии. 2019. №3, С. 34–38.
38. Сивохина О.С., Синеокова О.А., Бондаренко Н.А. УФ-отверждаемые адгезивы для оптоэлектроники / Тез. докл. IX Всероссийск. науч.-практич. конф. с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». Санкт-Петербург – 2023.
39. Устюжанцева Н.А., Мурох А.Ф., Шалагинова И.А., Жукова Г.А. Полиуретановая склеивающая композиция / Клеи, герметики, технологии – 2020, №7, С. 46–47.

Адгезионноспособные пленочные материалы для ПКМ

Adhesive-capable film materials for PCM

А.А. КУЛЬКОВ, Ю.В. АНТИПОВ, Г.Г. КОНКИНА, А.Н. ПУРИНА

A.A. KULKOV, Y.V. ANTIPOV, G.G. KONKINA, A.N. PURINA

АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково, Московская обл., Россия
Central Research Institute for Special Machinery JSC, Khotkovo, Moscow Region, Russia
nasty-a-miti@mail.ru

В данной работе рассмотрена возможность соединения слоев полимерных композиционных материалов (ПКМ) адгезивами на основе химически модифицированного полиэтилена. Исследована адгезионная прочность между стеклопластиком на основе эпоксидного связующего и адгезивами на основе различных сополимеров этилена, а также изучено влияние температуры и давления на адгезию между материалами.

Ключевые слова: адгезионноспособный материал, адгезив, адгезионная прочность, модифицированный полиэтилен, сополимер этилена

This paper considers the possibility of joining layers of polymer composite materials (PCM) with adhesives based on chemically modified polyethylene. The adhesive strength between epoxy fiberglass and adhesives (various ethylene copolymers) was investigated. The influence of temperature and pressure on the adhesion between materials has been studied.

Keywords: adhesive-capable material, adhesive, adhesive strength, modification of polyethylene, ethylene copolymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-8-10

Современный уровень развития ПКМ позволил значительно расширить области их применения в широком диапазоне температур в различных климатических зонах. Одним из перспективных направлений является применение ПКМ в изделиях, длительно работающих в условиях повышенных давлений, высокой влажности, а также в водной (в т.ч. морской) среде. Гетерогенная структура, повышенная пористость, зависимость механических свойств от воздействия водной среды значительно ограничивают области применения ПКМ. Повышение эффективности и работоспособности изделий из ПКМ возможно при использовании защитных герметизирующих покрытий.

Среди имеющейся номенклатуры герметизирующих материалов (резиновые смеси каладрованные, лакокрасочные и пленочные материалы) наибольший интерес представляют пленочные материалы.

Сочетание герметизирующего покрытия на основе пленочного материала с ПКМ позволит без значительного увеличения веса повысить работоспособность изделий. Основным направлением решения проблемы применения пленочных материалов в качестве герметизирующего слоя является обеспечение требований по получению адгезионной прочности на границе раздела «покрытие – ПКМ». Адгезия к поверхности ПКМ является одним из важнейших свойств покрытий. Потеря адгезии приводит к утрате механической устойчивости конструкции из ПКМ и к ее разрушению [1, 2].

Адгезия, как известно, представляет собой крайне сложное явление, включающее в себя как механическое (реологическое), так и физико-химическое (межмолекулярное) взаимодействие [3]. В любом случае ответственность за протекание того или иного механизма несет наличие в полимере полимерных функциональных групп [4, 5]. Чем больше этих групп содержит полимер, тем выше его адгезионные свойства. Такими полярными группами являются карбоксильные, гидроксильные, амидные группы и др. [1, 5, 6].

В данной статье рассмотрены сополимеры на основе полиолефинов и их способность повысить адгезионную прочность пленочного материала к ПКМ и обеспечить технологичность при изготовлении на его основе защитных герметизирующих покрытий.

В качестве адгезивов в статье рассмотрены сополимер этилена с винилацетатом марки 11306-075 ТУ 20.16.10-211-00203335-2017 и сополимеры этилена марки «Эталитен» ТУ 2211-001-60870249-2009.

Известно, что образование адгезионной связи между молекулами адгезива и поверхностью ПКМ (субстрат) происходит при формировании поверхности контакта с дальнейшим возникновением связей. Для формирования контакта поверхностей адгезива и субстрата важную роль играют температура и давление, а также структура и природа покрываемой поверхности. Температура и давление оказывают влияние на реологию адгезива и диффузию сегментов макромолекул адгезива в поверхность субстрата, а от структуры и природы поверхности субстрата зависят адсорбционные явления, такие как смачивание. Протекание реологических и диффузионных процессов является необходимым условием межмолекулярного взаимодействия и возникновения адгезионных связей [6, 7].

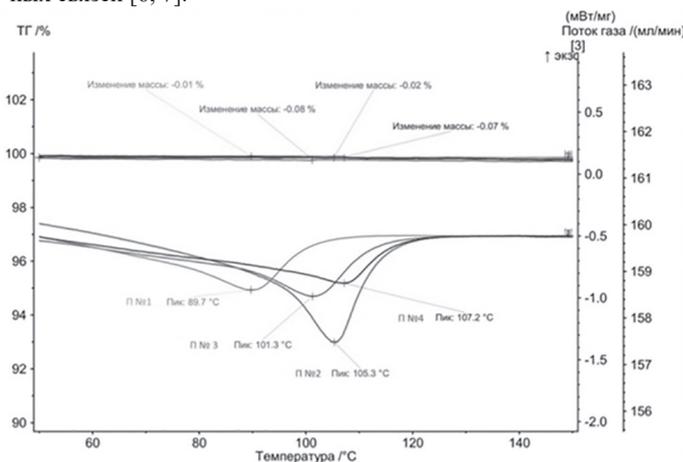


Рис. 1. ТГ- и ДТА-кривые исследованных образцов адгезивов.

П №1 – адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом, П №2 – адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой, П №3 – адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом, П №4 – адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом).

Учитывая разнообразие причин, определяющих адгезионную прочность, была проведена оценка свойств выбранных адгезивов, таких как температура плавления, интервал температур нахождения в вязкотекучем состоянии, потеря массы в данном интервале температур (рис. 1). Исследование термических свойств пленочного материала на основе адгезивов марки 11306–075 и марки

«Эталитен» проводили с использованием прибора синхронного термического анализа TG NETZSCH F3 Jupiter. Условия проведения эксперимента: тигель – Pt с корундовой вставкой (Al_2O_3), среда – воздух, скорость подъема температуры – 10 К/мин, диапазон температур 25–200°C.

Как видно из рисунка 1, температура плавления представленных материалов находится в интервале температур от 90 до 107°C. Потеря массы составила не более 0,1%.

В качестве ПКМ (субстрата) был выбран стеклопластик на основе стеклоткани Т-10-14 и хлорсодержащего эпоксидного связующего ЭХД-У. Для оценки возможности формирования адгезионных связей между адгезивом и ПКМ (субстратом) в процессе полимеризации связующего было проведено сравнение термических свойств данных адгезивов и связующего с использованием прибора синхронного термического анализа.

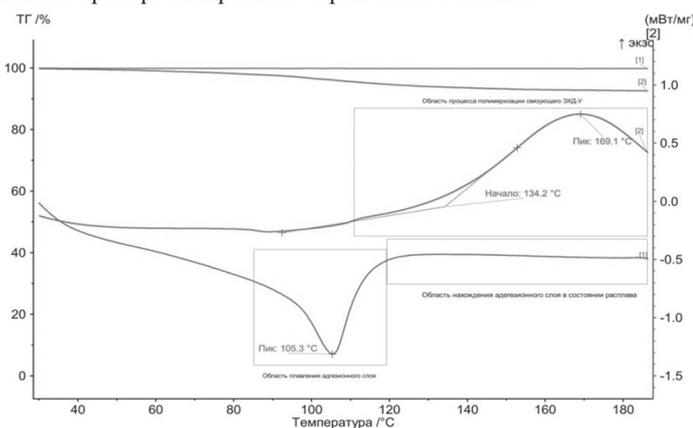


Рис. 2. ТГ- и ДТА-кривая адгезива на основе сополимера этилена с акриловой кислотой [1] и его сравнение с ТГ- и ДТА-кривой эпоксидного связующего ЭХД-У [2].

Как видно из рисунка 2, к моменту начала полимеризации связующего при температуре 134,2°C до завершения процесса при температуре 169,1°C адгезив находится в расплавленном состоянии, что является одним из определяющих факторов для осуществления межмолекулярного взаимодействия «адгезив – субстрат».

В качестве характеристики адгезионной прочности выбрана «прочность при отслаивании». Оценку адгезионной прочности проводили на стандартных образцах с исследованием влияния температуры и давления. Стандартные образцы для проведения испытаний (согласно ГОСТ 411–77) представляют собой полоску длиной 125 мм и шириной 25 мм, вырезанную из отпрессованной за один технологический цикл плиты, представляющей собой стеклопластик на основе стеклоткани Т-10-14 и хлорсодержащего эпоксидного связующего ЭХД-У с наплавленным сверху слоем пленочного материала (адгезива) (рис. 3).

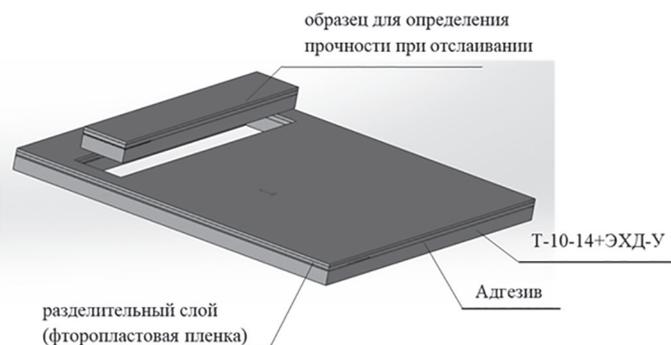


Рис. 3. Экспериментальный образец.

Выбор температуры прессования проводился на основании данных ДТА (рис. 2). Величину давления выбирали из расчета контактного давления, реализуемого в технологии изготовления стеклопластиковых изделий. Влияние условий прессования на величину адгезионной прочности представлено в таблицах: температуры от 140 до 160°C (таблица 1) и давления от 0,1 до 0,2 МПа (таблица 2). Испытания проводили согласно разработанной методике в соответствии с ГОСТ 411-77.

Таблица 1. Влияние температуры прессования на адгезионную прочность (удельное давление прессования 0,15 МПа).

Вид пленочного материала	Прочность при отслаивании, Н/мм		
	Температура прессования, °C		
	140	150	160
№1 (адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом)	7,58	5,60	5,91
№2 (адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой)	19,9	22,0	19,8
№3 (адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом)	3,25	3,25	3,33
№4 (адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом)	3,53	3,80	4,31

Таблица 2. Влияние давления прессования на адгезионную прочность.

Вид пленочного материала	Прочность при отслаивании, Н/мм		
	Удельное давление прессования, МПа		
	0,1	0,15	0,2
№1 (адгезив на основе сополимера этилена с винилацетатом)	5,68	5,60	4,62
№2 (адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой)	20,8	22,0	20,9
№3 (адгезив на основе сополимера этилена с этилакрилатом)	3,06	3,25	3,17
№4 (адгезив на основе сополимера этилена с малеиновым ангидридом)	3,45	3,80	3,12

Полученные результаты показали, что в указанном интервале температур и давлений прессования значительного изменения адгезионной прочности образцов не происходит. Оптимальным уровнем параметров прессования является температура 150°C и удельное давление 0,15 МПа. При этом адгезив на основе сополимера этилена и акриловой кислоты показывает прочность при отслаивании от ПКМ значительно выше, чем остальные адгезивы.

Известно, что на адгезионную прочность оказывает влияние диффузия сегментов макромолекул адгезива в поверхность субстрата, смачивание поверхности субстрата расплавом адгезива. Для этого был проведен микроструктурный анализ границы раздела «адгезив–ПКМ» с использованием поста микроскопа МИ-1Т при увеличении 20×.

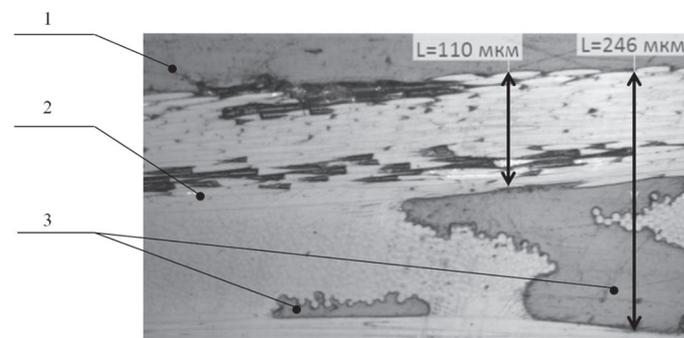


Рис. 4. Микроструктура границы раздела прессованного образца стеклопластика на основе ткани Т-10-14 и связующего ЭХД-У с адгезивом на основе сополимера этилена с винилацетатом при увеличении 20×. 1 – адгезив, 2 – стеклопластик (субстрат), 3 – участки затекания адгезива в структуру стеклопластика (субстрата).

На рисунке 4 представлены фотографии микроструктуры границы раздела «адгезив – стеклопластик (ПКМ)» образцов, полученных при температуре прессования (150±1)°C и давлении от 0,15 МПа. Образцы для микроструктурного анализа отшлифованы абразивами с зернистостью от 200 до 63 мкм и отполированы с использованием алмазной суспензии 1 мкм на шлифовально-полировальном станке LaboPol-20 со съемными дисками.

Данный рисунок показывает, что при выбранных давлении и температуре наблюдается проникновение расплава в структуру стеклопластика на глубину до 250 мкм, на границе контакта отсутствуют воздушные пузыри.

Проведенные исследования показали, что представленные сополимеры – этилена с винилацетатом марки 11306–075, этилена с акриловой кислотой, этилена с этилакрилатом и этилена с малеиновым ангидридом марки «Эталитен» – могут быть использованы в качестве адгезионного слоя в пленочных материалах, используемых в качестве герметизирующих слоев в ПКМ.

Выражаем благодарность за помощь в подборе материалов для исследований сотрудникам АО «МИПП–НПО «Пластик» Т.А. Иваненко и Н.Н. Филипповой.

Литература

1. Хамматова Э.А., Абуталипова Л.Н., Мекешкина-Абдуллина Е.А. Создание многофункционального пленочного материала с улучшенными адгезионными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. 2013, Т.16, №14. С.144–147.
2. Заикин А.Е., Ахметов А.Р. Повышение адгезии между компонентами смеси полиэтилен-полихлоропрен под действием нанонаполнителей // Клеи, герметики, технологии. 2020. №2. С. 2–7.
3. Абзальдинов Х.С., Садова А.Н., Ярушин Р.С. Стоянов О.В. Адгезионные материалы на основе модифицированного низкомолекулярного сополимера этилена с винилацетатом // Клеи, герметики, технологии. 2020. №2. С. 151–153.
4. Богомолов Н.Н. Функциональные материалы для многослойных барьерных пленок // Полимерные материалы. 2014. №12. С. 14–18.
5. Мокина А.А. Основы адгезии полимеров // MASTERS JOURNAL. 2016, N 1. С. 84–88.
6. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. С. 38–44.
7. Каган Д.Ф., Гуль В.Е., Самарина Л.Д. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия, 1989. С. 175–190.

Повышенная стабильность полимерных дисперсий, полученных гетерофазной радикальной полимеризацией стирола и ММА в присутствии водонерастворимых кремнийорганических макромеров

Increased stability of polymer dispersions obtained by heterophase radical polymerization of styrene and MMA in the presence of water-insoluble organosilicon macromeres

*В.Б. ГОСТЕНИН¹, И.С. ШИХОВЦЕВА^{1,2}, А.В. АНДРЕЕВА¹, В.П. ЗУБОВ¹, И.А. ГРИЦКОВА¹
V.B. GOSTENIN¹, I.S. SHIKHOVTSEVA^{1,2}, A.V. ANDREEVA¹, V.P. ZUBOV¹, I.A. GRITSKOVA¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Россия, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, г. Москва

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

² N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow
flik7@mail.ru

Показано, что при сополимеризации метилметакрилата с поверхностно-активным сомономером α,ω -дипропилметакрилатполидиметилсилоксаном с числом повторяющихся диметилсилоксановых звеньев $n = 20$ (ДПМПДМС) на поверхности образующихся из микрокапель полимерно-мономерных частиц формируются прочные межфазные адсорбционные слои, обеспечивающие устойчивость частиц к различным видам воздействий.

Ключевые слова: поверхностно-активные макромеры, кремнийорганические поверхностно-активные соединения, узкое распределение частиц по размерам, полимерные суспензии, устойчивость полимерных суспензий

It is shown that during the copolymerization of methyl methacrylate with the surfactant comonomer α,ω -dipropylmethacrylatepolydimethylsiloxane with the number of repeating dimethylsiloxane units $n = 20$ (DPMPDMS), strong interfacial adsorption layers are formed on the surface of polymer–monomer particles formed from microdrops, ensuring the stability of particles to various types of influences.

Keywords: surfactants, organosilicon surfactants, narrow particle size distribution, polymer suspensions, stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-11-15

Введение

Проблема устойчивости полимерных суспензий, тесно связанная со свойствами поверхности полимерных частиц, модифицированной адсорбционными слоями ПАВ, до сих пор остается актуальной. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что эта проблема является одной из центральных во многих технологических процессах в различных отраслях народного хозяйства [1, 2], а с другой – отсутствием необходимых сведений для выбора условий формирования на поверхности полимерных частиц прочных адсорбционных слоев, способных обеспечить устойчивость частиц при синтезе, хранении и применении [3, 4]. Так, в ряде случаев необходима устойчивость полимерных суспензий к действию высоких и низких температур, механическому перемешиванию, электролитам, часто добавляемым к дисперсионной среде, и т.д. Это означает, что межфазные адсорбционные слои должны противостоять процессам, приводящим к изменению размеров частиц дисперсной фазы в результате коалесценции, изотермической перегонки или коагуляции, т.е. в поверхностных слоях частиц должен формироваться прочный структурно-механический барьер. Для этого необходима высокая вязкость и механическая прочность межфазных слоев, а также определенная гидрофиллизация поверхности (для плавного перехода от дисперсной фазы к дисперсионной среде), т.е. создание дополнительной стерической стабилизации частиц [2, 5, 6].

Эти представления были положены в основу обсуждения результатов изучения устойчивости полиметилметакрилатных суспензий к различным видам воздействий.

В [7, 8] на примере стирола и метилметакрилата (ММА) было показано, что использование в качестве стабилизаторов при

проведению гетерофазной радикальной полимеризации нерастворимых в воде кремнийорганических ненасыщенных олигомеров, способных сополимеризоваться с основным мономером (макромером-ПАМ), позволяет ускорить синтез и в одну стадию получать устойчивые суспензии с размерами частиц до 1,5 мкм и с узким распределением по размерам. Нами было выдвинуто предположение, что механизм этих эффектов обусловлен формированием прочных стабилизирующих межфазных слоев (оболочек) на поверхности полимерно-мономерных частиц, начиная с начальных конверсий мономера, образованных с участием ПАМ, сополимеризующихся с основным мономером.

Следовало ожидать, что наличие таких оболочек на поверхности полученных полимерных частиц может придавать особые свойства дисперсиям, в частности, влиять на их коллоидную устойчивость. Целью данной работы является систематическое исследование влияния различных факторов (долговременного хранения, действия высоких и низких температур, ионной силы) на коллоидную устойчивость таких систем на примере дисперсии ПММА, полученной путем радикальной сополимеризации ММА с α,ω -дипропилметакрилатполидиметилсилоксаном с числом повторяющихся диметилсилоксановых звеньев $n = 20$ (ДПМПДМС).

Исходные вещества

Метилметакрилат – использовали продукт степени чистоты «Ч», предварительно дважды очищали методом перегонки. Характеристики мономера: $T_{\text{кип}} = 33^\circ\text{C}$ (55 мм. рт. ст.), $d_4^{20} = 0,936$ г/см³, $n_d^{20} = 1,4130$, растворимость в воде 1,5 масс. %.

Персульфат калия – имеет формулу $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В работе применяли продукт фирмы SigmaAldrich степени чистоты «ХЧ»

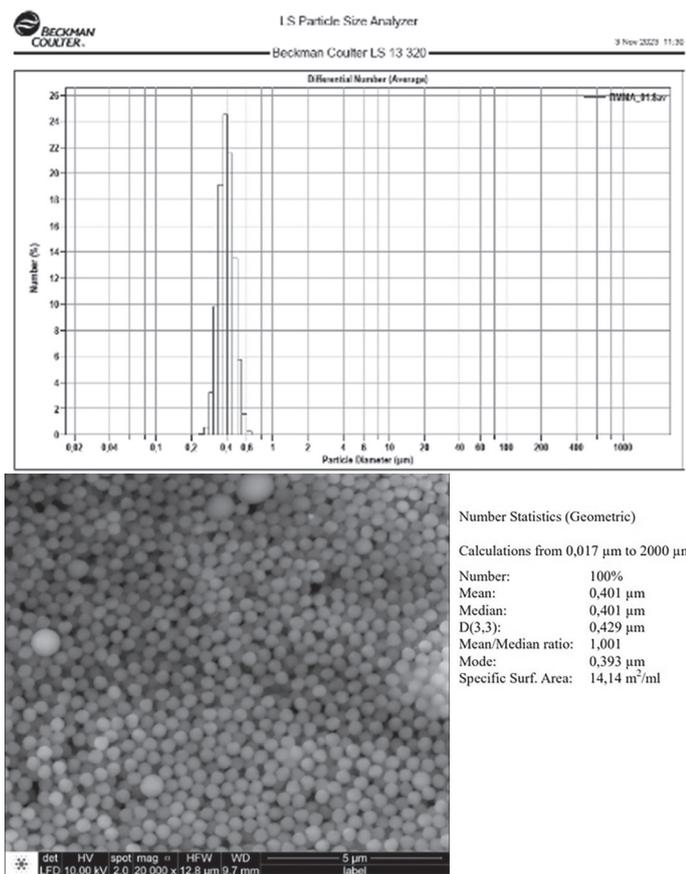


Рис. 3. Микрофотография частиц и гистограмма полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДМПДМС, после хранения в течение двух месяцев при комнатной температуре.

Таким образом, полученные в данной работе полимерные суспензии характеризуются стабильностью при хранении, в отличие от большинства латексных суспензий, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ, описанных в [1].

Устойчивость полимерной суспензии при высоких и низких температурах

Анализ литературных данных [1, 3] по изучению влияния высоких и низких температур на устойчивость полимерных суспензий, стабилизированных и неионогенными (неионными) ПАВ, растворимыми в воде, привел к следующему заключению.

Существует температура, начиная с которой происходит коагуляция полимера за очень короткий промежуток времени. Эту температуру рассматривают как порог коагуляции. Порог коагуляции отвечает такой степени дегидратации ПАВ в межфазном слое, при которой практически исчезает гидратационный стабилизирующий барьер, и его рассматривают как меру устойчивости полимерной суспензии. Температура, при которой происходит полная коагуляция полимерных суспензий, стабилизированных растворимыми в воде ионогенными и неионогенными ПАВ, в зависимости от природы полимера находится в интервале 70–80°C. Неустойчивость полимерных суспензий при низких температурах и при замораживании-оттаивании тоже объясняют дегидратацией молекул ПАВ. Так, например, полихлоропреновые латексы, стабилизированные неионными ПАВ, коагулируют при температуре 10°C [3].

Полимерные суспензии, стабилизированные неионогенными ПАВ [1], коагулируют при повышении температуры выше 80°C, а стабилизированные анионными ПАВ и сополимеризующимися водорастворимыми ПАВ коагулируют при температуре около 100°C [5].

Результаты действия высоких температур на полимерную суспензию, стабилизированную нерастворимым в воде сополимеризующимся ПАВ при 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, приведены в сводной таблице 1.

Проанализируем полученные результаты. Образец полимерной суспензии, прогретой до 40°C, содержит частицы с диаметрами от 326 нм до 420 нм, количество которых составляет 94% от общего количества частиц. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм

(по числу частиц) и 0,400 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средний размер частиц практически не изменился по сравнению с размерами в исходной суспензии (рис. 2 и рис. 3).

Образец полимерной суспензии, прогретой до 60°C, содержит частицы с диаметрами от 300 нм до 500 нм, число которых составляет 94% от общего количества частиц. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,430 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средние диаметры частиц полимерных суспензий, прогретых до 40°C и до 60°C, также практически одинаковы.

Наконец, дисперсность полимерной суспензии, прогретой до 80°C, а также и до 100°C, практически не изменилась. Средний диаметр частиц составляет 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,400 мкм (по объему частиц). Из приведенных данных видно, что средние диаметры частиц полимерных суспензий, прогретых до 80°C и до 100°C, практически одинаковы.

В качестве примера приведены микрофотографии (рис. 4) полимерных суспензий после выдерживания их при температурах 80°C (А) и 100°C (Б), которые подтверждают узкое распределение частиц по размерам.

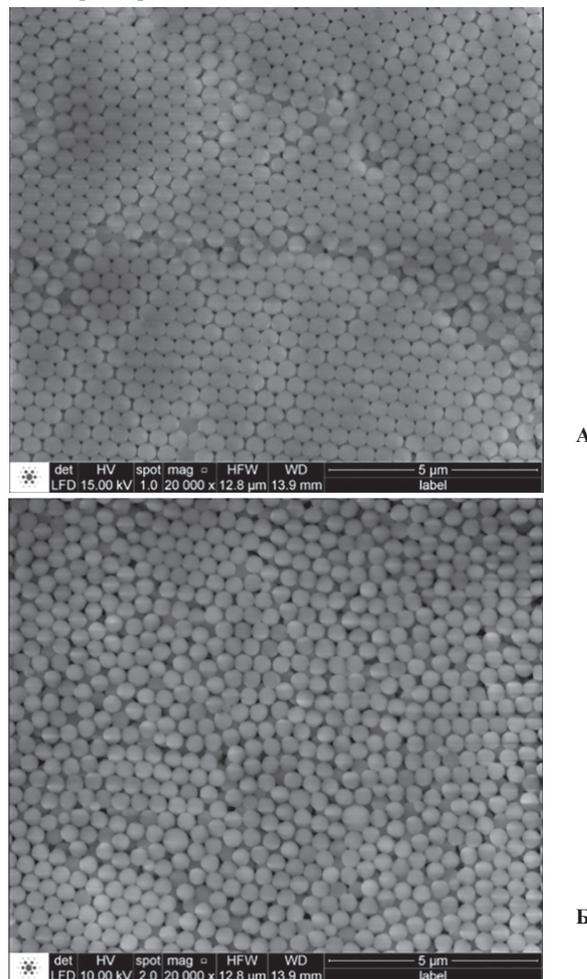


Рис. 4. Микрофотографии частиц полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДМПДМС, после нагрева при температуре 80°C (А) и 100°C (Б).

Устойчивость исследованных полимерных суспензий к действию высоких температур отличает их от полимерных суспензий, полученных сополимеризацией ММА в присутствии смеси неионогенных ПАВ, например, сульфированного оксиэтилированного алкилфенола (С10) и оксиэтилированного жирного амина (ОА-30), а также при сополимеризации ММА с поверхностно-активным водорастворимым сомономером (солью алкилового эфира пара-сульфо- α -метилкоричной кислоты), которые сохраняли устойчивость при нагревании только до 80°C [3].

Дисперсность исследованной полимерной суспензии сохранилась и в процессе охлаждения, путем помещения суспензии в лед, с 15 до 0°C. Средний диаметр частиц составлял 0,400 мкм (по числу частиц) и 0,428 мкм (по объему частиц).

Таблица 1. Результаты оценки устойчивости полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС.

Образец	Mean, μm	Median, μm	D(3,3), μm	Mean/Median ratio	Mode, μm	Specific surface area, m^2/ml
Исходный	0,401	0,401	0,429	1,001	0,393	14,14
Замораживание/ оттаивание	0,225	0,226	2,091	0,994	0,247	8,339
40°C	0,398	0,397	0,427	1,002	0,393	14,22
80°C	0,400	0,399	0,430	1,002	0,393	14,14
100°C	0,399	0,398	0,423	1,003	0,393	14,32
Лед	0,399	0,398	0,428	1,003	0,393	14,19
0,1 М NaCl	0,405	0,403	0,471	1,005	0,393	13,35
0,3 М NaCl	0,399	0,394	0,645	1,015	0,393	11,09

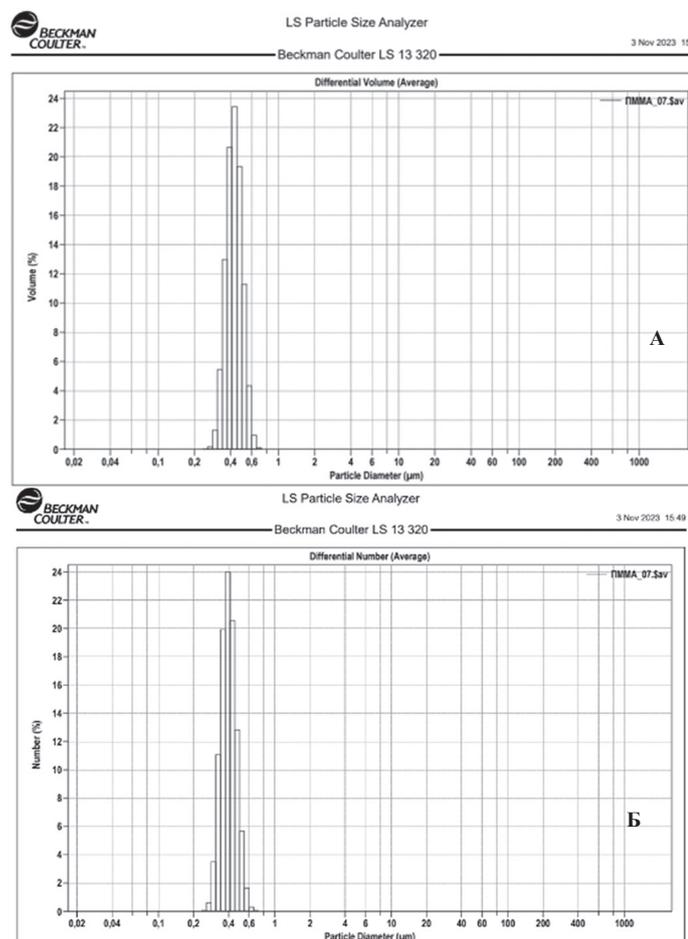


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по объему (А) и по числу (Б) в полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС, после помещения суспензии в лед.

Флокуляция частиц наблюдалась только при многократном замораживании и оттаивании полимерной суспензии. Средний диаметр частиц составлял 0,226 мкм (по числу частиц) и 2,878 мкм (по объему частиц). Однако агрегация и флокуляция полимерных частиц исчезает после кратковременного воздействия ультразвука. Аналогичное поведение наблюдали при замораживании-оттаивании полимерных суспензий, стабилизированных эмульгаторами сульфонатного типа и неионогенными ПАВ. Полимерные суспензии полярных полимеров: хлоропреновых, бутадиен-нитрильных и других карбоксилсодержащих полимеров [9, 10, 11] коагулировали в процессе замораживания.

Таким образом, суспензии сополиметилметакрилат-ДПМЦДМС частиц отличает повышенная устойчивость к воздействию как высоких, так и низких температур по сравнению с латексными суспензиями других видов.

Влияние электролитов на устойчивость полимерной суспензии

Известно, что электролиты, с одной стороны, добавляют в полимерные суспензии для выделения из них полимера при получении различных маканых изделий методом ионного отложения [15], в то же время они являются средой при проведении реакции латексной агглютинации [14].

Исследования проводили при концентрациях электролита, в качестве которого использовали раствор натрия хлорида (NaCl), равных 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0 М.

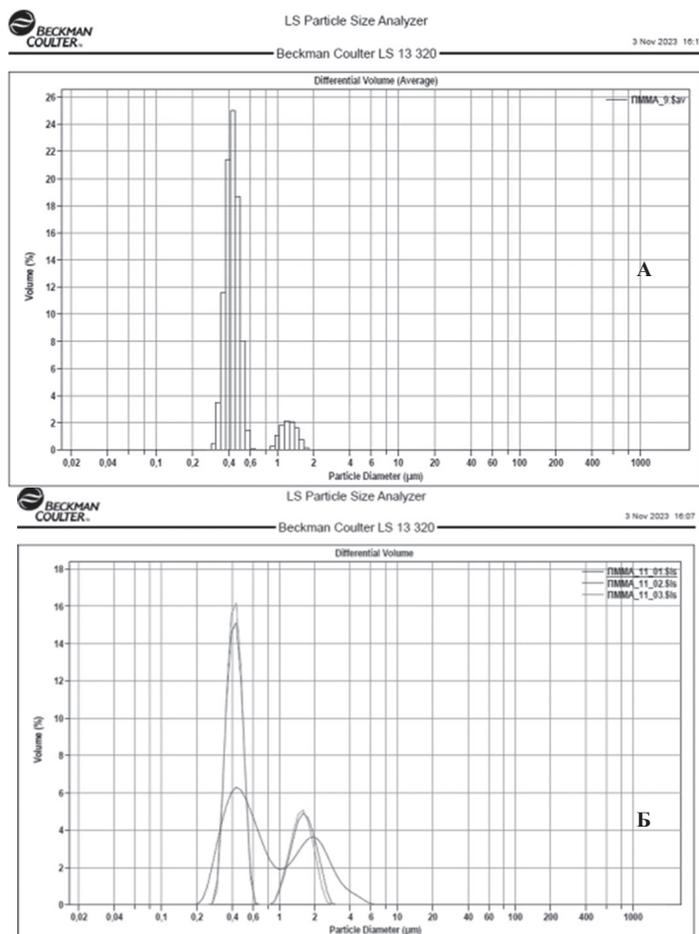


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц по объему полимерной суспензии, полученной сополимеризацией метилметакрилата с ДПМЦДМС. (А) – после помещения суспензии в 0,1 М раствор NaCl и (Б) – после помещения суспензии в 0,5 М раствор NaCl.

Как видно из данных, приведенных на рис. 6А, полимерная суспензия сохраняет устойчивость при добавлении невысоких концентраций электролита в течение всего времени наблюдения.

Увеличение концентрации электролита приводит сначала к агрегации полимерных частиц, что характеризуется ростом мутности системы и появлением на гистограммах фракции частиц большого диаметра (рис. 6Б). Увеличение концентрации электролита до 1,0 М приводит к возрастанию степени агрегации частиц и увеличению диаметра агрегатов. Однако коагуляции полимера при этом не происходит, в отличие от полистирольных, полихлоропреновых и диен-стирольных полимерных суспензий, стабилизированных растворимыми в воде неионогенными ПАВ [13].

Считают [13], что коагуляция полимерных суспензий, стабилизированных неионогенными ПАВ, связана с дегидратацией молекул ПАВ в адсорбционных слоях полимерных частиц, уменьшением толщины межфазного слоя и его прочности.

Результаты всех экспериментов обобщены в таблице 1.

Заключение

Совокупность полученных результатов подтверждает основной вывод об образовании прочных межфазных слоев на поверхности полимерных частиц, сделанный при исследовании свойств полимерных суспензий, полученных при сополимеризации MMA с нерастворимыми в воде ПАВ, содержащими реакционноспособные

группы, способные ковалентно связываться с полимером. Эти слои обеспечивают устойчивость полимерной суспензии как в процессе синтеза, так и при различных воздействиях на них.

Литература

1. Чечик О.С., Еркова Л.Н. Латексы. Л.: Химия, 1983. 224 с.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б / пер. с англ. Г.П. Ямпольской. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний. Серия «Химия», 2007. 528 с.
3. Лебедев А.В., Минц С.М., Фермер Н.А. Агрегативная устойчивость синтетических латексов к различным воздействиям // Каучук и резина. 1983. №11. С. 14–19.
4. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. Л.: Химия, 1976. 100 с.
5. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B. Colloidal surfactants: Some physicochemical properties. London: Academic Press, 1963. P. 310.
6. Зимон А.Д. Коллоидная химия. М.: Агар, 2007. 343 с.
7. Gostenin V.B., Shulgin A.M., Shikhovtseva I.S., Kalinina A.A., Gritskova I.A., Zubov V.P. Effect of Molecular Architecture of Surface-Active Organosilicon Macromers on Their Colloidal Properties in Relation to Heterophasic Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // Physchem. 2024. Т. 4, №1. С. 78 – 90. DOI: 10.3390/physchem4010006.
8. Gostenin V.B., Zubov V.P., Gritskova I.A., Shikhovtseva I.S. One-step synthesis of polymer dispersions with large narrow-size-distribution particles via heterophase polymerization in the presence of surface-active water-insoluble organosilicon macromers // Polymer International. 2022. 71(6). P. 656–661. DOI: 10.1002/pi.6299.
9. Лебедев А.В., Минц С.М., Рахлин П.И., Зиновьева М.Н. Влияние различных факторов на устойчивость синтетических латексов к действию низких температур // Коллоидн. Ж. 1962. Т. 24, №5. С. 565–371.
10. Antonietti M., Tauer K. 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever // Macromolecular Chemistry and Physics. 2003. 204(2). DOI: 10.1002/macp.200290083.
11. Дворжак Э. Агломерация бутадиен-стирольных латексов замораживанием // Коллоидн.Ж. 1985. Т.27, №6. С. 520–568.
12. Малоюкова Е.Б. Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: дисс. докт. хим. наук: 02.00.06. Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, 2002. 204 с.
13. Верхованцев В.В. Физико-химия пленкообразующих систем. Л.: Наука, 1973. 127 с.
14. Грицкова И.А., Шуманский С.М., Телешов Э.Н., Гусев С.А., Гжива Э. Синтез и характеристика микросфер с альдегидными группами на поверхности // Polymery. 1991. Т. 35, №5. С. 156–159.
15. Люицкая Г.А., Кузнецов В.Л., Федюкин Л.Л., Черная В.В. Модификация дисперсии СКИ-3 различными методами для получения маковых изделий. Ярославль: Изд. ЯПИ, 1979. С. 164–166.

Ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи

Aromatic polyamides with triarylmethane fragments in the main chain

T.A. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ²

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV²

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

² Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия,

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

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией получены ароматические полиамиды, содержащие в основной цепи триарилметановые фрагменты. Показано, что синтезированные ароматические полиамиды хорошо растворяются в органических растворителях. Из растворов полиамидов в диметилформамиде методом полива получены прозрачные пленки. Обнаружено, что полученные ароматические полиамиды проявляют повышенную термостойкость, а пленки на их основе обладают высокими механическими свойствами.

Ключевые слова: ароматические полиамиды, синтез, термостойкость, пленки, свойства

Low-temperature polycondensation was used to obtain aromatic polyamides containing triarylmethane fragments in the main chain. It was shown that the synthesized aromatic polyamides are highly soluble in organic solvents. Transparent films were obtained from solutions of polyamides in dimethylformamide by casting. It was found that the resulting aromatic polyamides exhibit increased heat resistance, and films based on them have high mechanical properties.

Keywords: aromatic polyamides, synthesis, heat resistance, films, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-16-19

Введение

Ароматические полиамиды (ПА) обладают уникальными свойствами, такими как термо- и химическая стабильность, высокие механические свойства и др. [1–3]. Однако высокие температуры их плавления и размягчения, ограниченная растворимость, значительная жесткость макромолекул затрудняют переработку этих полимеров в изделия [4]. В связи с этим большой интерес исследователей вызывают ароматические ПА, которые сохраняли бы свойственный им высокий уровень физико-механических свойств и в то же время были легко перерабатываемы из раствора и расплава [5].

Для решения данной проблемы весьма перспективным является использование в качестве исходных ароматических диаминов производных 4,4'-диаминотрифенилметана, которые благодаря своей химической структуре, наличию объемных заместителей могут оказать благоприятное влияние на технологичность полимеров. В частности, ранее в нашей работе [6] сообщалось о получении ароматического ПА низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорангидридов тере-, изофталевой кислот, которые оказались полимерами, хорошо растворимыми в диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне (МП) и пиридине. Кроме того, данные диамины – 4,4'-диаминотриарилметаны – легко могут быть получены в одну стадию из доступных соединений с высоким выходом [7].

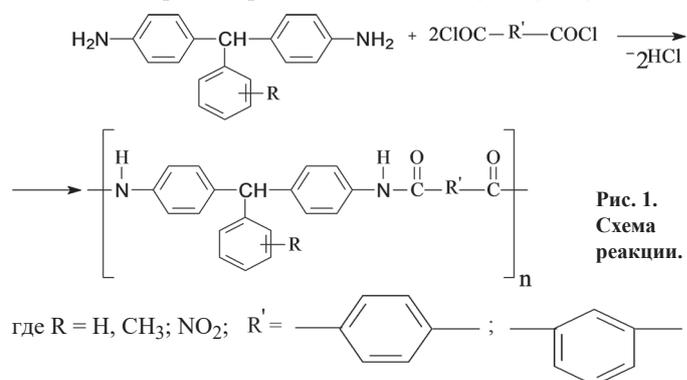
Настоящее исследование посвящено синтезу ароматических ПА на основе диаминов триарилметанового ряда, изучению их основных физико-химических свойств, а также изготовлению пленок для определения их механических характеристик.

Экспериментальная часть

В данной работе ароматические ПА с триарилметановыми фрагментами в основной цепи получали низкотемпературной поликонденсацией диаминов триарилметанового ряда с дихлорангидридами тере- и изофталевой кислот в растворе диэтилацетамида (ДЭАА) в атмосфере инертного газа. Схема реакции представлена на рисунке 1.

В работе в качестве растворителей и акцепторов HCl использовали и другие вещества: N,N-диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (МП) и N-ацетил-

пиперидин (АП). При этом установлено, что ПА, получаемые с использованием в качестве реакционной среды МП, АП и ДМФ, имели низкие значения приведенной вязкости. Очевидно, получению высокомолекулярных полимеров при использовании данных растворителей препятствуют побочные реакции между диаминами и средой, протекающие на большую глубину.



Приведенную вязкость синтезированных ароматических ПА определяли с помощью вискозиметра типа Уббелодде при температуре 20°C.

Строение ПА подтверждали с помощью ИК спектров, которые снимали на приборе Specord M82 (Германия, Carl Zeiss) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Термостойкость полученных ПА оценивали по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА), которые проводили на приборе TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания в интервале температур 20–800°C. При этом исследования проводили в инертной среде и на воздухе. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Температурные переходы в ПА определяли на приборе УИП-70 в диапазоне температур 20–350°C в дилатометрическом режиме с постоянной скоростью нагревания 5 град/мин. Диапазон измеренных деформаций не превышал 300 мкм, погрешность измере-

ний при этом составляла не более 1,5%. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 6 мм, высотой 2–4 мм, холодным и горячим прессованием. Температура горячего прессования зависит от типа структуры полимера и составляет 150–190°C. Продолжительность горячего прессования 5 мин под давлением 25 МПа. Затем образец в форме охлаждали под давлением до температуры 100°C, после чего снимали давление и раскрывали форму.

Пленочные образцы на основе синтезированных ПА получали из разбавленных растворов полимеров в ДМФА методом полива на стеклянную подложку с последующей термической сушкой при температуре 100°C до содержания остаточного растворителя 0,5 масс. %.

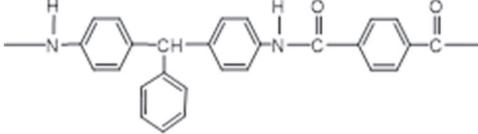
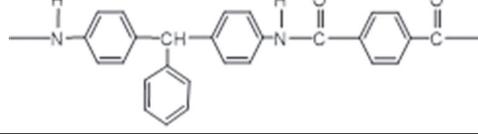
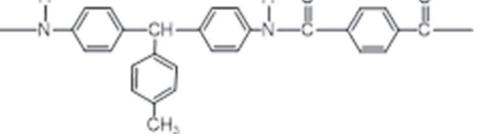
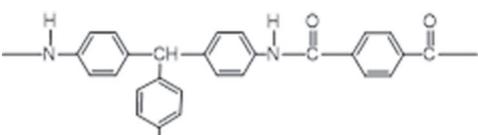
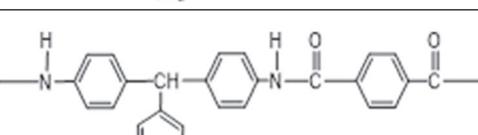
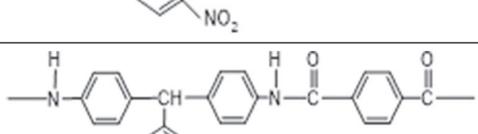
Механические свойства ПА пленок определяли на разрывной машине Instron-1122 (Instron Engineering Corporation, США) в соответствии с ГОСТ 14236-81. Для испытания использовали пленочные образцы в форме прямоугольника длиной 150 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,25 мм. Скорость растяжения пленок составляла 5 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

При изучении влияния концентрации исходных мономеров на вязкость полимеров было установлено, что с максимальными значениями вязкости образцы ПА получают при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л. При этом продолжительность процесса получения полимеров при температуре 0°C составляла 90 мин. Выход и некоторые свойства ПА приведены в таблице 1.

Синтезированные ПА хорошо растворяются в амидных растворителях (ДМАА, ДМФА + 5% LiCl, МП, диметилсульфоксид (ДМСО) и АП) и образуют концентрированные растворы. Полученные ПА не растворялись в ацетоне и мало растворялись в пиридине и тетрагидрофуране.

Таблица 1. Выход и свойства ПА на основе диаминов триарилметанового ряда.

Тип структуры полимера	Полимеры	Концентрация мономера, моль/л	Выход, %	Растворитель	$\eta_{пр}$, дл/г
I		1,0	98,3	ДЭАА	1,5
II		1,0	97,1	ДЭАА	1,2
III		1,0	98,4	ДЭАА	1,5
IV		1,0	98,1	ДЭАА	1,3
V		1,0	96,8	ДЭАА	1,1
VI		1,0	95,1	ДЭАА	1,2

Примечание: приведенную вязкость ($\eta_{пр}$, дл/г) определяли в растворе ДМФА (0,5 г на 100 мл ДМФА) на вискозиметре типа Уббелоде при температуре 20 °С.

Строение полученных полимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа. Элементарный состав продуктов поликонденсации близок расчетным значениям.

Анализ ИК-спектров полученных ПА показал наличие полос, соответствующих различным группам атомов, которые подтверждают строение полимеров. Например, спектр полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорагидрида терефталевой кислоты содержит следующие группы: монозамещенное бензольное кольцо (полосы 700 и 1110 см^{-1}), 1,4-дизамещенных бензольных колец (полосы 785, 1015, 1225 и 1320 см^{-1}). Валентным колебаниям С-С соответствуют полосы 1510 и 1560 см^{-1} , карбонильной группе – полоса 1700 см^{-1} , аминогруппе – полоса с перегибом 3420 см^{-1} , а несколько полос в области 3000 – 3100 см^{-1} отвечают валентным колебаниям С-Н связи ароматических колец (рис. 2).

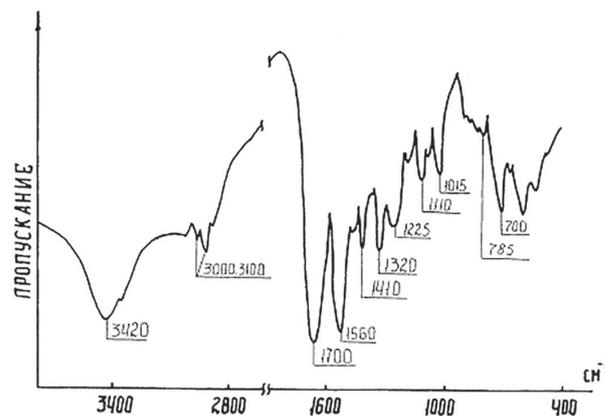


Рис. 2. ИК-спектр ПА на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорагидрида терефталевой кислоты.

Введение боковых заместителей в трифенилметан, а также использование дихлорангидрида изофталевой кислоты для получения ПА к значительным изменениям ИК-спектров не приводят. В случае ПА, полученных на основе 4,4'-диамино-4''-метилтрифенилметана или 4,4'-диамино-3''-нитро-трифенилметана в ИК спектрах отсутствует полоса, соответствующая монозамещенным бензольным кольцам, в остальном характер спектра сохраняется. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты незначительно меняет характер спектра, обнаруживаются полосы, отвечающие 1,3-дизамещенным бензольным ядрам (700, 876 и 1064 см⁻¹).

Известно, что ароматические ПА обладают высокими значениями термической стабильности [8]. Однако высокие температуры их плавления и размягчения, ограниченная растворимость, значительная жесткость макромолекул затрудняют переработку этих полимеров в изделия.

Таблица 2. Термические свойства полиамидов и полиамидоэфиров.

Тип структуры полимера	$\eta_{пр}$, дл/г	Потери массы при температуре, °С (на воздухе)		T_g , °С
		10%	50%	
I	1,5	425	50%	231
II	1,2	420	>500	177
III	1,5	415	>500	225
IV	1,3	410	>500	167
V	1,2	395	>500	212
VI	1,2	387	>500	158

Результаты сравнительного термического анализа синтезированных ПА приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, максимальную термическую устойчивость имеет ПА на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты приводит к снижению термостойкости ПА. Такое снижение термостойкости при переходе от дихлорангидрида тере- к изофта-

левой кислоте обусловлено энергетическими изменениями соответствующих связей. В частности, в работе [9] авторы отмечают существенную зависимость термостойкости ПА от типа соединения ароматических колец, т.е. наблюдалось заметное снижение термостойкости в ряду пара-, пара- > мета-, пара- > мета-, мета-. При использовании для синтеза ПА замещенных диаминов также обнаружено заметное снижение термостойкости ПА. Причем введение нитрогруппы в диамин приводит к более заметному снижению термостойкости ПА. Это обусловлено менее низкой термостабильностью нитрогруппы по сравнению с метильной.

Термограмма ДТА полимера дает возможность определить положение тепловых эффектов, связанных с окислительными и термоокислительными процессами, происходящими в материале. В частности, тепловые эффекты на кривых ДТА ПА, связанные с окислительными процессами, наблюдали при температуре 265°C с максимумом при 290°C. Интенсивные потери массы, отвечающие основному процессу термоокислительной деструкции, начались при температуре 380°C. Причем для ПА, полученных на основе замещенных диаминов, окислительные процессы начались уже при 255–260°C. Очевидно боковые заместители располагаются нерегулярно и создают структурные неоднородности, которые облегчают распад макромолекулы. Кроме того, сами боковые заместители (метильная и нитрогруппы) подвержены окислительным процессам при менее низких температурах [10, 11].

Стоит отметить, что глубина превращений синтезированных ПА при нагревании на воздухе значительно больше, чем в инертной атмосфере, и максимальный вес остатка при нагревании до 500°C, соответственно, меньше, чем в инертной атмосфере.

Известно [12], что исследование изменений физических свойств полимера с температурой позволяет определить температурный интервал эксплуатации и переработки материала. В связи с этим были исследованы термомеханические свойства полученных полимеров. Результаты дилатометрического анализа ПА представ-

Таблица 3. Механические свойства ПА пленок.

Тип структуры полимера	Полимеры	E , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
I		1,32	147	39
II		1,15	125	67
III		1,23	135	32
IV		1,07	117	62
V		1,16	128	31
VI		1,02	115	56

Примечание: толщина пленок 25×10^{-6} м.

лены в таблице 2. Из анализа экспериментальных данных (табл. 2) можно сделать вывод, что температура стеклования ПА достаточно высокая. Очевидно, высокие значения температуры стеклования ПА можно объяснить наличием водородных связей, образующихся между амидными группами соседних макромолекул. В результате возникает сетка водородных связей, пронизывающая всю массу ПА [13]. Энергия водородных связей меньше, чем основных валентных связей (N–C, C–C), однако ввиду их значительного количества в каждой макромолекуле суммарная энергия взаимодействия может быть весьма значительной [14].

Следует отметить, что для ПА, полученных на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты, наблюдается понижение температуры стеклования (табл. 2). Это связано с тем, что, в отличие от поли-*p*-фенилтерефталамида, ароматические ПА с *m*-фениленовыми группами в цепи имеют “волокнообразное” расположение фениленовых циклов [15]. Вдоль оси волокна, чередуясь, расположены бензольные ядра под углом 10 и 20° к оси. Амидные группы располагаются почти перпендикулярно плоскости бензольных колец, вращение которых обуславливает низкую симметрию ароматических *m*-полиамидов и, вследствие этого, незначительную упорядоченность, пониженную температуру размягчения. Заметное снижение температуры стеклования ПА также наблюдали при использовании замещенных диаминов. Очевидно, это связано с тем, что ПА, полученные на основе замещенных диаминов, обладают менее упорядоченной структурой, т.е. боковые группы (метильная, нитрогруппы) препятствуют межмолекулярному взаимодействию и влияют на упаковку ароматических колец в полимере.

Так же, как и термические свойства, на растворимость синтезированных ароматических ПА в органических растворителях влияет строение макромолекул. В частности, растворимость ПА, полученных с использованием дихлорангидрида терефталевой кислоты, хуже, чем ПА, полученных на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты. При этом следует отметить, что известные ароматические ПА, макромолекулы которых построены из *p*-фениленовых фрагментов и амидных связей, нерастворимы или плохо растворимы в органических растворителях [16]. Растворимость синтезированных ароматических ПА обусловлена наличием метановой развязки и объемного фенильного кольца в исходном diamине, что придает ему кардоидальное строение, позволяющее синтезировать растворимые полимеры.

На основе синтезированных ПА получены прозрачные пленки, которые обладают достаточно высокими механическими характеристиками. Результаты механических испытаний ПА пленок приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, ПА пленки, полученные на основе незамещенного диамина и дихлорангидрида терефталевой кислоты, обладают наибольшими значениями разрывного напряжения и модуля упругости. Использование дихлорангидрида изофталевой кислоты приводит к снижению значений прочности и модуля упругости ПА пленок. Однако сравнение значений относительной деформации пленок при растяжении показывает, что ПА на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты обладают более высокими деформационными возможностями. Такое различие деформации пленок обусловлено тем, что макромолекулы ПА на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты по сравнению с полимерами на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты обладают более жесткой структурой, имеют более высокую степень ориентации, наибольшую степень упаковки макромолекул. В свою очередь, такое увеличение жесткости структуры цепи макромолекулы ПА на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты приводит к снижению возможности пленки к высоким значениям деформации, что мы и наблюдаем (табл. 3). Использование при синтезе ароматических ПА замещенных диаминов приводит к снижению значений прочности, модуля и деформации пленок по сравнению с аналогичными показателями ПА пленок, полученных на основе незамещенных диаминов. Очевидно, введение боковых групп в исходный diamин приводит к существенному разрыхлению упаковки полимерных макромолекул в образце, которая сказывается на механических свойствах ПА.

Заключение

Таким образом, получены ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. Обнаружено, что син-

тезированные ароматические ПА хорошо растворяются в органических растворителях. Растворимость полученных ПА обусловлена наличием в цепи макромолекул объемных триарилметановых фрагментов. Установлено, что синтезированные ПА обладают высокими значениями термостойкости. Показано, что пленки, полученные из растворов ПА, характеризуются высокими значениями механических свойств.

Литература

1. Дориомедов М.С. Рынок арамидного волокна: виды, свойства, применение // Труды ВИАМ. 2020. Т.93. №1. С. 48–59. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-48-59.
2. Hsiao Sheng-Huei, Liou Guey-Sheng, Kung Yi-Chun, Pan Hung-Yin, Kuo Chen-Hua. Electroactive aromatic polyamides and polyimides with adamantylphenoxy-substituted triphenylamine units // Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45, №8. P. 2234–2248. DOI: 10.1007/s13726-019-00774-8.
3. Guipeng Yu, Bin Li, Junling Liu et al. Novel thermally stable and organosoluble aromatic polyamides with main chain phenyl-1,3,5-triazine moieties // Polym. Degrad. and Stab. 2012. Vol. 97, №9. P. 1807–1814. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.040.
4. Hsiao Sheng-Huei, Chang Yu-Hui. New soluble aromatic polyamides containing ether linkages and laterally attached *p*-terphenyls // Eur. Polym. J. 2004. Vol. 40, №8. P. 1749–1757. DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.04.019.
5. Gomez-Valdemoro A., San-Jose N., Garcia F.C., De La Pena J.L., Garcia J.M Novel aromatic polyamides with main chain and pendant 1,2,4-triazole moieties and their application to the extraction/elimination of mercury cations from aqueous media // Polym. 2010. №1. P. 1291–1301. DOI: 10.1039/COPY00103A.
6. Борукаев Т.А., Тленкопачев М.А., Мурзаканова М.М., Малкандуев Ю.А. Ароматические полиимиды и полиамиды на основе 4,4'-диаминотрифенилметана // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2014. №3. С. 50–55.
7. Zalova T.V., Borukaev T.A. / Polyazomethine-esters based on new aromatic dialdehydes. // J. of the Balkan Tribological Association. // 2010. Vol.16. №2. P. 279–283. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-39-42.
8. Могнонов Д.М., Тоневский Ю.М., Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Корнопольцев В.Н. Термические характеристики и физико-механические свойства полиамидов и материалов на их основе // Вопросы материаловедения. 2018. Т. 96, №4. С. 151–159. DOI: 10.22349/1994-6716-2019-98-2-79-89.
9. Hsiao Sheng-Huei, Chang Yu-Min, Chen Hwei-Wen, Liou Guey-Sheng, Novel aromatic polyamides and polyimides functionalized with 4-tert-butyltriphenylamine groups // J. Polym. Sci. A. 2006. Vol.44, №15. P. 579–4592. DOI: 10.1002/POLA.21547.
10. Yunzhi Fang, Xiaojie He, Jun-Chen Kang et al. Terphenyl-based colorless and heat-resistant polyimides with a controlled molecular structure using methyl side groups // Polym. Chem. 2022. Vol. 13. P. 105–5115. DOI: org/10.1039/D2PY00732K.
11. Бюлер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. /Пер. с нем. Н.В. Афанасьева и Г.М. Цейтлина. Под ред. Я.С. Выгодского. 1984. М.: Химия.
12. Крыжановский В.К. Физические и технологические аспекты использования термомеханических кривых полимеров // Известия СПбГТИ(ТУ). 2015. №13. С. 59–63. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2015.31.59.
13. Gaopeng Shi, Jianjun Zhanga and Yangyeng Xu. Effect of intermolecular hydrogen bonding Strength on the dynamic fragility of amorphous polyamides // Soft Matter. 2024. №20. P. 1253–1263. DOI: 10.1039/d3sm01523h.
14. Бешапошникова В.И. Исследование закономерностей модификации полиамидов с целью снижения температуры плавления и повышения адгезии к текстильным материалам // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2005. Т.48, Вып. 2. С. 61–64.
15. Матушкин Н.Н. Первапорационные свойства некоторых ароматических сульфатосодержащих полиамидов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. №11–1. С. 1–4.
16. Trigo-Lopez M., Garcia J.M., Ruiz J.A.R. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 4th edition. John Wiley & Sons, Inc., 2018. P. 1–51. DOI: 10.1002/0471440264.pst 249.pub 2.

Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок наноглины Cloisite 30B

Synthesis and study of the properties of nanocomposite polyurethane-polyisocyanurate foams obtained with the usage of Cloisite 30B nanoclay small additives

P.P. ВЛАСОВ, Д.И. РЯБОВА, С.А. РЯБОВ, С.Д. ЗАЙЦЕВ

R.R. VLASOV, D.I. RYABOVA, S.A. RYABOV, S.D. ZAYCEV

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

vlasovruslan.hs@yandex.ru

При использовании химически-модифицированных наноглин Cloisite 30B получена серия нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пен. Проанализировано влияние малых добавок наноглины марки Cloisite 30B на морфологию ячеистой структуры и изменение физико-механических и теплофизических характеристик синтезированных материалов. Доказано, что введение данного наполнителя в состав композиции в количествах от 0,05 до 1,00 массовых частей способствует упорядочиванию ячеистой структуры и улучшению основных функциональных свойств пенопластов.

Ключевые слова: полиуретан, полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, химически-модифицированная наноглина, нанокomпозит, морфология ячеистой структуры, прочность на сжатие, теплопроводность

A series of nanocomposite polyurethane-polyisocyanurate foams were obtained using chemically modified Cloisite 30B nanoclays. The influence of small additives of Cloisite 30B nanoclay on the morphology of the cellular structure and changes in the physical, mechanical and thermal characteristics of the synthesized materials was analyzed. It has been proven that the introduction of this filler into the composition in small quantities contributes to the ordering of the cellular structure and the improvement of the basic functional foams' properties.

Keywords: polyurethane, polyurethane-polyisocyanurate foams, chemically modified nanoclays, nanocomposite, cell structure morphology, compressive strength, thermal conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-20-22

Введение

Несмотря на то, что полимерные пенопласты сегодня нашли широкое применение в различных областях жизни современного человека [1], в ряде случаев целесообразно прибегнуть к использованию не исходных полимеров, а композиций на их основе. Подобный подход может быть обусловлен как экономическим, так и функциональным фактором, и позволяет получать материалы с существенно улучшенными функциональными (физико-механическими, теплофизическими и др.) характеристиками [2].

Известно, что увеличение степени дисперсности используемого наполнителя в ряде случаев существенно повышает приращение показателя улучшаемой характеристики за счет более равномерного распределения твердой фазы по формируемой полимерной матрице. В рамках данного подхода существенный интерес представляют наноразмерные наполнители и полученные на их основе нанокomпозитные материалы [3]. В частности, большой интерес к использованию наполнителей на основе глин при получении полиуретановых композитов возник еще в конце прошлого века [4]. В то же время, использование химически-модифицированных наполнителей в значительной степени улучшает совместимость последних с полимерной матрицей и, как следствие, приводит к улучшению эксплуатационных характеристик композиционных материалов [5].

Крайне важным является вопрос подбора оптимального количества наноразмерного наполнителя, поскольку слишком высокое содержание подобной добавки приведет к ухудшению морфологии ячеистой структуры и деградации функциональных характеристик композиционных пенопластов [6]. Однако при использовании подобных наноразмерных добавок в допустимых количествах частицы наполнителя будут выполнять роль зародышеобразователей, создавая множество маленьких ячеек, и препятствовать чрезмерному увеличению размера формирующихся

пор [7]. При введении подобных наполнителей существенно повышаются такие эксплуатационные характеристики композиционных пен, как прочность на сжатие [8], теплопроводность [9] и стойкость к горению [10].

Экспериментальная часть

С целью получения нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов использовали модельную рецептуру на основе простых полиэфиров и полиизоцианата с применением диметилэтаноламина в качестве катализатора уретанообразования и ацетата калия как катализатора образования изоцианурата. Химическим вспенивающим агентом являлась вода. В качестве наполнителя была использована коммерчески доступная химически модифицированная органоглина марки Cloisite 30B производства ВУК, Германия (размер частиц ≤ 2 мкм, частицы имеют пластинчатую форму, поверхностный слой модифицирован четвертичной солью бис-2-гидроксиэтилметиламмония, содержание модификатора < 90 мэкв/100 г).

Введение наноглин в полиэфирную смесь проводили ультразвуковым диспергатором Инлаб И100-6/4 (производитель «Инлаб-ультразвук», Россия), оборудованным ультразвуковым генератором И10-2.0 при частоте 22,5 кГц и мощности 2 кВт. Далее в стакан объемом 1000 см³ помещали необходимые навески полиольного и изоцианатного компонентов, после чего композицию перемешивали в течение пяти секунд в автоматическом смесителе, скорость вращения мешалки 3000 об/мин. Далее смесь переливали в деревянные кубы объемом 15600 см³.

Спустя 24 часа после смешения компонентов композиции из сердцевинных участков полученных пен вырезали образцы размерами 50×50×50 мм и 200×200×25 мм, которые использовали соответственно для определения кажущейся плотности (в соответствии со стандартом ASTM D1622-20) и коэффициента теплопроводности пенопластов.

Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick Z005 (Zwick Roell Group, Германия) при скорости деформации 10 мм/мин при 10% линейной деформации согласно стандарту EN 826:2013. Определение коэффициента теплопроводности полученных пенопластов проводили при 24°C с использованием прибора LaserComp Fox600 HFM (TA Instruments, США) по EN 12667:2001. Приведенные в работе значения прочности на сжатие и коэффициента теплопроводности являются средними, рассчитанными по результатам анализа пяти образцов каждой из исследуемых рецептур полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Морфологические характеристики закрытоячейковой структуры исследуемых пенопластов были изучены путем анализа микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus II (Hitachi, Япония). В частности, оценивались такие показатели, как средний размер ячеек (СРЯ) и коэффициент анизотропии ячеек (КА). Методики оценки вышеупомянутых параметров описаны в [11]. Приводимые в работе значения СРЯ и КА являются средними, рассчитанными по результатам анализа семи образцов каждой из исследуемых рецептур композитных пен.

Результаты и обсуждение

Известно, что введение наполнителя может приводить к существенному приращению основных функциональных характеристик полимерных пенопластов [12]. В таблице 1 представлены определенные значения характеристик кажущейся плотности и прочности на сжатие синтезированных композиционных пенопластов.

Таблица 1. Кажущаяся плотность и относительная прочность на сжатие композиционных ПИР пенопластов.

ω (Cloisite 30B), масс. %	γ , кг·м ⁻³	$\sigma_{отн.}$, кПа
0,00	50,54 ± *0,77	327,29 ± 10,47
0,05	49,91 ± 0,83	363,45 ± 13,45
0,10	49,79 ± 0,72	383,53 ± 13,04
0,20	49,68 ± 0,95	416,04 ± 14,15
0,50	49,33 ± 1,01	401,56 ± 15,26
1,00	48,98 ± 0,72	382,42 ± 13,38

*± удвоенное значение среднего квадратичного отклонения

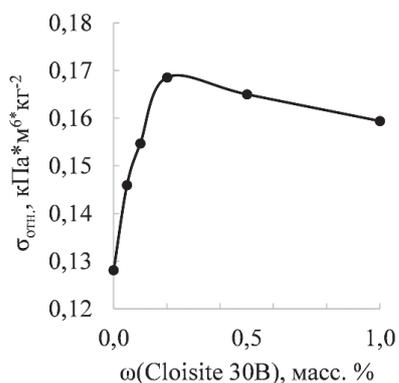


Рис. 1. Зависимость относительной прочности на сжатие от содержания наноглины в полиуретан-полиизоциануратном пенопласте.

На основании полученных данных отмечается небольшое снижение кажущейся плотности синтезированных материалов с увеличением содержания наполнителя, что может быть объяснено стабилизацией структуры пенопласта [13]. Аналогичные результаты, подтверждающие снижение плотности пен с введением в них малых количеств наполнителя, были получены в рамках работы [14]. В то же время автором работы [14] отмечается экстремальная зависимость изменения прочности на сжатие полученных пен с увеличением содержания наполнителя. Однако с целью проведения более достоверной оценки влияния наноглин на свойства получаемых пен целесообразно рассмотрение изменения относительной прочности на сжатие пенопластов от массовой доли наполнителя в них. Так, на рисунке 1 представлена зависимость относительной прочности на сжатие (рассчитанной как отношение

прочности на сжатие к квадрату кажущейся плотности в соответствии с методикой, представленной в работе [15]) от содержания химически модифицированной наноглины в композиции.

Таким образом, отмечается постепенное увеличение показателя прочности на сжатие синтезированных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, имеющее место до достижения массовой доли добавки, равной 0,2%; впоследствии данный показатель лишь несколько снижается. Отметим, что показатель прочности на сжатие должен быть тесно связан с морфологией ячейковой структуры, увеличиваясь с ростом степени однородности пространственно-сшитой полимерной сети [16].

Показатели среднего размера ячеек и коэффициента анизотропии в синтезированных пенопластах приведены в таблице 2.

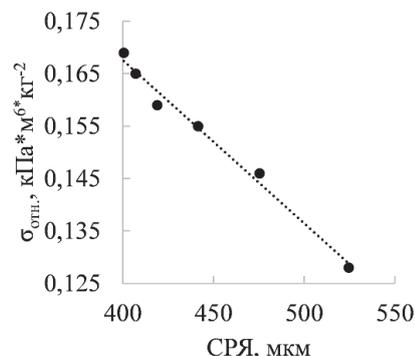


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие композиционных пенопластов от среднего размера ячеек.

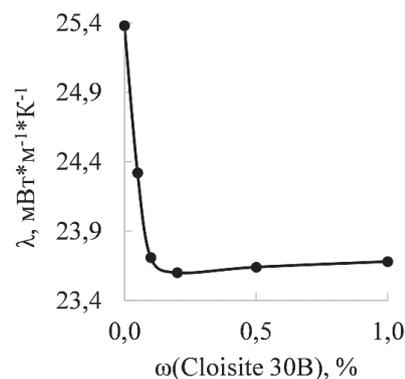


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности полученных композиционных пен от содержания наполнителя.

Отметим, что введение наполнителя в существенной степени влияет на средний размер ячеек, способствуя формированию наиболее близких по своему размеру пор. Из полученных результатов следует, что увеличение содержания наполнителя в составе пенопластов будет способствовать увеличению анизотропии системы. Аналогичные данные приведены в [17]. Тем не менее, отметим, что рост или снижение данного показателя оказывает лишь малый эффект на основные функциональные характеристики пенопластов [14].

На рис. 2 представлена зависимость относительной прочности на сжатие от среднего размера ячеек.

Таблица 2. Средний размер ячеек и коэффициент анизотропии композиционных ПИР пенопластов.

ω (Cloisite 30B), масс. %	Средний размер ячеек (СРЯ), мкм	Коэффициент анизотропии (КА)
0,00	524,42 ± *20,98	0,99 ± 0,02
0,05	489,22 ± 24,46	0,98 ± 0,04
0,10	441,54 ± 30,91	1,04 ± 0,05
0,20	400,63 ± 24,04	1,06 ± 0,04
0,50	407,18 ± 24,43	1,10 ± 0,05
1,00	471,21 ± 32,98	1,16 ± 0,03

*± удвоенное значение среднего квадратичного отклонения

Из полученных данных видно, что относительная прочность на сжатие рассматриваемых пенопластов напрямую зависит от среднего размера ячеек, существенно возрастая с увеличением

степени однородности ячеистой структуры. Заключим, что с целью улучшения прочностных характеристик пенопластов крайне целесообразен синтез пен с наиболее равномерной ячеистой структурой.

Зависимость коэффициента теплопроводности композиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов от содержания химически модифицированных наноглин в композиции представлена на рис. 3.

Таким образом, при введении в композицию наноглины отмечается существенное снижение коэффициента теплопроводности синтезированных пен.

Заключение

В рамках данного исследования изучалось влияние малых добавок химически-модифицированных наноглин марки Cloisite 30B на морфологические и основные функциональные характеристики нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

1. Показано, что добавка рассматриваемого наполнителя способствует уменьшению среднего размера ячеек синтезированных пен, увеличению относительной прочности на сжатие и снижению коэффициента теплопроводности материала.

2. Доказано, что увеличение степени однородности ячеистой структуры получаемых пенопластов вносит существенный вклад в приращение прочностных характеристик данных материалов.

На основании полученных данных введение малых количеств модифицированных наноглин способствует улучшению морфологических и, как следствие, физико-механических характеристик жестких полиуретан-полиизоциануратных пеноматериалов. Таким образом, следует ожидать, что подобные нанокomпозиционные пены могут быть использованы в промышленности в качестве перспективных конструкционных и теплоизоляционных материалов.

Литература

1. Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3, N 3. P. 93–101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002
2. Harikrishnan G., Lindsay C.I., Arunagirinathan M.A., Macosko C.W. Probing Nanodispersions of Clays for Reactive Foaming // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1, N9. P. 1913–1918. DOI: 10.1021/am9003123
3. Santiago-Calvo M., Tirado-Mediavilla J., Ruiz-Herrero J.L., Rodriguez-Perez M.A., Villafane F. The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams // *Polymer.* 2018. V. 150. P. 138–149. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.07.029
4. Coglianese F.A. An Approach to Lower Cost Urethane Foams // *J. Cell. Plast.* 1965. V. 1. N 1. P. 42–44. DOI: 10.1177/0021955X6500100106
5. Yan D.X., Dai K., Xiang Z.D., Li Z.-M., Ji X., Zhang W.-Q. Electrical conductivity and major mechanical and thermal properties of carbon nanotube-filled polyurethane foams // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120, N 5. P. 3014–3019. DOI: 10.1002/app.33437
6. Cao X., Lee L.J., Widya T. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties // *Polymer.* 2005. V. 46, N3. P. 775–783. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.028
7. Hamilton A.R., Thomsen O.T., Madaleno L.A.O., Jensen L.R., Rauhe J.C.M., Pyrz R. Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 87. P. 210–217. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.08.013
8. Vlasov R.R., Ryabova D.I., Zeynalova S.Z., Sokolov D.V., Ryabov S.A. The Influence of Nanoclays on the Mechanical and Thermal Properties of Rigid PIR and PUR Foams // *J. Serb. Chem. Soc.* 2023. V. 88, N4. P. 409–421. DOI: 10.2298/JSC221103089V
9. Madaleno L., Pyrz R., Crosky A., Jensen L.R., Rauhe J.C.M., Dolomanova V., de Barros Timmons A.M.M.V., Pinto J.J.C., Norman J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids // *Composites, Part A.* 2013. V. 44. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.08.015
10. Hejna A. Clays as Inhibitors of Polyurethane Foams' Flammability // *Materials.* 2021. V. 14, N 17. P. 4826. DOI: 10.3390/ma14174826
11. Власов Р.Р., Рябова Д.И., Краснов О.В., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноломином многослойными углеродными нанотрубками // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* 2023. Т. 13, №1. С. 30–33.
12. Burgaz, E. *Advanced Structured Materials: Volume 111: Polyurethane Foams for Energy and Sustainability.* London: Springer Nature, 2019. 294 p.
13. Pikhurov D.V., Sakhatskii A.S., Zuev V.V. Rigid polyurethane foams with infused hydrophilic/hydrophobic nanoparticles: Relationship between cellular structure and physical properties // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 403–414. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.036.
14. Пихуров Д.В. Полиуретановые пены, наполненные гидрофильными и гидрофобными наночастицами: взаимосвязь физических свойств и структуры ячеек: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 128 с.
15. Бюист, Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. М.: Химия, 1982. 240 с.
16. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 264 с.
17. Oliveira-Salmazo L. Natural rubber foams with anisotropic cellular structures: Mechanical properties and modeling // *Ind. Crops Prod.* 2016. V. 80. P. 26–35. DOI:10.1016/j.indcrop.2015.10.050.

Универсальная измерительная ячейка и установка для определения диэлектрических параметров в процессе перехода от жидкого олигомера к твердому полимеру

Universal measuring cell and installation for determining dielectric parameters during the transition from a liquid oligomer to a solid polymer

А.М. ХОРТ, Г.И. ЕЗДАКОВ, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Н.В. АПЕКСИМОВ

A.M. HORT, G.I. EZDAKOV, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, N.V. APEKSIMOV

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
heknegative@mail.ru

В работе представлена конструкция новой установки и универсальной измерительной ячейки, позволяющей определять диэлектрические свойства материалов, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Впервые получены данные исследований диэлектрической проницаемости для исходных компонентов олигомерного связующего, эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя аминного типа триэтиленetetрамина (ТЭТА), а также кинетики процесса его отверждения, установленные по изменению диэлектрической проницаемости. Также показано, что по данным диэлектрической проницаемости можно определить максимальную температуру реакции отверждения системы ЭД-20+ТЭТА.

Ключевые слова: измерительная ячейка, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, кинетика отверждения олигомеров, эпоксидные олигомеры, аминные отвердители

This paper presents the design of a new installation and a universal measuring cell that allows determining the dielectric properties of materials in various states of aggregation.

The data of dielectric permittivity studies for the initial components of the oligomeric binder, ED-20 epoxy oligomer and amine-type hardener triethylenetetramine (TETA), as well as the kinetics of its curing process, established by the change in dielectric permittivity, were obtained for the first time. It is also shown that the maximum temperature of the curing reaction of the ED-20+TETA system can be determined from dielectric permittivity data.

Keywords: measuring cell, dielectric constant, dielectric loss angle tangent, kinetics of oligomer curing, epoxy oligomers, amine hardeners

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-23-26

Исследование материалов посредством емкостных методов позволяет определять некоторые их параметры без разрушения. Не разрушающие методы наиболее перспективны не только в плане их использования в чисто научных целях, а также и как методы технологического контроля процессов, например, реакции отверждения олигомеров. Для твердых кристаллических материалов такие измерения связаны, главным образом, с электрофизическими параметрами, в то время как исследования некристаллических полимерных материалов и композитов, а также жидкостей, позволяют получать информацию о содержании и поведении различных групп и ионов, присутствующих в материалах, в ходе технологических процессов [1–3].

Наиболее широко используемыми и информативными параметрами исследуемых материалов являются: диэлектрическая проницаемость ϵ , угол диэлектрических потерь δ и его тангенс $\text{tg}\delta$, полное, активное и реактивное сопротивление материала Z , $Z_{\text{акт}}$, $Z_{\text{реакт}}$, а также их изменение в процессе воздействия на образцы различных внешних факторов, например, термического, светового или высокочастотного излучения [3, 5, 6].

Для определения интересующих нас характеристик необходимо было создать установку, позволяющую надежно проводить одновременное измерение и фиксацию вышеперечисленных параметров. Имеющиеся в настоящий момент на рынке приборы и оборудование либо очень дорогостоящие, либо их функциональные возможности ограничены.

В процессе решения данной задачи нами была создана установка на основе промышленного измерителя полных сопротивлений Impedancemeter BM 507 (Tesla, Чехия) (рис. 1).

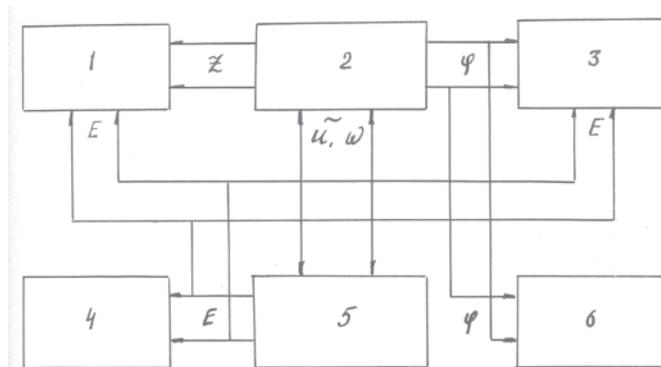


Рис. 1. Блок-схема установки измерения диэлектрических параметров материалов: 1–3 – регистрирующие устройства; 2 – измеритель импедансметра BM 507; 3, 4 – контрольно регистрирующие приборы ЦС 68002; 5 – измерительная ячейка с подвижным электродом и термо-регулирующими устройствами.

Использование данного прибора позволяет проводить параллельные измерения полного сопротивления Z в интервале от 1 Ом до 10 МОм в диапазоне частот от 5 Гц до 0,5 МГц и фазового угла $\phi = 90 - \delta$ в интервале от минус 90 до плюс 90 градусов (где δ – угол диэлектрических потерь). Преимущество прямо показывающего измерителя перед мостами (электронными схемами), которые дают более точные данные, заключается в том, что можно непосредственно и достаточно быстро наблюдать за изменением вышеперечисленных параметров от температуры, частоты волны и напряжённости приложенного электромагнитного поля, времени

процесса, а также изменения агрегатного состояния вещества от жидкого к твердому.

Однако для проведения данных измерений необходимо было создание оригинальной измерительной ячейки, позволяющей проводить измерения Z и ϕ в процессе изменения температуры и времени какого-либо процесса, например, процесса отверждения олигомера.

Трудность создания данной ячейки заключается не только в необходимости контроля параметров испытания, влияющих на внутренние процессы в полимерных материалах, но и в возможности изменения агрегатного состояния материала в процессах физического плавления, затвердевания, реакционного сшивания и отверждения реактопластов, сопровождаемых химической и термической усадкой, и, следовательно, изменением геометрических параметров образца, что требует использования подвижных элементов её конструкции.

Таким образом, целью данной работы являлось создание универсальной измерительной ячейки, позволяющей проводить измерения диэлектрических параметров различных материалов при разном агрегатном состоянии вещества (жидкость, твердое тело) и его изменении в процессе отверждения, на примере эпоксидного олигомера с аминным отвердителем.

Для изучения диэлектрических свойств жидких систем используют, главным образом, стандартные ячейки [1, 6, 7, 8], представляющие собой вертикальный цилиндрический конденсатор, одна из обкладок которого располагается на внутренней поверхности цилиндра, а второй обкладкой является металлический стержень, расположенный в центре. Такая ячейка хорошо работает при исследовании жидкостей с низкой вязкостью. При этом использование одной и той же ячейки для разных исследований позволяет свести статистическую ошибку измерений к минимуму, и, так как она становится постоянной, ее легко учесть в расчетах.

В случае исследований вязких материалов или изменяющих свое агрегатное состояние в ходе эксперимента такая ячейка не функциональна. Во-первых, для каждого измерения приходилось бы использовать новую ячейку, так как удаление из ячейки отвержденного материала крайне затруднено. Использование новой ячейки, естественно, приводило бы к изменению ее электрофизических параметров и, следовательно, возрастанию влияния случайной ошибки измерений, так как любая новая измерительная ячейка обладает своими индивидуальными емкостными характеристиками. Это потребовало бы создания дополнительного электронного устройства, компенсирующего данный фактор, что усложняло бы конструкцию установки. Во-вторых, данная ячейка не позволяет контролировать изменения размера образца в процессе фазового перехода из жидкого в твердое состояние и связанного с этим изменения геометрических размеров образцов, что очень важно, например, при исследовании процессов отверждения. В-третьих, при отверждении материала, вероятнее всего, нарушилась бы соосность электродов, что недопустимо в емкостных методах.

В нашем случае было выбрано устройство измерительной ячейки с двумя горизонтальными плоскопараллельными электродами и образцом, помещаемым между ними [2, 6, 7] (рис. 2).

Особое внимание в этом случае уделяется параллельности электродов, так как это влияет на емкостные свойства самой ячейки. Данное положение легко добиться путем точной фиксации электродов. При этом расстояние между электродами можно регулировать в определенных пределах, а для компенсации изменения геометрических размеров (толщины) образцов в ходе измерений один из электродов снабжен пружиной (рис. 2).

Измерение характеристик для твердых образцов в данной ячейке не вызывает никаких проблем. Для предотвращения поверхностной проводимости образец помещался в тонкую фторопластовую пленку, влияние которой на емкостные свойства ячейки легко учесть. Для исследования жидких или вязких образцов использовали мягкие полиэтиленовые контейнеры, располагающиеся между электродами. Диэлектрические свойства материалов контейнеров определяли в ходе предварительных испытаний и учитывали при конечном расчёте.

Наиболее информативными и доступными с точки зрения проведения экспериментов являются те, в которых фиксируется тем-

пературная зависимость диэлектрических параметров материалов. Учитывая зависимость изменений результатов исследований от различных электротехнических помех, необходимо было в первую очередь обеспечить высокую степень защиты измерительной ячейки от внешних электрических полей. При этом основным источником таких помех является система резистивного нагрева измерительной головки. Решение данной задачи было найдено в результате использования конвекционного нагрева ячейки от внешнего источника тепла. Это практически не осложняло измерения в области температур 273–600 К при нагреве измерительной ячейки за счет использования внешнего термостата. Для стабилизации и равномерности теплового поля был использован пенопластовый криостат с массивным медным включением, выполняющий одновременно и роль стабилизатора температуры по объему собственно измерительной ячейки, и позволяющий проводить установку и фиксацию температуры с использованием электронных устройств точного поддержания температуры, в нашем случае – ВРТ 3. При этом для еще большего снижения влияния электрических помех, возникающих в процессе работы такого рода устройств, измерения диэлектрических параметров материалов проводили при отключении электронагревательной системы. Массивность медной вставки и защитного колпака самой ячейки обеспечивает время, достаточное для точного (в пределах ~1%) определения изучаемых параметров.

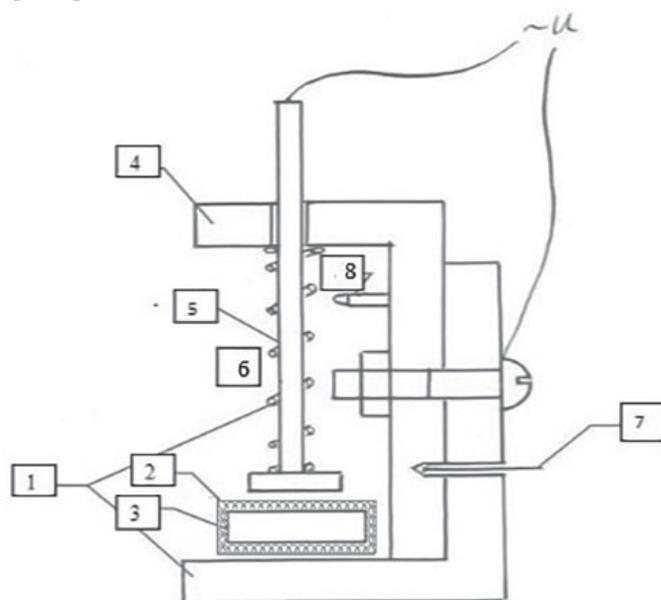


Рис. 2. Схема ячейки для измерения диэлектрических параметров различных материалов: 1 – электроды головки; 2 – изолирующая фторопластовая пленка для твердых образцов или полиэтиленовый контейнер для исследования жидких материалов; 3 – исследуемый образец (твердый или жидкий в контейнере); 4 – фторопластовый держатель верхнего электрода; 5 – подвижный электрод во фторопластовом чехле; 6 – пружина, фиксирующая подвижный электрод; 7 – термopара для подключения установки к системе терморегуляции; 8 – термодатчик для точного определения температуры.

Процесс несколько усложняется при проведении исследований в области низких (273–77 К) температур. Наиболее низкая температура, равная температуре жидкого азота, достигается путем непосредственного залива хладагента в объем, где располагается измерительная ячейка. Происходит одновременное охлаждение и самой ячейки, и медной вставки с защитным колпаком. В начальный момент заливки жидкого азота за счет охлаждения массивных металлических частей происходит его испарение. Это приводит к тому, что атмосфера в охлаждаемом объеме с воздушной среды замещается на азотную среду. Создаются благоприятные условия осушения атмосферы, что исключает появление кристаллов водного льда и капель воды при повышении температуры на измерительной ячейке.

Использование массивных медных вставок и защитного колпака позволяет стабилизировать процесс изменения и стабилизации температуры, однако оптимизировать процесс поддержания температуры за счет конвективного нагрева становится достаточно

сложно. Это приводит к тому, что интервалы включения и отключения резистивной системы сильно сокращаются, и тем самым снижаются интервалы измерений диэлектрических параметров.

Основная проблема, которую необходимо было решить при создании измерительной ячейки, связана с изменением геометрических размеров образцов в процессе перехода системы из жидкого в твердое состояние.

При исследовании диэлектрических параметров твердых тел в широком интервале температур изменение геометрических размеров образцов практически не оказывает существенного влияния. В то же время при отверждении жидких олигомеров и их переходе в твердое состояние происходит значительная усадка материалов, при этом существенно меняются их размеры и нарушается контакт между образцом и электродом.

С целью решения данной проблемы в конструкцию измерительной ячейки был введен подвижный электрод с подпружиниванием (рис. 2).

В этом случае измеряемую емкость, а, следовательно, и полное сопротивление ячейки можно определить как [4, 6]:

$$1/C = 1/C_{\text{воз}} + 1/C_{\text{обр}} \quad (1)$$

где C – полная емкость ячейки, $C_{\text{воз}}$ – емкость воздушной прослойки ячейки, возникшей в результате отверждения образца, $C_{\text{обр}}$ – емкость части ячейки с образцом.

Так как изменение толщины образцов происходит во времени достаточно равномерно и плавно, наличие подвижного подпружиненного электрода позволяет компенсировать изменение расстояния между электродами, и, следовательно, контролировать напряженность электрического поля и собственно емкость измерительной ячейки.

Так как в комплексном виде значение тока, протекающего через ячейку, можно выразить как:

$$I^* = I' + iI'', \quad (2)$$

то комплексный импеданс определяется соотношением [4, 6]:

$$Z^*(\omega) = R + 1/i\omega C = Z + iZ' = U/I^*(\omega) \quad (3)$$

Учитывая диаграмму соотношений мнимой и реальной части Z , представленную в [4, 6, 7–11], очевидно, что начало измерений лучше всего проводить при угле $\phi = 90^\circ$. В этом случае полное сопротивление практически эквивалентно его реактивной части. Добиться этого можно, выбирая на приборе значение подаваемых на ячейку разностей потенциалов в интервале от 3 до 3000 $\mu\text{В}$.

Значение полного сопротивления можно выразить как:

$$Z = 1/\omega C, \quad (4)$$

где C – емкость ячейки с образцом, ω – измеряемая частота.

Таким образом, начало измерений можно охарактеризовать как исследование свойств материала, определяемое действием присутствующих в материале только тех или иных диполей.

С другой стороны, значение емкости измеряемой ячейки можно выразить как величину емкости конденсатора:

$$C = \varepsilon \times \varepsilon_0 \times S/d, \quad (5)$$

где $\varepsilon_0 = 8,854 \text{ Пф/м}$, S – площадь обкладки конденсатора, d – расстояние между обкладками.

Вместе с тем, значение ε с учетом выражения C через Z будет равно:

$$\varepsilon = d/(\omega \times Z \times \varepsilon_0 \times S). \quad (6)$$

Используя данное выражение, можно получить значения ε либо в ходе изменения температуры при выбранном значении ω , либо при фиксированной температуре T в зависимости от частоты ω . Однако следует учитывать, что в состав материала, заполняющего конденсатор, входит не только исследуемое вещество, а также и полимерный контейнер, в который он помещается. С учетом этого емкость ячейки можно выразить как:

$$1/C = 1/C_{\text{воз}} + 1/C_{\text{обр}} + 1/C_{\text{кон}}, \quad (7)$$

где $C_{\text{кон}}$ – значение емкости ячейки, обеспечиваемое наличием либо полиэтиленового контейнера, либо изолирующей пленки. Как показал опыт, эта величина остается постоянной:

$$1/C - 1/C_{\text{кон}} = 1/C_{\text{обр}} \quad (8)$$

Учитывая конструкцию ячейки (наличие подпружиненного электрода) величиной $1/C_{\text{воз}}$ можно пренебречь, хотя для особо

точных измерений не составляет труда ввести этот параметр в расчетную формулу. Одновременно с этим можно экспериментально определить значение $C_{\text{обр}}$ в исследуемом интервале изменяемых параметров (T или ω) и с их учетом в выражении (6) можно получить значение ε для исследуемого образца.

С использованием новой конструкции ячейки впервые были изучены исходные диэлектрические характеристики жидкого эпоксидного олигомера марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, «Завод им. Я.М. Свердлова», Россия) с вязкостью 10 Па·с, аминного отвердителя – триэтилентетрамина марки ТЭТА (Dow Chemicals, США) с вязкостью 30 мПа·с, и кинетика процесса отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА при разных температурах, а также твердых полимерных материалов различной природы [12].

В качестве примера на рисунке 3 представлены зависимости $\varepsilon = f(\tau)$, позволяющие судить о кинетике реакции полимеризации ЭД-20 + ТЭТА при переходе жидкого продукта к твердому отвержденному эпоксидному полимеру. Точками А (ЭД-20) и Б (ТЭТА) указаны значения ε для исходных жидких компонентов реакции отверждения, составляющих 3,2 и 5,5 соответственно (рис. 3).

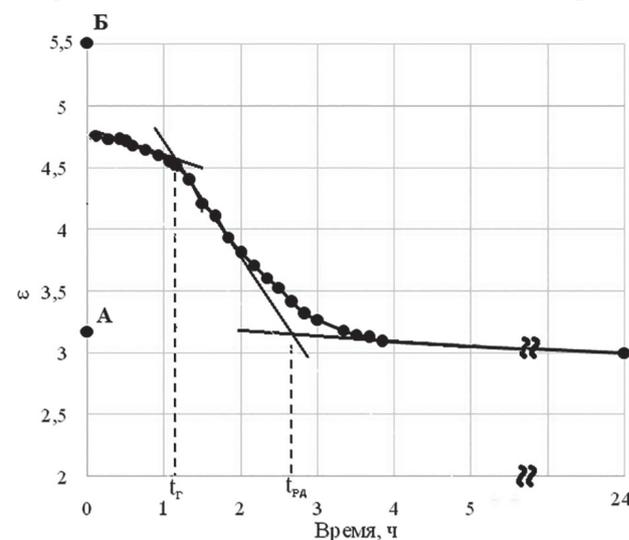


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (ε) от времени (τ) при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 + ТЭТА при 25°C.

Как следует из представленных данных, значение ε для жидкой системы ЭД-20+ТЭТА снижается во времени нелинейно, реакция отверждения практически заканчивается через 4–8 часов при 25°C, и ε достигает своего минимального значения 2,98, характерного для отвержденных эпоксидных полимеров.

Анализируя данную зависимость, можно определить время гелеобразования (t_g) при отверждении ЭД-20 аминным отвердителем ТЭТА, которое при 25°C составило приблизительно 70 мин, что хорошо коррелирует с данными реокинетики [13]; и время второго релаксационного перехода системы из высокоэластического в стеклообразное состояние ($t_{рд}$), составляющее примерно 155 минут, характеризующееся резкой потерей подвижности сегментов макромолекулярной системы и затруднением протекания остаточных реакций и релаксации [14].

Таким образом, разработанная универсальная измерительная ячейка позволяет с достаточной точностью исследовать процесс полимеризации (отверждения) эпоксидных олигомеров в присутствии аминных отвердителей, начиная от жидкого до твердого состояния, а также рассчитывать некоторые константы реакции.

В данной ячейке могут быть получены кинетические зависимости отверждения системы ЭД-20 + ТЭТА по диэлектрической проницаемости при более высоких температурах. Их вид будет аналогичен представленному на рисунке 3, за исключением уменьшения t_g и $t_{рд}$ из-за интенсификации режимов отверждения.

Известно, что для достижения оптимальных значений теплоустойчивости необходимо проводить реакцию отверждения в ступенчатом режиме, достигая температур процесса, максимальных для выбранных олигомерных композиций, что позволяет создавать систему с наибольшей плотностью химических связей в объеме. Поэтому особый интерес вызывает технологическая задача нахождения максимальной температуры отверждения системы.

Применение созданной ячейки позволяет выполнить данную операцию оптимизации с использованием данных о кинетике процесса отверждения и его влияния на ϵ , что было выполнено и показано на примере системы ЭД-20+ТЭТА.

На рисунке 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры прогрева образцов на второй ступени режима отверждения. Начальная точка на зависимости соответствует значению ϵ для образца ЭД-20+ТЭТА, отвержденного при 20°C в течение 16 часов в изотермических условиях, соответствующего первой ступени режима. Последующие точки получали путем дополнительного прогрева полученных на первой ступени образцов при 50°C в течение 6 часов, при 80°C – 4 часов, при 100°C – 2 часов и при 120°C и 130°C в течение 1 часа.

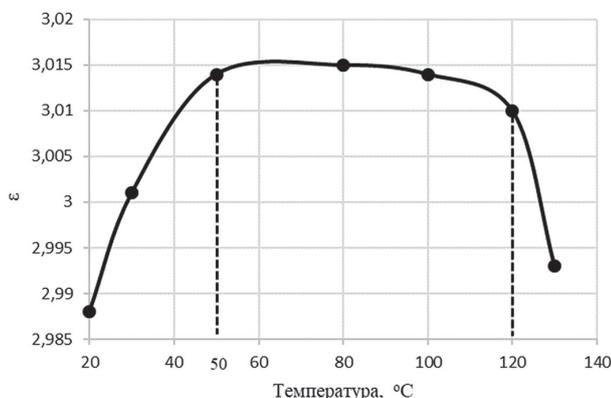


Рис. 4. Зависимость ϵ от конечной температуры прогрева для системы ЭД-20 + ТЭТА при двухступенчатом отверждении.

Как видно на зависимости $\epsilon = f(T)$, с повышением температуры отверждения в ступенчатом режиме (до полного отверждения) до 50°C значение ϵ повышается, далее до 100°C практически не изменяется, а потом начинает снижаться. Это, вероятно, связано с началом процессов термической и термоокислительной деструкции отвержденного эпоксидного полимера, приводящих к появлению низкомолекулярных соединений и гидроперекисей, имеющих более низкий показатель ϵ .

Исходя из этого можно сделать вывод, что для получения наиболее стабильного по ϵ материала на основе системы ЭД-20+ТЭТА режим отверждения системы должен быть ступенчатым с начальным отверждением при 20°C в течение 16 часов и последующим прогревом при 50°C в течение шести часов или при 100°C – двух часов.

Таким образом, создана новая установка и измерительная ячейка, которая позволяет проводить фундаментальные наукоёмкие исследования диэлектрических характеристик жидких и твердых материалов и, как показано на примере реакции отверждения эпоксидных олигомеров аминами, изучать кинетику реакции полимеризации и поликонденсации в сканирующих и изотермических условиях, что позволяет оптимизировать режимы отверждения и прогнозировать степень конверсии олигомерного связующего в процессе его переработки в изделие.

Литература

1. Кононов А.А. Диэлектрическая релаксация и молекулярная подвижность в фуллереносодержащих полимерных наноккомпозитах на основе полифениленоксида: диссертация. ... канд. ф.м.-н.: 01.04.07. СПб.: 2019. 125 с.
2. Кастро Р.А. Способ определения температуры стеклования полимерных композиционных материалов на основе тетразола /Р.А. Кастро, Е.Н. Лушин. – Пат. 2540933 РФ: МПК G01N25/02, G01N33/44. 2013153685/28; заявл. 03.12.2013, опубл. 10.02.2015. Бюл. №4.
3. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров. / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. М.: Химия. 1983. 254 с.
4. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. / П.Т. Орешкин. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
5. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. / Н. Мотт, Э. Дэвис. М.: Мир, 1982. Т.1. 368 с.
6. Камалов А.М. Изучение релаксационных процессов в термостойких полимерных диэлектриках: диссертация. ... кандидата технических наук. СПб.: 2019. 118 с.
7. Дао Тхи Хонг Диэлектрические свойства термопластических ароматических полиамидов и нано композитов на их основе с углеродным наполнителем: диссертация кандидата физико-математических наук. СПб.: 2020. 124 с.
8. Загора А.Г. и др. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор). // Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С. 73–85. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
9. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей: монография. М.: РАН. 2022. С. 288.
10. Костромина Н.В. и др. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальэтилатом. // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 56–58. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58.
11. 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. №3–4, 2022. С. 34–37. DOI: 10.35164/0554-2901-3-4-34-37.
12. Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров. / С. М. Межиковский. М.: Наука. 2008. 269 с.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. /Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении. // Вестник МИТХТ. Т 6, №4. 2011. С. 89–92.
14. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. / Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37, №3–4. С. 533–536.

Исследование возможности применения разбавителя Cardura E10P в эпоксидных композициях

Study of the possibility of using Cardura E10P thinner in epoxy compositions

*А.Н. БЛАЗНОВ, Н.В. БЫЧИН, Е.Г. САКОШЕВ,
З.Г. САКОШЕВ, Д.А. САВИН, П.А. МЕДВЕДЕВ, В.В. ФИРСОВ
A.N. BLAZNOV, N.V. BYCHIN, E.G. SAKOSHEV, Z.G. SAKOSHEV,
D.A. SAVIN, P.A. MEDVEDEV, V.V. FIRSOV*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) Россия, г. Бийск, Алтайский край
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia
blaznov74@mail.ru

Исследованы реологические, физико-механические и термомеханические свойства связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с аминным отвердителем Этал-45М с добавками глицидилового эфира Cardura E10P от 5 до 50 масс.ч. в качестве разбавителя. С повышением содержания Cardura E10P динамическая вязкость связующего значительно снижается, время желатинизации увеличивается. Прочность при растяжении отвержденных образцов снижается с 49 МПа до 12 МПа при увеличении содержания Cardura E10P от 5 до 30 масс.ч., деформативность увеличивается с 14 до 38%, температура стеклования снижается с 67°C до 49°C.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, глицидиловый эфир Cardura E10P, реологические свойства, динамическая вязкость, прочность на растяжение, деформативность, температура стеклования

Rheological, physical-mechanical and thermomechanical properties of binders based on ED-20 epoxy resin with Ethal-45M amine hardener and additives of Cardura E10P glycidyl ether from 5 to 50 wt.% as a diluent have been studied. As the Cardura E10P content increases, the dynamic viscosity of the binder decreases significantly and the gel time increases. The tensile strength of cured samples decreases from 49 MPa to 12 MPa with an increase in the Cardura E10P content from 5 to 30 weight parts, the deformability increases from 14 to 38%, and the glass transition temperature decreases from 67°C to 49°C.

Keywords: epoxy binder, glycidyl ether Cardura E10P, rheological properties, dynamic viscosity, tensile strength, deformability, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-27-30

Введение

Продукт Cardura E10P (далее E10P) относится к классу моноэпоксидных соединений. Мономер E10P используется в качестве промежуточного соединения для производства смол и полимеров и для различных химических синтезов посредством реакции с его эпоксидной группой. Его уникальные характеристики реакции и свойства делают глицидиловый эфир Cardura E10P привлекательным для получения широкого спектра красок, особенно на основе сложных полиэфиров, акрилов и эпоксидных смол. E10P также используется в качестве активного разбавителя для эпоксидных смол на основе бисфенола А (ЭД-20), бисфенола F или их смесей. Типичные области применения разбавленных E10P смол представляют собой не содержащие растворителя отверждаемые при температуре окружающей среды покрытия и композиции для промышленного и гражданского строительства, включая полы и бетонные ремонтные смеси. Имеет лучшую химическую стойкость при растворении в смоле по сравнению со многими другими разбавителями и обладает хорошими смачивающими характеристиками.

В работе [1] было исследовано влияние моноэпоксидного разбавителя (п-трет-бутилфенолглицидилового эфира) на свойства смолы ЭД-20, отвержденной аминным отвердителем. Показано, что этот реагент влияет на процесс отверждения, вступает во взаимодействие с отвердителем, обрывая цепь в процессе полимеризации, снижает функциональность системы и плотность поперечных сшивок в сетчатом полимере. Авторы предлагают введение до 15% масс., что приводит к значительному снижению вяз-

кости системы, но при этом увеличивается время желатинизации, несколько снижается температура стеклования, водопоглощение остается практически неизменным, а твердость уменьшается не более чем на 6%.

В работе [2] исследовалось влияние модификаторов на свойства армированных пластиков. Авторы приводят результаты, полученные для эпоксиноволачного связующего, отвержденного ангидридом, где в качестве активных разбавителей в том числе применялся моноглицидиловый эфир. Известно, что моноэпоксидные соединения используются для улучшения смачивающей способности адгезивов и композиций при получении слоистых пластиков, но требуется подбирать их концентрацию. При содержании 5% масс. моноэпоксида было получено значительное увеличение прочности при изгибе, а далее с ростом его содержания происходит снижение прочности при изгибе.

Для снижения вязкости полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 в работе [3] использовали алифатический разбавитель Этал-1 (аналог ДЭГ-1 и ТЭГ-1) в количестве от 5 до 50% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовали отвердитель аминного типа Этал-45М. Выявлено, что применение Этал-45М позволяет увеличить жизнеспособность связующего в 3 раза по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА) и позволяет дополнительно снизить условную вязкость полимерного связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик готовых композитов [3]. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик прово-

дили по ГОСТ 11262-80 (образец Тип 2). Исследовали не менее шести образцов. Определялись следующие характеристики: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении. Реологические характеристики связующего определяли с использованием вискозиметра ВЗ-246 (ООО «Лабораторные Технологии», РФ) с диаметром отверстия сопла 4 мм. По результатам исследований установлено существенное снижение реологических параметров при введении в состав полимерного связующего активного разбавителя Этал-1 и использовании отвердителя Этал-45М. В зависимости от содержания Этал-1 (5–50% масс. от смоляной составляющей) достигнуто снижение условной вязкости составов, соответственно, в 1,3–7,8 раз [3].

Известно, что введение в состав связующего растворителей или разбавителей приводит к значительному снижению упруго-прочностных характеристик материала. Анализ кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении показал, что введение в состав до 50% масс. активного разбавителя Этал-1 приводит к снижению прочностных характеристик в 2,9 раза, модуля упругости – в 2,3 раза [3].

В своих работах [4–7] авторы предложили систему оценки технологических и эксплуатационных свойств связующих материалов на основе следующих характеристик: комплекс физико-химических свойств, реология, реокинетика, усадка при отверждении и остаточные напряжения.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследовали четыре состава эпоксидных связующих с различным содержанием пластификатора (разбавителя) Cardura E10P (производство США).

В таблице 1 представлены составы и соотношения компонентов в исследуемых эпоксидных связующих.

Таблица 1. Составы эпоксидных связующих.

№ состава связующего	Смоляная часть		Отвердитель	Соотношение смола/разбавитель/отвердитель масс. ч.
	Смола	Разбавитель		
1	ЭД-20	E10P	Этал-45М	95/5/50
2	ЭД-20	E10P	Этал-45М	90/10/50
3	ЭД-20	E10P	Этал-45М	80/20/48
4	ЭД-20	E10P	Этал-45М	70/30/47,3

С целью исследования технологических свойств рассматриваемых связующих определяли исходную динамическую вязкость и её изменение во времени на цифровом ротационном вискозиметре РВЦ-90РИ (Россия) с диаметром вращающегося цилиндра 29,5 мм, высотой цилиндра 20 мм, диаметром ячейки 34 мм, глубиной барабана 68 мм для каждого состава из табл. 1. На рисунке 1 представлены результаты измерений динамической вязкости связующих при температуре 25°C и скорости вращения шпинделя 1,0 об/мин, полученные по результатам трех параллельных замеров. Разница в результатах составила 2%.

Жизнеспособность связующего определяется временем от начала смешения компонентов до потери связующим своих технологических свойств – в нашем случае это способность качественно пропитывать волокнистые наполнители. Для пропитки армирующих ровингов и наполнителей при изготовлении намоточных поли-

мерных композитов динамическая вязкость связующего не должна превышать 20 Па·с. Поэтому в данной работе под жизнеспособностью будем понимать время от начала смешения компонентов до достижения вязкости 20 Па·с, выше которой невозможна качественная пропитка волокон.

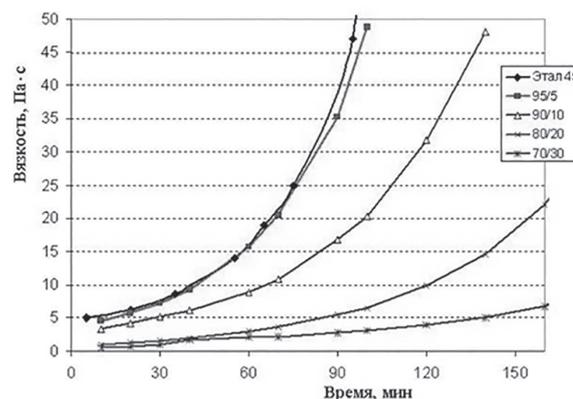


Рис. 1. Изменение динамической вязкости образцов связующих во времени при температуре 25°C при различных соотношениях смола/разбавитель по табл. 1.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, при содержании в рецептуре 5 масс.% разбавителя E10P реологические характеристики соответствуют «классическому» составу связующего с отвердителем Этал-45М (ТУ 2257-045-18826195-01, производство АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»; смоляная часть (ЭД-20 / Этал-1 производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ», Россия) – 95/5, а также связующее с отвердителем Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы) [8] для сравнения с данными, приведенными на рис. 1. С увеличением содержания в смеси E10P исходная вязкость значительно снижается, но при этом замедляется процесс отверждения с 60 до 150–200 минут, т.е. увеличивается жизнеспособность связующего.

Для определения механических свойств отвержденных связующих с Cardura E10P были изготовлены образцы – лопатки типа 2 в соответствии с ГОСТ 11262-2017 [9], отвержденные по режиму, принятому ранее [8] (как для состава с Этал-45М), т.е. 2 ч при температуре 23°C + 4 ч при 60°C в открытых формах при атмосферном давлении. Для состава с содержанием E10P 50 масс.ч. время отверждения при 60°C было увеличено до 10 ч. Образцы испытывали на растяжение при комнатных условиях на разрывной машине Р-05 (ООО НПК ТехМаш, Россия) при скорости перемещения активного захвата 5 мм/мин, определяя значение максимальной растягивающей нагрузки. Количество параллельных испытаний – 5, среднее относительное отклонение результатов испытаний до 5%. Прочностные характеристики отвержденных образцов представлены в таблице 2.

Как следует из приведенных данных, первые два состава, содержащие 5 и 10 масс.ч. Cardura E10P, имеют прочность при растяжении и относительное удлинение, сопоставимые с образцами связующего на отвердителе Этал-45М с разбавителем Этал-1 [10]. С увеличением количества разбавителя до 20 масс.ч. прочность начинает снижаться, а относительное удлинение растет. Эта тенденция более выражена при содержании разбавителя 30 масс.ч. Образцы с 50 масс.ч. Cardura E10P имеют наиболее высокое относительное удлинение и низкую прочность. К тому

Таблица 2. Прочность при растяжении отвержденных образцов связующего ЭД-20 / Cardura E10P.

№ состава связующего	Соотношение ЭД-20 / E10P масс. ч.	Площадь сечения образца, мм ²	Максимальная растягивающая нагрузка, кН	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении (нагрузке)*, %
Отверждение 2 ч, 23°C + 4 ч, 60°C					
1	95/5	41,70	2,04	48,9	14,1
2	90/10	37,69	1,87	49,5	14,3
3	80/20	38,90	1,27	32,7	17,7
4	70/30	43,72	0,52	11,9	37,8
5	50/50	43,01	0,068	1,57	87
Отверждение 2 ч, 23°C + 10 ч, 60°C					
5	50/50	40,75	0,12	2,94	58

* Примечание – относительное удлинение в процентах (%) определяли как отношение перемещения захватов разрывной машины к длине рабочей части образца.

же из-за низкой скорости отверждения, вероятно, процесс полимеризации связующего за 4 ч не был завершен, поскольку после дополнительного термостатирования в течение 6 ч прочность несколько выросла, а относительное удлинение уменьшилось.

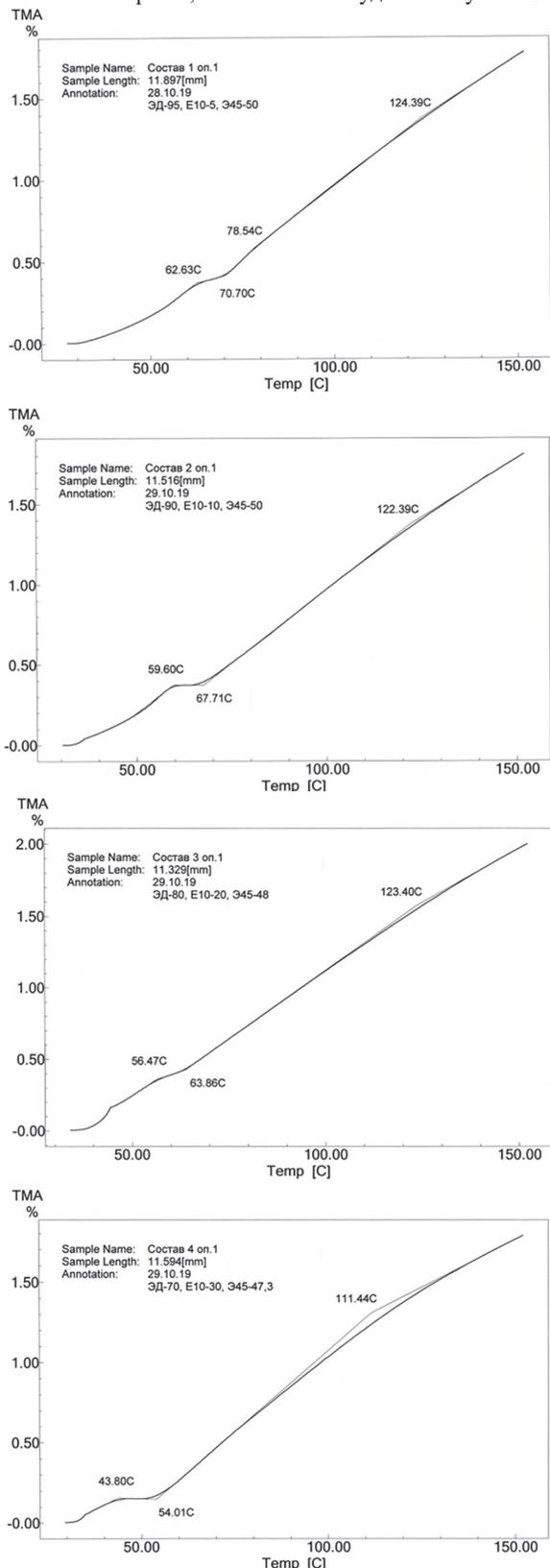


Рис. 2. ТМА-кривые образцов отвержденного связующего с различным содержанием Cardura E10P: а – ЭД-20 / E10P – 95/5, отвердитель Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы (а), б – ЭД-20 / E10P – 90/10, отвердитель Этал-45М – 50 м.ч. на 100 м.ч. смолы (б), в – ЭД-20 / E10P – 80/20, отвердитель Этал-45М – 48 м.ч. на 100 м.ч. смолы (в), г – ЭД-20 / E10P – 70/30, отвердитель Этал-45М – 47,3 м.ч. на 100 м.ч. смолы (г).

Отвержденное связующее с 50 масс.ч. разбавителя обладало интересными, необычными для эпоксидных составов физико-механическими свойствами: оно было упруго-эластичное, т.е. под воздействием небольшой нагрузки довольно заметно изгибалось, а после снятия нагрузки – возвращалось в исходное состояние.

Для оценки завершенности процесса отверждения и химической стойкости отвержденный образец состава ЭД-20 / E10P (50/50) был помещен в растворитель (ацетон) на 10 суток. После воздействия растворителя образец стал хрупким и увеличил свою массу на ~ 10%, а после сушки потерял порядка 10% относительно исходной массы, т.е. растворитель экстрагировал из образца низкомолекулярные компоненты, которые не встроились в полимерную структуру.

Температуру стеклования отвержденных образцов связующего с E10P определяли методом термомеханического анализа (ТМА) на приборе ТМА-60 (Shimadzu, Япония). Образцы имели форму кубиков со стороной 10 мм. Условия проведения экспериментов: диаметр индентора 3 мм, площадь индентора 7,065 мм², скорость нагрева образца 2°С/мин, максимальная температура нагрева 150°С, среда – воздух, скорость потока газа 40 мл/мин. На рисунке 2 приведены некоторые ТМА-кривые, полученные для образцов связующего с различным содержанием E10P, отвержденных согласно режиму, указанному в таблице 2.

Как следует из приведенных на рис. 2 данных, с ростом содержания разбавителя температура стеклования отвержденного связующего снижается.

В таблице 3 представлены данные по влиянию содержания Cardura E10P в составе связующего на характеристики материала.

Таблица 3. Характеристики связующих с Cardura E10P.

№ состава связующего	Соотношение ЭД-20/ E10P	Температура стеклования $T_{ст}^*$, °С	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении (нагрузке), %
1	95 / 5	67	49,0	14,1
2	90 / 10	64	49,5	14,3
3	80 / 20	60	32,0	18,0
4	70 / 30	49	12,0	37,8
5	50 / 50	менее 20	3,0	58,0

Таким образом, моноглицидиловый эфир Cardura E10P является эффективным разбавителем и модификатором эпоксидных смол, значительно понижая вязкость системы, но при этом увеличивает жизнеспособность. До содержания 10 масс. ч. он мало влияет на физико-механические свойства отвержденной композиции, а с увеличением количества разбавителя прочность снижается, а относительное удлинение растет. Температура стеклования постепенно снижается, химическая стойкость уменьшается. В целом влияние активного разбавителя Cardura E10P аналогично влиянию Этал-1, исследованному в работе [3].

Исследование выполнено при поддержке проекта государственного задания Минобрнауки (№ госрегистрации 124021200031-4), при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Литература

1. Makhin M.N., Terekhov A.V., Dmitriev G.S., Makhina D.N., Zhanaveskin L.N., Khadzhiev S.N. Composite Materials: Properties of Polymeric Matrix Based on Epoxy Resin and Monoepoxide Diluent, p-tert-Butylphenol Glycidyl Ether // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. V. 91. P. 866–871. DOI.org/10.1134/S1070427218050178.
2. Савельев Д.Н., Томильчик А.Я., Смотрова С.А., Осипчик В.С. Влияние модификаторов на свойства армированных пластиков // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. Т. XXV, №3 (119). С. 80–83.
3. Селяев В.П., Низина Т.А., Низин Д.Р., Фомин Н.Е., Юдин В.А. Влияние алифатического разбавителя Этал-1 на упруго-прочностные характеристики и щелочестойкость эпоксидных композитов // Известия вузов. Строительство. 2014. №8. С. 14–19.
4. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15, №3. С. 47–57. DOI.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57.

5. Nagornaya Y.A., Trofimov D.A., Shalgunov S.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Sokolov V.I. / Rheological Characteristics of Epoxy Oligomers with Laproxide and Laprolate Reactive Diluents // *Polymer Science, Series D*. 2021. Vol.14, N. 1. P. 21–28. DOI.org/10.1134/S1995421221010196.
 6. 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. DOI.org/10.35164/0554-2901-2022-1-2-16-19
 7. 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. DOI.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37.
 8. Атясова Е.В., Блазнов А.Н., Самойленко В.В., Бычин Н.В., Фирсов В.В., Журковский М.Е., Сакошев З.Г. Исследование реологических и физико-механических свойств связующих с отвердителями Этал // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. №10. С. 11–16. DOI.org/10.31044/1813-7008-2020-0-10-11-16.
 9. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.
 10. Блазнов А.Н., Журковский М.Е., Фирсов В.В., Самойленко В.В., Бычин Н.В., Атясова Е.В. Исследование физико-механических свойств связующего на основе отвердителя Этал-45М // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2019. №3(27). С. 100–107. DOI.org/10.25699/SSSB.2019.27.37228.
-
-

Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами

Characteristics of shungite particles of different fractional composition and design of compositions of particulate-filled polymer composite materials with different types of structures

А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Ковалева, К.С. Цветкова

A.A. Pykhtin, I.D. Simonov-Emelyanov, A.N. Kovaleva, K.S. Tsvetkova

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

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

В работе приведены результаты исследований технологических свойств (насыпная и истинная плотность, размер частиц генеральной фракции, распределение частиц по размерам, коэффициент упаковки и максимальная степень упаковки частиц наполнителя и др.) частиц шунгитных пород различных партий, производимых ООО «Надвоицкий завод ТДМ» (Карелия, РФ).

Впервые для частиц шунгита разных размеров были определены значения плотности упаковки ($k_{уп}$) и максимальное содержание дисперсной фазы (φ_m) в ДНПКМ, что позволяет рассчитать обобщенные и приведенные параметры структуры, провести классификацию по структурному принципу и проектировать составы высокотехнологичных полимерных композитов с заданными свойствами.

Представлены практически все возможные составы ДНПКМ с частицами шунгита различных размеров и разным типом дисперсной структуры.

Ключевые слова: обобщенные и приведенные параметры, максимальное содержания наполнителя, шунгит, маслосъемность, олигомероемкость, дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, коэффициент упаковки и максимальная степень упаковки частиц наполнителя

The paper presents the results of studies of technological properties (bulk and true density, particle size of the general fraction, particle size distribution, packing coefficient and maximum packing degree of filler particles, etc.) of shungite particles of different batches produced by LLC Nadvoitsky TDM Plant LLC (Karelia, RF).

For the first time for shungite particles of different sizes the values of packing density (k_{up}) and maximum content of dispersed phase (φ_m) in DFPCM were determined, which allows to calculate generalized and reduced structure parameters, to carry out classification by structural principle and to design compositions of high-tech polymer composites with given properties.

Practically all possible compositions of DFPCM with shungite particles of different sizes and different types of disperse structure are presented.

Keywords: generalized and reduced parameters, maximum filler content, shungite, oil capacity, oligomer capacity, dispersion-filled polymer composites, packing factor and maximum packing degree of filler particles

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-31-37

В настоящее время отечественные дисперсные наполнители на основе шунгита благодаря комплексу ценных свойств нашли широкое применение в различных областях промышленности [1–6]. В результате высокой сорбционной, каталитической и бактерицидной способности данный природный материал широко применяется при изготовлении фильтров для питьевой воды, обеззараживания воды в бассейнах и производстве каталитических систем, которые способны к осаждению различного рода органических веществ, таких как фенолы, жирные высокомолекулярные кислоты, спирты, вещества лингоуглеводного комплекса, древесные и торфяные гидролизаты, водорастворимые смолы гидролиза, гуминовые вещества; а также ряда газов, разрушая органические вещества до элементарных оксидов (CO_2 , H_2O) и осаждая (на 70–90%) из воды нерастворимые соли (карбонаты, оксалаты и др.). Кроме этого, шунгит используется в медицине: при изготовлении вакцины, как добавка в корм для животных, при физиотерапевтических процедурах и т. д.

Большой интерес представляет применение дисперсного шунгита для создания полимерных композиционных материалов

(ПКМ) со специальными свойствами, например, в качестве радиопоглощающего компонента и т.д. [1–8].

ООО «Надвоицкий завод ТДМ» (Карелия, РФ) осуществляет выпуск и поставку широкого ассортимента дробленой шунгитной породы различного размера частиц и фракционного состава.

Для проектирования и создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами необходимо провести комплексное исследование основных характеристик шунгита как наполнителя (дисперсной фазы), классифицировать наполненные полимерные материалы по структурному принципу и рассчитать обобщенные параметры структуры, которая определяет весь комплекс эксплуатационных свойств композитов.

Новые теоретические подходы к созданию ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами в полном объеме изложены в недавно вышедшей монографии [9].

Структуру ДНПКМ можно описать с использованием обобщенных параметров, которые включают основные характеристики дисперсного наполнителя (форма, размер, фракционный состав,

удельная поверхность, упаковка частиц), формирующего гетерогенную структуру в пространстве, свободный объем в структуре наполнителя и полимерную матрицу, которая заполняет свободный объем при получении монолитного материала.

Основным параметром для проектирования всех возможных составов ДНПКМ является максимальная плотность упаковки дисперсных частиц наполнителя в пространстве ($k_{уп}$ и параметр φ_m). Теоретически для частиц правильных геометрических размеров (шар, куб и т.д.) плотность упаковки можно рассчитать. Так, для шара она составляет 0,64–0,68 об. долей (кубическая упаковка). Для реальных наполнителей упаковка частиц в объеме зависит от многих переменных: формы, размера, удельной поверхности, фракционного состава, состояния поверхности и т. д.

В работах [9–13] было показано, что в настоящее время теоретически рассчитать упаковку частиц для реальных наполнителей не представляется возможным, и этот параметр следует определять экспериментально разными методами [9].

Обобщенная модель структуры ДНПКМ в обобщенных параметрах и классификация по структурному принципу – высоконаполненные (ВНС), средненаполненные (СНС-1 и СНС-2), низконаполненные (ННС) и разбавленные (РС) – приведены в работе [12].

Показано, что начальной точкой (отсчета) для создания всех возможных составов ДНПКМ является структура с максимально плотной упаковкой ($\varphi_n = \varphi_m$, $a_{ср} = 0$) дисперсного наполнителя (высоконаполненная система – ВНС), свободный объем которой занимает доля полимерной матрицы B_m с образованием граничных слоев, доля которых равна M . Максимальная упаковка дисперсных частиц в объеме является визитной карточкой для каждого конкретного наполнителя. Все последующие типы структур (СНС, ННС и РС) формируются в результате расширения структуры дисперсного наполнителя, раздвижки дисперсных частиц наполнителя на среднее расстояние ($a_{ср}$), которое занимает полимерная матрица Θ (Θ – доля полимерной матрицы при раздвижке частиц на расстояние $a_{ср}$).

Таким образом, для проектирования составов ДНПКМ на любой полимерной (металлической, керамической) матрице с использованием в качестве дисперсного наполнителя шунгита, выпускаемого ООО «Надвоицкий завод ТДМ», в первую очередь необходимо определить значение параметра максимальной упаковки наполнителя (φ_m) для различных партий с разным размером частиц.

Структуру полимерной матрицы, состоящей из трех составляющих – $(B + M) + \Theta$ можно рассчитать по формулам, предложенным в работе [9]. Затем по предложенному алгоритму, задавая, согласно классификации, значение обобщенного параметра Θ , найти содержание шунгита для каждого типа структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) по формуле:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) \varphi_m \quad (1)$$

Проектируя заданную структуру ДНПКМ, можно прогнозировать комплекс технологических и эксплуатационных свойств композиций.

Целью работы является определение основных характеристик (гранулометрический состав, упаковка) дисперсных частиц наполнителя шунгита разных промышленных партий, выпускаемых ООО «Надвоицкий завод ТДМ», расчет параметров дисперсной структуры с применением обобщенных параметров, классификация ДНПКМ по структурному принципу и проектирование составов ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и свойствами.

В качестве объектов исследования использовали различные партии дисперсного шунгита с разными размерами частиц: партия Ш-5 с диаметром частиц 5 мкм, Ш-10 – диаметром 10 мкм, Ш-20 – 20 мкм, Ш-70 – 70 мкм и Ш-200 – 200 мкм, согласно данным, предоставленным ООО «Надвоицкий завод ТДМ».

На первом этапе работы определили фракционный состав для всех марок дисперсного шунгита ООО «Надвоицкий завод ТДМ» с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Beckman Coulter LS 13 320 (США).

На рис. 1–3 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по объему (1а) и размерам (1б, 2 и 3), для дисперсного шунгита различных партий. Наиболее информативными для опре-

деления фракционного состава дисперсного шунгита оказались данные по дифференциальным кривым распределения частиц по объему (рис. 1а).

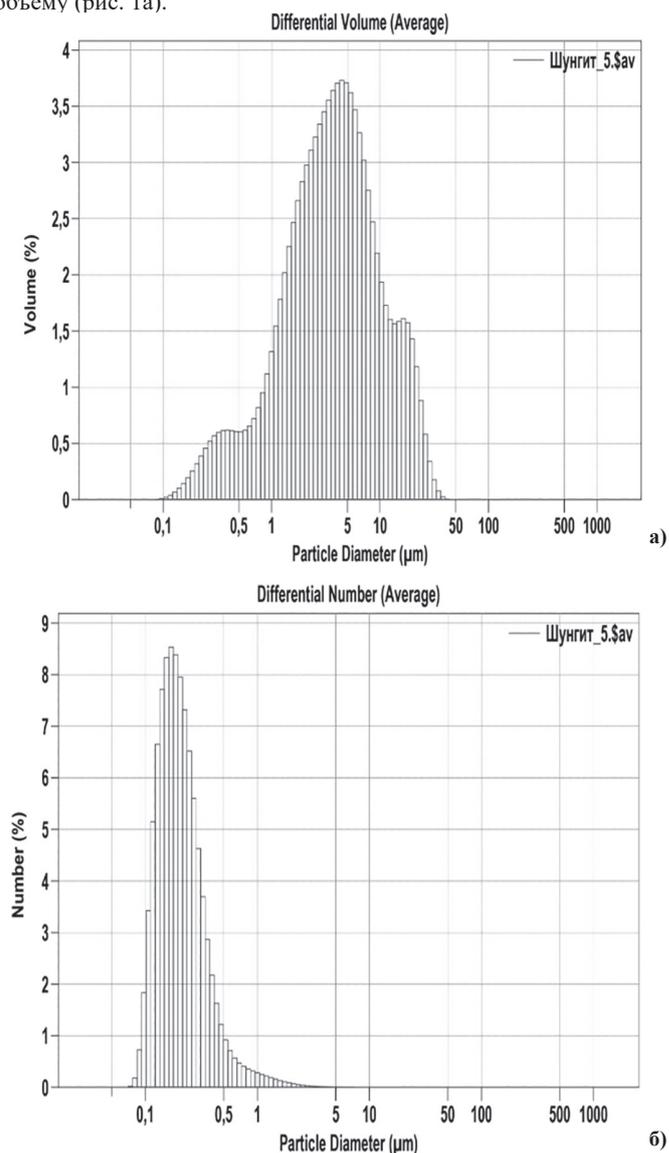


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита партии Ш-5 по объемам (а) и размерам (б)

Анализ полученных экспериментальных данных по распределению частиц дисперсного шунгита разных партий ООО «Надвоицкий завод ТДМ» по размерам позволил сделать следующие основные выводы:

- партия Ш-5 в своем составе содержит фракции с размером частиц от 0,1 до 45 мкм, а генеральная фракция имеет размер 5 мкм;
- партия Ш-10 имеет фракционный состав с размером частиц от 0,1 до 45 мкм, с генеральной фракцией 5 мкм;
- партия Ш-20 содержит частицы с размерами от 0,05 до 110 мкм, причем две преобладающих фракции – с размерами частиц 20 и 40 мкм. Необходимо отметить, что кривая распределения частиц по объему дисперсного шунгита Ш-20 имеет более широкое распределение, чем у остальных исследованных партий;
- партия Ш-70 представлена двухфракционным составом – 20 и 40 мкм, примерно в равных соотношениях. Диапазон размеров частиц дисперсного шунгита варьируется от 0,025 до 60 мкм;
- партия Ш-200 имеет двухфракционный состав с размером частиц 400 и 800 мкм с генеральной фракцией 800 мкм. Размер частиц данной партии варьируется от 2 до 1200 мкм.

Исходя из анализа полученных данных установлено, что дисперсный шунгит партий Ш-5 и Ш-10 имеет практически одинаковый фракционный состав с частицами генеральной фракции размером ~5 мкм, что не соответствует исходным данным, предоставленным производителем; партия Ш-20 с размером частиц 20 мкм соответствует заявленным данным производителя; партия Ш-70 характеризуется двухфракционным составом с размерами

20 и 40 мкм, что не соответствует исходным данным производителя – 70 мкм, а партия Ш-200 имеет размер частиц ~800 мкм, что не соответствует данным, предоставленным производителем ~200 мкм.

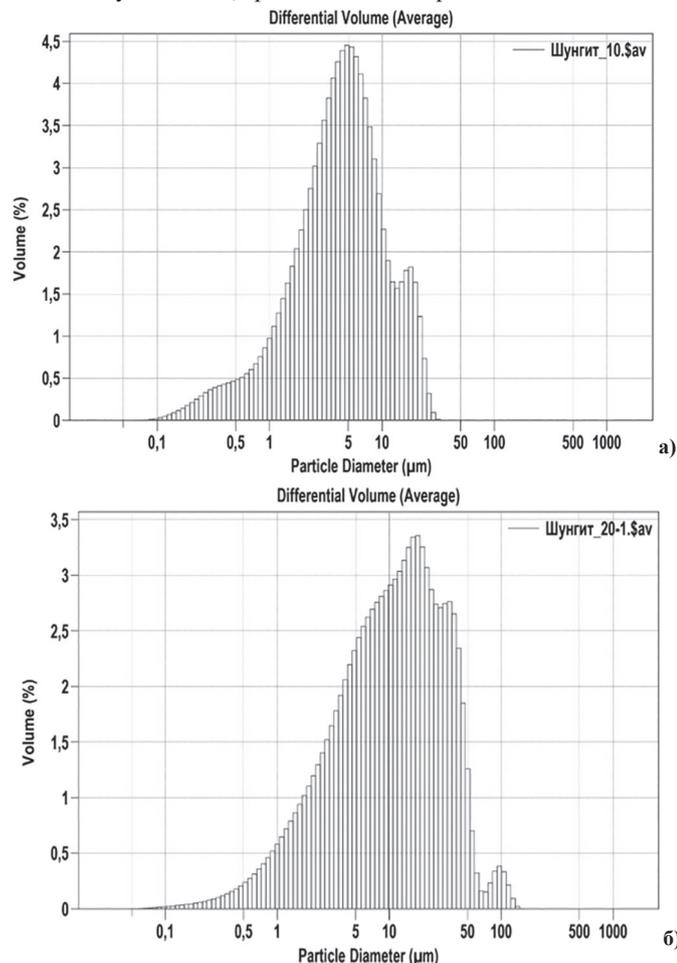


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита по объему для партий Ш-10 (а) и Ш-20 (б).

Проведенные исследования показали, что данные, предоставленные производителем, не всегда корректны, и поэтому рекомендуется проводить входной контроль исходных партий дисперсных наполнителей.

С дисперсным шунгитом разных партий и размером частиц, предоставленным ООО «Надвоицкий завод ТДМ», можно проектировать различные составы и структуры ДНПКМ для получения заданного комплекса технологических и эксплуатационных свойств.

Так, например, для создания ДНПКМ с высокой прочностью оптимальным является размер дисперсных частиц от 0,5 до 5 мкм, и следует использовать партию дисперсного шунгита Ш-5 или Ш-10.

Если требуется ввести как можно больше шунгита в ДНПКМ, необходимо применять шунгиты с большим размером частиц – партии Ш-70 и Ш-200.

Для получения широкого ассортимента ДНПКМ можно рекомендовать партии шунгита ООО «Надвоицкий завод ТДМ» Ш-20 и Ш-70 с размером частиц 20–40 мкм.

Как было показано ранее [13], размер частиц и фракционный состав дисперсного наполнителя существенно влияет на его максимальную упаковку.

Для проектирования составов ДНПКМ с регулируемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств, проведения расчета обобщенных параметров, классификации по типу дисперсной структуры необходимы данные о плотности упаковки частиц наполнителя ($k_{уп}$, параметр φ_m).

С учетом фракционного состава дисперсного шунгита различных партий были получены данные по максимальной плотности упаковки частиц ($k_{уп}$ и параметр φ_m) различными методами: определение насыпной плотности (ГОСТ 11035.1–93) и маслосемкости (формирование монолитного шара по модифицированной методике ГОСТ 25699.5–90) [14, 15].

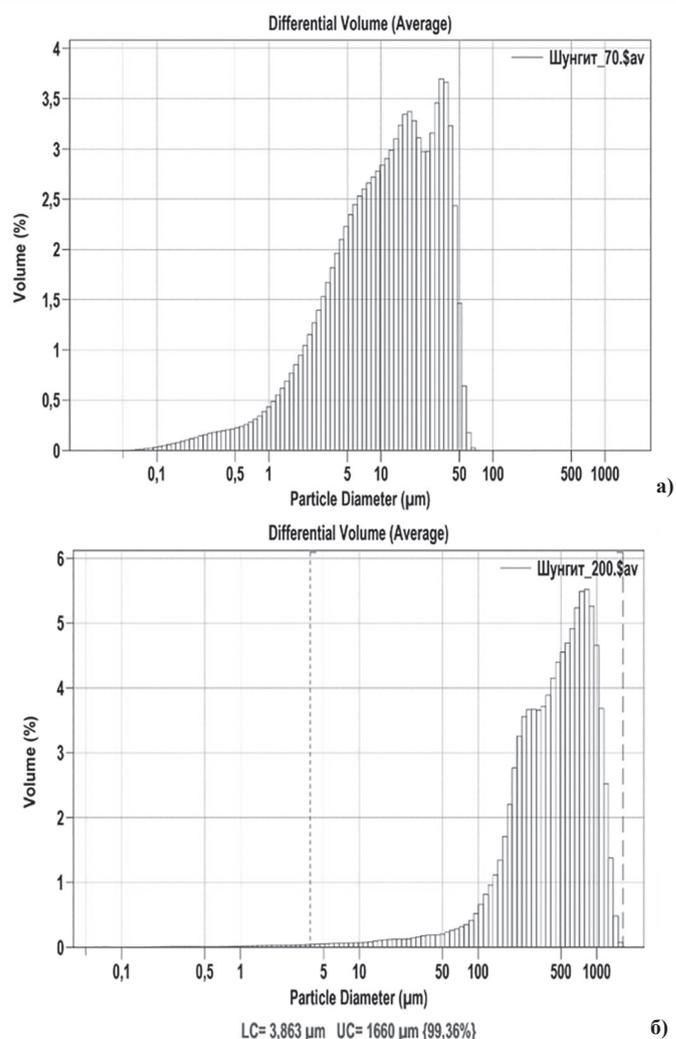


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения частиц шунгита по объему для партий Ш-70 (а) и Ш-200 (б).

Для частиц наполнителей шарообразной формы с диаметром более 50 мкм, которые практически не агломерируют, параметр φ_m достаточно точно можно определить по данным насыпной ($\rho_{нас}$) и истинной ($\rho_{ист}$) плотности (ГОСТ 11035.1–93)

$$\varphi_m = \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ист}} [\text{об. д.}] \quad (2)$$

Данный метод можно использовать для определения параметра φ_m для шунгитов со средним размером частиц более 50 мкм (партия Ш-220).

Порошки шунгита с размером частиц генеральной фракции 5, 10, 20 и 40 мкм склонны к агломерации, что не позволяет получать корректные данные по максимальной плотности упаковки с использованием насыпной плотности (Ш-5, Ш-10, Ш-20 и Ш-70) (таблица 1).

Истинную плотность для дисперсных шунгитов, учитывая уникальное строение поверхности их частиц (углерод + диоксид кремния), определяли пикнометрическим методом (ГОСТ 11035.1–93) с использованием дибутилфталата (смачивание углерода).

Данные об истинной и насыпной плотности шунгита партий с разным размером частиц приведены в таблице 1.

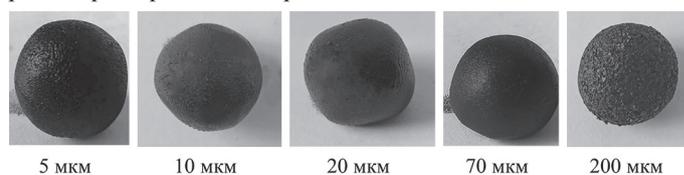


Рис. 4. Внешний вид монолитного шара, полученного для марок дисперсного шунгита с различными размерами частиц.

При определении параметра φ_m по маслосемкости необходимо учитывать химическую природу шунгита и присутствие углерода на поверхности частиц. Для дисперсного технического углерода, согласно ГОСТ 25699.5–90, при определении маслосемкости исполь-

зуется дибутилфталат (ДБФ) с плотностью 1,045–1,049 г/см³ и вязкостью 16,4 Па·с, который хорошо смачивает поверхность частиц углерода, обеспечивая формирование монолитного шара (рис. 4).

Значение параметра φ_m для шунгита партий Ш-5, Ш-10 и Ш-20, а также Ш-70 и Ш-200 определяли по сорбции ДБФ, и рассчитывали по формулам 3 и 4:

$$\text{в объемных долях} - \varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{\text{ДБФ}}}{X \cdot \rho_H + 100 \cdot \rho_{\text{ДБФ}}} [\text{об. д.}] \quad (3)$$

Данную формулу можно записать через массовые доли на 100 г шунгита:

$$\varphi_m = \frac{100}{X+100} [\text{масс. д.}] \quad (4)$$

Полученные экспериментальные данные представлены в виде зависимостей сорбции ДБФ (X) и параметра φ_m от среднего диаметра частиц шунгита разных партий (рис. 5).

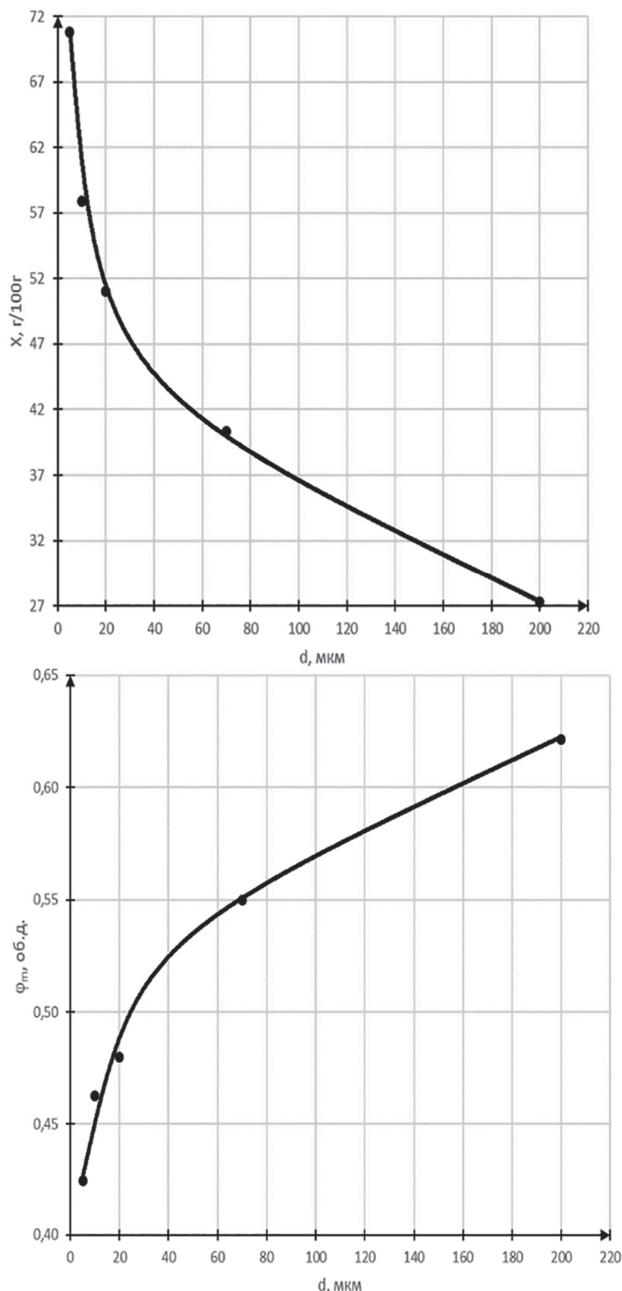


Рис. 5. Зависимость сорбции ДБФ и параметра φ_m для различных марок шунгита от диаметра частиц.

Таблица 2. Химический состав партий дисперсного шунгита с разным размером частиц .

Партия шунгита	Диаметр частиц, мкм	Содержание углерода, об.%	Содержание диоксида кремния, об.%	Содержание углерода, масс.%	Содержание диоксида кремния, масс.%
Ш-5	5	73	27	67	33
Ш-10	5	73	27	67	33
Ш-20	20	46	54	37	63
Ш-70	20 и 40	38	62	32	68
Ш-200	800	13	87	10	90

Анализ результатов, представленных на рисунке 5, показал, что при увеличении диаметра частиц шунгита происходит снижение сорбционной способности ДБФ и увеличение доли максимальной упаковки частиц дисперсного шунгита в ДНПКМ (φ_m).

Параметр φ_m снижается с 0,62 до 0,42 с увеличением сорбции ДБФ от 27 до 72 г/100 г при уменьшении размера частиц шунгита с 800 мкм до 5 мкм.

Таблица 1. Характеристики частиц шунгита разных партий.

Партия шунгита	Размер частиц, мкм	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$ (по ДБФ), г/см ³	X , г/100г	Значение параметра φ_m (об. д.), определенное по различным методикам	
					По насыпной плотности	По сорбции ДБФ
Ш-5	5	0,33	1,96	70,8	0,17	0,38
Ш-10	5	0,33	1,96	70,7	0,17	0,39
Ш-20	20	0,62	2,12	51,0	0,29	0,47
Ш-70	20 и 40	0,75	2,17	40,3	0,35	0,54
Ш-200	800	1,34	2,32	27,3	0,57	0,62

Истинную плотность дисперсного шунгита разных партий определяли по ГОСТ 25699.5-90 с использованием в качестве рабочей жидкости дибутилфталата.

Впервые показано, что значение истинной плотности дисперсного шунгита различных партий существенно зависит от размера и химического состава частиц. В таблице 2 приведены данные, показывающие, что истинная плотность шунгитов различных партий возрастает с увеличением диаметра частиц. Вероятно, с уменьшением размера частиц происходит изменение соотношения углерод/диоксид кремния в составе дисперсного шунгита.

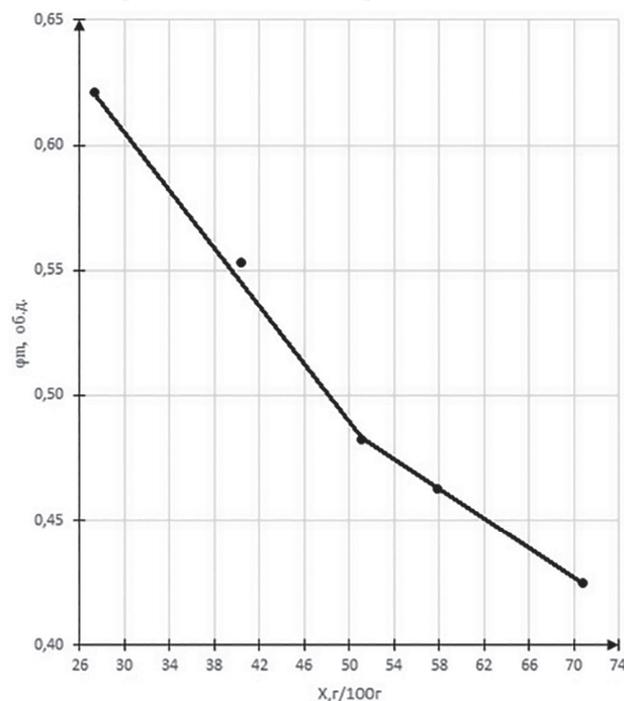


Рис. 6. Зависимость параметра φ_m для шунгита разных партий от сорбции ДБФ.

Для оценки содержания и соотношения углерод : диоксид кремния в составе шунгита разных партий и размеров были проведены расчеты истинной плотности для двухфазной системы – углерод

(плотность 1,8 г/см³) и диоксид кремния (плотность 2,4 г/см³) – и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных (истинная плотность по ДБФ).

Плотность дисперсного шунгита разных партий определяли с использованием уравнения аддитивности (формула 5):

$$\rho_{ш} = \varphi_{SiO_2} * \rho_{SiO_2} + \varphi_c * \rho_c = \varphi_c * \rho_c + (1 - \varphi_c) * \rho_{SiO_2} \quad (5)$$

где ρ_{SiO_2} , ρ_c – плотность диоксида кремния (2,4 г/см³) и плотность углерода (1,8 г/см³); φ_{SiO_2} и φ_c – содержание диоксида кремния и углерода, соответственно, об. д.

В качестве примера представлен расчет (формула б) плотности и состава для дисперсного шунгита партии Ш-5:

$$\rho_{ш(5)} = \varphi_c * 1,8 + (1 - \varphi_c) * 2,4 \quad (6)$$

$$\varphi_c = \frac{2,4 - \rho_{ш}}{0,6} = \frac{2,4 - 2,05}{0,6} = 0,73 \text{ об. д.}$$

Для шунгита партии Ш-5 расчетный состав составляет: углерод – 0,73 масс.д., диоксид кремния – 0,27 масс.д.

Для всех остальных партий был проведен аналогичные расчеты, результаты которых приведены в таблице 2.

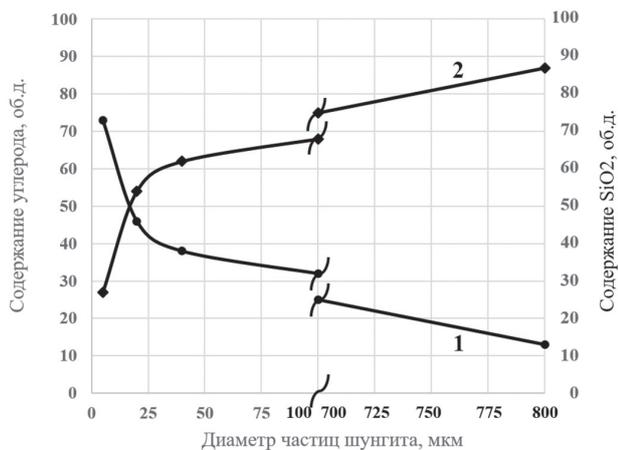


Рис. 7. Зависимость содержания углерода (1) и диоксида кремния (2) в частицах дисперсного шунгита от диаметра частиц.

Расчетным методом показано, что с уменьшением размера частиц с 800 до 5 мкм химический состав дисперсного шунгита существенно изменяется. Содержание диоксида кремния снижается с 87 об.д. (90 масс.%) до 27 об.д. (33 масс.%), а углерода – возрастает от 13 об.д. (10 масс.%) до 73 об.д. (67 масс. %). Зависимость состава дисперсного шунгита от размера частиц приведена на рисунке 7.

Таким образом, впервые представлены данные об изменении химического состава шунгитов в зависимости от размера частиц, что следует учитывать при создании ДНПКМ, а также позволяет регулировать свойства. Все исследованные характеристики дисперсных частиц шунгита приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики частиц шунгита разных партий.

№	Характеристики	Партия шунгита				
		Ш-5	Ш-10	Ш-20	Ш-70	Ш-200
1	Истинная плотность, г/см ³	1,96	2,05	2,12	2,17	2,32
2	Насыпная плотность, г/см ³	0,33	0,35	0,62	0,75	1,34
3	Форма частиц	Сферическая				
4	Коэффициент формы частиц, k_e	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
5	Диаметр частиц генеральной фракции, мкм	5	5	20	20 и 40	800
6	Значение параметра φ_m (по сорбции ДБФ)	0,38	0,39	0,47	0,54	0,62

Исходя из полученных данных, а также используя рекомендации работ [11–13], можно предложить для создания ДНПКМ дисперсный шунгит партий Ш-5 и Ш-10, которые практически одинаковы, судя по размерам генеральной фракции частиц наполнителя, равным 5 мкм.

Используя значения параметра φ_m для разных партий дисперсного шунгита (таблица 1), полученные по сорбции дибутилфталата, были рассчитаны обобщенные параметры структуры и составы ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры, а также проведена их классификация по структурному принципу.

Как было показано в работах [9 – 13], параметры и тип дисперсной структуры ДНПКМ определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств, а также технологию переработки их в изделия. Проектирование составов ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) с использованием экспериментальных данных по параметру φ_m приводится ниже.

По значению параметра φ_m для дисперсного шунгита можно рассчитать обобщенные (B , M и Θ) параметры дисперсной структуры ДНПКМ, провести их классификацию и установить связь технологических и эксплуатационных свойств с обобщенными параметрами и типом структуры [13].

При содержании наполнителя $\varphi_n = \varphi_m$ формируется тип структуры ВНС, и монолитность ДНПКМ достигается за счет полимерной матрицы ($B + M$), доли компонентов которой можно рассчитать, как:

$$B = \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \right) * f^3 * \varphi_n \quad (7)$$

$$M = (f^3 - 1) * \varphi_n \quad (8)$$

Все остальные типы структур (СНС, ННС и РС) и составы ДНПКМ с $\varphi_n < \varphi_m$ получают разбавлением ВНС (раздвижка частиц), и долю полимерной матрицы Θ , которая идет на раздвижку частиц на расстояние a_{cp} , рассчитывают по формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m, \text{ об.д.} \quad (9)$$

По значению обобщенного параметра Θ проводят классификацию ДНПКМ по структурному принципу – ВНС ($0 \leq \Theta \leq 0,20$) → СНС-2 ($0,20 \leq \Theta \leq 0,45$) → СНС-1 ($0,45 \leq \Theta \leq 0,75$) → ННС ($0,75 \leq \Theta \leq 0,90$) → РС ($0,90 \leq \Theta \leq 0,99$) [14].

Для проектирования и создания ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами необходимо обеспечить заданное содержание дисперсного наполнителя с известным значением параметра φ_m , которое определяют при требуемом значении обобщенного параметра Θ , согласно классификации, и рассчитывают по формуле:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) * \varphi_m, \text{ об.д.} \quad (10)$$

Например, с дисперсным шунгитом партии Ш-5 с $\varphi_m = 0,38$ об.д. для создания ДНПКМ со средненаполненной структурой при $\Theta \leq 0,60$ необходимо обеспечить содержание наполнителя, равным:

$$\varphi_n = (1 - 0,60) * 0,38 = 0,152 \text{ об.д.}$$

Для крупных фракций дисперсного шунгита – партия Ш-200 – содержание шунгита для создания того же типа структуры ДНПКМ будет составлять:

$$\varphi_n = (1 - 0,60) * 0,62 = 0,256 \text{ об.д.}$$

Поскольку для проектирования составов ДНПКМ были выбраны партии шунгитов Ш-5 и Ш-10, которые по своим свойствам по сути являются одним наполнителем, то в дальнейшем расчеты обобщенных и приведенных параметров приведены именно для частиц шунгита с диаметром 5 мкм.

На рисунке 8 приведена зависимость содержания шунгита партии Ш-5 в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от обобщенного параметра Θ при условии, что параметр φ_m для данной партии равен 0,38 об.д.

В таблице 4 приведены результаты расчетов обобщенных и приведенных параметров для ДНПКМ, наполненных шунгитами партии Ш-5 с $\varphi_m = 0,38$ об.д.

Используя данные, полученные в результате расчетов обобщенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ, наполненных шунгитом партии Ш-5, можно сформулировать основные положения алгоритма, который необходимо использовать для проектирования составов высокотехнологичных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с наполнителями, полученными из шунгитовых пород.

Необходимо отметить, что при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с дисперсными

шунгитами может происходить агломерация частиц наполнителя с размером менее ≤ 10 мкм, что может приводить к изменению структуры ДНПКМ и, как следствие, изменению комплекса его технологических и эксплуатационных свойств.

Таблица 4. Тип структуры и содержание шунгитов в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры и упаковкой частиц ($\phi_m = 0,38$ об.д.).

Тип дисперсной структуры ДНПКМ	Обобщенные параметры структуры ДНПКМ и содержание наполнителя			
	Θ , об.д.	B , об.д.	M , об.д.	ϕ_n , об.д.
ВНС	0,1	0,558	0,0253	0,317
	0,15	0,527	0,0239	0,299
	0,20	0,496	0,0225	0,281
СНС-2	0,30	0,434	0,0197	0,246
	0,38	0,3844	0,0175	0,218
	0,45	0,341	0,0155	0,194
СНС-1	0,55	0,279	0,0127	0,158
	0,58	0,2604	0,0118	0,148
	0,70	0,186	0,0084	0,106
ННС	0,75	0,155	0,0070	0,088
	0,81	0,1178	0,0053	0,067
	0,85	0,093	0,0042	0,053
РС	0,91	0,0558	0,0025	0,032
	0,95	0,031	0,0014	0,018
	0,99	0,0062	0,0003	0,004

В связи с этим при разработке составов материалов на основе полимерной матрицы, наполненных шунгитами, необходимо проводить исследование распределения и агломерации частиц наполнителя при смешении и в процессах переработки, как это показано в работах [17].

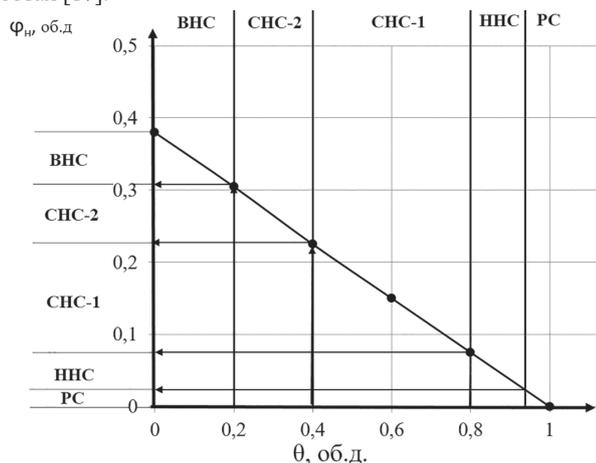


Рис. 8. Зависимость содержания шунгита партии Ш-5 (ϕ_n) с $\phi_m = 0,38$ об.д. от обобщенного параметра Θ в ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры.

Для предотвращения процессов агломерации частиц целесообразно использовать диспергирующие добавки (ПАВ) и модификаторы, однако для определения их химической природы и содержания необходимо проведение специальных исследований.

Заключение

В работе были проведены комплексные исследования технологических свойств частиц дисперсного шунгита различных партий (таблица 4) и определены размеры генеральных фракций, которые не всегда совпадают с данными, предоставленными заводом-изготовителем.

Впервые для шунгитов с разным размером частиц генеральной фракции с использованием различных методик были определены значения их максимальной упаковки и содержания в ДНПКМ (параметр ϕ_m), что позволило провести расчеты обобщенных параметров структуры, классификацию ДНПКМ по структурному принципу (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС), а также проектирование составов высокотехнологичных современных композиционных материалов на основе термопластичных и реактопластичных полимерных матриц.

Расчитаны практически все возможные составы ДНПКМ с дисперсными шунгитами разных партий, фракционного состава и типом дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

Анализ полученных результатов показал, что наиболее целесообразно для проектирования составов высокотехнологичных ДНПКМ выбрать дисперсный шунгит партии Ш-5 с диаметром частиц ~ 5 мкм. Для получения высокомолекулярных материалов можно использовать шунгит партий Ш-20 и Ш-70 с более крупными частицами. Для получения материалов с максимально возможным содержанием дисперсного шунгита в ДНПКМ следует применять частицы наполнителя с крупными частицами партии Ш-200.

Одним из важнейших условий для получения стабильных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с дисперсным шунгитом является производство дисперсных наполнителей с воспроизводимыми от партии к партии размерами и распределением частиц по размерам.

Следует также отметить, что состав частиц дисперсного шунгита зависит от их размера и изменяется с уменьшением размера частиц с 800 до 5 мкм, при этом содержание диоксида кремния снижается с 87 до 27 об.%, а содержание углерода возрастает с 13 до 73 об.%. Это следует учитывать при создании ДНПКМ и регулировании их свойств.

Данная работа выполнена в соответствии с техническим заданием НИР – 195 – ИТХТ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Литература

1. Романов В.Н., Боголюбова Н.В. Эффективность комплексного применения пробиотика целлобактерин+ и минерала шунгит в рационах бычков // Вестник РГАУ. 2018. №2 (38). DOI: 10.25687/1996-6733.prodanimbiol.2019.2.54-63.
2. Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А., Гордеев С.А., Генев И. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // Вестник БГТУ имени В.Г. Шухова. 2020. №2. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105.
3. Хачатуров А.А., Потапов Е.Э., Колесов В.В. и др. Изучение электрофизических и акустических свойств полимерных композиционных материалов на основе СКЭПТ и шунгита // Каучук и резина. 2018. Т. 77, №2. С. 96–101.
4. Потапов Е.Э., Шелухина А.А. Модификация битума с эвдиеном и шунгитом для получения кровельного материала. // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород. 01–20 мая 2017 г. Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2017. С. 523–525.
5. Табаева Р.К. Шунгит – перспективный радиозащитный наполнитель // Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техно-сферной безопасности: Материалы IX Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции молодых исследователей. Волгоград. 18–23 апреля 2022 г. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2022. С. 75–76.
6. Беликов А.В., Гречкин П.В., Родионов В.В. Изучение поглощающих свойств композита «эпоксидная смола-шунгит» // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых. 2022. Сборник научных статей 11-й Международной молодежной научной конференции. Курск. 10–11 ноября. 2022 г. Том 4. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. С. 196–199.
7. Горбулин М.В., Мью М.Т., Родионов В.В. Особенности высокочастотного поглощения электромагнитного излучения в композиции «шунгит – гематит». // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции, Курск, 09 декабря 2022 года. Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. С. 112–114.
8. Шека Е.Ф. Шунгит – природный источник наноразмерного восстановленного оксида графена. // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2016. №2. С. 89–104. DOI: 10.17076/geo264.

9. Симонов-Емельянов И.Д. Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы. СПб.: Профессия, 2024. 280 с.
 10. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах. // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10.
 11. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств. // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3 С. 37–46.
 12. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур. // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 4–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7.
 13. Симонов-Емельянов И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами. // Теоретические основы химической технологии. 2020. том 54, №6. С. 768–774. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
 14. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
 15. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO_2) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // Труды ВИАМ. 2019. №6 (78). С. 3–12. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
 16. Пыхтин А. А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2017. 125 с.
 17. Пыхтин А.А. Ударная вязкость эпоксинанокомпозитов, модифицированных частицами наполнителей углеродной и монтмориллонитной природы // Пластические массы. 2022. №7–8. С. 40–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-40-43.
-
-

Особенности активации воды воздействием ультразвука для разработки полимерно-строительных материалов

Features of water activation by ultrasound for the development of polymer building materials

*В.А. ШАЦКАЯ¹, Е.С. ШИТИКОВ¹, В.В. БАРДУШКИН², Е.А. БЕЛЯЕВА¹,
Т.П. КРАВЧЕНКО³, И.Ю. ГОРБУНОВА³*

*V.A. SHATSKAYA¹, E.S. SHITIKOV¹, V.V. BARDUSHKIN², E.A. BELYAEVA¹,
T.P. KRAVCHENKO³, I.YU. GORBUNOVA³*

¹ АО «НПО Стеклопластик», Московская область, Солнечногорск, Россия

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ JSC «NPO Stekloplastic», Moscow region, Solnechnogorsk, Russia

² National Research University of Electronic Technology, Moscow, Zelenograd, Russia

³ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kravchenkopolimer@gmail.com

Установлены критерии оценки качества активированной воды для производства цементобетонов и полимербетонов, в том числе показатели окислительно-восстановительного потенциала и преломления. Показано, что чем существеннее отличаются значения этих показателей от исходных, тем выше активность обработанной воды по отношению к используемым материалам и тем выше эксплуатационные свойства конечных полимерно-строительных материалов.

Ключевые слова: ультразвук, окислительно-восстановительный потенциал, показатель преломления, полимербетонные составы

Criteria for assessing the quality of activated water for the production of cement concrete and polymer concrete have been established, including redox potential and refraction. It is shown that the more significantly the values of these indicators differ from the initial ones, the higher the activity of the treated water in relation to the materials used and the higher the performance properties of the final polymer building materials.

Keywords: ultrasound, oxidation-reduction potential, refraction index, polymer concrete compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-38-40

В настоящее время одним из перспективных направлений развития в области разработки новых материалов является получение полимерных композиционных материалов с комбинированной полимерцементной матрицей. Сочетание долговечности, прочности и относительной дешевизны делают данный материал незаменимым в различных отраслях техники. Так как прочность строительных материалов связана с их структурой, определяемой процессами схватывания и твердения в результате гидратации вяжущих, то течение и развитие данных процессов может регулироваться использованием компонентов с особыми свойствами [1].

В последние годы в отечественной и зарубежной литературе появились сведения о положительных эффектах при использовании так называемой активированной воды ($H_2O_{акт.}$) в различных отраслях промышленности [2–5].

Наибольшее количество публикаций посвящено $H_2O_{акт.}$ в производстве строительных изделий из цементобетонов и полимербетонов, что вызвано настоятельной необходимостью использования в различных отраслях промышленности развитых стран мира, преимущественно в строительной индустрии, в качестве вторичного сырья многотоннажных техногенных отходов различных производств.

В работах [5–7] показано, что при использовании $H_2O_{акт.}$ в качестве воды затворения цементобетонных смесей возможна замена дорогостоящих цементов на золы-уноса (ЗУ), т.е. на техногенные отходы ТЭЦ, работающих на твердом топливе, до 50% в смесях тяжелых бетонов и до 100% в смесях облегченных бетонов (типа газобетонов), причем без потери эксплуатационных свойств изделий и без использования химических активаторов и зарубежных пластифицирующих добавок.

Цемент и вода – два главных активных компонента строительных смесей. От их взаимодействия зависят эксплуатационные свойства конечных изделий на основе полимербетонов, свойства которых в большей степени зависят от водоцементного соотношения.

Вода представляет собой сложную «живую» структуру. Любое физическое воздействие на нее, даже слабое перемешивание, тем более перекачка насосом или истечение из сопла, вызывает появление в воде различных радикалов и ионов H^+ , OH^- , H_2O_2 , HO_2^- – с отличающимся временем существования. Чем более энергетически насыщенным является воздействие, тем больше в воде возникает химически активных радикалов [8].

В производственной практике $H_2O_{акт.}$ получают в недорогих устройствах-активаторах, принцип работы которых базируется на магнитной обработке, на механической обработке (посредством высокоскоростных мешалок), на воздействии акустическом или гидродинамически кавитационном и др. [9, 10]. Известно [11], что при активации воды меняется ее структура, а именно: увеличивается количество активных ортоизомеров и снижается количество пассивных параизомеров.

Внешне все эти факторы проявляются в увеличении или снижении величины pH и окислительно-восстановительного потенциала (eH), а также оптической плотности воды, показателя преломления, снижении вязкости и поверхностного натяжения, вследствие чего повышается проникающая способность воды в поры и микротрещины частиц цемента и других наполнителей полимербетонов.

Повышенная химическая активность воды ускоряет гидратацию вяжущих, что приводит к росту прочности образцов полимербетонов, как в ранние, так и поздние сроки твердения.

Характерной особенностью активированной воды, полученной оригинальным способом [2, 10], является длительное время сохранения активных свойств воды – от одного до двух лет.

В данной работе рассматриваются особенности активации воды в неподвижном слое при использовании УЗ-излучателя в установке лабораторного масштаба с целью установления критериев оценки качества активированной воды, а также определения оптимальных условий ее активации для создания полимербетонов с улучшенными свойствами. На рис. 1 приведены схемы установки для работы с неподвижным слоем воды (а) и проточный лоток (б).

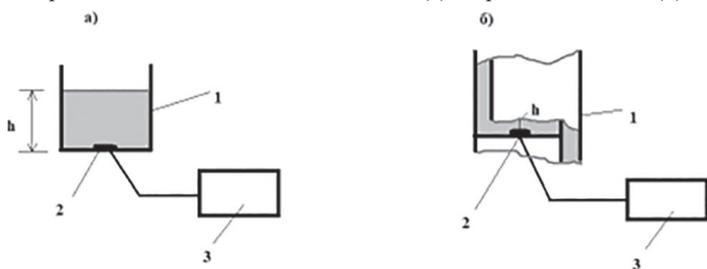


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ёмкость с обрабатываемой водой (а) или проточный лоток (б), 2 – излучатель ультразвука, 3 – блок питания и управления.

Вместимость использовавшихся ёмкостей – 1 л и 2 л, диаметр – 90 мм и 120 мм, соответственно (рис. 1а). Ширина проточного лотка (рис. 1б) – 100 мм. В обоих случаях использовали плоские излучатели мембранного типа диаметром 60 мм. Частота излучения находилась в пределах от 5,0 кГц до 20 кГц. Мощность, потребляемая излучателями, находилась в пределах 2–4,5 Вт (рис. 1а). В проточном лотке (рис. 1б) потребляемая мощность – 40–42 Вт.

По завершении процесса обработки воды проводили измерения величин её физических свойств: температуры, pH, eH и показателя преломления.

Величины pH и eH определялись с помощью соответствующих измерительных приборов от фирмы HANNA (pH-метр HANNA Ni 98108, eH – метр HANNA Ni 98201 (HANNA Instruments, Германия)). Показатель преломления воды определяли с помощью рефрактометра универсального УРЛ-1 (ООО «Спектро Лаб», Санкт-Петербург).

Для тестирования качества обработки воды в данной работе экспериментальные образцы изготавливали на основе четырех составов строительных смесей с отношением вода:цемент, равным 0,4:

- 1) цемент + вода исходная (из сети) в соотношении 10:4 – базовый состав для сравнения;
- 2) цемент + вода активированная в соотношении 10:4;
- 3) цемент + песок + полимер при соотношении 1:1,5:0,1 + вода исходная; соответственно в отношении к цементу 0,4;
- 4) цемент + песок + полимер + вода активированная – в том же отношении к цементу, что и в составе 3.

Образцы на основе первых двух составов изготавливали по известной технологии [12] с использованием портландцемента марки ПЦ 500-Д0 (ГОСТ 31108-2003).

При изготовлении составов 3 и 4 расчетные количества воды затворения делили на две части, одну часть вводили в песок, и при постоянном перемешивании сюда же вводили полимерную добавку – смесь водорастворимой эпоксидной смолы марки ЭДСВ-95

Таблица 1. Зависимость относительного прироста прочности при сжатии испытуемых образцов, изменения мощности на излучателе, показателя преломления воды затворения от высоты слоя воды над излучателем.

№ п/п	Высота слоя воды над излучателем, мм	Мощность, потребляемая излучателем, Вт	Показатель преломления активированной воды	Диапазоны относительного изменения прочности образцов при сжатии смеси цемент + вода, %	Диапазоны относительного изменения прочности образцов при сжатии смеси цемент + песок + полимер, %
1	36	3,8	1,3336	от +12 до +16	от +12 до +15
2	44	2,8	1,3335	от +20 до +26	
3	52	4,5	1,3334	от +30 до +40	от +32 до +36
4	60	2,5	1,3336	от минус10 до +10	
5	68	3,0	1,3338	от минус 30 до +12	
6	85	3,7	1,3333	от +20 до +30	от +20 до +23
7	100	3,0	1,3338	от минус 5 до +10	
8	120	3,5	1,3336	от +5 до +10	

с аминным отвердителем ПЭПА в стехиометрическом соотношении. Вторую часть воды затворения вводили при постоянном перемешивании только в цемент. Затем обе части составов смешивали в металлической таре, которую периодически ставили на вибро-стол для уплотнения, как требуется по указанной технологии [12]. Полученную смесь заливали в формы для получения образцов стандартных размеров 4×4×16 см. После затвердевания (28 суток) и извлечения из форм образцы помещали в камеру нормального хранения (20°C, влажность 95–98%) для последующего определения прочности при сжатии по ГОСТ 10180–2012.

Анализ результатов проведенных экспериментов показал следующее: в условиях обработки неподвижных слоёв воды в замкнутой ёмкости со свободной верхней границей УЗ-излучателями малой мощности (2–4 Вт) (СОЛАНА, Болгария) в течение времени обработки 5–20 минут и высотах слоёв воды над излучателем 20–150 мм температура воды изменялась незначительно ($0,15 \pm 0,05^\circ\text{C}$), а pH воды практически не изменялся. Однако потребляемая излучателем мощность, показатель преломления и величина eH оказались зависящими от высоты слоя обрабатываемой воды.

В таблице 1 показаны изменения величин мощности на излучателе, показателя преломления воды, поступающей на смешение с цементом или полимер-песко-цементной смесью, и относительного изменения величин прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) в зависимости от высоты слоя воды над излучателем. Показатель преломления исходной воды – 1,3337. Показатели преломления, как для исходной, так и активированной воды определяли с точностью до четвертого знака.

На рисунке 2 показаны типичные относительные изменения величин прочности образцов при сжатии и окислительно-восстановительного потенциала (eH) в зависимости от удельного количества потребляемой энергии УЗ-излучателя.

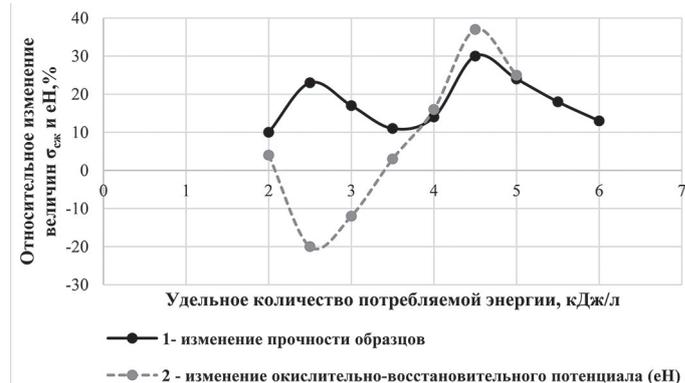


Рис. 2. Зависимость относительного изменения прочности образцов при сжатии и величин окислительно-восстановительного потенциала воды затворения от удельного количества потребляемой энергии.

Из рисунка 2 отчетливо видно, что максимумам прироста прочности образцов цементобетона и полимербетона (в интервале твердения 28 суток) соответствуют экстремумы в величинах показателя преломления (минимумы), величинах потребляемой мощности (максимумы) и в величинах окислительно-восстановительного потенциала (минимумы при малых значениях вводимой мощности и максимумы – при больших значениях).

Эти максимумы положительного эффекта применения активированной воды для затворения бетонных и полимербетонных смесей были получены при высотах слоя над излучателем, как в диапазоне 50–52 мм, так и в диапазоне 84–86 мм. Причём прирост прочности образцов на активированной воде по сравнению с прочностью базовых образцов ($\sigma_{сж} = 45\text{--}50$ МПа) имел максимальные значения от 30 до 40% в первом случае и от 20 до 30% – во втором случае. Это, возможно, связано с различием в количестве потребляемой энергии ультразвука в единице объёма воды, которое при одинаковой мощности излучателя и одинаковом времени обработки в первом случае было выше в 1,7 раза.

В проточном лотке эксперименты проводились при скорости потока воды над излучателем не выше 4 см/с – для сохранения относительно спокойного течения жидкости. Высота слоя воды, которую можно было регулировать сливной планкой, составляла 50 мм. Удельное количество потребляемой энергии также составляло 2–4,5 кДж/л, как и при активации неподвижного слоя воды (рис. 2). При замешивании образцов «вода активированная + цемент» прирост прочности при сжатии образцов в 28-суточном возрасте составил от 40 до 45%.

Кроме того, в данной работе была проведена визуализация происходящих процессов на свободной поверхности слоя обрабатываемой воды путём введения порции красителя – фенолфталеина. Эксперименты показали, что при вышеуказанной мощности УЗ-излучателя и при высотах слоя 50 и 85 мм на свободной поверхности возникают кольцевые волны, распространяющиеся от центра к стенкам ёмкости. При высотах слоя 65–70, 100–105 и 135 мм никакого возмущения на свободной поверхности воды не наблюдалось. Видимо, активация обменных процессов на границе раздела фаз, проявляющаяся в образовании и движении кольцевых волн, способствует в целом активации воды, что впоследствии проявляется в повышении величин прочности образцов полимербетонов.

Длина капиллярной волны для воды составляет 17 мм [7]. При этом значения характерных высот слоя, при которых наблюдались кольцевые волны на поверхности 50 и 85 мм, оказываются кратными нечётному числу длины капиллярных волн, укладываемых по высоте слоя ($3 \times 17 \text{ мм} = 51 \text{ мм}$, $5 \times 17 \text{ мм} = 85 \text{ мм}$), из чего следует, что при отработке технологических процессов активации воды для цементобетонных и полимербетонных смесей оптимальными высотами активации слоев воды над поверхностью плоского УЗ-излучателя являются высоты в 50 и 85 мм.

Выводы

Показано, что прочность при сжатии цементбетонов и полимербетонов зависят от качества активации воды при воздействии ультразвуковых излучателей, погружённых в слой воды со свободной верхней границей, которые можно определять по изменению величины n и по величине показателя преломления. Выявлено, что чем больше эти показатели будут отклоняться от исходных значений, тем выше активность обработанной воды по отношению к исходным материалам.

Установлены критерии оценки качества активированной воды для производства цементобетонов и полимербетонов при использовании УЗ-излучения и показано, что оптимальными являются высоты слоя воды над поверхностью плоского УЗ-излучателя, близкие или равные трех- или пятикратной величине длины капиллярной волны воды.

Литература

1. Костромина Н.В., Осипчик В.С., Ивашкина В.Н. и др. Использование полимерного модификатора для повышения качества гипсового вяжущего // Химическая промышленность сегодня. 2017. №8. С. 13–17.
2. Шитиков Е.С., Гордеева Е.В. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов // Транспортное строительство. 2019. №3. С. 16–19.
3. Кудяков А.И., Петров А.Г., Петров Г.Г., Иконникова К.В. Улучшение качества цементного камня путем многочастотной ультразвуковой активации воды затворения // Вестник Томского Государственного Архитектурно-строительного Университета. 2012. №3. С. 143–152.
4. Способ и устройство для приготовления активированной воды, способ выращивания растений и способ питания животных: патент РФ № 2266255 С1 / Дьяков М.В., Суханов Е.Б., Дьяков И.М. Оpubл. 20.12.2005.
5. Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Шацкий С.В., Беляева Е.А., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е. Разработка методов получения цементно-бетонных материалов повышенного качества с использованием техногенных отходов ТЭЦ // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Том XXXVI, №6 (255). С. 94–97.
6. Пузач В.Г., Шустров Н.Н., Шитиков Е.С., Червяков В.М., Жолтовский А.И. О возможности повышения прочности бетонов, содержащих шлаки золы тепловых электростанций на твёрдом топливе и мусоросжигательных заводов // Экология промышленного производства. 2021. №3. С. 8–13.
7. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона (перевод с польского) СПб.: ЗАО «ПрофЦемент-Вектор», 2013. 189 с.
8. Классен В.И. Вода и магнит. М.: Наука, 1973. 112 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Ю.М. Теоретическая физика в 10 томах, т. 6. «Гидродинамика» М.: Физматлит, 2001. 736 с.
10. Устройство для физико-химической обработки жидкой среды: патент РФ №2587183 / Червяков В.М., Шитиков Е.С. и др. Оpubл. 20.06.2016.
11. Захаров С.Д. Вода: наноструктура и флуктуации // Биофизика. 2012. Т. 56, №6. С. 1043–1053.
12. Свечкарев И.Н. Полимербетон, область применения // Инновации. Наука. Образование. 2021. №27. С. 998–1002.

Исследование влияния адгезионных добавок на прочность связи между слоями поливинилхлоридных тентовых материалов

Research of the influence of adhesive additives on the bond strength between layers of polyvinyl chloride awning materials

Н.Р. ЛОТОЦКИЙ¹, Г.М. КОВАЛЕНКО¹, А.Н. ПОЛЕТАЕВА¹, М.С. ДМИТРИЕВ²

N.R. LOTOTSKIY¹, G.M. KOVALENKO¹, A.N. POLETAEVA¹, M.S. DMITRIEV²

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

² АО «Ивановоискож», Иваново, Россия

¹ The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

² Ivanovoiskozh JSC, Ivanovo, Russia

gregoriy84@mail.ru

Разработаны рецептуры пластизолей с использованием адгезионных добавок: эпоксидной смолы ЭД-20 и сшивающего агента полиэтиленполиамин (ПЭПА), диизоцианата и перхлорвинилового смолы для создания поливинилхлоридных (ПВХ) тентовых материалов с высокой адгезионной прочностью между слоями. Изучены реологические свойства пластизолей, содержащих адгезионные добавки различной природы. Проведены исследования влияния адгезионных добавок на показатель прочности связи между полиэфирной тканью и ПВХ-покрытием.

Ключевые слова: искусственная кожа, тентовые материалы, пластизоли, адгезионные добавки, прочность связи между слоями

To create polyvinyl chloride (PVC) tent materials with high adhesive strength between layers, formulations of plastisols using adhesive additives – ED-20 epoxy resin and polyethylene polyamine (PEPA) crosslinking agent, diisocyanate and perchlorovinyl resin – have been developed. Rheological properties of plastisols containing adhesion additives of different nature have been studied. The effect of adhesion additives on the bond strength between polyester fabric and PVC coating have been investigated.

Keywords: faux leather, awning materials, plastisols, adhesive additives, bond strength between layers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-41-43

Мягкие искусственные кожи – это многослойные полимерные композиционные материалы, которые состоят из основы волокнистого типа, а также одного или более полимерных слоёв, отличающихся по составу и/или строению. Эти слои могут быть получены из различных полимерных композиций, а именно: растворов, дисперсий, расплавов, пластизолей и др. В роли основы могут выступать ткани, трикотаж, нетканые материалы, бумага. Их можно изготавливать разными способами, и зачастую такие основы подвергают предварительной обработке полимерными системами.

К искусственным кожах технического назначения, которые могут быть получены как по каландровой, так и по наносной технологии, относятся тентовые поливинилхлоридные материалы широкого ассортимента: для каркасных конструкций, автомобильной промышленности, продукции двойного назначения, спортивного инвентаря, активного отдыха, понтонных переправ, средств спасения человека и др. [1].

Тентовые материалы представляют собой многослойные изделия, состоящие из полиэфирной ткани, на которую наносят лицевой или изнаночный слой на основе пластизоля ПВХ, а также может быть проведена дополнительная отделка изделий путём нанесения лакового покрытия. На тканую основу предварительно наносят адгезионный слой, обеспечивающий высокую прочность связи между текстильной основой и полимерным покрытием [2, 3].

Одним из показателей эксплуатационных свойств тентовых материалов является адгезионная прочность между слоями. Традиционно в рецептуре ПВХ-композиций для искусственных кож с целью повышения межслоевой адгезии используют эпоксидиановые и перхлорвиниловую смолы [4].

Также из литературных данных известно, что для повышения адгезии ПВХ-покрытия к полиэфирной ткани используют диизоцианаты, олигоэфиракрилаты и различные силаны. В условиях сложившейся экономической обстановки использование ряда адгезионных добавок становится затруднительным. Поэтому актуальной задачей является подбор новых адгезионных добавок и изучение их механизма действия в сравнении с уже применяемыми на производствах [5].

Цель работы – разработка поливинилхлоридных композиций, содержащих адгезионные добавки различной природы для создания полимерных композиционных материалов с высокой адгезионной прочностью между слоями.

Объектами исследования являлись ПВХ-пластизоли, в состав которых входили следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки 372NF (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, «Русвинил», Россия), пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ) (ТС-СХП-06/2019, «СИБУР», Россия), пластификатор диоктиладипинат (ДОА) (ГОСТ 8728-88, «Башнефтехимпродукт», Россия), термостабилизатор марки L-465 (Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция), деаэратор марки Newotec-010 (Newos, Германия), смола эпоксидно-диановая марки ЭД-20 (ГОСТ 10587 – 84, («НПК Лакокраскокрытие», Россия), отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413-357-00203447-99, «Химпром-М», Россия), перхлорвинил (ПХВ) ПСХ-ЛС, содержание хлора 61–65% (Китай), готовый 25%-раствор полиэфиуретана (ПЭУ) марки «Витур ТМ-1413-85» (ТУ 6-05-221-536-82, «Витур», Россия) в диметилформамиде (ДМФА), сшивающий агент диизоцианат JL-506 (RanBao, Китай).

Динамическую вязкость композиций измеряли на вискозиметре Брукфильда марки Brookfield DV1 (Brookfield АМЕТЕК, США) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и диапазоне скоростей вращения насадки 2–6 об/мин. с использованием стандартной насадки типа «шпindelъ»; для определения вязкости использовали приведенные в инструкции на прибор справочные данные. Адгезионную прочность связи между слоями определяли на разрывной машине марки Instron 4411 (ITW, США) по ГОСТ 17317–88.

На первом этапе работы было необходимо разработать рецептуры пластизолов для адгезионного слоя тентовых материалов.

В таблице 1 представлены рецептуры ПВХ-пластизолов с использованием различных адгезионных добавок.

Таблица 1. Композиции для адгезионного слоя тентовых материалов.

Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
ПВХ-МС 372NF	ПВХ-МС 372NF	ПВХ-МС 372NF
ДОТФ	ДОТФ	ДОТФ
ДОА	ДОА	ДОА
L-465	L-465	L-465
Newotec-010	Newotec-010	Newotec-010
ЭД-20	ПХВ	JL-506
ПЭПА		

Лабораторные образцы тентовых материалов были изготовлены в производственной лаборатории на базе АО «Ивановоискож». Для изготовления композиций согласно рецептуре в лабораторный диссоolver марки BGD 745 (Китай) последовательно загружали порошкообразный ПВХ, пластификатор ДОА, термостабилизатор L-465, деаэратор Newotec и 50% от необходимого объема ДОТФ. Адгезионные добавки и отвердитель ПЭПА для ЭД-20 смешивали с оставшимся объемом ДОТФ в отдельной ёмкости, а затем загружали в диссоolver. Смесь диспергировали в течение 10 минут при скорости вращения мешалки 120 об/мин., а затем подвергали вакуумированию в течение 10 минут при остаточном давлении 100 кПа. Нанесение ПВХ-композиции на полиэфирную ткань осуществляли на лабораторной наносной установке фирмы AIGLE (Италия). Плотность наложения ПВХ-пластизола составляла 198 г/м^2 . Желирование проводили в термокамере при температуре 200°C в течение 60 секунд.

Предварительный эксперимент по модификации ПВХ-пластизола адгезионными добавками показал, что введение эпоксидной и перхлорвиниловой смол в количестве более 20 м.ч., а диизоцианата более 5 м.ч. приводит к значительному увеличению вязкости композиции и срыву пластизола при ракельном нанесении. Поэтому количество вводимых добавок варьировали: для ЭД-20 и ПХВ – 5, 10, 20 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ, а для диизоцианата – 1, 3 и 5 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Соотношение ЭД-20 и ПЭПА составляло 10:1.

Вязкость пластизола является одной из главных технологических характеристик при производстве искусственных кож наносным способом.

Зависимости вязкости пластизолов от числа оборотов насадки представлены на рисунках 1–3.

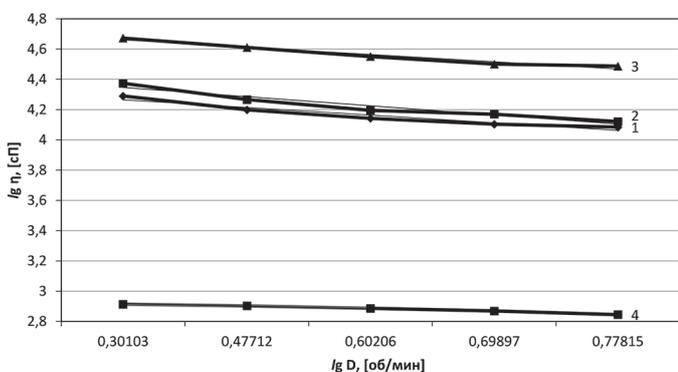


Рис. 1. Зависимость вязкости пластизолов, содержащих диизоцианат JL-506, от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 1 м.ч.; 2 – содержание добавки 3 м.ч.; 3 – содержание добавки 5 м.ч.; 4 – пластизол без добавки.

Видно (рис. 1), что при введении 5 м.ч. адгезионной добавки JL-506 и скорости сдвига $2,0 \text{ с}^{-1}$ вязкость пластизолов увеличивается

от 2,91 сП для пластизола без добавки до 4,67 сП. Такое поведение обусловлено структурированием пластизола вследствие сшивания молекул диизоцианата в сетчатую структуру, распределённую в среде линейных молекул ПВХ. Все пластизолы являются псевдопластичными жидкостями и проявляют незначительную аномалию вязкости в исследуемом диапазоне скорости сдвига.

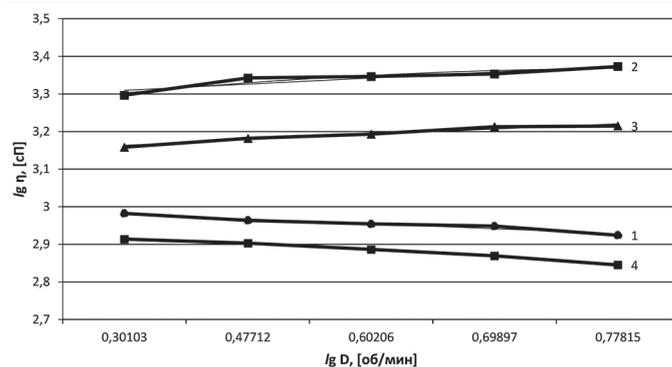


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости пластизола с ПХВ от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 5 м.ч.; 2 – содержание добавки 10 м.ч.; 3 – содержание добавки 20 м.ч., 4 – пластизол без добавки.

Из рис. 2 следует, что исходные пластизолы и модифицированные перхлорвиниловой смолой при её содержании до 5 м.ч. ведут себя как псевдопластичные жидкости. При увеличении содержания ПХВ от 10 до 20 м.ч. в исследуемом диапазоне скоростей вращения насадки сдвиговое усилие приводит к увеличению числа контактов между макромолекулами ПВХ и ПХВ, образованию сетки зацеплений и дилатантному поведению пластизолов.

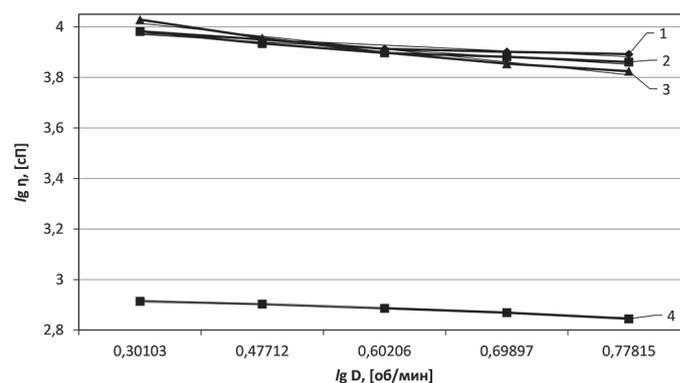


Рис. 3. Зависимость изменения вязкости пластизола с ЭД+ПЭПА от скорости вращения насадки, об/мин: 1 – содержание добавки 5 м.ч.; 2 – содержание добавки 10 м.ч.; 3 – содержание добавки 20 м.ч., 4 – пластизол без добавки.

Видно (рис. 3), что при использовании эпоксидной смолы вязкость пластизолов увеличивается аналогично использованию адгезионной добавки JL-506.

Для обеспечения высокой прочности связи между слоями в готовом изделии существуют два способа придания межслойной адгезии: первый способ – введение в ПВХ-пластизол адгезионных добавок, а второй – нанесение адгезивов на полиэфирную ткань.

В работе в качестве состава для придания адгезии между полиэфирной тканью и ПВХ-пластизолом использовали 25% раствор полиэфиуретана в диметилформамиде. Образец тентового материала с ПЭУ-адгезионным слоем получали путём нанесения раствора ПЭУ на полиэфирную ткань с его последующей сушкой и дальнейшим формированием лицевого ПВХ-покрытия. Величина наложения раствора ПЭУ составляла 205 г/м^2 .

Согласно техническим условиям большинства производителей тентовых материалов, прочность связи между слоями должна составлять не менее 65 Н/5 см [6].

Показано, что использование как ПХВ, так и диизоцианата не приводит к требуемому уровню адгезионной прочности. Стоит отметить, что при содержании 20 м.ч. перхлорвиниловой смолы показатель адгезии незначительно снижается по сравнению с образцом, содержащим 5 м.ч. ПХВ, так как органолептически видно

увеличение жёсткости материала и образование дефектов в виде трещин.

Таблица 2. Зависимость прочности связи «ПВХ-пластизоль – ткань» от типа и содержания адгезионной добавки.

№ п/п	Тип адгезионной добавки и ее концентрация	Прочность связи между слоями, Н/5 см
1	ЭД + ПЭПА 5 м.ч.	23 ± 0,1
2	ЭД + ПЭПА 10 м.ч.	58,5 ± 0,1
3	ЭД + ПЭПА 20 м.ч.	89 ± 0,1
4	ПХВ 5 м.ч.	39,5 ± 0,1
5	ПХВ 10 м.ч.	38 ± 0,1
6	ПХВ 20 м.ч.	35 ± 0,1
7	ЛЛ-506 1 м.ч.	34 ± 0,1
8	ЛЛ-506 3 м.ч.	37 ± 0,1
9	ЛЛ-506 5 м.ч.	42 ± 0,1
10	ПЭУ 25%	15,5 ± 0,1
11	Пластизоль без адгезива	35 ± 0,1

Видно (таблица 2), что требуемый показатель адгезии обеспечивается в случае использования эпоксидной смолы с отвердителем при содержании в пластизоле адгезионной добавки в количестве 20 м.ч. Такой эффект достигается вследствие того, что в процессе желирования пластизоля происходит отверждение эпоксидной смолы полиэтиленполиамином, которое приводит к образованию трёхмерной сшитой структуры между полиэфирной тканью и нанесённой ПВХ-композицией.

При нанесении раствора ПЭУ в качестве адгезионного слоя прочность связи ниже даже по сравнению с немодифицированным образцом тентового материала. На поверхности образца наблюдаются дефекты в виде пузырей и раковин вследствие невозможности полного испарения растворителя при этом способе производства тентовой ткани.

Установлено влияние адгезионных добавок на реологические свойства пластизолов. При изучении реологических характеристик пластизолов, содержащих адгезионные добавки различной природы, установлено, что все системы обладают незначительной аномалией вязкости. Выявлено, что при использовании эпоксидной

смолы и диизоцианата ЛЛ-506 образуется физическая сетка зацеплений, вследствие чего происходит большее увеличение вязкости пластизолов, чем при использовании других адгезивов.

Показано влияние адгезионных добавок на прочность связи между слоями тентовых материалов. Выявлено, что высоким показателем адгезии (более 65 Н/5 см) между ПВХ-покрытием и полиэфирной тканью обладает композиция, содержащая 20 м.ч. ЭД-20 и ПЭПА в соотношении 10:1.

Литература

1. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Фильчиков А.С., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Часть 2. М.: КолосС, 2008. 447 с.
2. Мищенко С.В., Пономарев С.В., Трофимов А.В., Самородов В.А. Исследование качества формирования поливинилхлоридного покрытия в производстве тентового материала // Вестник ТГТУ. 2003. Том 9, №4. С. 596.
3. Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Лотоцкий Н.Р., Иванов Л.А. История и современное состояние отрасли искусственных и синтетических кож // Русский инженер. 2023. №01(78). С. 36–40.
4. Литвиненко А.Г., Кипнис Б.Я., Брук Л.Я. и др. Искусственные кожи и пленочные материалы. Справочник /под ред. В.А. Михайлова и Б.Я. Кипниса. М.: Легпромбытиздат, 1987. 400 с.
5. T.E. Gentle, R.G. Schmidt, B.M. Naasz, A.J. Gellman & T.M. Gentle. Organofunctional silanes as adhesion promoters: direct characterization of the polymer/silane interphase // Journal of Adhesion Science and Technology. 1992. Volume 6. Issue 2. pp. 307–316.
6. Каталог продукции компании IVCORE. [Электронный ресурс] URL: <https://ivcore.ru> (Дата обращения: 27.09.2023).

Каталитический алкоголиз стеклопластика с эпоксидной матрицей

Catalytic alcoholysis of fiberglass reinforced epoxy resin composites

А.Е. ПРОЦЕНКО

A.E. PROTSENKO

Комсомольский-на-Амуре государственный университет, г. Комсомольск-на-Амуре, Россия
Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-na-Amure, Russia
protsenko.ae@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования алкоголиза стеклопластика с эпоксидной матрицей, полученного методом вакуумной инфузии. С целью интенсификации алкоголиза в реакционную среду вводились хлориды, нитраты и сульфаты кобальта (II) и меди (II) в количестве 5% от массы этилового спирта для каждой системы. Эффективность системы оценивалась на основе данных анализа изменения массы образцов композитов в процессе алкоголиза, данных термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии. Установлено, что присутствие хлоридов металлов способствует увеличению скорости процесса алкоголиза в 5 раз, а остаточная прочность полученных образцов восстановленных волокон составляет не менее 95% от исходной.

Ключевые слова: полимерные композиты, эпоксины, винилэфиры, рециклинг, сольволиз, алкоголиз, прочность, термоанализ, катализ

The article presents the results of a study of alcoholysis of fiberglass reinforced epoxy resin composites obtained by vacuum infusion. To intensify alcoholysis, chlorides, nitrates and sulfates of cobalt (II) and copper (II) were introduced into the reaction medium in an amount of 5% of the mass of ethyl alcohol for each system. The efficiency of the system was assessed based on data from the analysis of mass change of composite samples during alcoholysis, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. It was found that the presence of metal chlorides contributes to 5 times increase of the alcoholysis velocity. The residual strength of the recovered fiber samples obtained is at least 95%.

Keywords: polymer composites, epoxies, vinyl ethers, recycling, solvolysis, alcoholysis, strength, thermal analysis, catalysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-44-47

Введение

Полимерные композиты являются одними из наиболее востребованных материалов в современной промышленности, они находят применение в строительстве, благоустройстве, машиностроении [1–4]. Высокий спрос на данные материалы вызван их уникальными свойствами и длительным сроком эксплуатации, который может достигать 50 лет [5, 6]. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили стеклопластики и углепластики, при этом активно проводятся исследования в направлении внедрения базальтопластиков [7] и композитов на основе возобновляемых наполнителей природного происхождения.

Значительная доля используемых композитов изготавливается на основе реактопластичных матриц [1, 8, 9], таких как эпоксидные, полиэфирные, винилэфирные, фенолформальдегидные, имидные. Особенностью таких материалов является невозможность вторичной переработки. В ряде городов предложено использование отслуживших свой срок изделий из композитов в качестве объектов социальной инфраструктуры. Однако в дальнейшем необходимо развивать направление утилизации и вторичной переработки изделий из композитов на основе термореактопластичных матриц. Технологии рециклинга позволяют вернуть в производственный цикл армирующий наполнитель, что даст возможность снизить стоимость изделий.

Известны методы рециклинга полимерных композитов [10–14]: механический, химический и термический. Механический метод реализуется с использованием дробилок и мельниц, данный метод универсален и позволяет перерабатывать большие объемы материала, однако в результате переработки происходит разрушение волокон с существенной потерей их товарных качеств. Также данный метод не позволяет удалить полимерную матрицу с поверхности наполнителя. Перечисленные недостатки существенно ограничивают область вторичного использования таких материалов. Термический метод также находит практическую реализацию для вторичной переработки, но с точки зрения полу-

чения компонентов полимерного композита для вторичного использования не является лучшим вариантом. Данный метод энергозатратный и чаще всего связан с проведением процессов сжигания или пиролиза. В результате могут быть получены тканые наполнители и сконденсированные продукты горения полимера. В большинстве реализуемых технологических решений армирующий наполнитель в значительной степени утрачивает свои эксплуатационные характеристики.

Химические методы являются наиболее перспективными с позиции вторичного использования компонентов полимерных композитов, сольволиз позволяет проводить деструкцию полимерной матрицы в более «мягких» условиях. В качестве среды сольволиза широкое применение нашли спирты [15]. Особый интерес представляет направление сверхкритических технологий, где в результате высокой проникающей способности флюида обеспечивается более высокая степень очистки армирующего наполнителя от продуктов деструкции матрицы [14, 16]. Однако данные процессы также связаны с высокими температурами и длительны, поэтому оптимизация состава растворителей, а также поиск эффективных катализаторов процессов деструкции полимерных матриц является актуальной задачей.

В работе [17] установлено, что присутствие в реакционной среде комплекса (2,3,5-трифенилтетразолий)₂[CuCl₄] оказывает существенное влияние на скорость алкоголиза эпоксидного стеклопластика, вследствие чего интересным представляется исследовать другие соединения d-металлов переходного ряда на примере меди(II) и кобальта(II) с целью разработки эффективной методики рециклинга стеклонаполненных полимерных композитов с эпоксидной матрицей.

Материалы и методы

Объектом исследования выступал полимерный композиционный материал на основе полотняной стеклоткани 1250-Т30-290 (ТУ 1916-037-90160486-2013, Юматекс, Россия) и двухкомпонент-

ного эпоксидного связующего SR8100/SD8824 (Sicomин, Франция), данный материал и его аналоги широко применяются в различных отраслях машиностроения. Девятислойные пластики были изготовлены методом вакуумной инфузии.

Процесс алкоголиза проводился в реакторе из политетрафторэтилена, представляющем собой сосуд объемом 25 мл с плотно прилегающей крышкой. В реактор помещался образец композита массой 2 г и этанола концентрацией 90 масс.%. Также в реактор вносился катализатор в количестве 5% от массы растворителя. В качестве катализаторов исследовали хлориды, нитраты и сульфаты кобальта(II) и меди(II). Реактор с реакционной средой помещался в металлический корпус с винтовой крышкой, обеспечивающей герметичность фторопластового вкладыша в широком диапазоне температур. Алкоголиз проводился при температуре 250°C ($T_{кр} = 514,71$ К; $P_{кр} = 6,268$ МПа).

Термогравиметрия восстановленных волокон проводилась на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (Netzsch Geraetebau GmbH, Германия) в тиглях из корундовой керамики со скоростью нагрева 10 К/мин в воздушной среде.

Кинетика набухания образцов стеклопластиков в результате обработки в сверхкритическом этаноле оценивалась по изменению массы по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100\%,$$

где Δm – изменение массы образцов, %; m_0 – начальная масса образца, г; m_t – масса образца после алкоголиза, г.

Взвешивание проводилось на аналитических весах с точностью 0,001 г.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный электронной пушкой с вольфрамовым катодом. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE). Исследование состава объектов и поверхности восстановленных волокон проводили с использованием приставки энергодисперсионного анализа EDX Thermo при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Оценка прочности элементарных стеклянных волокон осуществлялась в соответствии с ГОСТ 6943.5-79 на универсальном испытательном стенде ZQ-21A (Zhiqu, Китай), оснащенный прецизионным динамометром DS2-2N (Zhiqu, Китай).

Результаты и обсуждение

С целью установления влияния солей металлов на процесс алкоголиза эпоксидной матрицы полимерных композитов выполнен ряд экспериментов в лабораторном реакторе с фторопластовым вкладышем. На первом этапе исследования необходимо было оценить вклад аниона, входящего в состав соли, на процесс деструкции. Для этой цели были выбраны сульфаты, нитраты и хлориды меди (II), которые были прокалены и хранились в эксикаторе над хлоридом кальция. В рамках серии выполненных экспериментов проводили отслеживание изменения массы образца композита. Для этого образцы одинаковой массы помещались в реакторы, каждый из которых извлекался из печи в установленное время. Все опыты проводили при равной концентрации солей в спиртовом растворе, равной 5%. Данная концентрация выбрана исходя из результатов работ [17, 18]. По результатам пяти параллельных серий получены средние значения изменения массы композита для различного времени выдержки. Данные экспериментальных исследований представлены на рисунке 1.

Максимальное набухание образцов (50%) наблюдается в присутствии хлорида меди (II) через 1 час после начала процесса, при этом в присутствии солей нитрата и сульфата кобальта (II) степень набухания исследуемых пластиков значительно ниже. В присутствии сульфата меди (II) максимальное набухание было достигнуто через 4 часа после начала процесса и составило 29%. Для нитрата меди (II) максимум был достигнут через 2 часа и составил 20%. Также в ходе экспериментов установлено, что после достижения максимального изменения массы происходит снижение массы композита, что свидетельствует о начале растворения полимерной матрицы. Спустя два часа выдержки в спиртовом растворе хлорида меди (II) образец композита полностью разделился на отдельные листы ткани. Остаточный прирост массы наполнителя составил 4%. Образцы, подвергшиеся

алкоголизу в присутствии нитрата и сульфата кобальта (II), частично расслаивались. На поверхности тканого наполнителя наблюдалось значительное количество остатков полимерной матрицы, что также подтверждается возросшей массой образцов при завершении процесса. Установлено, что время до завершения алкоголиза эпоксидной матрицы в присутствии хлорида меди (II) составляет 2 часа, тогда как для остальных образцов процессы деструкции, сопровождающиеся снижением массы композита, занимают значительно больше времени. Для образца, который был подвергнут алкоголизу в присутствии нитрата меди (II), процесс останавливается спустя 8 часов, что подтверждается выходом на плато графика функции изменения массы от времени алкоголиза. Для системы сольволиза, содержащей сульфат меди (II), процесс был остановлен через 12 часов.

Для подтверждения обоснованности полученных результатов о влиянии аниона на процесс деструкции эпоксидной матрицы в этиловом спирте была проведена серия экспериментов алкоголиза композита в растворах хлорида, нитрата и сульфата кобальта (II) с концентрацией 5%. Графики изменения массы образцов от времени процесса представлены на рисунке 2.

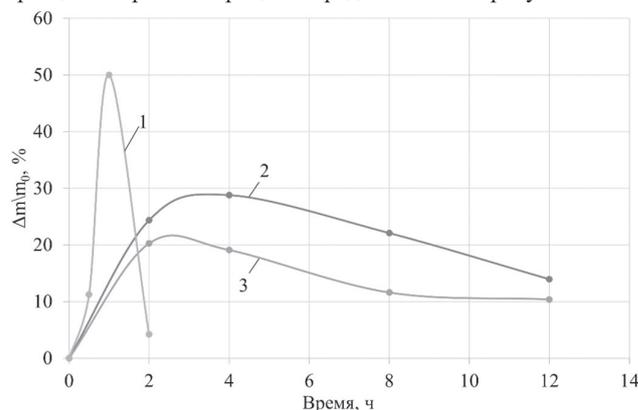


Рис. 1. Зависимость изменения массы композита от времени алкоголиза в присутствии солей меди (II): 1 – CuCl₂, 2 – CuSO₄, 3 – Cu(NO₃)₂.

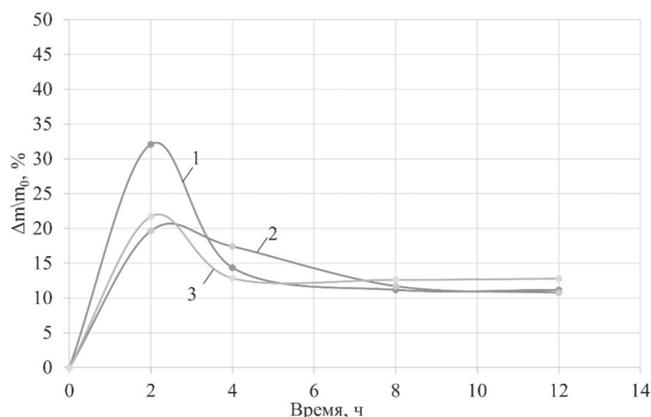


Рис. 2. Зависимость изменения массы композита от времени алкоголиза в присутствии солей кобальта a(II): 1 – CoCl₂, 2 – CoSO₄, 3 – Co(NO₃)₂.

В присутствии хлорида кобальта (II) так же, как и с хлоридом меди (II), наблюдается максимальное набухание, которое составило 32%. При этом через 4 часа процесса алкоголиза были получены очищенные волокна. В присутствии солей нитрата и сульфата кобальта (II) образцы эпоксидных композитов ограниченно набухают. Снижение массы набухшего образца после двух часов выдержки в реакционной среде свидетельствует о частичной деструкции эпоксидной матрицы, однако полного удаления полимера с поверхности волокон не происходит. При более длительной выдержке удастся получить восстановленные волокна армирующего наполнителя.

В соответствии с результатами, представленными в работе [16], в процессе сольволиза в среде этилового спирта практически полное удаление эпоксидной матрицы с поверхности волокон стеклопластика происходит в автоклаве через 10 часов при 250°C. При проведении алкоголиза в аналогичных условиях в присутствии солей нитратов и сульфатов меди (II) и кобальта (II) происходит незначительное ускорение процесса.

Фотографии образцов композитов, полученных после алкоголиза с различными солями после двух часов выдержки в реакторе, представлены на рисунке 3.

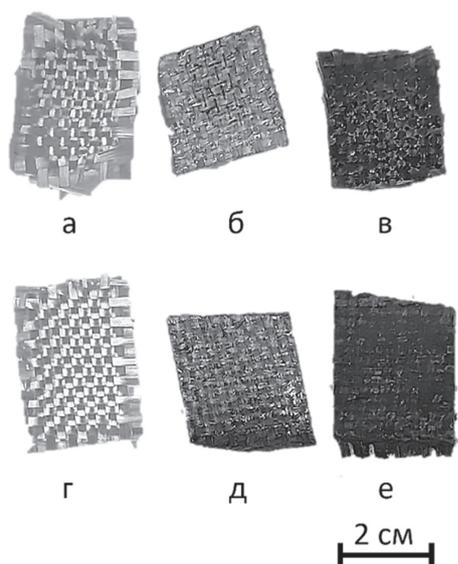


Рис. 3. Фотографии образцов, полученных в результате алкоголиза в присутствии солей: а – CoCl_2 , б – CoSO_4 , в – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, г – CuCl_2 , д – CuSO_4 , е – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Как видно по представленным снимкам, образцы, полученные в присутствии хлоридов кобальта(II) и меди(II) достигли значительно большей степени деструкции полимерной матрицы, в отличие от остальных. С целью количественной оценки деструкции эпоксидной матрицы композита восстановленные волокна исследовали методом термогравиметрического анализа. Результаты представлены на рисунке 4.

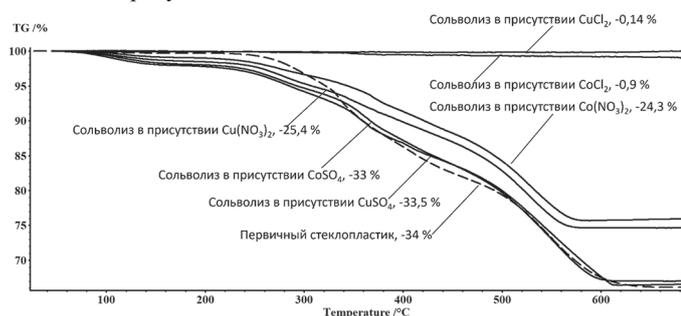


Рис. 4. Термограммы восстановленных волокон.

Данные термогравиметрического анализа подтверждают эффективность спиртовых растворов хлоридов меди (II) и кобальта (II). Остаточное содержание продуктов деструкции полимерной матрицы не превышает 1%. Также подтверждаются результаты исследования набухания и изменения массы композита в процессе алкоголиза в присутствии нитратов и сульфатов металлов. Присутствие сульфат-ионов в реакционной среде в меньшей степени оказывает влияние на процесс деструкции. Нитрат-ионы способствуют незначительному ускорению процесса. Так, по прошествии двух часов выдержки образца в спиртовом растворе, содержащем нитрат кобальта (II), при температуре 250°C остаточное содержание органических компонентов составило 24,3 и 25,4% для нитрата меди (II).

Данные растровой электронной микроскопии образцов, полученных по истечении 2 часов алкоголиза в присутствии различных солей, представлены на рисунке 5.

Данные микроскопического анализа подтверждают результаты термогравиметрии. Образцы, полученные в присутствии CoCl_2 и CuCl_2 , состоят из параллельно уложенных волокон, образующих нити ткани. Между волокнами отсутствует матрица. На поверхности волокон, восстановленных в присутствии CoCl_2 , наблюдаются множественные включения размером до 0,8 мкм (CoCl_2), отдельные частицы достигают размера 1–2 мкм. Волокна, выделенные из композита в спиртовом растворе хлорида меди (II), характеризуются большей чистотой поверхности.

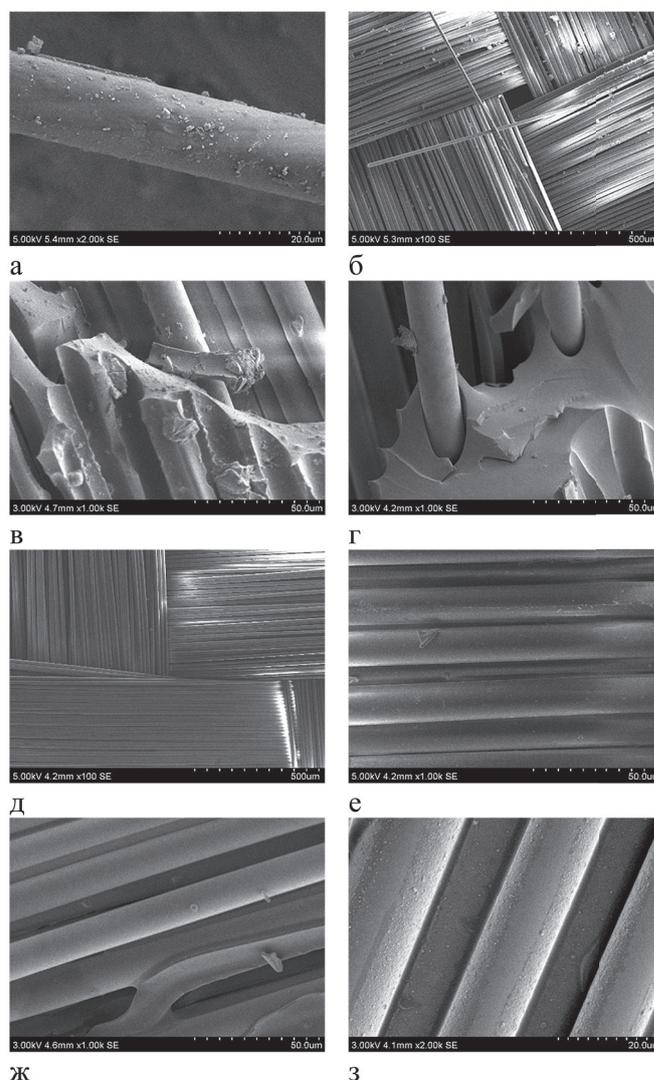


Рис. 5. Снимки поверхности восстановленных волокон: а, б – CoCl_2 , в – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, г – CoSO_4 , д, е – CuCl_2 , ж – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, з – CuSO_4 .

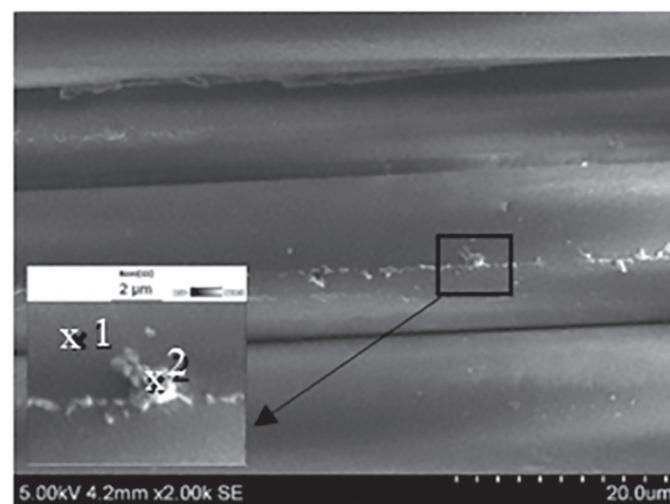


Рис. 6. Точки исследования энергодисперсионным анализом.

С целью установления природы загрязнений поверхности волокон проведен энергодисперсионный анализ с использованием приставки растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N (рис. 6). В точках 1 и 2 исследовался состав на поверхности стеклянного волокна. В точке 1, соответствующей непосредственно поверхности волокна, идентифицированы такие элементы, как кислород, кремний, алюминий, кальций, что соответствует химическому составу стеклянных волокон. Также в данной точке обнаружено небольшое количество углерода, который указывает на наличие остатков продуктов деструкции матрицы, которые неравномерно распределены по всей поверхности волокон и образуют тонкий слой [16]. В точке 2, расположенной на загрязнении, иден-

тифицированы углерод, кислород и азот, эти элементы входят в состав эпоксидной матрицы. Также на поверхности исследуемой частицы обнаружены небольшие количества меди и хлора. Таким образом, можно сделать вывод об органическом происхождении выявленных включений, которые адсорбировали небольшое количество солей. Загрязнения на поверхности волокон, восстановленных в присутствии хлорида кобальта (II), также имеют комбинированную природу.

На снимках остальных образцов (рис. 5) наблюдаются значительные фрагменты эпоксидной матрицы, связывающей волокна и нити, что свидетельствует о низкой эффективности использования данных систем.

С целью установления возможности вторичного использования восстановленных наполнителей исследовалась прочность волокон. В соответствии с ранее полученными данными длительность процесса и температура оказывают существенное влияние на прочностные свойства стеклянных волокон [13, 15]. По данным, представленным в таблице 1, прочность на разрыв волокон, полученных в результате сольволиза эпоксидного стеклопластика в среде этанола, содержащего 5% CuCl_2 , составляет 98% от исходной. Волокна, полученные алкоголизом раствора, содержащего 5% CoCl_2 , сохраняют 95% прочности.

Таблица 1. Прочность восстановленных волокон.

Катализатор	Разрывное напряжение, МПа	Остаточное содержание продуктов матрицы, %
CoCl_2	2771	0,9
CuCl_2	2868	0,14
Первичное стекловолокно	2918	–

Заключение

Полученные результаты подтверждают выдвинутую гипотезу о влиянии солей металлов на процесс деструкции эпоксидной матрицы в среде этилового спирта. Установлено, что введение в раствор 5% хлорида металла способствует ускорению процесса деструкции в 5 раз. При этом разрывное напряжение восстановленных волокон составляет не менее 95% от прочности первичных волокон, остаточное содержание органических компонентов на поверхности волокон не превышает 0,9%. В отличие от хлоридов, сульфаты и нитраты не оказывают существенного влияния на процесс алкоголиза. Остаточное содержание органических компонентов матрицы в этих образцах после двух часов сольволиза превышает 24%.

Таким образом, разработанные методики рециклинга стеклопластиков с эпоксидной матрицей позволяют получить и вернуть в производственный цикл армирующий наполнитель. В дальнейшем также требуется более подробное изучение продуктов деструкции эпоксидной матрицы с целью установления механизмов процесса. В рамках данной работы рассмотрены хлориды только двух металлов, в перспективах дальнейшего исследования – установление влияния катиона соли на процесс алкоголиза.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01137.

Литература

1. Kablov E.N. Strategical areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030 // *Aviation*. 2012. P. 7–17.
2. Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шеин Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. N 7(43). С. 113–118.

3. Balıkoğlu F., Demircioğlu T. K., Yıldız M., Arslan N., Ataş A. Mechanical performance of marine sandwich composites subjected to flatwise compression and flexural loading: Effect of resin pins // *Journal of Sandwich Structures and Materials*. 2018. Vol. 22. P. 2030–2048.
4. Li X., Li P., Lin X., Yang D. Mechanical behavior of a glass-fiber reinforced composite to steel joint for ships / X. Li, // *Journal of Marine Science and Application*. – 2015. Vol. 14, N1 P. 39–45.
5. Majewski P., Florin N., Jit J., Stewart R. A. End-of-life policy considerations for wind turbine blades // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 164. P. 112538.
6. Еренков О.Ю., Ивахненко А.Г. Токарная обработка заготовок из полимерных материалов после механической деструкции поверхностного слоя // *Технология машиностроения*. 2006. №9. С. 18–20.
7. Matveeva I.G., Lebedev, M.P. Polymer Composite Materials Based on Basalt // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 52, N4. P. 670–672.
8. Petrova A.P., Mukhametov R.R. Binders for Polymer Composite Materials Based on Epoxy Oligomers // *Polymer Science: Series D*. Pleiades Publishing. 2019. Vol. 12, N1. P. 35–40.
9. Doriomedov M.S. Russian and world market of polymer composites (review) // *Proceedings of VIAM. FSUE All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Material*. 2020. N67. P. 29–37.
10. Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов // *Новости материаловедения*. Наука и техника. 2020. Т. 6, №24. С. 69–74.
11. Pietrolungo M., Padovano E., Frache A. Badini C. Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component // *Sustainable Materials and Technologies*. Elsevier, 2020. Vol. 23. P. e00143.
12. Gopalraj S.K., Kärki T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis // *SN Applied Sciences*, 2020. Vol. 2. P. 433.
13. Protsenko A.E., Pimenova E.D., Petrov V.V. Recycling of glass fibers sheets from thermoset reinforced plastic using thermolysis method // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. P. 12185.
14. Okajima I., Sako T. Recycling fiber-reinforced plastic using supercritical acetone // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 163. P. 1–6.
15. Protsenko A.E., Petrov V.V. Recycling of Fiberglass Fillers Obtained from Polymer Composites Based on an Epoxy Vinyl Ester Binder // *Mechanics of Composite Materials*. 2022. Vol. 58, N4. P. 537–544.
16. Проценко А.Е., Петров В.В. Упрочнение стеклянных волокон, полученных при рециклинге полимерного композиционного материала // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2022. Т. 18, №8(212). С. 347–351.
17. Protsenko A.E., Protsenko A.N., Shakirova O.G., Petrov V.V. Recycling of Epoxy Fiberglass Composite Using Supercritical Ethanol with (2,3,5-Triphenyltetrazolium) $_2$ [CuCl $_4$] Complex // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1559.
18. Protsenko A.E., Petrov V.V. Recycling of the polymer composite fillers in amino alcohol medium // *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. Vol. 2353. N1. P. 012009.

Сравнительная характеристика термической стабильности полиэтилена в присутствии комплексных наполнителей на основе природного сырья

Comparative characteristics of thermal stability of polyethylene in the presence of complex fillers based on natural raw materials

*С.Н. РУСАНОВА¹, К.Б. ВЕРНИГОРОВ², В.В. БУШКОВ³,
Ю.М. КАЗАКОВ¹, С.А. ЕФРЕМОВ⁴, О.В. СТОЯНОВ¹*
*S.N. RUSANOVA¹, K.B. VERNIGOROV², V.V. BUSHKOV³,
YU.M. KAZAKOV¹, S.A. EFREMOV⁴, O.V. STOYANOV¹*

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Татарстан, Россия

² ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия

³ ООО «СИБУР», Москва, Россия

⁴ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

¹ Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

² SIBUR PolyLab, Moscow, Russia

³ SIBUR LLC, Moscow, Russia

⁴ al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Republic of Kazakhstan

ov_stoyanov@mail.ru

Проведен сравнительный анализ влияния новых комплексных наполнителей природного происхождения на процесс термического старения полиэтилена высокого давления. В ходе исследований обнаружено, что исследованные наполнители оказывают стабилизирующее влияние, тормозя процессы термоокисления полиэтилена высокого давления. Стабилизирующее действие наполнителей обусловлено присутствием в их составе оксидов металлов, способных к химическому взаимодействию с кислородсодержащими группами в окисленном полиэтилене. Установлено, что минеральный наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим действием, чем наполнитель из карбонизированной рисовой шелухи УКН.

Ключевые слова: полиэтилен, наполнитель, углистые сланцы, карбонизированная рисовая шелуха, термоокисление, термогравиметрия, деформационно-прочностные характеристики

A comparative analysis of the effect of new complex fillers of natural origin on the process of thermal aging of high-pressure polyethylene is carried out. During the research, it was found that the studied fillers have a stabilizing effect, inhibiting the processes of thermal oxidation of high-pressure polyethylene. The stabilizing effect of fillers is due to the presence in their composition of metal oxides capable of chemical interaction with oxygen-containing groups in oxidized polyethylene. It has been established that the carbon-mineral filler has a higher thermostabilizing effect than the carbon-silicon filler from carbonized rice husk.

Keywords: polyethylene, filler, carbonaceous shales, carbonized rice husks, thermal oxidation, thermogravimetry, deformation and strength characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-48-52

Введение

Полимерные композиционные материалы, благодаря своим, часто уникальным, свойствам, позволили значительно расширить номенклатуру полимерных материалов и области их использования. Варьирование химического состава полимерной матрицы, использование смесей различных полимеров, введение в композицию разных по своей природе, агрегатному состоянию, форме и размерам наполнителей, использование пластификаторов, стабилизаторов и других добавок обеспечивают большое разнообразие полимерных композитов для практически всех отраслей человеческой деятельности.

При этом необходимо учитывать, что все материалы на основе полимеров, в том числе и наполненные композиты, под воздействием факторов окружающей среды подвергаются старению, то есть постепенно и необратимо ухудшают свои свойства. Ухудшение свойств полимеров под воздействием высоких температур в состоянии расплава возможно и при переработке их в изделия за счет процессов термоокисления и термодеструкции, ухудшающих

качество готовой продукции. Поэтому при разработке полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов актуальными остаются задачи, связанные не только с достижением высокого уровня потребительских свойств, но и с обеспечением их стабильности в процессах переработки и эксплуатации [1–6].

В настоящее время в литературе имеются данные об успешном применении новых природных комплексных наполнителей в резиновых смесях [7–12]. Эти комплексные наполнители представляют собой разные по происхождению, но имеющие в своем составе большое количество углерода, оксида кремния и незначительное количество других элементов, дисперсные системы. Углерод-кремниевый наполнитель (УКН) – карбонизированные отходы сельского хозяйства низкой ценности (рисовой шелухи) [13]. Углерод-минеральный наполнитель (УМН) – побочный продукт добычи углистых сланцев [14]. Поскольку данные наполнители показали возможность их успешного использования в различных резиновых смесях, то представляет несомненный интерес изучение их применения и в других полимерах, в частности, в полиолефинах.

Известно, что неорганические наполнители способны повышать термостабильность полиолефинов [15–19]. Поскольку в состав УКН и УМН помимо оксида кремния входят углерод и оксиды металлов, то представляло интерес исследовать влияние данных комплексных наполнителей на процессы теплового старения полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337–77, изм. 1–3). Характеристики полиэтилена приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полиэтилена.

Полимер	Показатель текучести расплава, г/10 мин $T = 190^{\circ}\text{C}$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Предел текучести, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
15313-003	0,35	106	10,8	14,0	450

Наполнители УМН и УКН предоставлены сотрудниками Казахского национального университета им. аль-Фараби. УМН – черный порошок с удельной адсорбционной поверхностью 79,9 м²/г, средней дисперсностью 30 мкм, насыпной плотностью 450 кг/м³. Химический состав наполнителя УМН представлен в таблице 2. УКН – черный порошок с адсорбцией дибутилфталата 90 см³/100 г, средней дисперсностью 25 мкм, насыпной плотностью 420 кг/м³. Химический состав наполнителя УКН представлен в таблице 3.

Таблица 2. Химический состав углерод-минерального наполнителя.

Химический состав	Содержание, масс. %
Углерод	64,31
SiO ₂	29,73
Al ₂ O ₃	1,41
SO ₃	1,55
K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,45
FeO	1,22
CuO	0,77
ZnO	0,33

Таблица 3. Химический состав углерод-кремнистого наполнителя.

Химический состав	Содержание, масс. %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

Смеси полиэтилена с наполнителем готовили в смесителе Vagbender при температуре 150 $^{\circ}\text{C}$ и скорости вращения роторов 150 об/мин в течение 10 минут после загрузки всех компонентов.

Для физико-механических испытаний образцы получали при температуре 160 $^{\circ}\text{C}$ прессованием в ограничительных рамках (ГОСТ 12019–2021). После изготовления все образцы кондиционировали при комнатной температуре в течение суток (ГОСТ 12423–2013).

Старение образцов проводили при температуре 170 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1, 2 и 3 ч.

Определение деформационно-прочностных характеристик образцов проводили на разрывной машине TestP 108 с автоматической регистрацией результатов при скорости 500 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Термогравиметрический анализ проводили при скорости нагрева 10 град/мин с использованием термогравиметрического анализатора TGA Q500 TA Instruments (США).

Результаты и их обсуждение

В состав полиэтиленовых композиций часто вводят технический углерод (ТУ) в количестве до 3 масс.%, препятствующий процессам фотоокислительного старения. Наполнители УКН и УМН, содержащие углерод в своем составе, являются более дешевыми, поэтому замена ТУ на данные наполнители представляет значительный интерес. По данным исследователей из Белорусского государственного технологического университета, при введении УМН и УКН в ПЭВД происходит снижение скорости фотодеструкции материала. Кроме того, известно, что введение оксида кремния в полипропилен [14] повышает его термостойкость, сдвигая температуры начала разложения и температуры потери массы в более высокотемпературную область по сравнению с ненаполненным. Введение небольших количеств ультрадисперсного оксида кремния повышает и устойчивость полипропилена к фотоокислительной деструкции.

Поэтому исследование влияния комплексных наполнителей УМН и УКН, содержащих в своем составе оксид кремния, углерод и оксиды металлов, на свойства полиэтилена после воздействия повышенных температур имеет существенное значение при разработке наполненных полимерных композитов с углеродсодержащими добавками.

Проведенный термогравиметрический анализ полиэтилена высокого давления, наполненного различными количествами комплексных наполнителей, показал, что их введение действительно смещает кривые ТГА наполненных образцов по сравнению с ненаполненным ПЭВД в область более высоких температур (рис. 1). При этом для ПЭВД, наполненного УКН (рис. 1а), кривые ТГА разделяются в зависимости от количества введенного наполнителя на 2 группы. В первой группе (содержание УКН от 2 до 5 масс.%) потеря 10% массы образца происходит при температуре 485 $^{\circ}\text{C}$; при увеличении концентрации УКН до 7,5 и 10 масс.% – при 497 $^{\circ}\text{C}$. Для ПЭВД, наполненного минеральным наполнителем УМН (рис. 1б), также наблюдаются две группы кривых ТГА: температура потери 10% массы для композитов с 2 и 2,5 масс.% наполнителя составляет 470–475 $^{\circ}\text{C}$, а для образцов с более высоким содержанием наполнителя – 490–500 $^{\circ}\text{C}$. Таким образом введение наполнителя УКН, полученного карбонизацией растительных остатков, тормозит процесс деструкции полиэтилена эффективнее, чем минеральный наполнитель УМН.

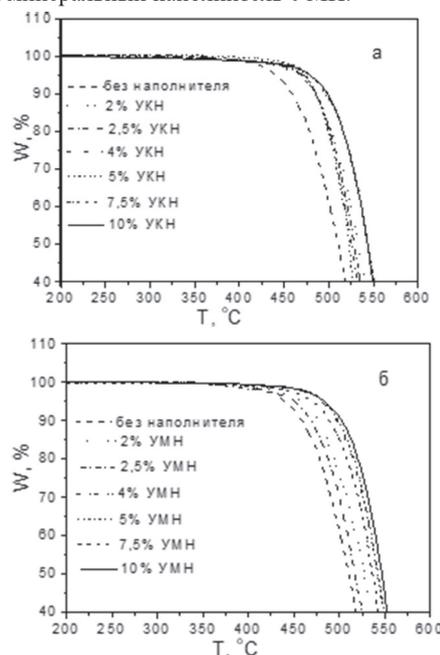


Рис. 1. Кривые потери массы ПЭВД, наполненного УКН (а) и УМН (б).

При этом не следует забывать, что температура начала потери массы композиций, то есть начало самого процесса деструкции материала, является не менее важным показателем, определяющим термостабильность полимерного материала. Анализ показал, что начало процесса деструкции материала, оцениваемое по температуре начала потери массы, для ПЭВД, наполненного минеральным наполнителем, наступает при более высоких (для 10 масс.%

наполнителя – выше на 45°C) температурах (рис. 2). Наполнитель, полученный из растительного сырья (УКН), несмотря на общее смещение кривых ТГА в сторону более высоких температур, практически не влияет на начальную температуру деструкции полимера, составляющую 320–327°C. Это различие, возможно, обусловлено разницей в составе функциональных групп на поверхности частиц наполнителей, полученных из разных источников. А также тем, что эти добавки имеют различную термическую предысторию, существенным образом влияющую на химическую природу их поверхности. Таким образом, можно считать установленным, что наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим эффектом для ПЭВД, чем наполнитель УКН.

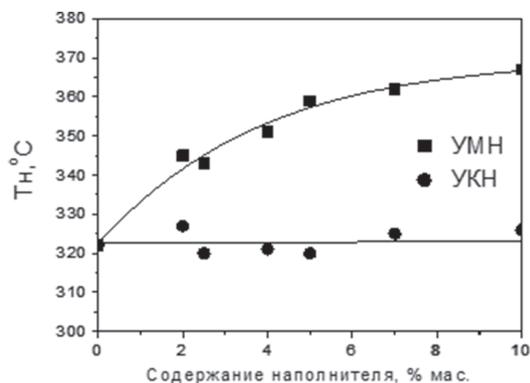


Рис. 2. Зависимость температуры начала потери массы от содержания и типа наполнителя.

Эффективность действия термостабилизирующих добавок определяется не только по данным термогравиметрического анализа материалов. Во многом оно определяется их способностью сохранять на определенном уровне деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций в процессе их термического старения, что важно для определения срока службы изделий.

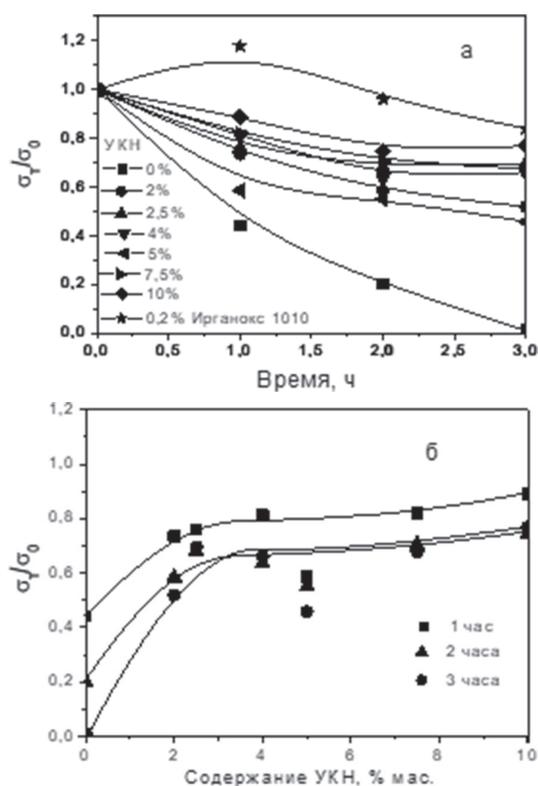


Рис. 3. Скорость снижения предела текучести ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

Проведенные исследования изменения характеристик наполненного полиэтилена после выдержки материала при 170°C в течение различного времени показали, что при использовании УКН предел текучести композиций снижается значительно меньше, чем предел текучести ненаполненного материала (рис. 3а). Как видно из данных, представленных на рисунке 3б, введение уже 2 масс.% наполнителя позволяет сохранить σ_T композиций на

уровне 50–70% от первоначального значения в зависимости от времени экспозиции образцов при температуре 170°C. При этом изменения предела текучести ПЭВД, наполненного УМН, при его термостарении в течение трех часов практически не наблюдается (рис. 4). Сравнение скоростей снижения предела текучести композиций, наполненных УКН и УМН, показало, что данный показатель для ПЭВД, наполненного УМН, в 1,2–1,5 раза выше, чем при использовании УКН.

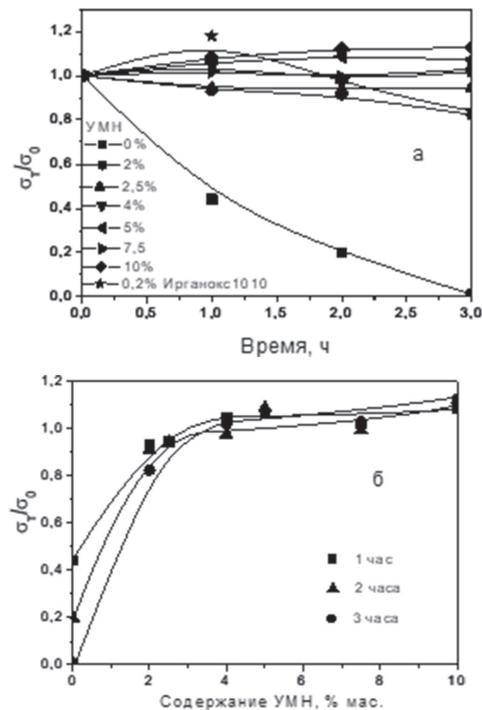


Рис. 4. Скорость снижения предела текучести ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

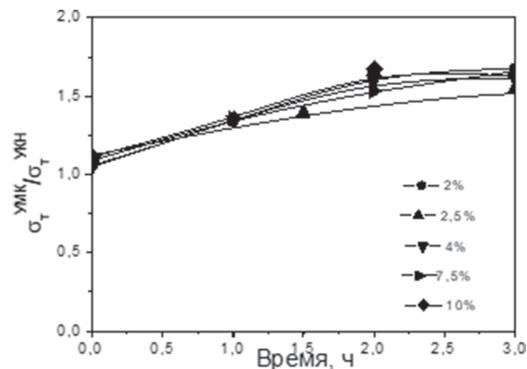


Рис. 5. Изменение соотношения пределов текучести образцов наполненных композиций в процессе термического старения.

Разрушающее напряжение образцов наполненного полиэтилена также снижается существенно медленнее, чем ненаполненного не стабилизированного полимера (рис. 6, 7). При этом следует отметить, что прочность ПЭВД в процессе старения за счет процессов пероксидного сшивания, протекающих при старении полиолефинов в атмосфере воздуха, может возрастать, что и наблюдалось при исследовании наполненных образцов.

Это, вероятно, связано с особенностями процессов термоокислительной деструкции полиолефинов: образованием и разрушением гидроперекисных групп, образующихся в процессе экспозиции полиолефинов в воздушной среде при высокой температуре. В дальнейшем эти реакционноспособные группы приводят к образованию гидроксильных и карбоксильных групп в полимере, образованию макрорадикалов и сшиванию макромолекул. Кроме того, возможно взаимодействие образовавшихся кислородсодержащих групп полиэтилена с функциональными группами, имеющимися на поверхности наполнителя. Учитывая, что в составе исследованных наполнителей имеется некоторое количество оксидов, возможно химическое взаимодействие между окисленным полимером и наполнителем, что приводит к увеличению прочностных показателей материала.

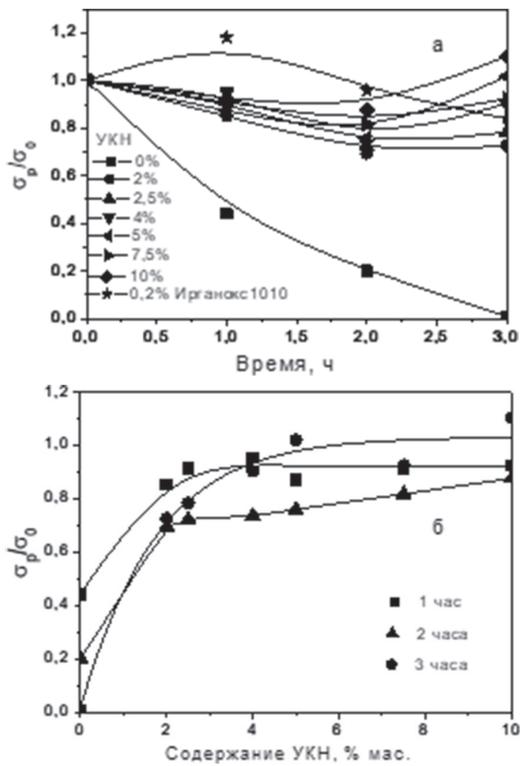


Рис. 6. Скорость снижения разрушающего напряжения образцов ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

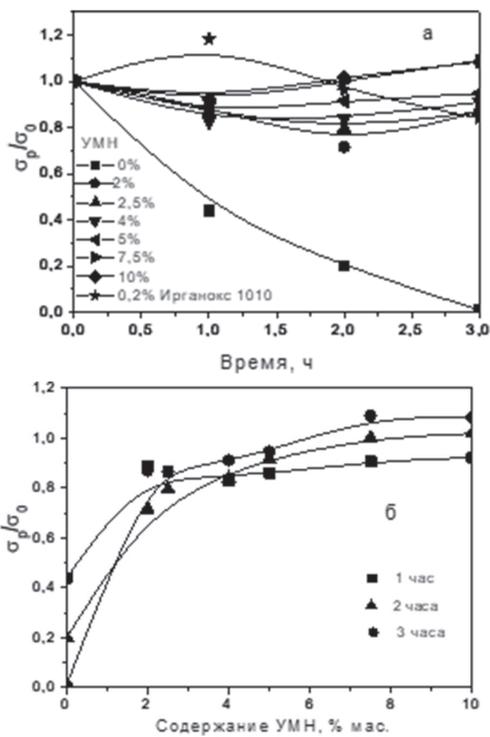


Рис. 7. Скорость снижения разрушающего напряжения ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

Это позволяет предположить, что использование УКН и УМН будет весьма эффективно при введении их в состав композиций, полученных на основе вторичных полиолефинов, в качестве усиливающих наполнителей, повышающих прочность материала. При этом использование УМН по сравнению с УКН (рис. 8) представляется предпочтительным, так как он позволяет сохранить прочность материала на несколько более высоком уровне.

Как известно, наполнение полиолефинов закономерно приводит к снижению их эластичности пропорционально концентрации введенных наполнителей за счет сокращения доли полимера в смеси и уменьшения толщины слоя термопласта между частицами наполнителя. Поэтому при анализе результатов влияния экспозиции при высокой температуре наполненных полимеров на деформационные показатели композиций необходимо учитывать этот фактор.

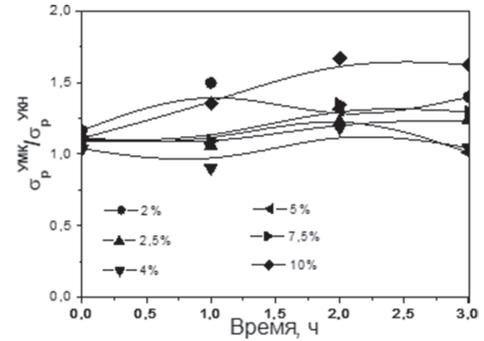


Рис. 8. Сравнение изменения разрушающего напряжения наполненных композиций в процессе термического старения.

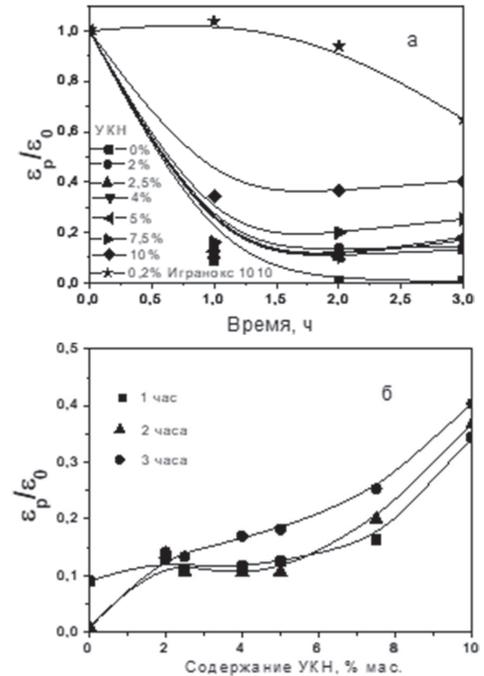


Рис. 9. Скорость снижения относительного удлинения при разрыве ПЭВД, наполненного УКН, в процессе термического старения.

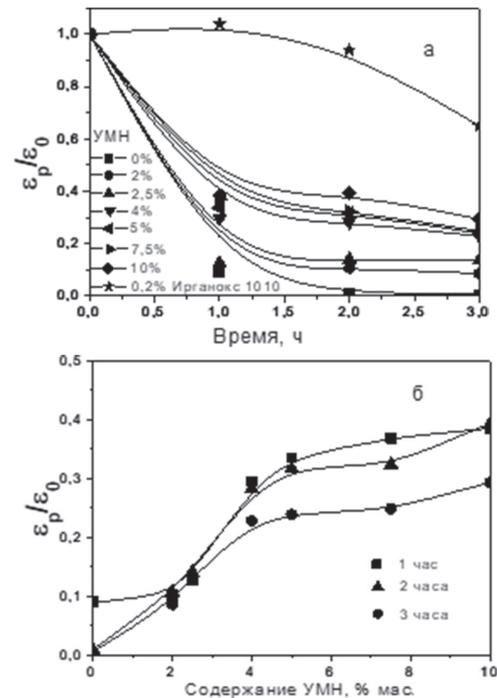


Рис. 10. Скорость снижения относительного удлинения при разрыве ПЭВД, наполненного УМН, в процессе термического старения.

Как видно из данных, представленных на рисунках 9 и 10, относительное удлинение при разрыве для ПЭВД, наполненного комплексными наполнителями УКН и УМН, в процессе старения снижаются в меньшей степени, чем для образцов ненаполненного полиэтилена.

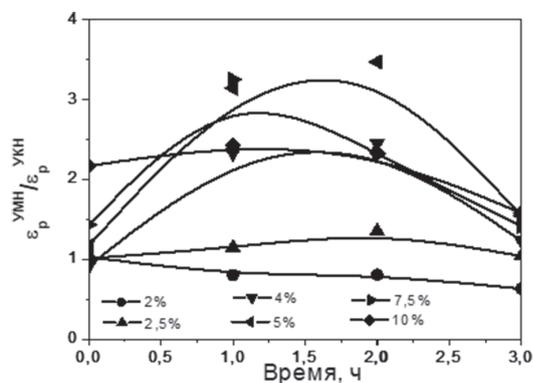


Рис. 11. Сравнение изменения относительного удлинения при разрыве образцов наполненных композиций в процессе термического старения.

Торможение процесса окисления и деструкции полиэтилена при введении исследованных наполнителей, вероятно, связано с присутствием в их составе оксидов металлов, которые способны к взаимодействию с карбоксильными группами, образующимися при термоокислении полимера. При этом УМН, вероятно, за счет более сложного элементного состава и присутствия большего количества различных оксидов щелочной природы проявляет более выраженные термостабилизирующие свойства (рис. 11).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование исследованных комплексных наполнителей природного происхождения в полиэтиленовых композициях оказывает положительное влияние на сохранение деформационно-прочностных свойств материала в процессе термостарения. Стабилизирующее действие наполнителей обусловлено присутствием в их составе оксидов металлов, способных к химическому взаимодействию с кислородсодержащими группами в окисленном полиэтилене. Установлено, что минеральный наполнитель УМН обладает более высоким термостабилизирующим действием, чем наполнитель из карбонизированной рисовой шелухи УКН, повышая температуру начала процесса потери массы и сохраняя на более высоком уровне деформационно-прочностные показатели материала в процессе термического старения. Проведенные исследования позволяют предположить возможность эффективного использования наполнителей УКН и УМН в составе композиций, полученных на основе вторичных полиолефинов, в качестве усиливающих наполнителей, повышающих прочность материала.

Литература

1. Бабкина О.В., Светличный В.А., Абулхаирова М.А., Монилова М.М. Изучение процессов термодеструкции наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. Т. 52, №12/2. С. 12–15.
2. Трифонов С.А., Малыгин А.А., Дьякова А.К., Лоиес-Квеста Ж.М., Синозеро Н. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, №1. С. 42–48.
3. Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р., Шкодич В.Ф. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, №9. С. 41–48.
4. Ленартович Л.А., Мануленко А.Ф., Прокопчук Н.Р. Влияние суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов на термостабильность полиэтилена // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2016. №4 (186). С. 106–113.
5. Попова Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Влияние наполнителей на стабилизационную устойчивость композиций полиэтилена // Труды БГТУ. Серия 4. Химия и технология органических веществ. 2009. №4. С. 109–112.
6. Козлов Г.В., Языев С.Б., Долбин И.В. Термостабильность нанокомпозитов полимер/органоглина: структурный анализ // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59, №2. С. 313–315. DOI: 10.31857/S004036442102006X.

7. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №2 (259). С. 156–164.
8. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Влияние углерод-кремнистого наполнителя на свойства эластомерных композиций // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25, №6. С. 86–90. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
9. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Эластомерные композиции, наполненные продуктом переработки риса // Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26, №2. С. 60–63. DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_2_60.
10. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Стоянов О.В. Влияние наполнителя на основе продуктов переработки риса на долю связанного полимера в эластомерных композициях // Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26, №3. С. 50–52. DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_3_50
11. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Реологические свойства резиновых смесей с углерод-кремнистым наполнителем растительного происхождения // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, №1. С. 23–27. DOI: 10.32864/polymmattech-2022-9-1-23-27.
12. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2023. №1(265). С. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.
13. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1(253). С. 89–95. DOI:10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95.
14. Касперович А.В. Углерод-минеральный наполнитель для эластомерных композиций // Технология органических веществ: материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (Минск, 31 января - 17 февраля 2023 г.). Минск: БГТУ. 2023. С. 146–149.
15. Базунова М.В., Султанов Э.Р., Базунов А.А., Глазывин А.Б. Эксплуатационные и технологические свойства полимерных композитов на основе полипропилена и диоксида кремния // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 2, №3. С. 674–681. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.25.
16. Базунова М.В., Псянчин А.А., Захарова Е.М., Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Захаров В.П. Термо- и фотоокислительная деструкция вторичного полипропилена, наполненного алумосиликатными микросферами // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 61, N 3. С. 28–35. DOI 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-2-3-28.
17. Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А., Гроховская Т.Е., Никонорова Н.И., Стрембицкая А.Л., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по механизму крейзинга. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57, №1. С. 15. DOI: 10.7868/S2308112015010113.
18. Шостак Т.С., Будащ Ю.А., Пахаренко В.В., Шашкевич И.А., Федорив У.Ф., Пахаренко В.А. Композиции на основе полиэтилена, наполненные алумосиликатом // Пластические массы. 2011. №4. С.39–43.
19. Попова Л.А., Прокопчук Н.Р., Яценко В.В. Особенности теплового старения наполненных композиций полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23, №5(98). С. 64–68.