

2020 11-12



Структура и свойства		Применение	
◇ Плавление полиолефинов в различных органических матрицах после пластического деформирования под высоким давлением. <i>В.А. Жорин, М.Р. Киселев</i>	3	◇ Огнестойкие эпоксидно-новолачные пенопласты. <i>Ю.Р. Рудницкая, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров</i>	41
◇ Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с хлорсодержащими антипиренами. <i>К.К. Та, В.Г. Бондалетов, В.Д. Огородников, Л.И. Бондалетова</i>	8	◇ Разработка полиметакрилатного загустителя для низкозастывающего трансмиссионного масла. <i>Е.А. Большакова, К.В. Шишин, А.А. Мойкин, А.С. Меджибовский, О.Р. Ожогина, А.В. Шишулина, Л.Г. Лазарева</i>	45
◇ Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. <i>О.И. Кладовщикова, Н.Н. Тихонов, И.А. Жданов, К.Ю. Колыбанов</i>	11	◇ Композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомера для уплотнений гидравлических устройств. <i>О.Е. Попова, Г.Е. Селютин, Ю.Ю. Гаврилов, А.В. Турушев</i>	48
Сырьё и вспомогательные материалы		Переработка	
◇ Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер. <i>А.Н. Трофимов, Л.В. Пleshков, А.В. Байков, И.В. Стогова</i>	15	◇ Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата. <i>К.А. Киришанов, А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс</i>	51
◇ Исследование трибологических свойств фенолформальдегидных текстолитов, модифицированных минеральными дисперсными добавками. <i>Л.Ф. Клабукова, М.О. Панова, А.П. Краснов, Н.А. Рахимова, В.А. Соловьева, Д.И. Буяев, К.Ю. Колыбанов</i>	20	◇ Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов. <i>Н.Т. Кахраманов, А.А. Гасанова, А.Д. Гулиев</i>	54
◇ Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем. <i>Д. Старокадомский, М. Решетник, Л. Матвеева</i>	23	◇ Эффективность применения эмульсии гидрофобизатора при токарной обработке капролона. <i>О.Ю. Еренков, И.Я. Лопушанский, Е.В. Яворская, Д.О. Яворский</i>	58
◇ Разработка эффективных составов композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе местного сырья и отходов производств. <i>С.С. Негматов, Д.К. Холмуродова, Н.С. Абед, К.С. Негматова, М.Б. Бойдадаев, В.С. Туляганова</i>	28	◇ Исследование проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6. <i>М.В. Баранников, М.А. Голубева, Ю.М. Базаров, О.И. Койфман</i>	61
Анализ и методы расчёта		Памяти товарища	
◇ Неизотермическая кристаллизация при формовании вязкоупругой полимерной пленки. <i>А.В. Баранов</i>	33	◇ <i>Эдуард Григорьевич Розанцев (10 августа 1931 – 28 сентября 2020)</i>	63
◇ Предлагаемые изменения в некоторых стандартах по древесным композиционным материалам. <i>Е.М. Разиньков, К.А. Королева, Я.В. Безноско</i>	36		

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

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

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнева

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 15.12.2020 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО РПК «Типография МАКЦЕНТР» www.maczdat.ru

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

Адрес для корреспонденции: 119530 Москва улица ген. Дорохова д.14

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60х90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 831

e-mail: info@macizdat.ru

<http://www.plastics-news.ru/>

Плавление полиолефинов в различных органических матрицах после пластического деформирования под высоким давлением

Melting of polyolefins in different organic matrices after plastic deformation at high pressure

В.А. ЖОРИН¹, М.Р. КИСЕЛЕВ²

V.A. ZHORIN¹, M.R. KISELEV²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

¹ Semenov Institute of Chemical Physics Russian academy of sciences

² Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences

vzhorin@mail.ru

Смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) с различными низкомолекулярными соединениями подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ смесей проводили методом ДСК и установили, что на термограммах деформированных смесей в температурном диапазоне 30–100°C присутствуют эндотермические пики плавления мелких полимерных кристаллов и экзотермические пики холодной кристаллизации. Энтальпии плавления полимеров в смесях могли быть, как выше, так и ниже энтальпий плавления исходных полимеров. На термограммах смесей с флуоресцеином при температурах выше $T_{пл}$ полимеров присутствовали экзотермические пики. Экзо- и эндотермические пики ниже $T_{пл}$ полимеров, а также экзотермические пики выше $T_{пл}$ полимеров связывали с эпитаксиальным ростом полимерных кристаллов. Характеристики тепловых процессов в деформированных смесях коррелировали с количеством CH_3 -групп в макромолекулах.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен гетерогенные смеси, плавление полимеров, кристаллизация полимеров

Mixtures of ultra-high-molecular-weight high-density polyethylene (UHMWPE), low-density polyethylene (LDPE), and polypropylene (PP) with various low-molecular-weight compounds were subjected to plastic deformation under a pressure of 1 GPa on an anvil-type high-pressure apparatus. The analysis of the mixtures was carried out by the DSC method and it was found that the thermograms of the deformed mixtures in the temperature range of 30–100°C contain endothermic peaks of melting of small polymer crystals and exothermic peaks of cold crystallization. The enthalpies of melting of polymers in mixtures could be either higher or lower than the enthalpies of melting of the initial polymers. Exothermic peaks were present on the thermograms of mixtures with fluorescein at temperatures above the T_m of polymers. Exo- and endothermic peaks below the T_m of polymers, as well as exothermic peaks above the T_m of polymers, were associated with the epitaxial growth of polymer crystals. The characteristics of thermal processes in deformed mixtures correlated with the amount of CH_3 groups in macromolecules.

Keywords: high pressure, plastic deformation, high density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene heterogeneous mixtures, polymer melting, polymer crystallization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-3-7

В работе [1] методом ИК-спектроскопии было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением полиэтилен переходил из орторомбической структуры в триклинную; переход не зависел от молекулярной массы полимера и числа разветвлений цепи. При нагревании деформированных образцов до 100°C происходило полное восстановление орторомбической структуры. Методом ДСК не удалось зафиксировать переход из триклинной структуры в орторомбическую; в то же время на термограммах деформированных полимеров присутствовали слабые (энтальпии до 10 Дж·г⁻¹) эндотермические пики с максимумами при 40–50°C, которые связали с плавлением сверхмелких полимерных кристаллитов [2]. Аналогичный эндотермический пик регистрировали на термограммах образцов быстро охлажденного полиэтилена и связывали его появление с плавлением полимерных кристаллитов, кристаллизация которых проходила при комнатных условиях [3].

В работе [4] измерили энтальпии плавления полиэтилена высокой плотности после деформирования под давлением 1 и 2 ГПа. Оказалось, что если в исходном полимере энтальпия плавления составляла 120 Дж·г⁻¹, то после деформирования под давлением 1 и 3 ГПа энтальпия плавления возрастала до 140 и 180 Дж·г⁻¹. Такие

изменения по аналогии с результатами работы [5] связывали с возникновением в полимере в процессе деформирования напряженных проходных цепей, повышающих теплосодержание аморфных областей. В работе [6] полиэтилен после деформирования под давлением 1 ГПа исследовали методом ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Было установлено, что в деформированном образце молекулярная подвижность в кристаллической фазе выше, чем в исходном. В аморфной фазе в результате деформирования происходило образование областей, в которых плотность была выше, чем плотность аморфной фазы в исходном полимере.

В работах [7–9] методом ДСК исследовали процесс плавления ПЭВП в смесях с различными оксидами, в которых содержание оксидов составляло 80 масс.%. Процесс плавления полимера в деформированных смесях на термограммах описывался двумя близко лежащими эндотермическими пиками. Максимум высокотемпературного пика находился на 3–4 градуса ниже $T_{пл}$ исходного полимера, а максимум низкотемпературного пика был смещен на 8–10 градусов в сторону низких температур по отношению к высокотемпературному пику. Суммарная энтальпия эндотермических процессов в разных деформированных смесях была в 1,5–2 раза больше, чем в исходном полимере. Бимодальные термограм-

мы плавления характерны для сополимеров [10, 11]. Представляло интерес, во-первых, увеличить содержание второго компонента до 90 масс.%, а во-вторых – в качестве добавок выбрать компоненты с преимущественно ионной связью.

Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей сопровождается образованием протяженной межфазной границы, на которой формируются двойные электрические слои – на разнородных соприкасающихся поверхностях возникают заряды противоположных знаков; при этом высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежесформированных поверхностях. Если частицы смеси крупные, то межфазная поверхность мала, и лишь небольшая часть атомов и молекул участвует в электростатическом взаимодействии. По мере измельчения частиц в процессе деформирования межфазная поверхность будет увеличиваться, и может сложиться такая ситуация, когда количество поверхностных атомов и молекул сравняется или превысит количество внутренних. В таком случае подавляющее число атомов и молекул окажется в зоне действия электрических полей с большими градиентами – это может привести к сильной поляризации атомов и молекул, что, в свою очередь, приведет к сильным изменениям свойств компонентов смеси. После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохранится как межфазная граница, так и двойные электрические слои. Можно предположить, что сохранится и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением, и это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полипропилен (ПП), а также различные низкомолекулярные соединения. Исходные полимеры представляли собой порошки с размером частиц 20–50 мкм. На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствует одиночный эндотик с максимумом при 141°C и энтальпией 180 Дж·г⁻¹; на термограмме охлаждения присутствует экзотик с максимумом при 114°C и энтальпией 170 Дж·г⁻¹. Плавление ПЭНП проходило при 108°C с энтальпией 80 Дж·г⁻¹, а кристаллизация при 84°C с энтальпией 70 Дж·г⁻¹. Температура плавления ПП составила 160°C, а энтальпия плавления 65 Дж·г⁻¹; кристаллизация полимера проходила при температуре 105°C с энтальпией 80 Дж·г⁻¹.

В качестве компонентов смесей использовали различные низкомолекулярные органические соединения, температуры плавления и разложения которых были выше $T_{пл}$ выбранных полимеров. Смеси 10 масс.% полимера с органическими компонентами готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 10–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 20 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались по виду – их можно разделить на несколько групп. В первую группу следует отнести смеси, на термограммах которых присутствуют одиночные эндотики, соответствующие плавлению полимеров (таблица 1). Температуры плавления ПЭСВМ и ПЭНП в деформированных смесях не отличались от температур плавления исходных полимеров. В то же время $T_{пл}$ ПП в смеси с антраценом снижалась до 156°C, а в смеси с адамантаном – до 137°C. Одной из причин снижения $T_{пл}$ может быть образование в смесях мелких полимерных кристаллитов. Температура кристаллизации из расплава в смесях с ПЭСВМ мало отличалась от $T_{крис}$ в исходном полимере. Кристаллизация ПЭНП в деформированных смесях протекала на 4–5 градусов выше, чем в исходном полимере, а в смесях с ПП – на 7–12 градусов выше $T_{крис}$ исходного полимера.

Энтальпии плавления в деформированных смесях с ПЭСВМ были в 1,2 и 1,3 раза меньше, чем аналогичный параметр для ис-

ходного полимера. В смесях с ПЭНП энтальпии плавления были в 1,3 и 1,5 раз больше, чем в исходном полимере. Для ПП энтальпия плавления в смеси с антраценом совпадала с энтальпией плавления исходного полимера, а в смесях с фталоцианином и адамантаном превышала энтальпию плавления исходного ПП в 1,4 и 2,2 раза, соответственно. Энтальпия плавления – это энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных связей в кристаллической решетке полимера. Снижение энтальпии плавления ПЭСВМ связано, скорее всего, с разрушением кристаллической структуры. Аналогичный эффект имеет место и в смесях с ПЭНП и с ПП, однако в этих смесях энтальпии плавления возрастают. Это, возможно, связано с межфазным взаимодействием на границах раздела фаз полимер-органика.

Таблица 1. Температура плавления и энтальпия плавления (T , °C – ΔH , Дж/г) и температура кристаллизации и энтальпия кристаллизации (T , °C – ΔH , Дж/г) в смесях полимеров с низкомолекулярными компонентами.

Полимер компонент	Плавление, T , °C – ΔH , Дж/г	Кристаллизация, T , °C – ΔH , Дж/г
ПЭСВМ		
фталоцианин	142–133	115–130
янтарная кислота	142–150	115–180
ПЭНП		
меламин	108–120	88–56
циануровая к-та	108–103	89–43
ПП		
адамантан	137–142	112–155
антрацен	156–68	119–93
фталоцианин	159–89	119–115

Таблица 2. Температура и энтальпия экзопроцесса (T , °C – ΔH , Дж/г), энтальпии плавления ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации ($\Delta H_{крис}$, Дж/г) полимеров в смесях с различными компонентами.

Полимер компонент	Экзо	$\Delta H_{плав}$, Дж/г	$\Delta H_{крис}$, Дж/г
ПЭСВМ			
антрахинон	91–10	209	190
фумаровая к-та	75–30	267	200
индиго	73–33	223	134
тимоловый синий	66–34	66	144
метилоранж	64–97	70	70
фенолфталеин	88–245	200	137
ПЭНП			
фумаровая к-та	63–32	48	27
циануровая к-та	63–58	167	80
индиго	67–120	36	48
лофин	72–240	25	75
ПП			
индиго	58–10	67	102
тимолфталеин	68–38		
	103–467	59	102
родамин	67–45		
	110–430	52	80

Энтальпии плавления и кристаллизации ПЭСВМ в деформированных смесях мало различались (таблица 1). В смесях с ПЭНП энтальпии кристаллизации полимера были в 2,1 и 2,4 раза меньше, чем энтальпии плавления в смеси, а в смесях с ПП энтальпия кристаллизации превышала энтальпию плавления в 1,1–1,4 раза. Энтальпия кристаллизации соответствует энергии, выделяющейся при образовании межмолекулярных связей в кристаллической фазе полимера. Снижение энтальпии кристаллизации в смесях с ПЭНП может быть связано с тем, что органический компонент препятствует образованию кристаллов полимера. В случае деформированных смесей с ПП возрастание энтальпии кристаллизации по сравнению с энтальпией плавления может быть связано как с увеличением степени кристалличности, так и с образованием более сильных связей на границах раздела полимер-органический компонент, которые дают свой вклад в энергию, выделяющуюся при формировании кристаллической фазы.

Во вторую группу следует отнести смеси, на термограммах которых в Т-диапазоне ниже $T_{пл}$ полимеров присутствовали экзотермические пики (рис. 1). Температуры максимумов экзопиков на термограммах смесей с ПЭСВМ лежали в диапазоне 64–90°C (таблица 2), а энтальпии экзопроцессов для большинства смесей не превышали 34 Дж·г⁻¹. Но в смеси с метилоранжем и фенолфталеином энтальпии достигали 97 и 245 Дж·г⁻¹.

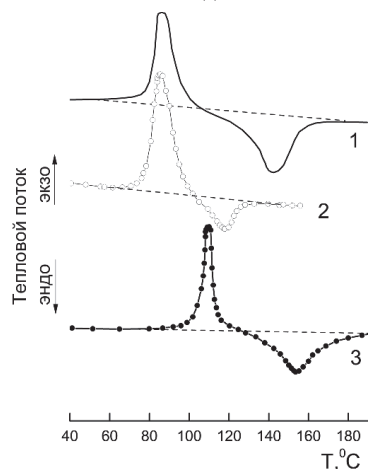


Рис. 1. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + фенолфталеин (1), ПЭНП + спиропиран (2), ПП + родамин (3).

В смесях с ПЭНП максимумы экзопиков лежали в диапазоне 63–72°C, а максимальные значения энтальпии были зарегистрированы в смеси с индиго и лофином и достигали 120 и 240 Дж·г⁻¹, соответственно.

В смесях с ПП температуры максимумов экзопиков варьировались от 58 до 110°C, а максимальные значения энтальпий в смесях с родамином и тимолфталеином достигали 430 и 467 Дж·г⁻¹, соответственно. На термограммах этих смесей наряду с экзопиками при 103 и 110°C присутствовали также экзопики с максимумами при 68 и 67°C и энтальпиями 38 и 45 Дж·г⁻¹, соответственно.

В большинстве смесей максимумы экзопиков лежали в диапазоне 63–75°C, а энтальпии экзопроцессов варьировались от 10 до 57 Дж·г⁻¹. В полиолефинах в этом температурном диапазоне возрастает сегментальная подвижность.

В деформированных смесях $T_{пл}$ были либо равны $T_{пл}$ в исходных полимерах, либо были на 2–3 градуса ниже. Энтальпии плавления полимеров в деформированных смесях могли быть как выше, так и ниже аналогичного параметра в исходных полимерах. Так, энтальпия плавления ПЭСВМ в смесях в большинстве образцов была выше 200 Дж·г⁻¹, но были и значения в 66, 70 Дж·г⁻¹. В смесях с ПЭНП преобладали значения ниже энтальпии плавления исходного полимера. Однако в смеси с циануровой кислотой энтальпия плавления достигала 167 Дж·г⁻¹. Во всех смесях с ПП энтальпии плавления полимера были несколько меньше, чем в исходном.

В большинстве смесей с ПЭСВМ и ПЭНП энтальпии кристаллизации были меньше, чем энтальпии плавления. Однако в смеси ПЭСВМ с тимоловым синим энтальпия кристаллизации была в 2,2 раза больше, чем энтальпия плавления, а в смеси ПЭНП с лофином эта разница составляла 3 раза. Во всех смесях, содержащих ПП, энтальпии кристаллизации были больше, чем энтальпии плавления.

Таблица 3. Температура и энтальпия эндпроцесса (T , °C – ΔH , Дж/г), энтальпии плавления полимеров ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации полимеров ($\Delta H_{кристал}$, Дж/г) в смесях с различными компонентами.

Полимер	Эндо	$\Delta H_{плав}$, Дж/г	$\Delta H_{кристал}$, Дж/г
матрица	T , °C – ΔH , Дж/г		
ПЭСВМ			
трифенилметан	90–709	217	218
ПЭНП			
тетрацен	51–30	79	51
ПП			
фенантрен	103–604	125	40
циануровая к-та	экзо 82–64		
	эндо 101–169	70	96

В третью группу следует включить смеси, на термограммах которых присутствуют эндотермические пики при температурах ниже $T_{пл}$ полимера (рис. 2). На термограмме смеси ПП-циануровая кислота наряду с эндопиком при 101°C присутствовал также экзопик с максимумом при 82°C.

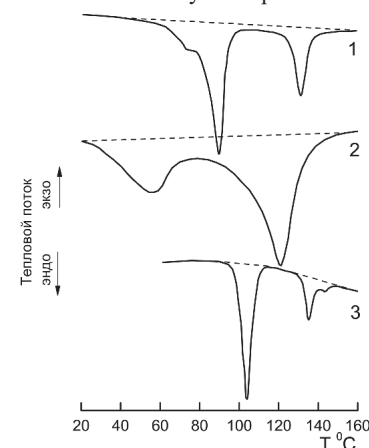


Рис. 2. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + трифенилметан (1), ПЭНП + тетрацен (2), ПП + фенантрен (3).

В смесях ПЭСВМ–трифенилметан и ПП–фенантрен энтальпии экзопроцессов достигали 709 и 604 Дж·г⁻¹, соответственно. В то же время в смеси ПЭНП–тетрацен энтальпия эндпроцесса составила лишь 30 Дж·г⁻¹.

Энтальпии плавления в деформированных смесях либо мало отличались от энтальпий плавления исходных полимеров, либо были в 1,2–1,5 раза больше. В то же время в смеси ПП–фенантрен энтальпия плавления была в два раза больше, чем в исходном ПП.

Энтальпии кристаллизации в смесях ПЭСВМ–трифенилметан и ПП–циануровая кислота мало отличались от энтальпий плавления полимеров в смесях, а в смесях ПЭНП–тетрацен и ПП–фенантрен энтальпии кристаллизации были меньше энтальпий плавления в 1,6 и в 3,1 раза соответственно.

Таблица 4. Температуры и энтальпии экзотермических пиков I (T_1 , °C – ΔH_1 , Дж/г) и экзопиков II (T_2 , °C – ΔH_2 , Дж/г), энтальпии плавления полимеров ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации полимеров ($\Delta H_{кристал}$, Дж/г) в деформированных смесях с различными низкомолекулярными компонентами.

Полимер	Экзо I	Экзо II	ΔH плавл, Дж/г	ΔH кристал., Дж/г
компонент	T_1 , °C – ΔH_1 , Дж/г	T_2 , °C – ΔH_2 , Дж/г		
ПЭСВМ				
дитизонат	77–37	129–77	94	136
родамин	73–37	122–109	370	132
бромкрезоловый				
пурпурный	69–48	115–88	170	124
ПЭНП				
бромкрезоловый				
пурпурный	60–28	86–141	123	50

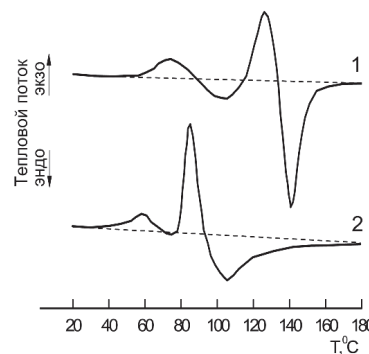


Рис. 3. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + дитизонат (1), ПЭНП + бромкрезоловый пурпурный (2).

Группа 4. На термограммах смесей, параметры которых представлены в таблице 4 и на рис. 3, при температурах ниже $T_{пл}$ полимеров присутствовали два экзопика – с максимумами в диапазоне от 60 до 77°C и с максимумами в диапазоне 86–129°C. Энтальпии низкотемпературных пиков варьировались от 28 до 48 Дж·г⁻¹, а энтальпии высокотемпературных пиков варьировались от 77 до

141 Дж·г⁻¹. Температуры плавления и кристаллизации полимеров в деформированных смесях практически не отличались от $T_{пл}$ и $T_{крис}$ исходных полимеров. В смеси ПЭСВМ–родамин энтальпия плавления достигала 370 Дж·г⁻¹, а в смеси ПЭНП–бромкрезоловый пурпурный снижалась до 50 Дж·г⁻¹. Энтальпии кристаллизации в смесях с ПЭСВМ мало различались, а в смеси с ПЭНП энтальпия кристаллизации была меньше энтальпии плавления в 2,5 раза.

ПЭСВМ, ПЭНП и ПП различаются количеством боковых CH_3 -групп. В ПЭВП количество разветвлений на 1000 атомов основной цепи составляет 3–6, в ПЭНП – 15–20, а в ПП – 500. С возрастанием числа разветвлений в ряду исходных полимеров энтальпия плавления снижается: ПЭСВМ – 180, ПЭНП – 80 и ПП – 65 Дж·г⁻¹. По данным, приведенным в таблицах 1–4, среднее значение для энтальпий, превышающих энтальпию плавления в исходном полимере, составляет: для ПЭСВМ – 215, для ПЭНП – 128, а для ПП – 118 Дж·г⁻¹. Среднее значение для минимальных энтальпий плавления составило: для ПЭСВМ – 105, для ПЭНП – 36, а для ПП – 63 Дж·г⁻¹. Таким образом, в деформированных смесях с ПП энтальпии плавления не опускались ниже энтальпии плавления исходного полимера.

Максимальные значения энтальпии плавления в смесях с ПЭСВМ достигало 370 Дж·г⁻¹, в смесях с ПЭНП – 167 Дж·г⁻¹, а в смесях с ПП – 142 Дж·г⁻¹. Минимальное значение энтальпии плавления в смесях с ПЭСВМ составило 66, а в смесях с ПЭНП – 36 Дж·г⁻¹. Таким образом, в деформированных смесях, также как и в исходных полимерах, энтальпии плавления снижаются при увеличении числа разветвлений основной цепи.

Во всех исходных полимерах энтальпии кристаллизации были меньше, чем энтальпии плавления – в ПЭСВМ снижение составило 5,5%, в ПЭНП – 12,5%, а в ПП – 23%. Таким образом, в ряду исходных полимеров энтальпия кристаллизации снижается по сравнению с энтальпией плавления при увеличении числа разветвлений основной цепи. Согласно данным таблиц 1–4, энтальпии кристаллизации в деформированных смесях могли быть как выше, так и ниже соответствующих энтальпий плавления. В некоторых смесях превышение или снижение энтальпии кристаллизации над энтальпией плавления достигало трёх раз. В то же время в большей части образцов различия в величинах энтальпий плавления и кристаллизации варьировались в пределах 20–50%.

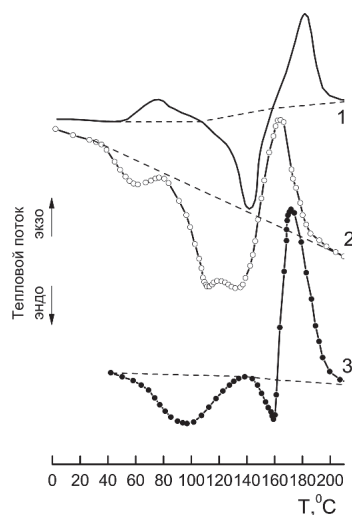


Рис. 4. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% флуоресцеина: ПЭСВМ (1), ПЭНП (2), ПП (3).

Отдельную группу составляют смеси полимеров с флуоресцеином. На термограммах деформированных смесей (рис. 4) присутствовали эндо- и экзопики при температурах ниже $T_{пл}$ полимеров, эндопики плавления, а также экзопики при температурах выше $T_{пл}$ полимеров. На рис. 4 видно, что плавление ПЭНП в деформированной смеси описывается бимодальным пиком с максимумами при 108 и 130°C. Во всех смесях эндопики плавления сразу переходят в экзопики. В таблице 5 приведены параметры тепловых процессов в деформированных смесях. Видно, что энтальпия низкотемпературного эндопроцесса в смеси с ПП в 8,5 раз превосходила энтальпию эндопроцесса в смеси с ПЭНП. Энтальпии плавления ПЭСВМ и ПЭНП в смесях превышали энтальпии плавления исходных полимеров; на термограммах эндопик плавления ПП сильно перекрывался с высокотемпературным экзопиком. Видимо, с этим эффектом

связано маленькое значение (30 Дж·г⁻¹) энтальпии плавления ПП. Энтальпии экзопроцессов в высокотемпературном диапазоне в смесях с ПЭСВМ, ПЭНП и ПП возрастали – 135, 150 и 225 Дж·г⁻¹, соответственно. Эффект перекрывания экзопроцесса с плавлением ПП приводит к заниженному значению энтальпии высокотемпературного экзопроцесса. Но даже в таком случае можно уверенно говорить о том, что, если в случае плавления полимеров энтальпия процесса снижалась с увеличением числа разветвлений цепи, то в случае высокотемпературного экзопика его энтальпия возрастала с увеличением числа разветвлений в полимерных цепях. То есть, в этом случае имеет место обратный эффект.

Экзопики, максимумы которых находятся выше $T_{пл}$ полимеров, по знаку теплового эффекта соответствуют кристаллизации. Для протекания такого процесса необходимы центры кристаллизации. При пластическом деформировании гетерогенных смесей возникают протяженные межфазные поверхности, на которых формируются двойные электрические слои – разнородные соприкасающиеся поверхности заряжаются разноименными зарядами. В этом случае центрами кристаллизации могут выступать структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента – это эпитаксиальный механизм роста кристаллов на поверхности другой фазы. Но поскольку экзопроцесс протекает в расплаве, то в этом случае наиболее вероятно происходит упорядочивание фрагментов полимерных цепей на свежесформированной поверхности низкомолекулярного компонента. При этом реализуется межкомпонентное электростатическое взаимодействие, усиливающее энергию межмолекулярных связей, и при этом выделяется энергия.

Увеличение энтальпии высокотемпературных экзопиков в ряду полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП идет симбатно с увеличением числа CH_3 -групп в этих полимерах. Это обстоятельство позволяет предположить, что формирование структурной упорядоченности в расплавах полимеров происходит через взаимодействие центров кристаллизации на поверхности низкомолекулярного компонента с CH_3 -группами полимерных цепей – чем больше CH_3 -групп, тем больше образуется связей и, следовательно, тем больше выделяемая энергия.

Таким образом, кристаллизация полимера в деформированных смесях, нагретых до 180–190°C, при температурах ниже $T_{пл}$ будет протекать в частично упорядоченном расплаве полимера. В этом случае энтальпия кристаллизации может оказаться меньше энтальпии плавления, что и наблюдается в эксперименте (таблица 5). Сумма энтальпий высокотемпературного экзопроцесса и кристаллизации в ряду ПЭСВМ–ПЭНП–ПП составила 230–200–320 Дж·г⁻¹.

Таблица 5. Температуры и энтальпии низкотемпературных пиков (T , °C – ΔH , Дж/г), температуры и энтальпии плавления полимеров (плавление, T , °C – ΔH , Дж/г), температуры и энтальпии высокотемпературных экзопиков (экзоэффект, T , °C – ΔH , Дж/г) и температуры и энтальпии процессов кристаллизации полимеров (кристаллизация, T , °C – ΔH , Дж/г) в смесях с флуоресцеином после пластического деформирования.

Полимер	T , °C – ΔH , Дж/г	Плавление T , °C – ΔH , Дж/г	Экзоэффект T , °C – ΔH , Дж/г	Кристаллизация T , °C – ΔH , Дж/г
ПЭСВМ	76–40 экзо	141–225	180–135	114–95
ПЭНП	57–18 эндо	108÷130 – 169	161–150	50÷60 – 50
ПП	96–153 эндо	58–130	172–225	114–95

Данные таблицы 5 свидетельствуют о том, что для ПЭСВМ в смеси разница $T_{пл}$ и температуры максимума экзопика составляет $\Delta T = 39$ град. В смеси с ПЭНП пик плавления полимера двойной (108 и 130°C), а среднее значение $T_{пл}$ составляет 119°C; в этом случае $\Delta T = 41$ град. Таким образом, можно сказать, что в случае ПЭСВМ и ПЭНП значения ΔT совпадают. В то же время для ПП в смеси величина $\Delta T = 14$ град.

При кристаллизации полимеров из расплава $T_{крис}$ всегда ниже $T_{пл}$. В ряду исходных полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП разница $T_{пл}$ – $T_{крис}$ составила 27–24–55 град, соответственно; то есть разница температур возрастала с увеличением числа CH_3 -групп в полимерной молекуле. В деформированных смесях разница температур в таком же ряду составила 27 – 58÷70 – 44 град, соответственно. В ПП разница температур больше, чем в ПЭСВМ; но в этом случае

выпадает результат для ПЭНП, в котором и плавление, и кристаллизация описываются двойными пиками.

Заключение

При пластическом деформировании смесей «низкомолекулярный компонент – полимер» формируются разветвленные межфазные границы. При этом в каждом из компонентов увеличивается число поверхностных атомов по сравнению с внутренними. На соприкасающихся поверхностях разнородных материалов возникают двойные электрические слои – контактирующие поверхности заряжаются зарядами противоположного знака. В результате разделения зарядов в образцах возникают градиенты электрических полей; при этом атомы и молекулы на поверхности и ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в поляризованном состоянии. Это проявится в электростатическом притяжении, что может привести к усилению межмолекулярного взаимодействия.

При пластическом деформировании бикомпонентных смесей происходят изменения как в аморфной, так и в кристаллической фазе полимерного компонента. По завершении деформирования и снятия высокого давления в образцах сохраняются межфазные границы, а, значит, сохраняются двойные электрические слои и сформированное при деформировании межфазное электростатическое взаимодействие. При нагревании таких смесей в полимерной фазе будут протекать релаксационные процессы, на протекание которых могут оказать влияние поляризованные молекулы низкомолекулярного компонента, окружающие полимер.

Некоторые низкомолекулярные соединения не оказали влияния на характер тепловых процессов в деформированных смесях – на термограммах нагревания смесей с ПЭСВМ и ПЭНП присутствовали только эндопики плавления, а $T_{пл}$ совпадали с $T_{пл}$ исходных полимеров. В смеси с ПП $T_{пл}$ была на 23 град ниже, чем в исходном полимере, что может быть связано с формированием маленьких кристаллитов. Энтальпии плавления ПЭСВМ в смесях были на 16–26% меньше энтальпии исходного полимера; энтальпии плавления ПЭНП были на 28–50% больше энтальпии исходного полимера, а возрастание энтальпий в ПП варьировались от 37% до 2,2 раза.

На термограммах некоторых смесей в диапазоне 50–100°C присутствовали эндопики, энтальпии которых в смеси с ПЭСВМ достигали 709 Дж·г⁻¹, а в смеси с ПП – 604 Дж·г⁻¹; в смесях с ПЭНП энтальпия низкотемпературного эндопика составила всего 30 Дж·г⁻¹. При этом энтальпия плавления ПЭСВМ оказалась всего на 20% больше, чем в исходном полимере; в смеси с ПП энтальпия плавления была такой же, как в исходном полимере, а в смеси с ПП энтальпия плавления в 2 раза превышала энтальпию плавления исходного полимера.

По знаку теплового эффекта низкотемпературный эндопик соответствует плавлению полимерной фазы. Энтальпия плавления характеризует энергию, которую необходимо затратить для разрушения межмолекулярных связей в полимерном кристалле. В обычном кристалле такая энергия определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Высокие значения энтальпий эндопроцессов свидетельствуют о сильном возрастании энергии межмолекулярных связей в полимерной фазе деформированных смесей. В гетерогенных смесях формирование полимерных кристаллов может проходить по эпитаксиальному механизму. В таком случае заряженные структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента являются центрами кристаллизации для полимерных макромолекул. При этом межфазное электростатическое взаимодействие усиливает межмолекулярные связи в растущих полимерных кристаллах. При эпитаксиальном росте на поверхности низкомолекулярного компонента формируются дефектные кристаллы с пониженной $T_{пл}$.

Расплавившиеся фрагменты полимерной фазы, по-видимому, сразу кристаллизуются, а выделяющаяся при этом энергия снижает энтальпию низкотемпературного пика плавления.

В некоторых смесях на термограммах нагревания при температурах ниже $T_{пл}$ присутствовали один или два экзотермических пика. В большинстве смесей энтальпии таких пиков не превышали 50–60 Дж·г⁻¹. Но в одной из смесей с ПЭСВМ энтальпия экзопика достигала 245 Дж·г⁻¹, с ПЭНП – 240, а с ПП – 430 Дж·г⁻¹.

Экзопики на термограммах деформированных смесей описывают процесс холодной кристаллизации в полимерной фазе. Для кристаллизации необходимы центры кристаллизации и достаточная молекулярная подвижность полимерных цепей. В деформированных смесях центры кристаллизации могут находиться на

поверхности низкомолекулярного компонента, а необходимая подвижность реализуется при нагревании смесей.

В низкотемпературном диапазоне экзотермические эффекты зарегистрировали в двадцати семи исследованных смесях, а эндотермические – в семи. В низкотемпературном диапазоне можно выделить несколько преимущественных температур, при которых проявляются тепловые эффекты: $54 \pm 3^\circ\text{C}$, $64 \pm 5^\circ\text{C}$, $78 \pm 5^\circ\text{C}$, $100 \pm 4^\circ\text{C}$ и $122 \pm 7^\circ\text{C}$. Тепловые эффекты при этих температурах свидетельствуют о размораживании молекулярной подвижности в полимерах.

На термограммах нагревания смесей всех исследованных полимеров с флуоресцеином выше $T_{пл}$ полимера присутствовали экзотермические пики кристаллизации. В этом случае центрами кристаллизации могут выступать заряженные структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента – своеобразный аналог эпитаксиального механизма роста кристаллов на поверхности другой фазы. Но поскольку экзопроцесс протекает в расплаве, то в этом случае наиболее вероятно происходит упорядочивание фрагментов полимерных цепей на поверхности низкомолекулярного компонента с выделением энергии.

Увеличение энтальпии высокотемпературных экзопиков в ряду полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП идет симбатно с увеличением числа CH_3 -групп в этих полимерах. Это обстоятельство позволяет предположить, что формирование структурной упорядоченности в расплавах полимеров происходит через взаимодействие центров кристаллизации на поверхности низкомолекулярного компонента с CH_3 -группами полимерных цепей – чем больше CH_3 -групп, тем больше образуется связей и, следовательно, тем больше выделяемая энергия.

В ряду исходных полимеров (ПЭСВМ–ПЭНП–ПП) энтальпии плавления снижаются по мере увеличения числа CH_3 -групп в макромолекулах. В деформированных смесях энтальпии плавления полимеров могли быть как больше, так и меньше энтальпий в исходных полимерах. Максимальные значения энтальпий плавления в деформированных смесях снижались при увеличении числа разветвлений в макромолекулах.

Энтальпии высокотемпературных экзопиков (выше $T_{пл}$ полимера) возрастали при увеличении количества CH_3 -групп в макромолекулах. Разница температур плавления и температур экзопиков снижалась по мере увеличения числа CH_3 -групп в полимерах. Сумма энтальпий высокотемпературного экзопика и энтальпии плавления возрастали при увеличении числа разветвлений в макромолекулах.

При кристаллизации из расплава в исходных полимерах $T_{пл}$ всегда выше $T_{кристал}$, и при этом разница $T_{пл} - T_{кристал}$ возрастает с увеличением числа разветвлений в макромолекулах. В деформированных смесях разница $T_{пл} - T_{кристал}$ в смесях с ПП также была больше, чем в смесях с ПЭСВМ.

Литература

- Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Ф. 1976. Т.18. №12. С. 2677–2679.
- Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т.24. №5. С. 953–956.
- Qiu J., Xu D., Zhao J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Phys. DOI 10.1002/polb.
- Жорин В.А., Свицунов В.С., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. №4. С. 687–691.
- Годовский Ю.К. // Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1972.
- Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. №6. С. 1311–1314.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И., Тихонов А.П. // Доклады АН СССР. 2001. Т.378. №1. С. 64–67.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Высокомолек.соед. Б. 2001. Т. 43. №7. С. 1262–1267.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // журн. физич. химии. 2002. Т. 76. №2. С. 254–258.
- Puig C.C., Alives M.V., Joskowicz P., Diaz b. // J. Appl. Polymer Sci. 2001. V79. №11. P. 2022–2026.
- Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninrov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokoshonova L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. DOI:10.1002/APP.40151.

Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с хлорсодержащими антипиренами

Thermooxidative degradation of compositions of polydicyclopentadiene with chlorine-containing flame retardants

К.К. ТА¹, В.Г. БОНДАЛЕТОВ¹, В.Д. ОГОРОДНИКОВ², Л.И. БОНДАЛЕТОВА¹

K.K. TA¹, V.G. BONDALETOV¹, V.D. OGORODNIKOV², L.I. BONDALETOVA¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

² Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

² Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

bondaletovVG@mail.ru

Рассмотрено влияние некоторых хлорсодержащих антипиренов на процесс термоокислительной деструкции ПДЦПД. В качестве антипиренов были выбраны поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) и хлорпарафин ХП-66Т, взятые в количестве 18% от веса композиции. Показано, что основной процесс разложения композиций ПДЦПД с хлорпарафинами определяется началом разложения матричного полимера. Установлено, что наиболее эффективным из рассмотренных антипиренов является хлорпарафин ХП-66Т, снижающий тепловой эффект на стадии, предшествующей горению, на 54,3%.

Ключевые слова: полидициклопентадиен, хлорированные антипирены, термостойкость, термоокислительная деструкция, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Polyvinyl chloride (PVC), chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) and chlorinated paraffin CP-66T, taken in an amount of 18% by weight of the composition, were chosen as fire retardants. It is shown that the main process of degradation of compositions of PDCPD with chlorinated paraffins is determined by the onset of degradation of the matrix polymer. It was found that the most effective of the considered flame retardants is chloroparaffin CP-66T, which reduces the thermal effect at the stage preceding combustion by 54,3%.

Keywords: polydicyclopentadiene, chlorinated flame retardants, heat resistance, thermooxidative degradation, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-8-10

Введение

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – сшитый термореактивный полимер, обладающий хорошей термостойкостью, механической прочностью, ударной вязкостью и диэлектрическими характеристиками [1, 2]. Однако использование ПДЦПД для массового потребителя в известной мере ограничено его высокой горючестью (кислородный индекс равен 19,7). Это затрудняет его применение в областях, где требуются материалы, обладающие высокими огнезащитными свойствами.

Для снижения горючести ПДЦПД в качестве антипиренов ранее были использованы галогенорганические соединения [3, 4], соединения фосфора, азота [5] или неорганические соединения [6]. Процесс получения негорючих композиций на основе ДЦПД, полимеризующегося по метатезисному механизму с использованием катализаторов Граббса, относится к процессам полимеризационного наполнения, поэтому к антипиренам предъявляются особые требования. Высокая скорость полимеризации одновременно с низкой вязкостью мономера на начальной стадии требуют, чтобы антипирен либо был растворим в мономере, либо обладал невысокой плотностью и не успевал седиментировать в процессе полимеризации. Большинство неорганических антипиренов не удовлетворяют этим условиям. Поэтому результаты ряда работ вызывают некоторые сомнения в их адекватности и воспроизводимости [5, 6]. Галогенсодержащие органические соединения, в частности, хлорпарафины, в основном удовлетворяют этим условиям, так как имеют относительно высокую огнезащитную активность и достаточно хорошую растворимость в мономере. Несмотря на требования к ограничению использования органических хлорсодержа-

щих антипиренов, они в ближайшее время не уйдут с рынка и уверенно рассматриваются в качестве перспективных материалов [7].

Горение полимеров всегда начинается с их термоокислительной деструкции. Поэтому, чтобы оценить относительную активность антипиренов в снижении горючести полимеров, необходимо исследовать их влияние на процесс термического разложения композиций. Целью данной работы является исследование влияния хлорсодержащих антипиренов на термические характеристики их композиций с ПДЦПД.

Экспериментальная часть

Использовали дициклопентадиен чистоты 99,0% (Uniwise Co, КНР) после дополнительной очистки кипячением с металлическим натрием и последующей перегонкой в вакууме, ингибитор окисления – смесь Ирганокс 1010 (0,1%) + Иргарфос 168 (0,1%), поливинилхлорид марки ПВХ С СИ-70 (ОАО «Саянскхимпласт»), ХПВХ товарный (Shanghai Zhongchang Resin Co., КНР) без дополнительной очистки, хлорпарафин марки ХП-66Т. Методики получения композиций ПДЦПД с антипиренами были описаны в работе [8].

Для анализа ПДЦПД и композиций использовали термоанализатор SDT Q600. Термическое разложение проводили в воздухе при скорости подачи 100 см³/мин и скорости подъема температуры 5°С/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены термограммы ПДЦПД и его композиций.

Процессы термического разложения композиций с антипиренами начинаются в области 220–230°С и в основном подобны друг другу. ПДЦПД в этих условиях стабилен до температур 420–430°С. На

рис. 2 более подробно рассмотрен начальный температурный интервал разложения композиций.

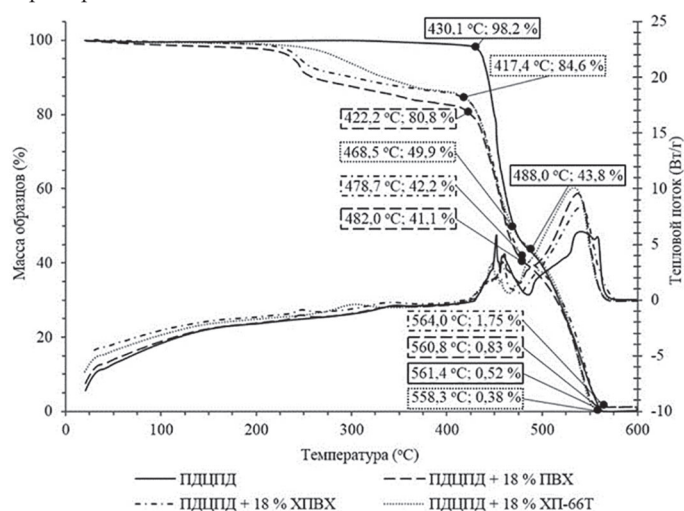


Рис. 1. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т.

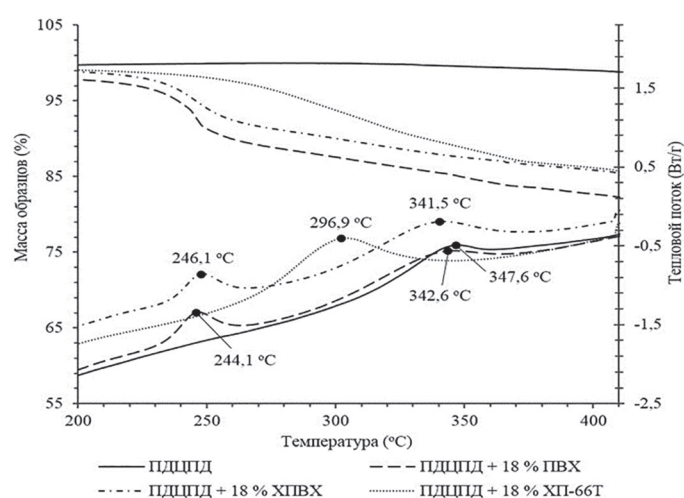
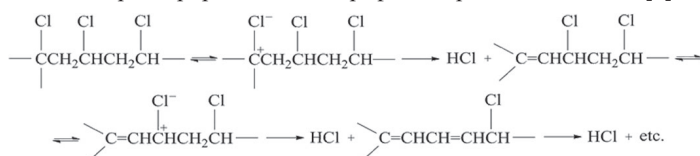


Рис. 2. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т в интервале температур 200–400 °С.

Очевидно, что образцы с ПВХ и ХПВХ ведут себя аналогично друг другу, что связано с их структурным подобием. Заметная постепенная деструкция наблюдается после 200 °С. Первый температурный интервал быстрой потери массы для них приходится на интервал 240–260 °С, который совпадает с экзо-пиками 244,1 и 246,1 °С на графиках теплового потока. Вероятно, это связано с одновременно протекающими процессами отщепления хлористого водорода от молекул ПВХ и ХПВХ, образования двойных связей и вероятного аллильного окисления. Упрощенная схема квазионного дегидрохлорирования хлорпарафинов представлена ниже [9]:



Композиция ПДЦПД с ХП-66Т имеет экзо-пик, связанный с потерей массы, при значительно более высокой температуре (296,9 °С), что практически на 50 °С выше, нежели в случаях с ПВХ и ХПВХ. Это, вероятно, связано с нерегулярностью расположения атомов хлора в углеводородной цепи и наличием 1,1-хлорзамещенных фрагментов. Эти структурные особенности значительно снижают возможность протекания ступенчатого автокаталитического дегидрохлорирования, присущего ПВХ и ХПВХ и, соответственно, снижают общую скорость отщепления хлороводорода.

Так как реакции дегидрохлорирования протекают с поглощением тепла, то очевидно, что результирующий экзотермический эффект на этой стадии процесса связан с протеканием последующих реакций ароматизации, межмолекулярного сшивки молекул ПВХ между собой и полидихлорпентадиеном. Кроме того, возможны параллельно протекающие реакции циклопентадиена, образующе-

гося в результате ретро-реакций Дильса-Альдера, с непредельными связями дегидрохлорированных хлорпарафинов.

После образования достаточного количества двойных связей в дальнейшем возможно межмолекулярное сшивание цепей хлорпарафинов с проявлением значительного экзотермического эффекта, превосходящего эндотермический эффект дегидрохлорирования. Это приводит к появлению на графике суммарного экзотермического пика в данном интервале температур. Дополнительный экзотермический эффект также может быть связан с протеканием вторичных реакций Дильса-Альдера, дегидроциклизации и ароматизации фрагментов хлорпарафинов [10].

Масса образцов композиций ПДЦПД с хлорпарафинами в интервале температур 240–300 °С снижается на 13–15% (рис. 1). Эта величина согласуется с количеством хлористого водорода, способного выделяться при дегидрохлорировании (около 10–11% от массы композиции). Потеря массы на этой стадии также может быть связана с удалением циклопентадиена, образующегося при ретро-реакциях Дильса-Альдера, низкомолекулярных продуктов взаимодействия ДЦПД с продуктами дегидрохлорирования хлорпарафинов по реакции Шрока-Граббса, а также первичных продуктов окисления.

Ниже представлены (таблица) тепловые эффекты деструкции композиций ПДЦПД с антипиренами в трех температурных интервалах.

Таблица. Тепловые эффекты деструкции композиций ПДЦПД с хлорпарафинами (18%), Дж/г.

Композиция	Температурный интервал, °С		
	235–360	425–485	485–575
ПДЦПД	194,9	1421,0	3405,0
ПДЦПД+ПВХ	268,0	769,5	4562,0
ПДЦПД+ХПВХ	246,9	869,0	4693,0
ПДЦПД+ХП-66Т	272,7	648,8	6087,0

Рассматривая суммарные тепловые эффекты в области 235–360 °С, следует отметить близкие между собой по величине эффекты для композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-60Т и одновременно превышающие эффект для ПДЦПД на 37,5; 26,7; 40%, соответственно. Эта разница отражает суммарные эффекты одновременно протекающих процессов дегидрохлорирования, дегидрирования, окисления и ароматизации (карбонизации) в хлорпарафинах. Вероятно, процессы окисления образующихся непредельных и полинепредельных фрагментов и дегидроароматизации связаны с большей доступностью фрагментов хлорированных углеводородов кислороду воздуха по сравнению с фрагментами пространственно структурированного ПДЦПД. Это также подтверждается повышенной потерей массы образцов композиций, близкой по величине к содержанию антипиренов в композиции с ПДЦПД.

Кроме того, в условиях проведения анализа неизбежно частичное окисление двойных связей фрагментов макромолекул с образованием низкомолекулярных кислородсодержащих функциональных групп и продуктов окисления, в результате чего также происходит снижение массы образца. Так, например, масса образца ПДЦПД без антипиренов в этих условиях снижается на 1,5% [11]. Очевидно, что общий тепловой эффект и скорость выделения тепла при разложении композиций в этой области температур не являются определяющими для оценки эффективности хлорпарафинов как антипиренов ввиду того, что матрица (ПДЦПД) практически не разлагается.

Наиболее адекватной может быть оценка влияния антипиренов в области начала интенсивного разложения ПДЦПД. Деструкция ПДЦПД начинается с разрушения связей между макромолекулами (425–485 °С) и приводит к образованию молекул линейного полидихлорпентадиена. Затем происходит деструкция С–С-связей основных цепей с образованием различных низкомолекулярных углеводородных фрагментов. Процесс интенсивного термического разложения ПДЦПД и его композиций характеризуется двумя экзотермическими пиками: в температурном диапазоне 420–470 °С, предшествующем горению, и диапазоне 470–575 °С (полное сгорание), представленными на термограмме (рис. 3).

В интервале температур от 425 до 485 °С протекает этап разложения композиций ПДЦПД, соответствующий потере массы около 50%. В присутствии кислорода воздуха начинаются процессы окис-

ления боковых цепей макромолекул полимера с образованием относительно низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов.

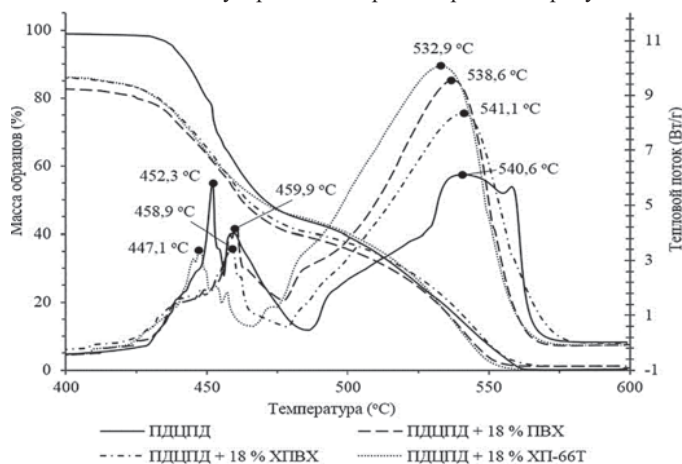


Рис. 3. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т в интервале температур 400–600°C.

Тепловые эффекты (таблица) и максимальные температуры (рис. 3) на этом этапе, предшествующем горению, можно рассматривать как критерий эффективности использования хлорорганических антипиренов как относительно ПДЦПД, так и для сравнения друг с другом. Следует отметить, что формы термограмм в этом интервале температур у всех композиций имеют мультимодальный характер, что, вероятно, связано с различной структурой образовавшихся при полимеризации фрагментов ПДЦПД и возможных фрагментов ПДЦПД с привитыми фрагментами хлорированных углеводородов.

Из рис. 3 следует, что добавка ХП-66Т снижает температуру максимума теплового потока в интервале 425–485°C на 5,2°C, в то время как ПВХ и ХПВХ повышают соответственно на 7,6 и 6,6°C относительно ПДЦПД. Однако величина тепловых потоков, температурный интервал тепловыделения, величина и скорость потери массы у всех антипиренов близки друг другу и в основном определяются поведением матрицы.

Величины тепловых потоков для исследуемых образцов композиций близки между собой и лежат в области 3,5–4 Вт/г, в то время как для матричного ПДЦПД эта величина находится в области 6 Вт/г, что уже указывает на их значимую эффективность. Очевидно, что тепловые потоки при разложении не определяются простым снижением содержания ПДЦПД в композиции, а присущи специфическому влиянию антипиренов на процесс окисления.

Следует уделить особое внимание интервалу температур 425–485°C, предшествующему основному этапу горения. Тепловые эффекты разложения композиций при использовании ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т по отношению к ПДЦПД снижаются на 45,8; 38,8 и 54,3%, соответственно. Эти величины можно рассматривать как критерий относительной эффективности использования рассматриваемого ряда хлорпарафинов при выбранной концентрации.

В области высоких температур от 485 до 580°C на термограммах наблюдаются экзотермические пики наиболее высокой интенсивности, соответствующей окислению остатка, образовавшегося при разложении ПДЦПД и его композиций. Очевидно, что здесь отсутствует закономерное влияние антипиренов на горючесть композиций, а разница между тепловыми эффектами, вероятно, связана со строением карбонизированного остатка, образовавшегося на предыдущих стадиях разложения и окисления.

Заключение

Основной процесс разложения композиций ПДЦПД с хлорпарафинами определяется началом разложения матричного полимера. Тепловой поток разложения композиции на стадии, предшествующей горению, заметно ниже, чем для матричного полимера, и практически не зависит от вида антипирена.

Величина теплового эффекта разложения композиций на стадии, предшествующей основному этапу горения, зависит от вида антипирена. Наиболее эффективным антипиреном, согласно этому методу оценки, является хлорпарафин ХП-66Т, снижающий величину теплового эффекта разложения на этой стадии на 54,3%.

Величина теплового эффекта на последней стадии горения напрямую не зависит от вида антипирена и определяется формой и составом карбонизированного остатка, образующегося на предыдущих стадиях разложения.

Литература

1. Yin W., Kniajanski S., Amm B. Dielectric properties of polydicyclopentadiene and polydicyclopentadiene-silica nanocomposite // IEEE International Symposium on Electrical Insulation, San Diego, CA, USA. 2010.
2. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. № 20. P. 7060–7068.
3. Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Dong Huocheng. Flame-retardant polydicyclopentadiene composition, and thermosetting material and preparation method thereof // Патент КНР №102199252. 2011.
4. Zhang Yuqing. Composite flame-retardant agent, preparation method and flame-retardant poly-dicyclopentadiene material // Патент КНР № 104327205A. 2015.
5. Tomoo Sugawara. Polymerizable composition and molded product thereof // Патент США № 7579404. 2009.
6. Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang Jian, Dong Huocheng. Halogen-free flame-retardant dicyclopentadiene material and preparation method thereof // Патент КНР № 101792505A. 2010.
7. Юрченко А.Д., Панфилов Д.А. Обзор современных методов снижения горючести полимерных пен // Пластические массы. 2019. №9–10. С. 14–19. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-14-19.
8. Та К.К., Бондалетов В.Г. Физико-механические свойства композиций полидидиклопентадиена с хлорорганическими наполнителями // Пластические массы. 2018. № 7-8. С. 42–44.
9. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия. 2007. 728 с. ISBN 978-5-93913-153-7/
10. Yuval Vidavsky, Yotam Navon, Yakov Ginzburg, Moshe Gottlieb, N. Gabriel Lemcoff. Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene // Beilstein J. Org. Chem. 2015. No. 11. P. 1469–1474.
11. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дидиклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 101–105.

Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Composite materials based on Ultra High Molecular Weight polyethylene

О.И. КЛАДОВЩИКОВА¹, Н.Н. ТИХОНОВ¹, И.А. ЖДАНОВ¹, К.Ю. КОЛЫБАНОВ²

O.I. KLADOVSHCHIKOVA¹, N.N. TIHONOV¹, I.A. ZHDANOV¹, K.Y. KOLYBANOV²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет

² Российский технологический университет – МИРЭА

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² MIREA – Russian Technological University

OlgaViniyard@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления, модифицированных углеродными наноразмерными модификаторами различной структуры. Показана возможность получения полимерных материалов целевого назначения на основе СВМПЭ с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные нанокompозиты, углеродные нанотрубки

The purpose of this work is to investigate properties of polymer compositions based on Ultra High Molecular Weight polyethylene filled with nanosized modifiers. The ability of creation polymer materials with improved technological and operational properties is shown.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, polymer nanocomposites, carbon nanotubes

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-11-14

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является уникальным полимером, для которого характерны высокие ударная вязкость и сопротивление истиранию, повышенное сопротивление растрескиванию и низкое водопоглощение. СВМПЭ отличается более высокой износостойкостью за счет особенностей структуры, его цепи могут складываться друг с другом в форму ламеллярных кристаллов. Аморфные сегменты пересекают межкристаллическую зону для соединения с соседними кристаллитами, которые могут быть «связующими цепями». Степень соединения между соседними кристаллитами играет важную роль в определении физических свойств образца, это приводит к тому, что износостойкость СВМПЭ выше, чем у политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1]. Коррозионная стойкость делает его эффективным в сопротивлении износу даже при температурах ниже нуля. Вместе с тем его широкое использование в настоящее время ограничено из-за отсутствия эффективных технологий переработки его в изделия. СВМПЭ при нагревании выше температуры плавления не переходит в вязкотекучее состояние, что характерно для термопластов, а лишь в высокоэластическое. Ввиду этой особенности СВМПЭ весьма трудно формируется [2].

Одним из путей решения этой проблемы является создание полимерных композитов (ПКМ) на основе смеси СВМПЭ с другими полимерами, в частности, полиэтиленом высокой плотности. Способность полиэтилена перерабатываться всеми доступными методами позволяет получать на основе его смесей с СВМПЭ технологичные материалы с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследований в работе использованы СВМПЭ с молекулярной массой 4,2 млн и ПЭНД марки 273-83.

В качестве основного объекта исследования в работе был использован смесевой полимерный композит СВМПЭ и ПЭНД с содержанием сверхвысокомолекулярного полиэтилена в смеси 30 масс. % (на основании ранее проведенных в этой области исследований). Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств этого материала в работе были использованы углеродные

наноструктуры (УНС), в качестве которых применялись углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нанопластины (УНП) в концентрациях от 0,0025 до 0,05 масс. %.

Результаты и их обсуждение

Полимерные смеси на основе ПЭНД и СВМПЭ имеют улучшенные технологические показатели по сравнению с СВМПЭ. Однако сравнительно низкая текучесть при условии сохранения у таких материалов ценного комплекса свойств, присущего СВМПЭ, не позволяет перерабатывать их эффективно современными методами экструзии и литья под давлением.

Использование традиционных методов повышения текучести полимеров, таких как пластификация или введение смазок, неизбежно приводит к ухудшению деформационно-прочностных и эксплуатационных характеристик полимерных композитов на основе СВМПЭ.

В настоящей работе для регулирования свойств композитных материалов на основе ПЭНД и СВМПЭ был выбран метод структурной модификации наноразмерными системами.

Введение углеродных нанотрубок (УНТ) является недавней разработкой, что, скорее всего, поможет создать новое поколение наполненных материалов. Углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью, отличной тепло- и электропроводностью [3]. Известно, что они могут улучшить механические характеристики и износостойкость СВМПЭ, способствуют росту связей и выступают в качестве антиоксиданта. Предел прочности при растяжении, модуль Юнга и ударная вязкость материала увеличиваются за счет добавки определенного количества углеродных нанотрубок [4].

Для того чтобы обеспечить эффективное воздействие наномодификаторов на структуру и свойства полимера, необходимо добиться его равномерного распределения в полимерной матрице. Высокая площадь поверхности и большая поверхностная энергия наночастиц, приводящая к их агрегации, затрудняет равномерность их распределения. Поэтому в данной работе был использован специально разработанный для этих целей метод введения в полимер наномодификаторов в условиях ультразвукового воздействия. Смешение компонентов осуществлялось в расплаве на двухшнековом экструдере с последующим гранулированием полученной композиции стренговым способом.

Для изучения структуры исследуемых полимерных композитов был использован метод дифференциально-сканирующей калориметрии.

Сравнительный анализ полученных результатов (рис. 1–6, табл. 1–2) показывает, что модификация смеси ПЭНД и СВМПЭ углеродными наносистемами УНТ и УНП сопровождается:

- значительным увеличением содержания в ПКМ доли упорядоченных кристаллических областей (увеличиваются площади пиков плавления и кристаллизации). Это обусловлено тем, что введение УНТ и УНП, которые характеризуются высокоразвитой удельной поверхностью ($S_{уд} = 270...330 \text{ м}^2/\text{г}$) и размером частиц от 40 до 100 нм, приводит к формированию дополнительных центров кристаллизации полимера;
- уменьшением и усреднением размеров кристаллитов в ПКМ, модифицированном углеродными наноструктурами (уменьшается ширина пиков плавления и кристаллизации при одновременном росте площади пиков);
- некоторым снижением температур плавления (начало и пик плавления смещаются в область более низких температур для обоих видов модификаторов). Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при исследовании модифицированного ПКМ СВМПЭ–ПЭНД методом термомеханического анализа. Снижение температур плавления ПКМ при модификации углеродными наносистемами обусловлено, по-видимому, уменьшением доли крупносферолитной части надмолекулярной структуры и, как следствие, формированием более подвижной структуры.

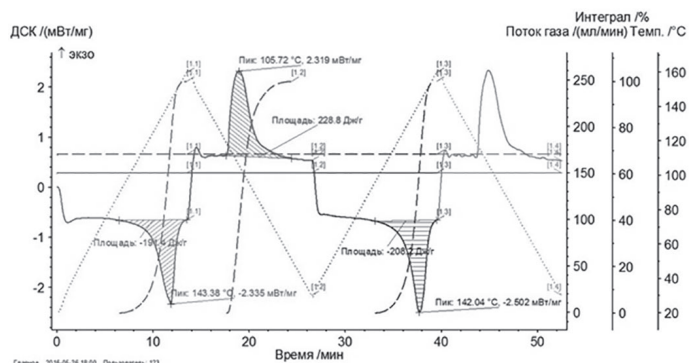


Рис. 1. Результаты ДСК ПЭНД.

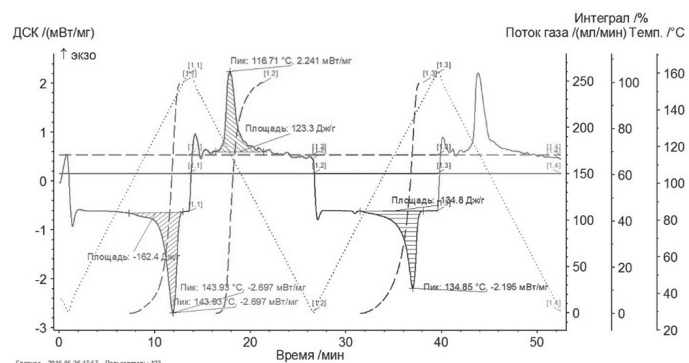


Рис. 2. Результаты ДСК СВМПЭ.

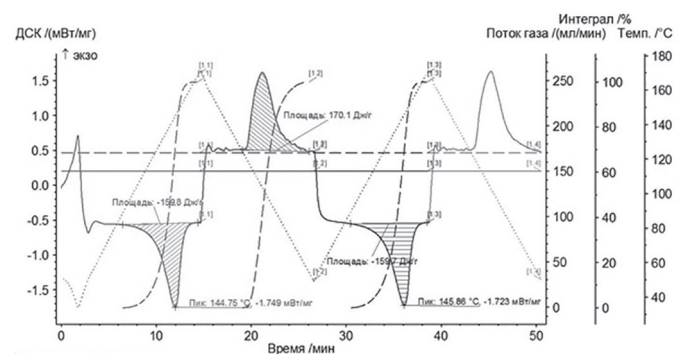


Рис. 3. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ).

Зависимость температуры текучести от содержания модификатора имеет минимум при концентрации 0,005 масс.% как при

введении углеродных нанотрубок, так и нанопластинок. При увеличении содержания наномодификатора имеет место некоторое увеличение температур текучести, что можно связать с уменьшением межмолекулярной подвижности в полученных композиционных материалах.

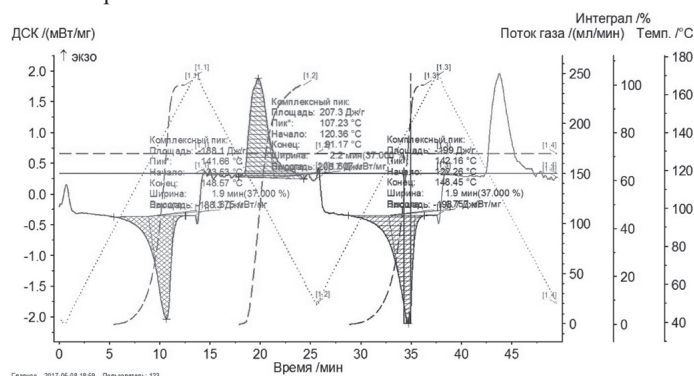


Рис. 4. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,01 масс.% нанотрубок.

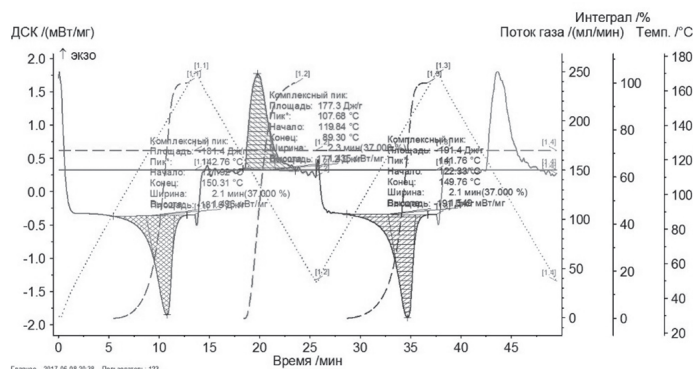


Рис. 5. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,01 масс.% нанопластинок.

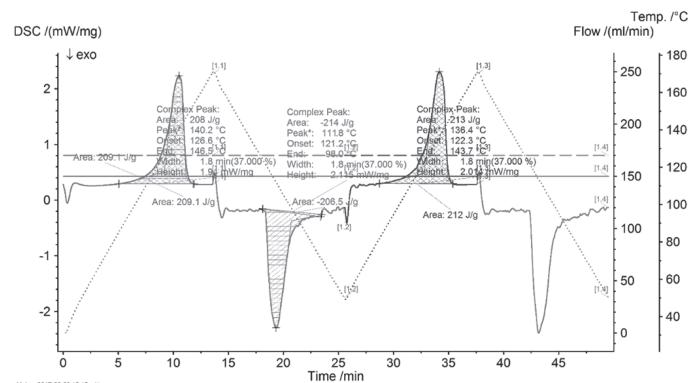


Рис. 6. Результаты ДСК СВМПЭ–ПЭНД (30% СВМПЭ) + 0,03 масс.% нанопластинок.

Оценка влияния наномодификаторов на деформационно-прочностные свойства полимерных композитов была выполнена по результатам испытаний при растяжении по величине предела текучести и относительного удлинения. Результаты исследований представлены на рис. 7–8.

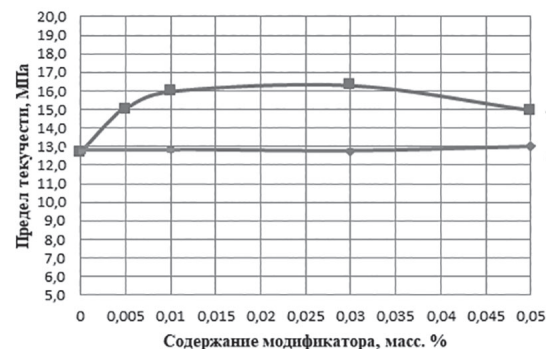


Рис. 7. Зависимость предела текучести от состава ПКМ.

Таблица 1. Значения температур и тепловых эффектов кристаллизации ПКМ.

Состав композита	Площадь пика кристаллизации, Дж/г	Начало кристаллизации, °С	Пик кристаллизации, °С	Конец кристаллизации, °С
ПЭНД	228,8	–	105,72	–
СВМПЭ	123,3	–	116,71	–
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30%	170,1	119,4	103,1	85,6
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНТ 0,01%	207,3	120,4	107,2	91,2
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,01%	177,3	119,8	107,7	89,3
ПВПЭ 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,03%	214	121,2	111,8	98,0

Таблица 2. Значения температур и тепловых эффектов плавления ПКМ.

Состав композита	Площадь пика плавления, Дж/г	Начало плавления, °С	Пик плавления, °С	Конец плавления, °С
ПЭНД	191,4	–	143,38	–
СВМПЭ	162,4	–	162,40	–
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30%	159,8	124,4	145,9	155,1
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНТ 0,01%	199,0	122,3	142,2	148,5
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,01%	191,4	122,3	141,8	149,8
ПЭНД 70% + СВМПЭ 30% + УНП 0,03%	213,0	122,3	136,4	143,7

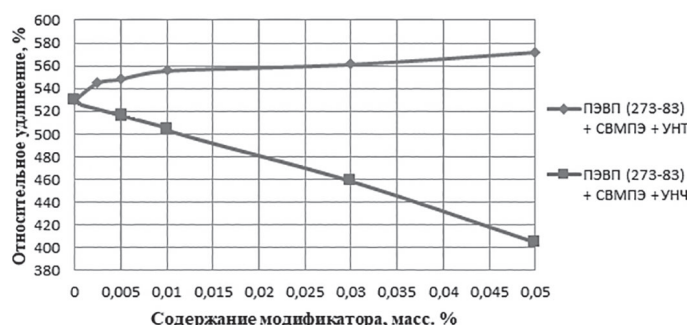


Рис. 8. Зависимость относительного удлинения от состава ПКМ.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что модификация ПКМ ПЭНД–СВМПЭ наносистемами позволяет улучшить его деформационно-прочностные характеристики: введение в полимерную матрицу углеродных нанотрубок приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении материала без снижения его прочности, а углеродные нанопластины значительно повышают прочность ПКМ, однако при этом относительное удлинение при растяжении несколько уменьшается. Так, при модификации ПКМ нанопластинами в интервале концентраций 0,01–0,03 масс.% наблюдается экстремум, предел текучести увеличивается почти в полтора раза.

Изменение деформационно-прочностных характеристик модифицированного композиционного материала можно предположительно связать с изменением его структурной организации на надмолекулярном уровне: повышением плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений, уменьшением толщины рыхлоупакованных межкристаллитных слоев и увеличением доли переходных межфазных областей, ответственных за цельность каркаса полимерного композита.

В работах Ю.С. Липатова [5] показано, что в условиях умеренного наполнения (ниже порога перколяции) важным фактором является изменение структуры и свойств полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности. Такие изменения значительны по величине и дальности действия, в связи с чем наполненные полимеры можно рассматривать как трехфазную систему из наполнителя, граничного слоя полимера у его поверхности и «свободного» полимера со структурой, неизменной под влиянием поверхности раздела.

При введении УНТ и УНП, которые обладают высокой энергией взаимодействия и огромной (до 1000 м²/г) удельной поверхностью, следует ожидать, что уже при крайне малых (< 0,1 мас.%) концентрациях такого наполнителя значительный объем полимерной матрицы перейдет в состояние граничного слоя, обладающего меньшей молекулярной подвижностью по сравнению с остальным объемом полимера.

Таким образом, некоторое снижение предела текучести при содержании углеродных нанопластинок в ПКМ выше критического обусловлено, по-видимому, ограничением молекулярной подвиж-

ности в таких системах. Это, в свою очередь, может привести к увеличению внутренних напряжений и, как следствие, некоторому снижению деформационно-прочностных характеристик.

Значительно более низкая эффективность модифицирующего действия УНТ связана, по-видимому, с меньшей удельной поверхностью их контакта с полимерной матрицей по сравнению с двухмерными УНП. Можно предположить, что для значительных изменений деформационно-прочностных характеристик требуется большая концентрация УНТ. Увеличение относительного удлинения композиционных материалов, содержащих УНТ, возможно объяснить следующим образом: являясь зародышами вторичной кристаллизации, углеродные нанотрубки позволяют получить более однородную мелкосферолитную структуру, что способствует увеличению относительного удлинения.

Технологические свойства модифицированных полимерных смесей изучены в работе методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре постоянных давлений ИИРТ-А по величине показателя текучести расплава. Сравнительный анализ результатов исследований, представленных на рис. 9, показывает значительное увеличение текучести модифицированных материалов.

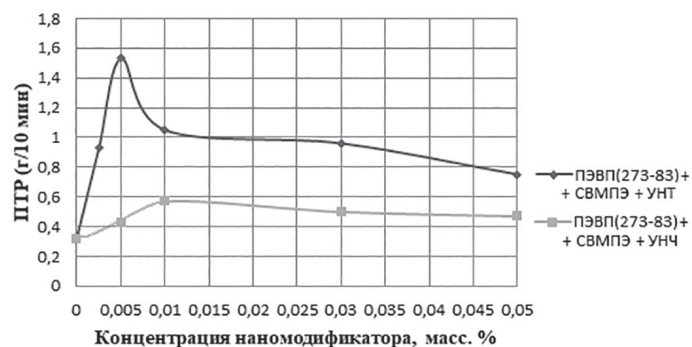


Рис. 9. Зависимости ПТР от состава ПКМ.

Увеличение показателя текучести расплава у полимерных материалов, модифицированных наномодификаторами, можно объяснить следующими процессами:

- увеличением когезионной прочности полимерной матрицы в присутствии наночастиц, ограничивающих подвижность макромолекул полимера в расплаве при течении;
- увеличением скорости пристенного скольжения при появлении углеродных наночастиц на границе раздела расплав полимера – металл, которые выступают в данном случае в роли внешней смазки;
- ориентацией углеродных нанотрубок под действием напряжения сдвига по направлению течения, на что указывает большая эффективность их модифицирующего действия.

При увеличении концентрации углеродных наномодификаторов имеет место дальнейший рост когезионной прочности в расплаве композита, что сопровождается снижением сдвиговой составляющей в потоке расплава, а составляющая течения, обусловленная пристенным скольжением, уменьшается, так как увеличивается

коэффициент трения полимерного композита по металлу (рис. 10). Результатом взаимодействия этих процессов является снижение текучести расплава полимера.

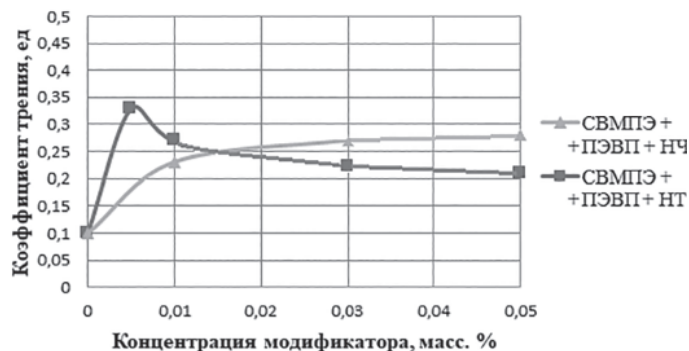


Рис. 10. Зависимости коэффициента трения от состава ПКМ.

СВМПЭ и материалы на его основе широко используются в качестве антифрикционных, поэтому представляло интерес провести исследования влияния углеродных наносистем на трибологические свойства изучаемых полимерных композитов на основе СВМПЭ и ПЭНД, в частности на их устойчивость к износу.

Определение стойкости к абразивному износу выполнено в работе методом измерения величины потерь массы образца при истирании. Результаты испытания материалов представлены на рис. 11 в виде зависимости убыли массы образца при трении от содержания модификатора.

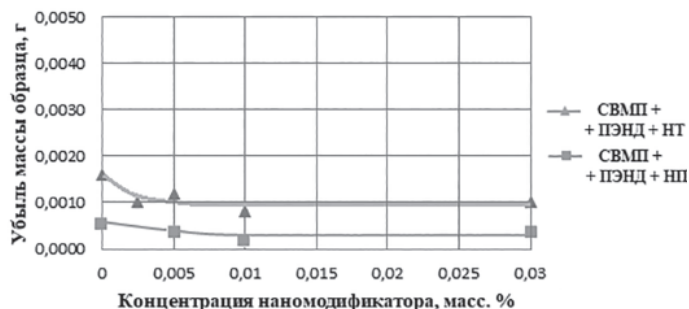


Рис. 11. Зависимости абразивного износа образца от его состава.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что модификация ПКМ углеродными наносистемами сопровождается некоторым снижением величины абразивного износа до содержания наночастиц ~ 0,01 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания углеродных наноструктур в ПКМ влияния на его износ не оказывает. Это, по-видимому, обусловлено увеличением когезионной прочности ПКМ при их модификации углеродными наносистемами.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований:

Изучены особенности изменения надмолекулярной структуры смесей ПЭНД-СВМПЭ при модификации углеродными наноразмерными добавками различных геометрических структур.

Определены эксплуатационные и технологические свойства смесей ПЭНД-СВМПЭ, модифицированных УНС, в интервале концентраций от 0,0025 до 0,05 масс. %.

Показано, что на основе смесей СВМПЭ-ПЭНД, модифицированных УНС, можно получить композитные материалы целевого назначения с улучшенными деформационно-прочностными и технологическими характеристиками.

Литература

1. Ali Erdemir. Solid Lubricants and Self-Lubricating Films / Ali Erdemir. – Modern Tribology Handbook, CRC Press LLC. – 2001. – p. 766–767.
2. Zoo, Y.-S., An, J.-W., Lim, D.-P., Lim, D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE // Tribol. Lett. – 2004. – 16. – с. 305–309.
3. Катков М.М. Регулирование структуры и свойств СВМПЭ в процессе переработки: авт. дис. ... канд. техн. наук. М., 1998. – 19 с.
4. Puértolas, J.A.; Kurtz, S.M. Evaluation of carbon nanotubes and graphene as reinforcements for UHMWPE-based composites in arthro-plastic applications: A review. J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2014. – 39. – с. 129–145.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия. 1977. – 304 с.

Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер.

Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 1. On the dimensions of industrial hollow glass microspheres.

А.Н. ТРОФИМОВ, Л.В. ПЛЕШКОВ, А.В. БАЙКОВ, И.В. СТОГОВА

A.N. TROFIMOV, L.V. PLESHKOV, A.V. BAYKOV, I.V. STOGOVA

АО «НПО Стеклопластик»

NPO Stokoplastic

marinanv61@mail.ru

Проведены исследования размеров полых стеклянных микросфер с использованием трех различных методик. Показано, что результаты определения среднего диаметра микросфер с помощью лазерного анализатора частиц могут заметно отличаться от результатов замеров, проведенных с помощью ситового оборудования. Наиболее объективная оценка размеров полых стеклянных микросфер обеспечивается методом микроскопического анализа.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, диаметр, плотность, прочность, кривая распределения, мода, медиана, анализатор, микрофотография, ситование, классификация, синтактик, композит

The sizes of hollow glass microspheres were studied using three different methods. It is shown that the results of determining the average diameter of microspheres using a laser particle analyzer may differ markedly from the results of measurements made using sieve equipment. The most objective estimation of the size of hollow glass microspheres is provided by microscopic analysis.

Keywords: hollow glass microspheres, diameter, density, strength, distribution curve, mode, median, analyzer, microphotography, sieving, classification, syntactic, composite

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19

Введение

Полые микросферы, используемые в качестве мелкодисперсных наполнителей при изготовлении композитов низкой плотности конструкционного назначения, должны отвечать целому ряду требований, основными из которых являются следующие:

- микросферы должны иметь определенный уровень упруго-прочностных характеристик, соответствующий тому уровню напряжений, которые возникнут в проектируемой композитной конструкции при ее эксплуатации;
- полые микросферы не должны разрушаться в процессе их совмещения с другими исходными компонентами, а также во время формования композитного изделия;
- микросферы должны выдерживать не только воздействие температур, при которых происходит формообразование композитного изделия на их основе (для связующих на основе реактопластов – это температура полимеризации, для термопластичных связующих – температура плавления), но и заданную температуру эксплуатации изделия;
- материал микросфер должен быть устойчив к возможному химическому воздействию составляющих композит компонентов.

Естественно, что, кроме всего вышперечисленного, желательно также, чтобы стоимость микросфер не была слишком высокой. В наибольшей степени предъявляемому комплексу требований отвечают полые стеклянные микросферы. По этой причине в настоящее время полые стеклянные микросферы (ПСМ) стали наиболее массовым продуктом для изготовления синтактиковых композитов* конструкционного назначения [1–6].

Несмотря на то, что полые стеклянные микросферы используются в различных отраслях промышленности уже более полувека, их морфология и физические свойства изучены далеко не полностью.

Производители промышленных ПСМ характеризуют свою продукцию следующими обязательными показателями: средний диа-

метр, истинная плотность и прочность. Кроме этого, обычно указываются и некоторые другие характеристики микросфер: наличие и содержание аппрета, а также насыпная плотность или коэффициент заполнения объема. Очевидно, что все указываемые производителями характеристики микросфер – это некоторые обобщенные показатели всего огромного количества и многообразия ПСМ, образующих в совокупности ту или иную марку (группу).

Методы определения размеров полых стеклянных микросфер

Учитывая сложные физико-химические процессы, происходящие в момент формообразования полых стеклянных микросфер, практически невозможно получить полностью одинаковые по размерам, форме и свойствам микросферы даже в пределах одной единовременно наработанной партии. Также необходимо иметь в виду, что в получаемом продукте всегда имеется определенное количество частиц, представляющих собой микроагломераты из спекшихся (не разделившихся) микросфер относительно малого диаметра (рис. 1). Кроме этого, в массе анализируемых ПСМ часто можно обнаружить и некоторое количество фрагментов разрушенных микросфер, а также инородных включений микронных размеров.

Даже без подробного статистического анализа видно, что основную массу представленной выборки составляют микросферы размером 40–60 мкм, а некоторые мелкие микросферы объединены в агломераты (спекшиеся микросферы) размером более 50 мкм.

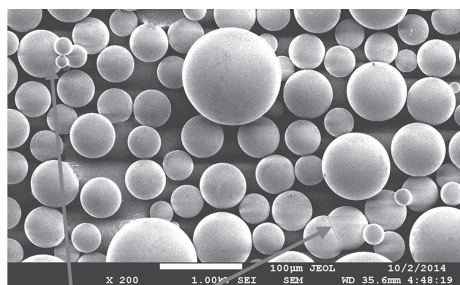
Для определения геометрических размеров полых стеклянных микросфер используют те же методы, которые традиционно используются при проведении гранулометрического исследования частиц микронных размеров [7, 8]. Это, во-первых, визуальный анализ изображений микросфер, полученных с помощью оптических и электронных микроскопов и, во-вторых, использование лазерных анализаторов, а также ситовых классификаторов частиц по размерам. Ситовой способ определения диаметра микросфер

* В России композиты на основе полых микросфер принято называть сферопластиками или сферопластиками. Буквальное значение этих терминов – сферический пластик. Очевидно, что это совсем не соответствует структуре и составу композитного материала, наполненного полыми микросферами.

В настоящей статье использован термин «синтактиковые композиты» (или «синтактики») на основе ПМ. Эти термины (syntactic composite или syntactic form) общеприняты в мировой научной и технической литературе для обозначения композитов, наполненных полыми мелкодисперсными наполнителями.

принципиально отличается от методов лазерного и микроскопического анализов. Если лазерные анализаторы, а также микроскопические исследования определяют количество ПСМ, находящихся в заданных размерных диапазонах (интервалах), то с помощью ситовых приборов определяется вес микросфер, диаметр которых вписывается в границы каждого размерного ряда.

Очевидно, что наиболее точные результаты измерений достигаются при визуальном анализе микрофотографий, полученных при помощи электронных и оптических микроскопов (рис. 2).



Агломераты

Рис. 1. Электронная микрофотография полых стеклянных микросфер марки MC ВП А9 2 гр.

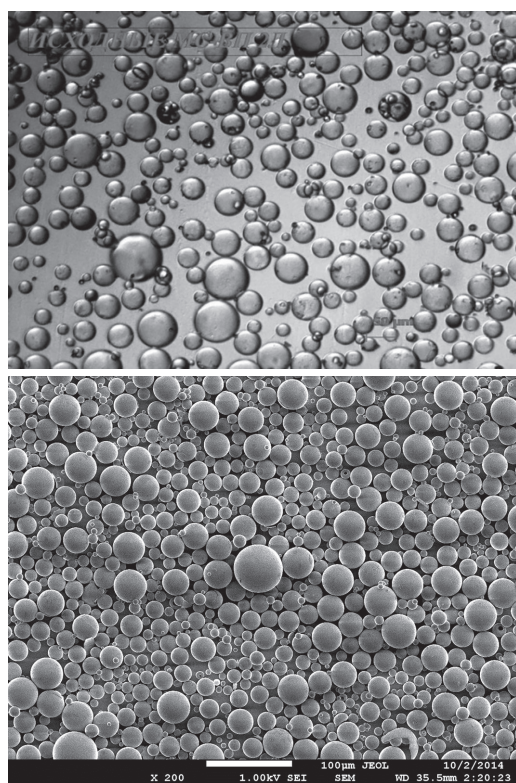


Рис. 2. Микрофотографии микросфер марки MC ВП А9 2 гр.: а – микрофотография с оптического микроскопа; б – микрофотография с электронного микроскопа.

Анализ микрофотографий, полученных с помощью оптических приборов, позволяет более точно определять природу и количество содержащихся в микросферах различных агломератов, частиц вспененного стекла и других инородных включений (рис. 2а). Электронные изображения (рис. 2б) менее реалистичны и заметно «приукрашивают» действительность. По этой причине большинство компаний – производителей ПСМ в своих рекламных материалах обычно размещают фотографии микросфер, полученные с использованием не оптических, а электронных микроскопов. К сожалению, при использовании оптических и электронных микроскопов для получения статистически достоверных результатов требуется проведение большого количества трудоемких анализов из-за малого объема разовой выборки исследуемого материала. Ситовые и, особенно, лазерные анализаторы частиц позволяют существенно сократить время аналитических исследований, но при этом эти приборы «воспринимают» агломераты и другие инородные включения как одиночные микросферы. По этой причине результаты замеров, проведенных с помощью ситовых и лазерных

анализаторов, могут заметно отличаться от результатов исследований, полученных с помощью электронных, а тем более – оптических микроскопов.

На рис. 3 в виде дифференциальных кривых представлены полученные четырьмя различными способами функции распределения по размерам микросфер марки MC-ВП А9 2 гр. Исследования проводились на микросферах, отобранных из одной единовременно наработанной партии.

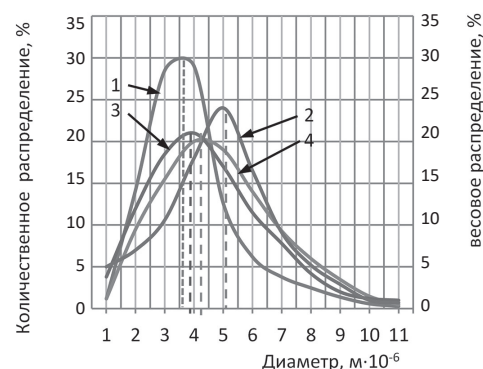


Рис. 3. Кривые распределения ПСМ марки MC-ВП-А9 гр. 2 по диаметру: 1 – кривая, построенная с помощью лазерного анализатора; 2 – кривая, построенная методом ситового анализа; 3 – кривая, построенная с помощью оптического микроскопа; 4 – кривая, построенная методом электронного микроскопического анализа.

Для кривых 1, 3 и 4, построенных с помощью лазерного анализатора, а также методами оптической и электронной микроскопии (рис. 3), ось ординат характеризует плотность количественного распределения микросфер в выбранных размерных диапазонах (отношение количества ПСМ, содержащихся в данном диапазоне, к общему количеству анализируемых микросфер, в процентах).

Для кривой распределения 2, построенной с использованием ситового анализатора, на оси ординат показано относительное весовое содержание ПСМ, находящихся в каждом размерном диапазоне, к общему весу анализируемой выборки, также в процентах.

Для более объективного анализа полученных результатов на оси абсцисс графика кривых распределения, было определено положение моды (D) и медианы (M). Мода позволяет определить наиболее часто встречающееся значение диаметра ПСМ, а медиана делит всю анализируемую выборку ПСМ на две равные части (весовые для кривой 2 и количественные для кривых 1, 3, 4). Точное определение значения моды – достаточно трудоемкая задача. Однако для большинства практических случаев можно использовать следующую формулу [9]:

$$D = U + b \frac{f_u - f_{u-1}}{2f_u - f_{u-1} + f_{u+1}},$$

где U – нижняя граница размерного диапазона, к которому относится наибольшее число замеренных значений; f_u – число замеренных значений в этом диапазоне; f_{u-1} и f_{u+1} – число замеренных значений в соседних (правом и левом) диапазонах; b – ширина диапазона, в котором находится мода.

В тех случаях, когда не требуется высокая точность, можно также использовать графический способ, определяя значение моды по верхней точке на кривой распределения (максимум на оси ординат графика).

Медиана дает более объективное представление о распределении диаметра микросфер, поскольку делит всю анализируемую выборку ПСМ на две равные части (весовые для кривой 2 и количественные для кривых 1, 3, 4). Нахождение медианы с достаточно высокой точностью можно определить методом вычисления площади под кривой распределения с помощью компьютерного сканирования. Кроме этого, медиану функции распределения можно также определить и расчетным путем, используя следующую зависимость [9]:

$$M = U + b \frac{n/2 - \sum f_{u-1}}{f_M},$$

где U – нижняя граница диапазона, в котором находится значение медианы; n – общее количество замеров; f_M – число замеренных

значений в диапазоне, в котором находится значение медианы; $(\sum f_{i-1})$ – сумма замеренных значений, находящихся в диапазонах левее того, в котором находится значение медианы; b – ширина диапазона, в котором находится медиана.

В таблице 1 приведены расчетные значения моды и медианы для всех четырех кривых распределения анализируемых микросфер по их диаметру. Расчеты производились в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [9].

Таблица 1. Расчетные значения моды и медианы для кривых распределения анализируемых микросфер по их диаметру.

Метод определения	Мода ($\text{м} \cdot 10^{-6}$)	Медиана ($\text{м} \cdot 10^{-6}$)
Лазерный анализатор (кривая 1)	3,6	3,8
Ситовой анализатор (кривая 2)	4,95	4,9
Оптический микроскоп (кривая 3)	3,8	4,2
Электронный микроскоп (кривая 4)	4,2	4,7

Анализируя данные, приведенные на рис. 3 и в таблице 1, можно отметить, что все кривые количественного распределения носят ярко выраженный асимметричный характер, т.е. значения моды и медианы для каждой из этих кривых не совпадают. Очевидно, что среднее значение измеряемой величины (среднее арифметическое) при асимметричном распределении также не будет совпадать ни с одной из структурных средних (модой и медианой). Из приведенных в таблице 1 данных видно, что кривые 1, 3 и 4, построенные по результатам лазерного и микроскопического анализов, имеют отрицательную асимметрию, т.е. значение моды заметно меньше значения медианы. В то же время, характер кривой распределения 2, построенной при помощи ситового прибора, близок к нормальному распределению, которое описывается уравнением:

$$y = a * e^{-bx^2}.$$

Этот вывод также подтверждается и тем, что значения моды, медианы и среднее арифметическое весового распределения практически совпадают (табл. 1).

Обращает на себя внимание и тот факт, что кривая 2, построенная по результатам ситового анализа, имеет отрицательную асимметрию (значение моды больше значения медианы), в то время, как у кривых количественного распределения асимметрия положительная (значение моды меньше значения медианы). Но главное отличие ситового метода в том, что положение моды и медианы на кривой весового распределения находятся заметно правее, чем моды и медианы на кривых, полученных методом количественного анализа. Следовательно, средний размер микросфер, определенный с помощью ситового оборудования, всегда оказывается больше, чем средний диаметр микросфер, замеренный лазерным анализатором или рассчитанный по результатам микроскопических исследований. Особенно велика эта разница при сравнении ситового и лазерного методов анализа. В нашем случае разница в результатах измерений, проведенных по этим двум методикам, составила более 40% (табл. 1). Как показали последующие исследования, этот вывод распространяется на все типы ПСМ от всех мировых производителей.

Причина столь серьезного влияния метода измерения диаметра ПСМ на конечный результат заключается в следующем. Известно, что средняя толщина полых стеклянных микросфер варьируется в значительно меньших (0,5–2 мкм) пределах, чем их диаметр (10–150 мкм). Если с помощью лазерного анализатора на кривой распределения разделить по медиане партию микросфер на две количественно равные группы, то окажется, что вес первой группы, содержащей ПСМ малого диаметра (левая ветвь кривой), окажется существенно меньше веса второй группы микросфер большого диаметра (правая ветвь кривой). Для того, чтобы уровнять веса этих двух групп, необходимо определенное количество микросфер из второй (правой) группы «добавить» к первой (левой). Таким образом, мы можем получить две группы ПСМ, равные по весу, но при этом количество микросфер в первой группе окажется значительно больше, чем во второй. Как следствие, медиана кривой весового распределения всегда оказывается смещенной в сторону ПСМ большого диаметра.

Как уже говорилось, в любой партии промышленных полых стеклянных микросфер всегда находится некоторое количество агломератов и фрагментов разрушенных микросфер. Очевидно, что при использовании лазерного и ситового аналитического оборудования, эти включения «учитываются» как отдельные микросферы, что определенным образом влияет на результаты измерений. Однако в условиях промышленного производства влиянием этого фактора можно пренебречь.

При промышленном использовании полых стеклянных микросфер для потребителя в большинстве случаев неважно, каким методом производились измерения, а также какое среднее значение диаметра (структурное или арифметическое) определялось производителем. Однако при проведении научных исследований, а также на стадии разработки синтактовых композитов со специальными свойствами, информация о том, каким способом определялся размер микросфер, становится необходимой.

Высокая производительность ситовых и, особенно, лазерных анализаторов предопределила их широкое использование при промышленном производстве ПСМ. Несмотря на то, что ситовой метод определения диаметра микросфер является более трудоемким, у него есть существенное преимущество, заключающееся в том, что ситовое оборудование позволяет калибровать (классифицировать) ПСМ по их размерам. На рис. 4 представлено оптическое изображение сеяных (калиброванных) полых стеклянных микросфер заданного размерного диапазона.

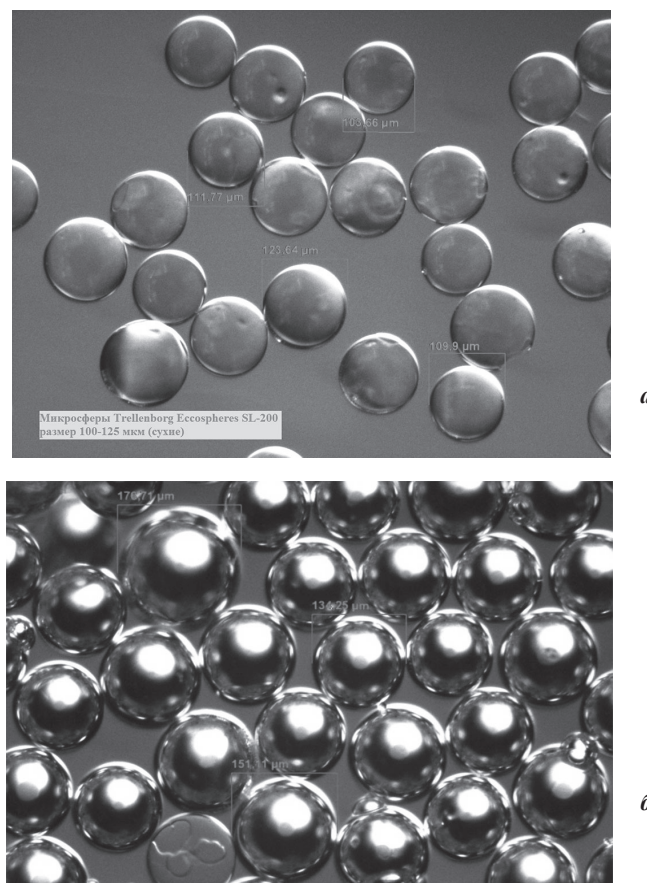


Рис. 4. Оптические микрофотографии сеяных (калиброванных) микросфер: а – микросферы диаметром 100–130 мкм марки Eccospheres SL-200 от компании Trelleborg (снимок сделан в отраженном свете); б – микросферы диаметром 120–170 мкм марки МС-ВП-А9 2 гр. от АО «НПО Стеклопластик» (снимок находящихся в воде ПСМ сделан в проходящем свете).

Очевидно, что для проведения научных исследований оптический и микроэлектронный методы представляются более эффективными. При анализе полученных микрофотографий лаборант-аналитик исключает из рассмотрения фрагменты разрушенных ПСМ, агломераты и другие инородные включения. Микроскопические исследования позволяют не только с высокой точностью определять реальные размеры и геометрию ПСМ, но и анализировать толщину их стенки, а также состояние внешней (рис. 5а) и внутренней (рис. 5б) поверхностей микросфер.

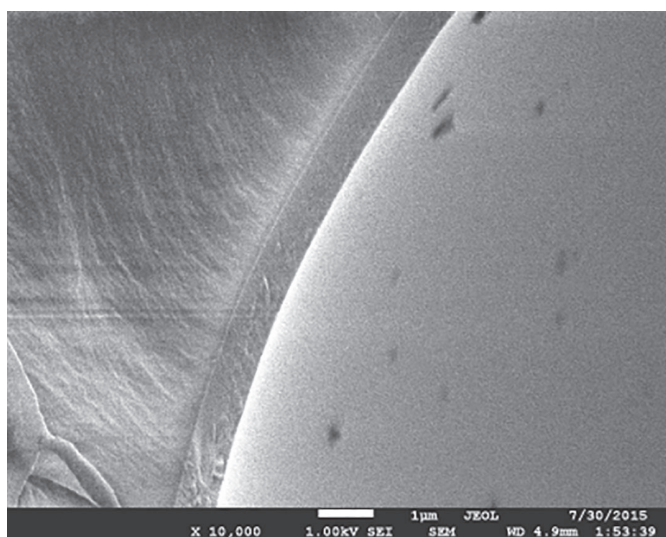
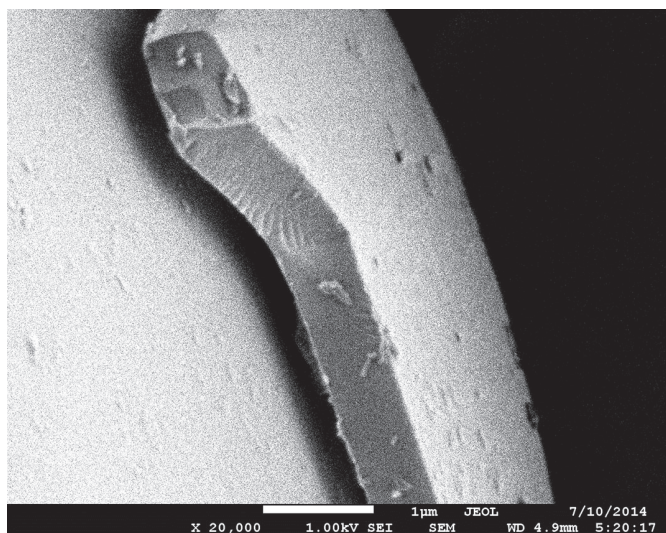


Рис. 5. Электронные микрофотографии полых стеклянных микросфер: а – фрагмент разрушенной микросферы с толщиной стенки 0,7 мкм; б – фрагмент разрушенной микросферы, находящейся в синтактовом композите.

О влиянии диаметра полых стеклянных микросфер на их свойства

Как уже отмечалось, основные потребительские свойства полых стеклянных микросфер определяются двумя главными показателями: истинной плотностью и прочностью. Очевидно, что эти характеристики взаимосвязаны: повышение прочности микросфер неизбежно влечет за собой повышение их плотности, поскольку прочность ПСМ определяется относительной толщиной их стенок [10–12]. Для получения ПСМ различной прочности приходится изменять соотношение исходных компонентов в химическом составе стекла, а также некоторые технологические параметры процесса формирования микросфер. Эти изменения приводят не только к изменению толщины стенки, но и к изменению их размеров.

На рис. 6 представлены кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности по их диаметру**.

Как видно из представленных на рис. 6 данных, размеры легких и тяжелых ПСМ разнятся весьма существенно. Так, например, средний диаметр относительно легких микросфер первых трех групп составляет (по медиане) около 70 мкм, в то время как у тяжелых микросфер пятой группы – около 50 мкм. Подобная зависимость размеров ПСМ от их плотности характерна для всех промышленных полых стеклянных микросфер, представленных на мировом рынке. Все основные производители используют один и тот же технологический принцип получения полых стеклянных микросфер. Поэтому основные потребительские свойства (плотность и прочность), а также геометрические размеры ПСМ от разных компаний разнятся незначительно. Вариативность характеристик ПСМ также находится примерно на одном уровне.

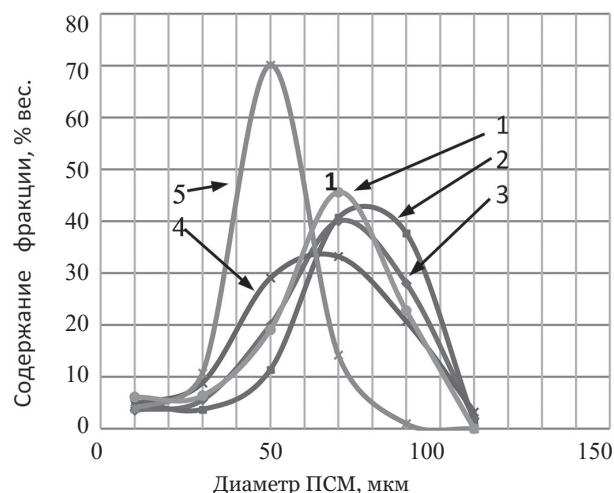


Рис. 6. Кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 – MC-BP-A-9 гр. 1 (0,22 г/см³); 2 – MC-BP-A-9 гр. 2 (0,24 г/см³); 3 – MC-BP-A-9 гр. 3 (0,29 г/см³); 4 – MC-BP-A-9 гр. 4 (0,31 г/см³); 5 – MC-BP-A-9 гр. 5 (0,38 г/см³).

На рис. 7 представлены кривые весового распределения некоторых марок полых стеклянных микросфер от компаний 3М (США) и Trelleborg (США) по их диаметру. Как видно из представленных данных, для ПСМ от этих производителей также отчетливо прослеживается взаимосвязь плотности микросфер с их диаметром: выше плотность – меньше средний диаметр [10, 11].

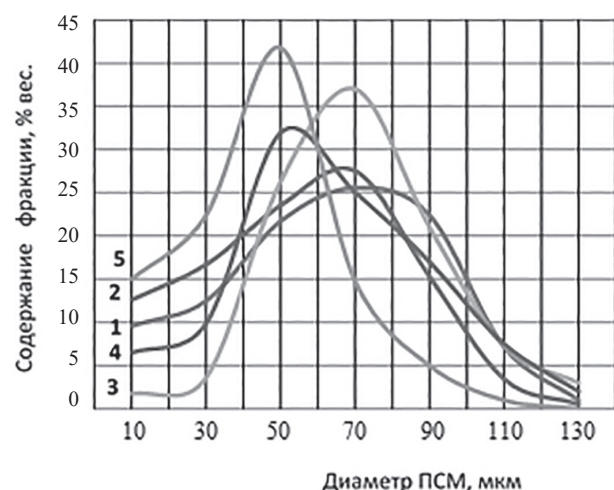


Рис. 7. Кривые весового распределения диаметра полых стеклянных микросфер различной плотности от компаний Trelleborg (США) и 3М (США): 1 – 3М K-15 (0,15 г/см³); 2 – 3М K-20 (0,192 г/см³); 3 – Trelleborg SL-200 (0,205 г/см³); 4 – Trelleborg IG-101 (0,32 г/см³); 5 – 3М K-37 (0,34 г/см³).

Очевидно, что между диаметром и прочностью ПСМ также должна существовать определенная взаимосвязь, поскольку прочность полых стеклянных микросфер непосредственно зависит от их плотности, которая, в свою очередь, определяет средний размер ПСМ.

Рассмотрению этого вопроса будет посвящена следующая статья, в которой также будут рассмотрены и другие факторы, определяющие прочность полых стеклянных микросфер.

Заключение

Наиболее точные результаты измерений диаметра полых стеклянных микросфер достигаются при визуальном анализе микрофотографий, полученных при помощи электронных и, особенно, оптических микроскопов. Анализ микрофотографий, полученных с помощью оптических приборов, позволяет более точно определять содержание в микросферах агломератов, частичек вспененного стекла и других инородных включений.

Ситовые и лазерные анализаторы микрочастиц позволяют существенно сократить время анализа, однако эти приборы учитывают агломераты, фрагменты разрушенных микросфер и другие

** Анализ проведен в АО «НПО Стеклопластик» с использованием ситового анализатора частиц HOSOKAWA ALPINE e200 LS.

инородные включения как одиночные микросферы. По этой причине распределение размеров ПСМ, определенное с помощью силового и лазерного оборудования, не совпадает с результатами исследований, проведенных с помощью оптических и электронных микроскопов.

Средний диаметр легких и тяжелых полых стеклянных микросфер существенным образом зависит от их плотности. Чем выше плотность ПСМ, тем меньше их диаметр.

Литература

1. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические сферы. Химическая промышленность за рубежом, №9, 1981, НИИТЭХИМ.
2. Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии. Под ред. Берлина А.А. С-Петербург: Профессия, 2009.
3. K.C. Yung, B.L. Zhu, T.M. You, C.S. Xie. Compos. Sci. Technol. 69, 260 (2009).
4. N. Gupta, S. Zeltmann, V. Shunmugasamy, D. Pinsetty. Applications of polymer Matrix Syntactic Foams. JOM, Vol.66, No2, 2014.
5. Trofimov A., Pleshkov L. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. Reinforced Plastics, July-August 2006.
6. E. Barder, J. Nelson, W. Beck Improving properties in rigid urethane forms using glass bubbles. Cellular plastics, November-December, 1977.
7. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
8. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012.
9. Закс Л. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976. С. 91–100.
10. E. Woldesenbet, N. Gupta H. Jerro Effect of microballoon radius ratio on syntactic foam sandwich composites. J Sandwich Struct Mater 2005\$ 7(2): p. 95–111.
11. M. Porfiri, N. Gupta Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites. Composites Part 2 September, 2008. p. 169.
12. Bardella, F. Genna. On the elastic behavior of syntactic foams. University of Bresci. May 2000.

Исследование трибологических свойств фенолформальдегидных текстолитов, модифицированных минеральными дисперсными добавками

Study of the tribological properties of phenol-formaldehyde textolites modified with mineral disperse additives

Л.Ф. КЛАБУКОВА¹, М.О. ПАНОВА^{1,2}, А.П. КРАСНОВ², Н.А. РАХИМОВА³,
В.А. СОЛОВЬЕВА², Д.И. БУЯЕВ⁴, К.Ю. КОЛЫБАНОВ⁵

L.F. KLABUKOVA¹, M.O. PANOVA^{1,2}, A.P. KRASNOV², N.A. RAHIMOVA³,
V.A. SOLOV'YEV², D.I. BUYAEV⁴, K.Y. KOLYBANOV⁵

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

² ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН»

³ ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

⁴ ООО «ОВИТЕК»

⁵ Российский технологический университет – МИРЭА

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

³ Volgograd State Technical University

⁴ OVITEK LLC

⁵ MIREA – Russian Technological University

maxi4@list.ru

В работе представлены результаты исследования фрикционных характеристик минеральных дисперсных наполнителей – графита и шунгита. Показано, что введение смеси этих дисперсных минеральных модификаторов в фенолформальдегидные текстолиты приводит к значительному улучшению их трибологических характеристик.

Ключевые слова: фенолформальдегидный полимер, графит, шунгит, текстолит, коэффициент трения, износ

The paper presents the results of a study of the frictional characteristics of mineral dispersed fillers — graphite and schungite. It is shown that the introduction of a mixture of these dispersed mineral modifiers into phenol-formaldehyde composites reinforced with cotton fabric leads to a significant improvement in tribological characteristics.

Keywords: phenol-formaldehyde polymer, graphite, schungite, textolite, coefficient of friction, wear

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-20-22

Введение

Изучение трибохимических процессов в узлах трения направлено на создание более износостойких материалов с пониженным коэффициентом трения. Решение этих проблем связано с многими отраслями народного хозяйства и прямо связано со снижением потребления энергии. С целью улучшения антифрикционных характеристик волокноармированного фенолформальдегидного (ФФ) композита был выбран путь модификации связующего дисперсными наполнителями, позволяющий изменить свойства материала без изменения технологии производства. Важным фактором также выступает экономическая доступность сырья. Коллоидный графит и дисульфид молибдена широко применяют и по сей день в качестве твердых смазок [1].

Одним из перспективных направлений модификации ФФ композитов является использование в качестве модифицирующего наполнителя шунгита. Шунгит – это природный органосиликат сложного состава, одним из основных компонентов которого является фуллереноподобный шунгитовый углерод. Введение шунгита в состав композиционных материалов улучшает их технологические параметры, а именно: происходит снижение вязкости полимера, увеличивается его относительное удлинение [2]. При этом привлекает его доступность и дешевизна. Этот материал используют во многих отраслях промышленной химии, в том числе в качестве наполнителя резин и эпоксидных смол [3, 4].

Задачей данной работы являлось исследовать трибологические свойства ФФ текстолитов, модифицированных дисперсными минеральными добавками – графитом и шунгитом, а также смесями этих модификаторов.

Объекты и методы исследования

В качестве дисперсных модификаторов в работе использовался графит С-1 и шунгит. Испытание порошков проводилось на машине трения торцевого типа между двумя стальными поверхностями (диск Ø28 + стандартное контртело – втулка Ø22×12 мм). На диск Ø28 наносилось покрытие (0,02 г) из суспензии в этиловом спирте, далее проводилась сушка при $T = 30^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Скорость вращения при трении 0,5 м/с, $P = 0,04$ МПа. Продолжительность испытаний 30 минут. Микроструктура поверхности исследовалась при помощи оптической микроскопии в отраженном свете на лабораторном микроскопе «Биомед ММР-1». Приготовление смеси порошкообразных модификаторов проводили в мельнице барабанного типа М-10.

Для изготовления полимерных композиционных материалов были использованы хлопчатобумажная ткань МОСТ (ТУ 8318-002-00319285-97) и фенольный лак ФЭЛ-03 (ТУ 2221-026-48090685-2014) в качестве связующего. Дисперсные модификаторы в количестве 5 массовых процентов вводили в смолу, разбавленную этиловым спиртом, и затем пропитывали ткань. Далее для удаления спирта и влаги проводили сушку в течение суток в вытяжном

шкафу, а затем в термошкафу. Исследуемые образцы композиционного материала получали прямым прессованием из препрегов. Термообработка образцов проводилась в течение 6 часов в термошкафу при $T = 120^\circ\text{C}$. Трибологические свойства полученных композитов определяли на машине торцевого трения И-47 при скорости 0,5 м/сек., контртело – втулка уменьшенной площади, $P = 0,17$ МПа, продолжительность испытаний – 60 мин.

Обсуждение результатов

Для оценки антифрикционных свойств дисперсных добавок на начальном этапе исследования был использован метод трения между двумя стальными дисками. Фрикционные кривые представлены на рис. 1.

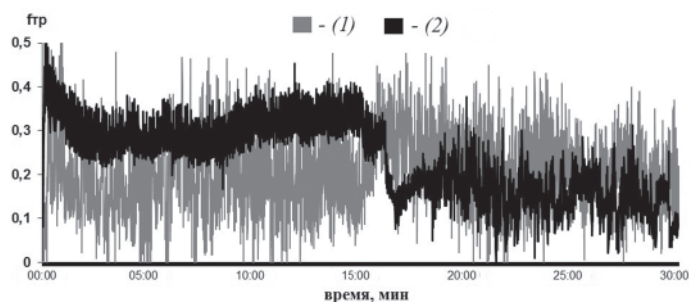


Рис. 1. Фрикционные кривые при трении порошков между двумя стальными дисками: (1) графит, (2) шунгит.

Как видно из графика (рис. 1.1), графит характеризуется низким коэффициентом трения (0,25) на протяжении всего испытания, однако амплитуда колебания довольно высока и составила ~0,4 f. Трение шунгита (рис. 1.2) делится на два этапа: в первые 15 мин. испытания коэффициент трения стабилен и составил ~0,3, затем происходит его снижение до ~0,15, сопровождаемое увеличением амплитуды колебания.

Для установления причин такого характера трения порошков графита и шунгита было проведено исследование поверхности контртела с помощью оптического микроскопа (рис. 2).

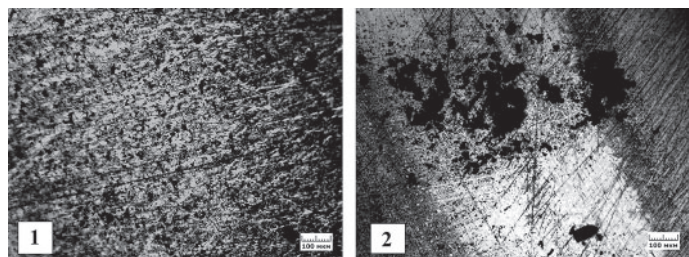


Рис. 2. Поверхность стального контртела после трения графита (1) и шунгита (2) (увеличение $\times 100$).

На микрофотографии (рис. 2.1) видно, что частицы графита относительно равномерно распределены по всей контрповерхности. При трении шунгита (рис. 2.2) происходит агломерация его частиц и, соответственно, неоднородное распределение на стальной поверхности, что приводит к дестабилизации процесса трения.

Такая тенденция сохраняется и при введении модификаторов в х/б текстолиты (рис. 3, табл. 1).

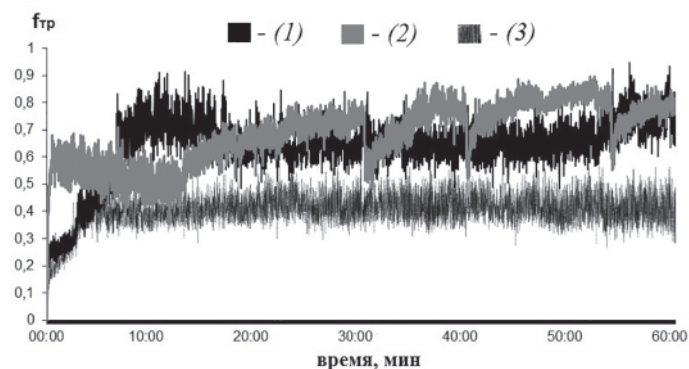


Рис. 3. Фрикционные кривые текстолитов: 1 – без модификации, 2 – модиф. 5% графита, 3 – модиф. 5% шунгита.

Модификация графитом снижает коэффициент трения, износ и температуру в зоне фрикционного контакта (рис. 3.2, табл. 1), однако амплитуда колебания коэффициента трения остается довольно высокой. Введение шунгита помогает снизить износ, амплитуду колебания коэффициента трения, но при этом его величина остается на уровне исходного ФФ композита и характер трения нестабилен (рис. 3.3), что приводит к значительному повышению температуры в зоне фрикционного контакта (табл. 1).

Таблица 1. Фрикционные характеристики текстолитов, модифицированных минеральными дисперсными добавками.

Модификатор	Износ образца, мг	Износ/привес контртела, мг	$T_{\max}$ в зоне фрикц. контакта, $^\circ\text{C}$
–	0,7	+ 0,1	39,3
графит	0,3	- 0,1	33,4
шунгит	0,4	0	49,2

На следующем этапе работы в текстолит вводили смеси шунгита с графитом. Предполагалось, что в этом случае распределение частиц шунгита в полимерной матрице будет более равномерным. Фрикционные характеристики композитов с различным соотношением модификаторов представлены на рис. 4 и в таблице 2.

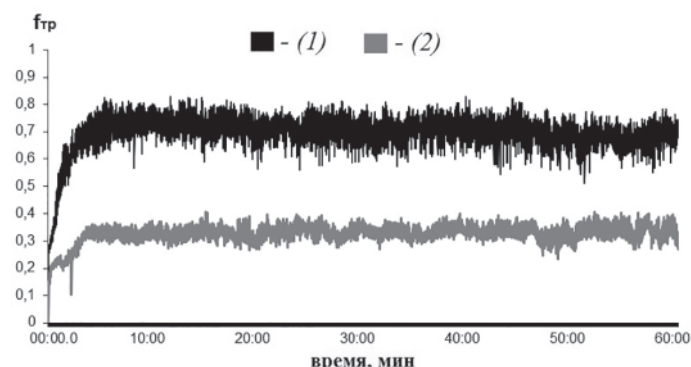


Рис. 4. Фрикционные кривые текстолитов, модифицированных смесями дисперсных минеральных порошков: 1 – 30% графит + 70% шунгит, 2 – 70% графит + 30% шунгит.

Как видно из графика (рис. 4.1, табл. 2), введение смесового модификатора, содержащего 30% графита и 70% шунгита, не приводит к улучшению трибологических свойств текстолита. Несмотря на стабильный характер трения, коэффициент трения остается высоким и снижается износостойкость. В то же время при модификации смесью с преобладающим количеством графита наблюдаются резкие изменения в трении композита: значительное снижение коэффициента трения и амплитуды колебания $f_{\text{тр}}$, низкая фрикционная температура и износ.

Таблица 2. Фрикционные характеристики текстолитов, модифицированных смесями минеральных дисперсных добавок.

Модификатор	Износ образца, мг	Износ/привес контртела, мг	$T_{\max}$ в зоне фрикц. контакта, $^\circ\text{C}$
30% графит 70% шунгит	0,9	0	42,3
70% графит 30% шунгит	0,2	+ 0,2	33,8

Важно отметить, что в данном случае наблюдался привес контртела. Вероятно, благодаря снижению агломерации шунгита и частичному переносу графита на стальную контрповерхность, ее дефекты сглаживаются, что позволяет сформировать при трении модифицированного композита полимер-минеральный смазывающий слой, состоящий из графита, шунгита и продуктов износа ФФ полимера.

Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о способности графита и шунгита формировать модифицированный слой на поверхности металла, их смеси могут применяться в качестве эффективной антифрикционной добавки фенолформальдегидных текстолитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Трибологические испытания проводили с использованием научного оборудования Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Литература

1. Юдин А. С. и др. Дисперсные наполнители в трибологических полимерных волокноармированных материалах (поисковое исследование) // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т. 4. – №. 72. – С. 231–239.
2. Rozhkova N. N. Shungite — a carbon-mineral filler for polymeric composite materials // Composite Interfaces. – 2001. – Vol. 8 – No. 3, 4 – P. 307–312.
3. Петрова Е. П., Рахимова Н. А. Разработка и создание рецептуры резинотехнических изделий с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками с использованием шунгита // Современные научные исследования и инновации. – 2016. – №.2. – С. 36–38.
4. Малков И. В., Макухин А. Г., Сыровой Г. В. Механизм модификации наночастицами полимерных композитов на основе эпоксидной матрицы // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. – Т. 22. – №1. – С. 98–107.

Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем

Structure and characteristics of epoxy composites with microdispersed cement filler

Д. СТАРОКАДОМСКИЙ¹, М. РЕШЕТНИК², Л. МАТВЕЕВА³

D. STAROKADOMSKY¹, M. RESHETNYK², L. MATVEEVA³

¹ Институт химии поверхности им. акад. А.А. Чуйко, НАН Украины, Киев

² Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, Киев

³ Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences (NAS) of Ukraine

² National Museum of Natural History at NAS of Ukraine

³ Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPBGASU)

km80@ukr.net

Исследованы структура, морфология, физико-механические характеристики, химическая стойкость наполненных микродисперсным цементным наполнителем М400 композитов на основе эпоксидиановой смолы марки Epoxy520 (аналог ЭД-20). Методами оптической и электронной микроскопии исследованы структура и морфология полученных образцов композиций. Обнаружено значительное усиление ряда характеристик: модуля упругости, повышение огне- и термостойкости, увеличение стойкости к ацетонсодержащим органическим растворителям. Обнаружен эффект «термодеструкционной закалки», проявляющийся в существенном росте прочности при температуре 250–300°C. Полученные в результате исследований данные открывают возможности получения эпоксидных пластмасс с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в частности, с повышенной стойкостью к высоким деструктурирующим температурам.

Ключевые слова: эпоксидные наполненные композиты, микронаполнитель, портландцемент, физико-механические характеристики, термическое упрочнение, огнестойкость, химическая стойкость, набухание, термическая пластификация

The structure, morphology, physical and mechanical characteristics, and chemical stability of composites based on epoxy resin Epoxy520 filled with microdispersed cement filler M400 were studied. The structure and morphology of the obtained samples of compositions were studied using optical and electron microscopy. A significant increase in a number of characteristics was found: elastic modulus, fire and heat resistance, resistance to acetone-containing organic solvents. The effect of "thermdestructive quenching" is found, which manifests itself in a significant increase in strength at a temperature of 250–300°C. The data obtained as a result of research opens up the possibility of producing epoxy plastics with improved performance characteristics, and in particular, increased resistance to high destructive temperatures.

Keywords: epoxy filled composites, microfill, Portland cement, physical and mechanical characteristics, thermal hardening, fire resistance, chemical resistance, swelling, thermal plasticization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27

Эпоксидные композиты были и остаются наиболее востребованным видом высокопрочных пластиков, герметиков, клеев, хорошо зарекомендовавшим себя в экстремальных условиях эксплуатации. Основные сферы применения наполненных эпоксидных композитов – авиационная и космическая техника, машино- и приборостроение, строительная индустрия. Дальнейшее развитие и прогресс указанных отраслей требуют повышения и усиления основных характеристик эпоксидных материалов и связаны с использованием эффективных наполнителей, добавок, модификаторов структуры. Повышение термической стойкости и огнестойкости полимерных композитов неизменно связано с использованием минеральных наполнителей, одним из которых является цемент.

Цемент – одно из самых известных искусственных неорганических строительных вяжущих. История «дружбы» человека с цементом началась ещё до нашей эры. Первые рецепты подобного минерального вяжущего относятся ко временам древних цивилизаций, в частности, Древнеримской Империи, использовавшей сравнительно низкопрочный по сегодняшним меркам, но в те времена вполне эффективный и долговечный «роман-цемент» [1]. Технологии его упрочнения и совершенствования развивались и наслаивались в течение веков, но только в 1824 г. был впервые оформлен патент на портландцемент, являющийся основным современным строительным вяжущим. К XX веку оформились марки цемента. В послевоен-

ный индустриальный период наиболее популярным стал цемент М300 (т.е. с прочностью 300 кгс/см²), который быстро уступил место ещё более совершенным и прочным маркам – М400, М500, М600.

Формула цемента сложна и непостоянна. Общим для всех видов цемента является содержание NaO (до 2/3 массы клинкера), SiO₂ (~20–25 мас.%), Al₂O₃ (~5 мас.%), Fe₂O₃ (~3 мас.%). Для регулирования свойств в цементе важен баланс основных минералов клинкера – алита (трехкальциевого силиката), белита (двухкальциевого силиката), целита (трехкальциевого алюмината) и четырехкальциевого алюмоферрита [1–3]. Цемент нередко добавляют в состав эпоксидных композитов для повышения жесткости и исключения ползучести под нагрузкой. Но все возможности такой модификации эпоксидной матрицы далеко не исчерпаны.

Эпоксидные составы с цементом стали известны вскоре после начала широкого производства промышленных эпоксидных смол в 50-х годах (данные составы применялись в отраслях, связанных с оборонной техникой). Регулярные научные сообщения о цементонаполненных составах встречаются в советской научной литературе в 70–80 гг. [4]. Сейчас известен ряд информативных работ, статей и диссертаций по данной теме [5–16], в том числе и наши ранее опубликованные работы [7–10]. Но основной вопрос – что же конкретно происходит, когда цемент «входит» в эпоксидную смолу, так и остаётся на сегодняшний день весьма интересным и

мало освещённым сегментом науки о пластических массах. Остаётся открытым и чисто практический вопрос – насколько сильным может быть влияние структуры цемента и, в частности, его водотверждённой (гидратированной) формы – цементного камня – на конечные свойства эпоксидных композитов.

Как известно, строительная промышленность, частные фирмы и хозяйства обладают постоянным резервом неликвидных цементных остатков. Возникает вопрос – одинаково ли они будут эффективно действовать в качестве наполнителя и оказывать влияние на свойства и прочность, например, полимербетонного наливного пола или иного компаунда. Можно предположить, что исходный (негидратированный) цемент будет склонен к захвату влаги в эпоксидной смоле, атмосфере, с формированием неких дополнительных каркасов внутри полимеризованного композита. И наоборот, можно предположить, что уже отверждённый цемент после измельчения должен представлять собой кристаллическую массу – хоть и лучше структурированную, но также более химически инертную в эпоксидной смоле. При этом, если свойства композитов в обоих случаях окажутся примерно равными, это будет иметь серьёзный практический выход. В этом случае строителям для создания высоконаполненного эпоксидного компаунда или покрытия можно будет использовать измельчённый строительный цементный мусор взамен более дорогостоящего свежего цемента.

Таким образом, данная работа носит весьма значительный практический характер, с несколькими возможностями научно-практических выводов.

Экспериментальная часть

Методы испытаний и материалы.

Образцы для испытаний были изготовлены на базе смолы Эпокси-520 (аналог ЭД-20 производства Чехии, ЕС) и ПЭПА (5:1), с 10%-м разбавлением этиловым спиртом при замесах. Отверждение композиций проводили путём смешения компонентов с цементом такой же массы (50 мас.%), без вакуумирования. Цемент марки М400 (ТМ Евроцемент, производство Украина, партия 2017 г.) использовали как в исходном, так и в гидратированном состоянии (в сухом диспергированном виде). Доотверждение образцов эпоксидных композитов проводили через 3–10 суток прогревом при 55–60°C в течение 6 часов.

Рентгеновские спектры полученных композитов показывают обычный состав цементного наполнителя – с преимущественным содержанием кальция, кремния, железа и алюминия в составе неорганической фазы (рис. 1).

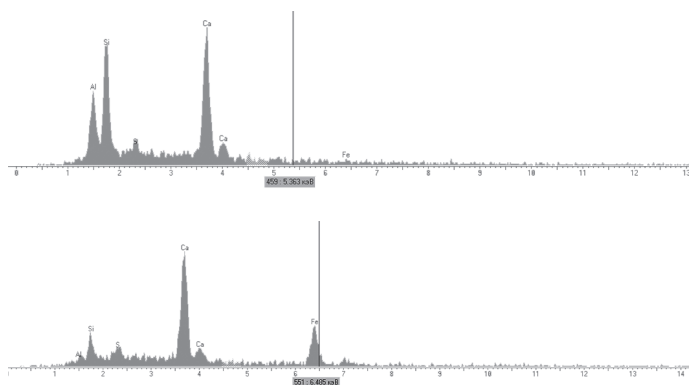


Рис. 1. Состав неорганической фазы (EDX-гау-спектры) композита с цементом.

Испытаниям на изгиб (ГОСТ 56810-2015, рис. 2А) подвергали образцы размером 12×60×2 мм на базе (расстояние между нижними опорами) в 40 мм. Их излом при изгибе осуществлялся на базе $L = 3$ см испытательной машины ДИ-1 на изгиб.

Испытаниям на сжатие (ГОСТ 4651-2014; ISO 604:2002, рис. 2В) подвергали образцы, изготовленные при 25°C и термообработанные при 55–60°C в течение 5–6 часов, в форме цилиндра диаметром 6,5 мм и высотой 10–12 мм. Испытания проводили на прессе марки LouisShopper.

Микротвёрдость (рис. 2В, рис. 3) определяли на стандартном микротвердомере с высотой и диаметром у основания стальной полусферы 3,1 мм (1/8 дюйма) с фиксацией в Ньютонах (Н) усилия погружения индентора на заданную глубину от 10 до 50 мкм.

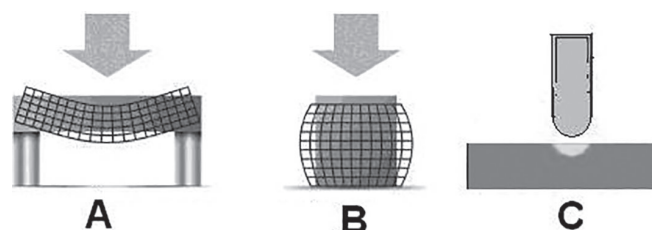


Рис. 2. Виды тестовых испытаний: А – на изгиб; В – на сжатие; В – микротвёрдость.



Рис. 3. Использованный в работе микротвердомер.

Испытаниям на адгезионный отрыв (ГОСТ 14760-69, рис. 4) подвергали склейки металлических «грибков» диаметром 2,2 см на испытуемом композитном связующем, на установке «УММ-10 Армавир». При этом все округления, в том числе при усреднении показателей, делали в сторону большего значения величины, наименьшие 1–2 значения не учитывали.



Рис. 4. Стальные цилиндры («грибки») с адгезионным слоем композита после испытания на отрыв.

Устойчивость к истиранию композитов оценивали по разработанной собственной методике – по изменению массы образца композита после его истирания вручную наждачной бумагой Р180, 100-кратным циклеванием при диаметре циклевого пути 5 см. Стойкость к истиранию T рассчитывали по эмпирической формуле:

$$T = \frac{\rho}{X \cdot \rho_0},$$

где ρ/ρ_0 – соотношение плотностей наполненного и ненаполненного полимеров; X – показатель истирания, мг.

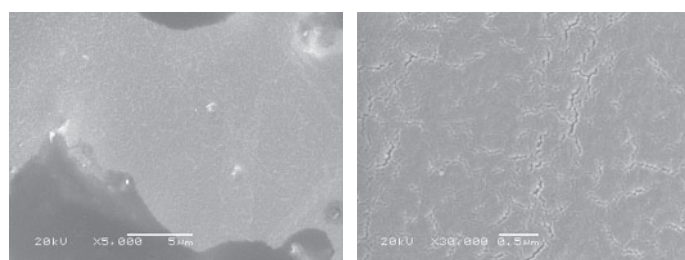
При испытаниях химической стойкости в жидкостях (ГОСТ 4650-2014, ISO 62:2008), таблетки размерами 10×10×2 мм помещали в ацетон, 35% раствор H_2O_2 и 20% раствор HNO_3 . Изменение массы фиксировали гравиметрически, в % увеличения или уменьшения массы. При этом время до перехода образца во вспененное состояние (появление пузырьков в азотной кислоте) принимали как «время жизни» образца.

Морфология и структура композитов

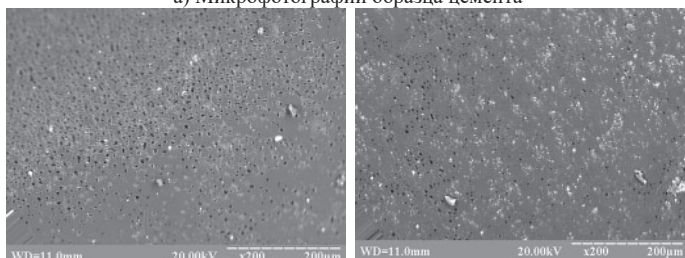
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выявила явные различия между полимерными композитами с исходным и гидратированным цементом (рис. 5 б и в). В случае использования порошка гидратированного цемента в эпоксидной матрице получается микропористая ячеистая структура с крупными (до 20 мкм) агломератами наполнителя с равномерным их распределением (образец Цо, рис. 5 б). По микрофотографии видно, что инертный гидратированный наполнитель способен хорошо распределяться в эпоксидной смоле, но не меняет характер её структуры. Вид поверхности этого композита можно сравнить с изображением «звёздного неба».

Таблица 1. Физико-механические свойства эпоксидных композитов.

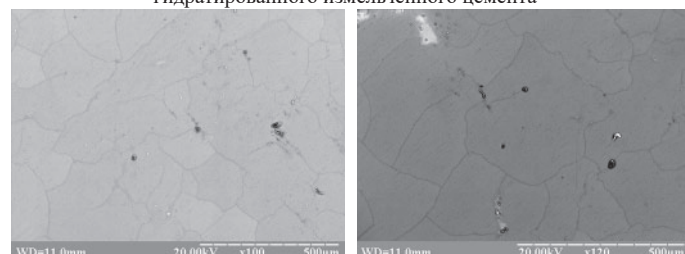
Маркировка образца	Прочность на отрыв, кгс	Прочность при изгибе, кг/мм ²	Модуль при изгибе, $E \cdot 10^4$, кгс/см ²	Истирание, мг	Прочность при сжатии, МПа	Модуль сжатия, ГПа	Микротвёрдость H (погружение 10 и 20 мкм)
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C							
Н	160 (100%)	14,5	1,6 (100%)	8	105,4	1,35	100 и 190
Ци	220 (140%)	6,5	2,7 (169%)	10	104,2	1,40	150 и 260
Цо	190 (119%)	7,5	2,7 (169%)	8	96,4	1,46	100 и 170
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C, затем 1 ч. при 100°C							
Н				8	105,4	1,35	
Ци				11	100,9	1,30	
Цо				11	90,4	1,20	
Тепловая обработка 5 ч. при 55°C, затем 1 ч. при 250°C							
Н				8,5	73,8	1,00	100 и 190
Ци				8	90,4	1,24	100 и 200
Цо				8	105,4	1,22	110 и 210



а) Микрофотографии образца цемента



б) Эпоксидный наполненный композит (Цо) с содержанием 50 мас.% гидратированного измельченного цемента



в) Эпоксидный наполненный композит (Ци) с содержанием 50 мас.% негидратированного цемента.

Рис. 5. Электронные микрофотографии цемента (а) и наполненных цементом эпоксидных композитов (б и в).

Исходный (негидратированный) цемент в качестве наполнителя позволяет получить совсем иной тип структуры композита (образец Ци, рис. 5 в), внешне похожий на поверхность, образующуюся при высыхании глины. В этом случае не просматривается наличие пор (они единичные), не заметно наличие агломератов, а заметны лишь границы неких структурных элементов типа доменов, образовавшихся, вероятно, вследствие значительных внутренних напряжений. Эти изображения доказывают, что негидратированный цемент в процессе полимеризации проявляет своеобразную активность, образуя плотные полимерцементные домены.

Представленная электронная микрофотография негидратированного цемента (рис. 5 а) даёт информацию о микроструктуре цементного наполнителя. По микрофотографии можно заметить способность цементного порошка кристаллизоваться (например, под действием влаги воздуха).

Оптические микрофотографии (рис. 6 а, б и в) отражают характер структуры ненаполненного и наполненных 50% мас. цементом композитов. Из рис. 6 а заметно, что эпоксидная смола не имеет каких-либо включений и структурных неоднородностей. После

введения цементного наполнителя в эпоксидной матрице заметны воздушные пузырьки (вовлеченного при перемешивании воздуха), частицы наполнителя, а в смоле появляются структурные образования: можно заметить цепочечные и дендритные кластерные образования. При этом в случае негидратированного цемента (рис. 6 а) матричное поле смолы имеет более однородную структуру, чем в случае гидратированного цемента (рис. 6 в).

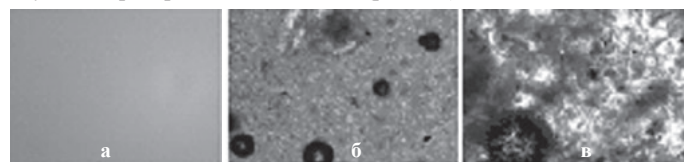


Рис. 6. Оптические микрофотографии структуры эпоксидной смолы (а) и наполненных цементом композиций (б и в) без отвердителя. а) ненаполненная эпоксидная смола; б) композиция эпоксидной смолы с 50 мас.% негидратированного цемента; в) композиция эпоксидной смолы с 50 мас.% гидратированного цемента.

Свойства композитов

В табл. 1 представлены данные физико-механических испытаний полученных цементно-эпоксидных композитов в сравнении с ненаполненным образцом (Н): образец Цо – наполнен отвержденным, т.е. гидратированным цементом 50% мас.; образец Ци – наполнен негидратированным (исходным) цементом 50% мас. В табл. 1 также представлены результаты термических испытаний полученных композитов. Из данных табл. 1 можно видеть, что ненаполненный эпоксидный полимер (Н) после мягкой термической обработки (5 час. 50–60°C) имеет более высокий показатель прочности при сжатии, чем наполненные композиции. После дополнительной термообработки 1 час при 100–110°C прочность и модуль при сжатии образца Н не меняется, в то время как наполненные образцы обнаруживают незначительное снижение этого показателя. После жесткой термообработки (250°C), прочность ненаполненного образца Н существенно падает (~ на 30%). Прочность композита Ци (с негидратированным исходным цементом) снижается незначительно (~ на 10%), а прочность композита Цо (с гидратированным цементом) возрастает. Эффект повышения характеристики замечен не только для показателя предела прочности при сжатии, но и для показателя микротвёрдости (табл. 1).

Следует отметить, что эти данные согласуются с ранее нами полученными данными испытаний эпоксидных композитов, наполненных микро-наножелезным наполнителем [17], а также с наполнителями SiC и TiN [8, 10]. Полученный эффект мы назвали «термической закалкой» (или «высокотемпературным упрочнением») эпоксидных композитов. От эффекта, известного как «отжиг» (прогрев при сравнительно мягких температурах, т.е. менее 100°C), он отличается более высоким значением температуры – близким к порогу деструкции эпоксидных полимеров. В данном случае температура обработки материала составляет 250–300°C, что является весьма критичным для эпоксидных полимеров.

Анализируя данные табл. 2, можно заметить эффекты как термической пластификации, так и – в ряде случаев – термического

ужесточения композитов. Ненаполненный полимер (Н) без жёсткой термообработки обладает довольно высокой пластичностью, позволяющей погружать индентор на 50–60 мкм и даже более, с соответственным усилением нагрузки. Этим свойством не обладают наполненные цементом композиты, что вполне ожидаемо – минеральный цементный наполнитель в таком количестве (50% мас.) действует как усилитель твердости в относительно мягкой полимерной матрице. Более того, наполненные композиты становятся хрупкими (особенно в случае неотверждённого цемента), разрушаясь при вдавлении индентора на глубину 30 мкм и более (табл. 2).

Таблица 2. Показатели микротвёрдости образцов при различном погружении индентора (от 10 до 60 мкм).

Термическая обработка	Микротвёрдость при разных режимах погружения индентора, Н					
	10	20	30	40	50	60
55°C	100	190	250	300	400	450
H ₁	100	180	230	300	T	
Цн ₁	150	260	T			
Цн ₂	150	270	T			
Цо	100	170	T			
250°C	10	20	30	40	50	60
H ₁	100	200	300	T(400)*		
H ₂	100	190	230	T		
Цн	100	200	320	420	T	
Цо	110	210	300	350	T	

Знаком * отмечены случаи, когда деструкция наблюдалась в половине взятых для измерения однотипных образцов данной серии.

После жёсткой термообработки (250°C) ненаполненный эпоксидный полимер темнеет и становится хрупким, это также заметно по показателю микротвёрдости: при погружении индентора на 40 мкм образец разрушается (табл. 2). В то же время наполненные композиты в этих условиях лишь приобретают дополнительную твердость (табл. 2), демонстрируя эффект термического упрочнения. Таким образом, наполнение эпоксидного полимера цементным наполнителем придаёт эпоксидному полимеру дополнительные, не характерные для него свойства повышенной температурной устойчивости, т.е. температурная граница термической деструкции композита значительно отодвигается, что очень важно в ряде ответственных прикладных задач индустрии, например, ремонта теплового оборудования, трубопроводов и др. Также эти результаты могут быть полезны при создании новых композиционных материалов с повышенной термической устойчивостью на основе эпоксидных смол.

Стойкость в химически агрессивных средах

Известно, что в ацетоне и ацетонсодержащих растворителях эпоксидные полимеры крайне неустойчивы [4, 6–8, 17]. Смесь ацетон:этилацетат (1:1) нами была выбрана как модельная среда с возможностью получения быстрого (за 3–10 суток) результата испытаний. Известно, что данная смесь довольно широко применяется на практике для обезжиривания и очистки различных поверхностей.

Таблица 3. Химическая стойкость образцов в смеси ацетон:этилацетат (изменение массы, %).

Выдержка, час/сут.	Наименование образцов	
	H ₁	Ци
0,5 час	3,7	1,0
2 час	3,7	1,0
7 час	4,6	1,0
1	6,5	1,0
5	8,3	1,5
9	9,3	3,0
14	12,0	3,0
75	35,2	6,1
	Образец распался	Сохранил целостность

Из данных табл. 3 видно, что композит с наполнителем – негидратированным цемент (Ци) проявляет заметную стойкость в смеси ацетон:этилацетат. При этом, если ненаполненный образец (термообработанный при 55°C) уже в первые часы набухает и увеличивает массу почти на 4%, а после 1 суток – на 6–7%, то цементно-наполненный образец увеличивает свою массу, соответственно, лишь на 1%.

В дальнейшем ненаполненный образец ещё больше набухает и после двух месяцев экспозиции распадается, тогда как образец Ци набухает максимально на 6% и не распадается после двух месяцев выдержки в смеси растворителей (табл. 3).

Стойкость в азотной кислоте, как и следовало ожидать, у цементно-наполненных эпоксидных композитов заметно ниже, чем у ненаполненного образца, при этом особенно низкая кислотная стойкость обнаружена при наполнении гидратированным цементом (образец Цо, табл. 4), что вполне объяснимо, учитывая щелочную природу отвержденного цементного камня.

Таблица 4. Химическая стойкость образцов в азотной кислоте: HNO₃ 25% (изменение массы, %).

Выдержка, час/сут.	Наименование образцов		
	H ₁	Ци	Цо
2 час	0,4	1,1	4,4
5 час	1,7	2,7	7,4
1	0,9	3,8	15,5
4	1,3	6,5	26,6
11	2,6	9,9	38,0
18	0,4	12,2	44,1
25	2,6	14,1	46,1
34	3,5	16,0	48,1
90	7,0	22,1	42,8

Таблица 5. Огнестойкость композитов (при воздействии открытого огня).

Показатель	Наименование образцов		
	H	Ци	Цо
Период индукции горения, сек (время до начала возгорания)	1,5	4	4
Характер возгорания	разгорается	затухает	затухает

Данные испытаний на огнестойкость образцов представлены в табл. 5. Из данных табл. 5 следует, что наполненные цементом композиты обладают существенно более высокой огнестойкостью. Время начала возгорания наполненных образцов увеличивается почти втрое, при этом индукционный период возгорания составляет 4 сек.

Кроме того, наполненный материал приобретает новое свойство – самозатухание, в отличие от ненаполненного эпоксидного полимера, который считается пожароопасным. Наполненный цементно-эпоксидный композит не способен разгораться после устранения источника огня.

Таким образом, в результате проведенных исследований и сравнений установленных при этом характеристик наполненных различным по химическому составу цементом эпоксидных композитов можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Введение цементного мелкодисперсного наполнителя в эпоксидную смолу позволяет получать тёмноокрашенные седиментационно устойчивые и хорошо формуемые массы, отверждаемые в обычном режиме. Морфологически композиции представляют собой агрегативную смесь с собственными структурами наполнителя и редкими включениями пузырьков воздуха.

2. В отвержденном состоянии у наполненных свежим и гидратированным цементом эпоксидных композитов имеются различия в микроструктуре. Исходный (неотверждённый) цемент позволяет получить плотную непористую массу, разделённую на доменоподобные структуры размерами 100×500 мкм, тогда как отверждённый (гидратированный) цемент в полимерной матрице образует зернистые ячеистые структуры, что характерно для инертных микронаполнителей.

3. Во всех случаях использования мелкодисперсного цементного наполнителя установлен заметный (на 25–70%) прирост адгезии при отрыве, увеличение микротвёрдости и модуля при изгибе. Введение цементного наполнителя даёт увеличение модуля (при сжатии и изгибе), стойкости к истиранию, практически сохраняет исходный показатель прочности при сжатии для композитов, прошедших мягкую (55°C) термическую обработку.

4. Характер цементных наполнителей существенно сказывается на изменении модуля упругости эпоксидного композита. Так, у композитов, наполненных исходным (негидратированным) цементом, модуль при изгибе возрастает в 1,6–3,0 раза, тогда как у композита с гидратированным цементным наполнителем этот показатель увеличивается в 1,5 раза. Модуль при сжатии увеличивается незначительно (на 5–15%), при этом он выше у композитов с гидратированным цементом.

5. Наполненные цементом эпоксидные композиты теряют пластичность, материал при действии нагрузки ведет себя как упруго-хрупкое вещество. При этом вид цементного наполнителя не влияет на характер разрушения образцов при сжатии, образцы в обоих случаях разрушаются хрупко. Характер предварительной обработки наполнителя не меняет его влияния на пластично-хрупкое поведение при разрушении сжатия.

6. Введение цементных мелкодисперсных наполнителей позволяет повысить стойкость эпоксидных композитов к ацетонсодержащим органическим растворителям (смеси ацетон-этилацетат), стойкость в кислой среде (25%-й азотной кислоте) при этом значительно снижается.

7. Усиливающее действие цемента на эпоксидную матрицу становится особенно заметным после температурной обработки композиций при предельно высоких температурах. В результате термической обработки композитов при 250°C в течение часа прочность при сжатии композитов с негидратированным цементом почти не изменяется, а с гидратированным цементом – возрастает, в то же время, ненаполненный эпоксидный полимер заметно (~30%) теряет свою прочность.

8. У наполненных цементом образцов после прогрева при 250°C заметно повышается стойкость к истиранию, тогда как у ненаполненного образца стойкость к истиранию снижается. Огнестойкость наполненных цементом эпоксидных полимеров значительно повышается.

Обнаруженный нами эффект мы назвали термическим упрочнением цементно-наполненных эпоксидных композитов, он позволяет реализовать резервы увеличения термической устойчивости эпоксидных материалов путем их наполнения цементными наполнителями.

В результате проведенных исследований были получены убедительные данные о том, что наполнение эпоксидных полимеров цементным наполнителем, как негидратированным, так и гидратированным, весьма эффективно и может быть полезно при решении некоторых задач по повышению огнестойкости и термической устойчивости, усилению физико-механических свойств и приданию новых, не свойственных характеристик эпоксидным композитам.

Результаты исследований могут быть востребованы в ряде случаев решения прикладных задач по ремонту, герметизации, защите изделий и конструкций, а также при создании и разработке новых конструкционно-защитных материалов.

Литература

1. Бетон. \ Военная энциклопедия (в 18 т) // Под ред. В.Ф. Новицкого и др. – С.Пб. Типограф. Д.Сытина, 1911–1915.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Специальные бетоны. М.: Инфраинженерия. 2012. – 978-5-9729-0046-6.
3. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие. Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов. 2006. 92 с.
4. Д. Старокадомский. Длинный век эпоксидки. // Наука и Жизнь. 2018. №1. С. 66–71.
5. А. Петрова, Э. Кондрашов, Ю. Коротков. Склеивание инструмента и оснастки в машиностроении. М.: Машиностроение. 1985. 184 с.
6. P. Lukowski. Studies on the Microstructure of Epoxy-Cement Composites. // Archives of Civil Engineering. 2016. Vol.LXII. Iss.2. P. 101–113.
7. Старокадомский Д.Л. Физико-механические свойства и микро/наноструктура эпоксидных композитов, наполненных гипсом, мелом и цементом. // Композиты и Наноструктуры. 2018. №1. С. 39–51.
8. Старокадомский Д.Л. Возможности создания огнестойких, термоупрочняемых и термопластифицируемых при 250°C эпоксидно-композитных пластмасс с мелкодисперсиями SiC, TiN и цемента. // Пластические Массы. – 2019. – №5-6. – с. 40–43.
9. Старокадомский Д.Л. Композиты эпоксиполимера с гипсом, цементом и мелом: оценка физико-механических свойств, химической стойкости и микроструктуры. // Вестник Украинского Материаловедческого Общества. 2015. Т. 1 (8). С. 84–99.
10. Starokadomsky D. On Strengthening of Epoxy-Composites by Filling with Microdispersions of SiC, TiN, and Cement. // Chapter 4 in book “Composite Materials Engineering Modeling and Technology” – Editors: A.V.Vakhrushev, A.K.Haghi. – Apple Academic Press, New York, 2019. P. 49–60.
11. Саматадзе А.И. Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе термореактивных олигомеров. // Дисс...к. хим.н. спец-сть. 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. М. ИХХС РАН. 2011. С. 39–51.
12. Djouani F., Connan C., Delamar M., Chehimi M.M., Benzarti K. Cement paste-epoxy adhesive interactions. Construction & Building Materials. 2011. V.25. P. 411–423.
13. C.A. Anagnostopoulos, M.Tsiatis. Experimental data on the properties of polymer-modified cement grouts using epoxy and acrylic resin emulsions. // Data in Brief. 2016. V.9.P. 463–469.
14. A.F. Baldissera et al. Epoxy-modified Portland cement: effect of the resin hardener on the chemical degradation by carbon dioxide // Energy Procedia. 2017. 114. P. 5256–5265.
15. M. Amer, R. Bhutta. Effects of polymer-cement ratio and accelerated curing on flexural behavior of hardener-free epoxy-modified mortar panels. Material Structures. 2010. V.43. P. 429–439.
16. Y.K. Jo, J. Do. Hardening properties of Epoxy-Modified Cement Composites without hardener. // Polymer & Polymer Composites. 2016. V.24. No.3. P. 195–202.
17. D.L. Starokadomskii. Epoxy composites with 10 and 50 wt% micronanoiron: strength, microstructure, and chemical and thermal resistance. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V.90 (8). P. 1337–1345.
18. Охрименко Л. Термохимстойкие полимеры. Конспект лекций. Л.: Химия. 1976. 33 с.

Разработка эффективных составов композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе местного сырья и отходов производств

Development of effective compositions of composite wood-plastic board materials based on local raw materials and industrial waste

*С.С. НЕГМАТОВ, Д.К. ХОЛМУРОДОВА, Н.С. АБЕД,
К.С. НЕГМАТОВА, М.Б. БОЙДАДАЕВ, В.С. ТУЛЯГАНОВА
S.S. NEGMATOV, D.K. HOLMURODOVA, N.S. ABED,
K.S. NEGMATOVA, M.B. BOYDADAIEV, V.S. TULYAGANOVA*

Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» Ташкентского государственного технического университета
имени Ислама Каримова
State Unitary Enterprise "Fan va tarakkiyot" of Tashkent State Technical University after Islam Karimov
s.s.negmatov@mail.ru

В статье приведены результаты исследований, направленных на создание эффективных составов композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе наполнителей из стеблей хлопчатника и полимерных связующих.

Установлено, что максимальное значение предела прочности при изгибе композиционных древесно-пластиковых материалов (14,8–22,9 МПа) наблюдается при содержании мелких частиц измельченной массы стеблей хлопчатника от 10 до 20% всех рассмотренных плит с плотностью 600, 700 и 800 кг/м³, а максимальное значение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плит 0,58–0,91 МПа находится при содержании мелкой фракции от 15 до 25%. Минимальное водопоглощение плит при трех плотностях 650, 750 и 850 кг/см³ зафиксировано при содержании мелкой фракции в массе 15–18%.

Выявлено, что высокое значение предела прочности при статическом изгибе композиционных древесно-пластиковых материалов с плотностью 650, 750 и 850 кг/см³ при содержании волокнистой части хлопчатника от 20–60% находится в пределах 14–15,5 МПа, 17,5–19,1 МПа и 20–22,2 МПа соответственно. Наименьшее водопоглощение и разбухание плит наблюдается при содержании волокнистой части в пределах 30–40%.

Ключевые слова: композиция, древесно-пластиковая плита, стебли хлопчатника, полимерные связующие, сыпучесть, мелкие и волокнистые частицы, древесная фракция, плотность, модуль упругости, удельное сопротивление, сопротивление выдергиванию гвоздей

The article presents the results of research aimed at creating of effective compositions of composite wood-plastic board materials based on fillers from cotton stalks and polymer binders.

It was found that for all the considered plates with a density of 600, 700 and 800 kg/m³, the maximum value of the bending strength of composite wood-plastic materials (14.8–22.9 MPa) is observed when the content of small particles of the crushed mass of cotton stems is from 10 to 20%, and the maximum value of the tensile strength perpendicular to the plate layer (0.58–0.91 MPa) – at the content of a fine fraction from 15 to 25%. The minimum water absorption of plates at three densities of 650, 750 and 850 kg / cm³ was recorded with a fine fraction content of 15–18% in the mass.

It was revealed that the high value of the ultimate strength in static bending of composite wood-plastic materials with a density of 650, 750 and 850 kg/cm³ with a content of the fibrous part of cotton 20–60% is in the range of 14–15,5 MPa, 17,5–19,1 MPa and 20–22,2 MPa, respectively. The least water absorption and swelling of the slabs is observed when the content of the fibrous part is in the range of 30–40%.

Keywords: composition, wood-plastic board, cotton stalks, polymer binders, flowability, fine and fibrous particles, wood fraction, density, modulus of elasticity, resistivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-28-32

Введение

В настоящее время стоит задача обеспечения строительства, мебельной промышленности и машиностроения материалами на основе древесины. В мировом масштабе объем выпуска полимеров составляет около 200 млн тонн, и спрос на древесно-полимерные материалы в последние годы постоянно повышается. Проводятся научно-исследовательские работы по разработке древесно-пластиковых материалов и использованию готовых продуктов из них в строительстве, машиностроении, мебельной промышленности.

Ценные свойства древесно-пластиковых материалов и плит, такие как однородность микроструктуры и свойств в различных направлениях по объему и плоскости, а также сравнительно не-

большие изменения размеров в условиях влажности дают широкие возможности для производства. Сравнительно легкая технологичность получения изделий различной конфигурации и формы, деталей и листовых материалов больших форматов, а также возможность использования для них доступных полимерных связующих способствуют применению в производстве таких материалов стеблей однолетних растений [1–6].

Производство древесно-пластиковых материалов и плит из стеблей однолетних растений в Узбекистане пока не получило большого развития. Однако в ряде зарубежных стран достаточно широко используют в качестве сырья, заменяющего древесину для наполнения композиционных древесно-пластиковых материалов и плит,

стебли и костры лубяных растений – льна, обрезки виноградной лозы, конопли, кенафа и различные виды соломы. В настоящее время плиты из костры вырабатываются в Польше, во Франции и в ряде других стран. Так, из 60 марок плит, выпускаемых во Франции, 12 марок плит из костры. Плиты из багассы – отходов сахарного тростника – получают на Кубе, Филиппинах, в Аргентине, Индии, Бразилии, Мексике, Южной Африке и других странах [7–9].

Из-за ограниченности лесных ресурсов как в Узбекистане, так и в других странах, появилась тенденция использовать в качестве сырья для изготовления древесно-пластиковых материалов и плит сельскохозяйственные отходы и стебли различных однолетних растений: стебли льняной и конопляной костры, луба, стебли хлопчатника, риса, лузги подсолнуха, шелухи кофе, земляных орехов, кокосовых пальм, стеблей бамбука [10–17]. Известно, что их запасы достаточно велики и ежегодно возобновляются. Так, только в Узбекистане количество костры кенафа достигает 200 тыс. тонн в год, а стеблей хлопчатника безгранично много.

В настоящее время стебли хлопчатника в областях Республики Узбекистан в основном используют как топливо для жилищ [18], а за рубежом также для получения электричества, пара [19], как удобрение [20], как сырьё для гидролизных заводов [20–22], для производства бумаги [23]. Из тонны стеблей путем гидролиза можно получить 90–120 кг фурфурола, обладающего стимулирующими свойствами сложных удобрений. Однако основная часть стеблей хлопчатника не находит применения и используется населением как топливо.

В этом аспекте разработка и получение композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе наполнителей из стеблей хлопчатника и полимерных связующих и их внедрение в производство имеют особое значение. Обеспечивается потребность республики в древесно-пластиковых материалах и плитах за счёт внутренних ресурсов, что приводит к валютосбережению. Данная работа посвящена решению этих задач.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследований для получения древесного наполнителя были выбраны стебли хлопчатника сорта Ташкент-1, срок хранения до 1 года.

Как уже отмечалось [29], по сравнению с другими однолетними растениями они существенно ближе к древесине по химическому составу, строению и свойствам. В таблице 1 приведены основные физико-механические характеристики древесных пород и стеблей хлопчатника.

Таблица 1. Основные физико-механические свойства стеблей хлопчатника и древесных пород, используемых в производстве древесно-пластиковых плит.

Порода древесины	Объёмный вес в абсолютно сухом состоянии, г/см ³	Предел прочности при статическом изгибе, МПа
Сосна	0,39–0,46	64,9–87,7
Ель	0,39–0,46	60,3–77,4
Осина	0,39–0,47	58,0–76,6
Стебли хлопчатника	0,38–0,40	60,0–88,0

Как видно из таблицы 1, объёмный вес и предел прочности при статическом изгибе стебля хлопчатника почти аналогичен пределу прочности древесных пород, используемых в производстве древесно-пластиковых плит.

В качестве полимерного связующего была использована карбамидоформальдегидная смола марки КФМТ (ГОСТ 14231-90) вязкостью 40–60 с. При проведении специального эксперимента для определения качества композиционного древесно-пластикового материала концентрация карбамидоформальдегидной смолы изменялась как в сторону уменьшения, так и увеличения от показателя ДСП.

Измельчение стеблей хлопчатника осуществлялось по способу и на устройствах, разработанных в ГУП «Фан ва тараккиёт» [24–26].

Методика получения композиционных древесно-пластиковых плитных материалов на основе древесных наполнителей из стеблей однолетних растений и полимерных связующих приведена в работах [6–27].

Методы исследования

Использовалась ИК-спектроскопия, рентгенофазный и дифференциально-термический анализ и др. Физико-механические свойства определены и обработаны общепринятыми стандартными методами, приведенными в наших работах [28, 29].

Полученные научные результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты исследования структуры, химического состава и свойств стеблей хлопчатника, фракционный состав и особенности фракционирования стружечной массы из стеблей хлопчатника и свойства наполнителей из стеблей хлопчатника.

Экспериментальным исследованием установлено, что объёмный вес стеблей хлопчатника в сухом состоянии равен 0,38–0,42 г/см³, а предел прочности при изгибе – 0,60–0,68 МПа. Указанные характеристики для древесины осины соответственно равны 0,39–0,47 г/см³ и 0,580–0,766 МПа. Влажность стеблей хлопчатника в среднем составляет 10%.

В таблице 2 приведены результаты исследований химического состава древесины и стеблей хлопчатника. Из таблицы 2 видно, что по химическому составу и строению хлопчатник отличается от древесины. Процент целлюлозы и лигнина у древесины осины выше, чем у стеблей хлопчатника, а содержание пентозана и прочих соединений выше у последнего.

Таблица 2. Химический состав древесины и стеблей хлопчатника.

Компоненты, %	Древесина (осина)	Стебли хлопчатника
Целлюлоза	43,3	до 40
Лигнин	27,5	до 20
Пентозаны	10,4	до 18
Прочие соединения	18,8	до 22

Рассмотрены отличительные характеристики измельченных стеблей хлопчатника, такие как наличие волокнистой части, сердцевин и неоднородность размера и формы древесных частиц (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что при измельчении стеблей хлопчатника образуется масса, состоящая из древесных частиц иглообразной формы, волокнистых включений, образованных из коры, и мелкой фракции, состоящей из дробленой части древесины и сердцевины стебля.

Каждый из этих компонентов имеет свои прочностные свойства, физические характеристики и химический состав, размер и форму частиц. Так, исследованием установлено, что насыпной вес различных измельченных фракций составил от 0,224 до 1,96 кг/л, спрессовываемость – 90%, упругость – 1,6%. Это обстоятельство является главным отличительным признаком наполнителя из стеблей хлопчатника и требует изучения и корректировки всех технологических режимов производства плитного материала.

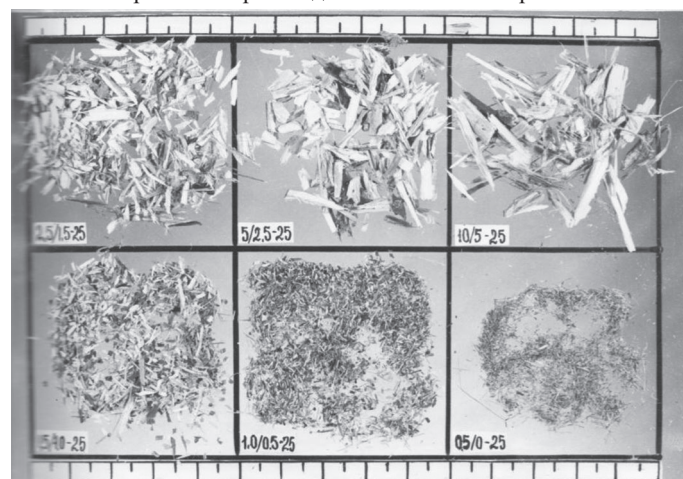


Рис. 1. Фракционный состав измельченной массы стеблей хлопчатника. Цифры в углу фотографий: первая цифра – размер ячейки сита, через которую прошла данная фракция, мм; вторая цифра – размер ячейки сита, на котором выделена данная фракция, мм; третья цифра – длина щепы, из которой получена данная стружка, мм.

Далее рассмотрим результаты исследований закономерности формирования физико-механических свойств древесно-пластиковых композиционных плитных материалов в зависимости от вида и фракционного состава наполнителя из стеблей хлопчатника. Основными технологическими задачами исследования при разработке

состава древесно-пластиковых материалов было изучение влияния вида и дисперсности частиц, фракционного состава стружечной массы из стеблей хлопчатника (мелкая фракция, волокнистая и древесная часть) на их свойства с целью дальнейшего использования в заводской технологии и получения композиционных древесно-пластиковых плит с повышенными физико-механическими свойствами.

При изучении влияния мелкой фракции (сход от сита с ячейками $1,5 \times 1,5$ мм) на свойства плит критерием оценки служили прочность на изгиб, прочность на разрыв, разбухание и водопоглощение (рис. 2).

Из кривых рис. 2 видно, что первоначально с увеличением содержания мелкой фракции от 5 до 15% предел прочности на изгиб растёт от 17,0 МПа до 24,0 МПа. Это можно объяснить тем, что мелкие частицы играют роль среднего звена между двумя крупными частицами, заполняя пустые пространства в стружечном пакете и тем самым увеличивая площадь склеивания. Увеличение содержания мелкой фракции до 15% и выше приводит к плавному снижению предела прочности на изгиб, что объясняется увеличением поверхностной площади стружки и в связи с этим нехваткой полимерного связующего. Образуются пустоты, приводящие к снижению контактов стружек и ухудшению прочностных характеристик плотного материала.



Рис. 2. Зависимость влияния содержания мелкой фракции на физико-механические свойства композиционных плит. 1 — прочность на изгиб, σ_n ; 2 — прочность на разрыв, σ_r ; 3 — разбухание, ΔS ; 4 — водопоглощение, W .

Кривая прочности на разрыв перпендикулярно пласти плиты также имеет экстремальный характер. При содержании мелкой фракции до 15% происходит повышение прочности на разрыв. Она увеличивается с 0,64 МПа (при 5%) до 0,72 МПа (при 15%), затем, пройдя через этот максимум, прочность на разрыв снижается.

Это объясняется в основном влиянием мелкой фракции на процесс склеивания стружки. При малом количестве она способствует склеиванию стружки, а при избытке в связи с осмолением контакта между стружками проходит разрыв образца в области локализации мелкой фракции.

Иной характер носит зависимость разбухания и водопоглощения образцов от количества мелкой фракции. Из-за снижения объема пор эти показатели снижаются, с увеличением содержания мелкой фракции до 35% показатель разбухания снижается до 18%. Исследование показывает, что для плит из стеблей хлопчатника можно брать более широкий диапазон содержания мелкой фракции в массе от 15% до 25% (при которых по свойствам плита может удовлетворять требованиям ГОСТа).

Изучение содержания волокнистой части стебля показало, что лубяные волокна по отношению к общей массе стебля составляют 30–35%.

Был проведен эксперимент, основанный на добавлении в стружечную массу, состоящую только из древесной части стружки, различных количеств свободных волокон, отделенных от стружки после измельчения. Волокно добавлялось в стружку в количестве 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 80%, 90%, пыль (мелкая часть) составляла 10%.

Как видно из рис. 3, пределы прочности при изгибе и растяжении с увеличением содержания волокна имеют экстремальный характер, проходя через максимум. Так, с увеличением содержания волокна до 40% предел прочности плит при изгибе растет до

19 МПа при плотности 700 кг/м³ (рис. 3). Затем он снижается, достигая при 90%-ном содержании волокна 17 МПа, что объясняется дефицитом связующего, так как разрыхленная лубяная кора имеет высокую удельную поверхность. При испытании образцов на водопоглощение и разбухание — с увеличением содержания волокна наблюдается повышение этих показателей.

Аналогичные результаты были получены при плотности 650 и 750 кг/м³ при исследовании предела прочности при изгибе и растяжении перпендикулярно пласти, модуля упругости, сопротивления выдергиванию гвоздей и шурупов.

На основании этих результатов сделан вывод о том, что содержание не более 40% волокнистой части стружки из стеблей хлопчатника оказывает положительное влияние на свойства плит благодаря механической прочности и армирующей способности. Поэтому отделение волокна от стеблей хлопчатника нецелесообразно.

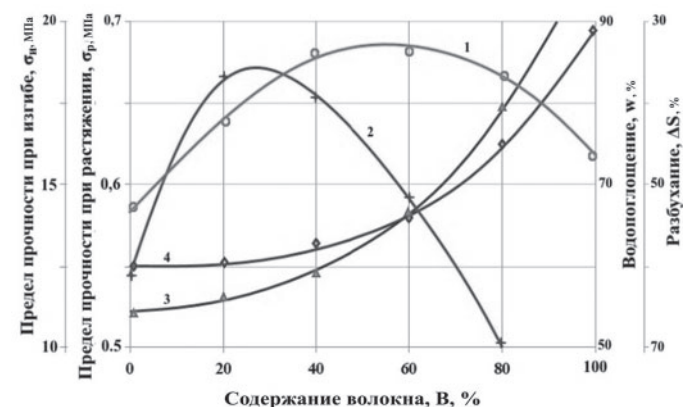


Рис. 3. Зависимость влияния содержания волокна (В) на физико-механические свойства композиционных плит. 1 — предел прочности при изгибе, σ_n ; 2 — предел прочности при растяжении, σ_r ; 3 — водопоглощение, W ; 4 — разбухание, ΔS .

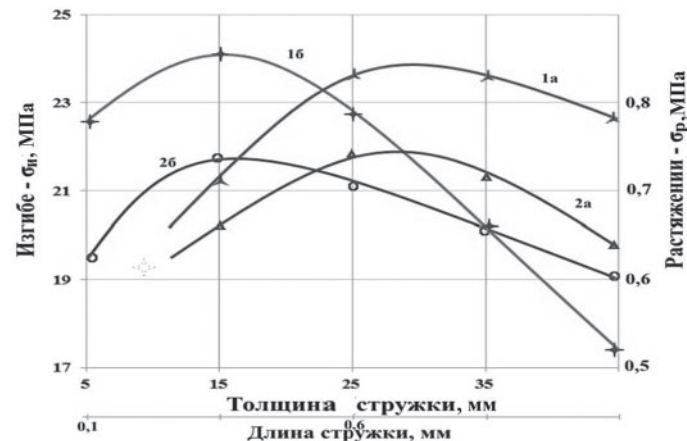


Рис. 4. Зависимость предела прочности при изгибе — σ_n (1) и растяжении — σ_r (2) от длины (а) и толщины (б) стружки.

Исследование физико-механических свойств плит в зависимости от размера древесной части частиц (длины и толщины древесной стружки) показало, что прочности на изгиб и на растяжение растут с увеличением длины стружки до 30 мм, затем снижаются (рис. 4), что объясняется ухудшением упорядоченности частиц и увеличением свободных от контакта зон.

Влияние толщины стружки на свойства плит имеет две противоположные тенденции. Во-первых, с уменьшением толщины стружки увеличивается связь частиц в горизонтальном направлении. Снижается количество пустых зон. В результате повышается прочность плит на изгиб.

В то же время с уменьшением толщины частиц увеличивается удельная поверхность стружки и снижается механическая прочность частиц. Это приводит к уменьшению внутренней связи частиц между собой из-за неосмоленности, что способствует некоторому снижению прочности при разрыве перпендикулярно поверхности плиты.

Исследование влияния толщины стружек на водопоглощение (W) и разбухание (ΔS) показало, что при меньших значениях толщины улучшаются указанные выше свойства, например, при толщине стружек 0,1–0,6 мм W и ΔS составляют соответственно 18 и 19,5%. С увеличением толщины выше 0,7–0,8 мм эти показатели резко ухудшаются, что объясняется увеличением пористости материала плиты. Результаты исследований показали, что оптимальная толщина стружки по прочности и водостойкости равна 0,3–0,8 мм.



Рис. 5. Зависимость предела прочности при изгибе (1) и водопоглощения (2) плитного материала от влажности композиции. 1 – предел прочности при изгибе, σ_n ; 2 – водопоглощение плитного материала, W .

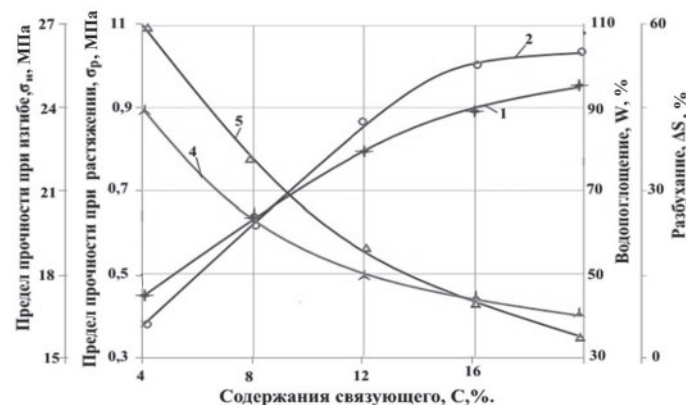


Рис. 6. Зависимость влияния содержания связующего на физико-механические свойства плитного материала. 1, 2 – предел прочности при изгибе (σ_n) и растяжении (σ_r) соответственно; 3 – водопоглощение, W ; 4 – разбухание, ΔS .

Таким образом, в результате данного исследования определены оптимальные параметры стружки (длина 25–30 мм, толщина 0,2–0,6 мм) относительно геометрических размеров частиц.

Изучение процесса осмоления и прессования частиц наполнителя в производстве композиционных плит неразрывно связано с определением влажности стружки до и после осмоления. Влажность стружки до осмоления оказывает влияние на качество осмоления. Слишком сухая стружка впитывает образующуюся влагу в поры, не оставляя слоя полимера на поверхности частиц. Как видно из рис. 5, с увеличением влажности композиции от 4 до 13% предел прочно-

сти при изгибе имеет экстремальный характер через максимум, а у водопоглощения экстремум проходит через минимум.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что при постоянном режиме прессования объемный вес плит увеличивается от 550 до 730 кг/м³ при изменении влажности композиции от 4 до 10%, при этом другие технологические параметры остаются без изменения. Предел прочности при изгибе увеличивается от 20 до 25 МПа, а водопоглощение уменьшается до 38–40% (рис. 5). Увеличение влажности более чем на 12% приводит к расслоению плиты.

Немаловажным фактором, определяющим свойства древесно-пластикового материала и технологию его получения, является вид и содержание полимерного связующего в композиции.

На рис. 6 показано влияние содержания связующего на физико-механические свойства плитного материала.

В производстве древесно-стружечных плит принята норма расхода связующего около 4–7 г (по сухому веществу) на поверхности стружки. Если равномерно распределить это количество, можно получить слой смолы 5–12 мкм (в жидком виде).

Так как абсолютно гладких стружек практически не бывает, для покрытия всей поверхности частиц (особенно шероховатых) необходимо резко увеличить количество связующего. Расход связующего устанавливается опытным путем в зависимости от требований к плитам.

Установлено, что прочность образцов при изгибе и при растяжении перпендикулярно пласти в зависимости от количества связующего от 4 до 20% возрастает: при изгибе – от 17,5 до 25,3 МПа, при растяжении – от 0,42 до 1,0 МПа. При этом интенсивность возрастания прочности снижается после 12–14% осмоления, а при дальнейшем увеличении содержание связующего не оказывает заметного влияния на прочность при изгибе и растяжении. Поэтому содержание смолы в стружке от 10 до 14% было принято за оптимальное. Это отвечает требованиям к плите в соответствии с ГОСТ 10632-77. При этом в наружные слои многослойных плит рекомендуется вводить максимальные количества связующего (14%).

В таблице 3 приведены физико-механические свойства древесно-стружечных плит (ДСП) и композиционных древесно-пластиковых плит из стеблей хлопчатника, полученных на основе связующих с различными свойствами.

Из таблицы 3 видно, что, в отличие от древесных плит, плиты из стеблей хлопчатника могут иметь широкий диапазон плотности при сохранении удовлетворительных физико-механических свойств.

Выводы

Установлено, что максимальное значение предела прочности при изгибе композиционных древесно-пластиковых материалов (14,8–22,9 МПа) наблюдается при содержании мелких частиц измельченной массы стеблей хлопчатника от 10 до 20% для всех рассмотренных плит с плотностью 600, 700 и 800 кг/м³, а максимальное значение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плит 0,58–0,91 МПа находится при содержании мелкой фракции от 15 до 25%.

Исследованием установлено, что мелкая фракция измельченной массы стеблей хлопчатника существенно влияет на водопоглощение и разбухание разрабатываемых композиционных

Таблица 3. Физико-механические свойства ДСП и композиционных плит из стеблей хлопчатника и полимерных связующих.

Показатели свойств материала	Свойства ДСП, по ГОСТ 10632 77 при плотности 720–800 кг/м ³	Свойства КП при плотностях, кг/м ³		
		650	750	850
Предел прочности при изгибе, МПа, для толщины 16 мм, не менее	15–18	17–20	23–27	27–30
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа, не менее	0,3–0,35	0,45–0,6	0,85–0,9	0,9–1,1
Разбухание, %, не более при обычной водостойкости	20–30	27–30	18–25	15–18
Твердость, МПа (ориентировочно)	19,6–39,2	30–35	35–42	38–48
Модуль упругости при статическом изгибе, МПа	1770–4410	1500–2000	2200–3000	3000–4500
Удельное сопротивление выдергиванию гвоздей, МПа	2,45–2,65	2,3–2,5	2,5–3,0	2,6–3,1
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/м	58800–117700	60000–90000	90000–10000	100000–20000

древесно-пластиковых материалов. Показано, что минимальное водопоглощение плит при трех плотностях 650, 750 и 850 кг/см³ находится при содержании мелкой фракции в массе 15–18%. При содержании в стружечной массе 35–40% мелкой фракции разбухание для всех плит минимальное, например, для плиты с плотностью 800 кг/см³ – 12,5%, а для плит с плотностью 700 кг/см³ разбухание составляет 35%.

Выявлено, что высокое значение предела прочности при статическом изгибе композиционных древесно-пластиковых материалов с плотностью 650, 750 и 850 кг/см³ при содержании волокнистой части хлопчатника от 20 до 60% находится в пределах 14–15,5 МПа, 17,5–19,1 МПа и 20–22,2 МПа соответственно. А максимальное значение предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты с вышеприведенными плотностями находится при содержании волокнистой части хлопчатника от 20 до 40%. Аналогичные закономерности наблюдаются и при испытании образцов на модуль упругости, удельное сопротивление выдергиванию гвоздей и шурупов. Наименьшее водопоглощение и разбухание плит наблюдается при содержании волокнистой части в пределах 30–40%.

Определено оптимальное содержание в массе волокнистых частиц, которое составляет 30–35%. Предложено оптимальное содержание связующего в композиции, равное 12–16%, при этом мелкой фракции в измельченной массе не должно быть более 15%, а содержание древесной части составляет до 50% с частицами длиной 25–30 мм и толщиной 0,3–0,8 мм.

Литература

- Бурный рост производства древесностружечных и вафельных плит. Ctryrik B // North Joqger and Timber Process. – 1984. vol. 32. №9. P. 8–9.
- Карасев Е.И. Развитие производства древесных плит. Уч. пособие для вузов. – М.: МГУЛ. 2001. – с. 3–10, 89–93.
- Суровцева Л.С. Технология и оборудование производства композиционных древесных материалов. Учебник для вузов. Издательство Архангельского гос. техн. ун-та, 2001. – с. 3–7, 180–210.
- Deppe H.J., Ernst K. MDF – mitteldichte Faserplatten. DRW-Verlag. 1996. p. 10–21, 102–120.
- Deppe H.J., Ernst K. Taschenbuch der Spanplattentechnik (4. Auflage). DRW-Verlag, Stuttgart, BRD. 2000. p. 5–10, 112–164.
- European Panel Federation (EPF). Annual Report. 2001–2002. p. 3–6, 282–311.
- Брайтенбах П. Установка для непрерывного производства плит из богассы. – Рекламный проспект фирмы "Бизон-Ворд" Ультра-ворд/Группа "Афкол", Мэйлейн, Южная Африка, 1990. С 1–3.
- Brikmon "Banmrwollsten-Rostoll Sur Vondie Spanuplaten" Bisonwerke Bahke and Jreten. 1979. С 10–14.
- Christensen F.J., Christensen M.L. The production of hardboard from bagasse and cresol resin. Commonwealth scientific and cendustrial research organization, south Melbourne. – Australia. – 1955. – 18 p.
- Завражнов А.М. и др. Лесопользование отходов, переработка одолетних растений в качестве сырья для изготовления плитных материалов //Совершенствование технологии и оборудования для производства древесных плит. – Сб. трудов ШЛО «Союзнауцплитпром» ВНИДрев. Балабанов, 1983. – с. 54–606.
- Мезенцев А.В. Разработка метода и технологии изготовления плитных материалов из одревесневших остатков одолетних растений без добавления связующих. – Автореферат канд. дис. – Свердловск, 1973, С. 5–12.
- Верес В.Ф. Сырьё для древесных плит из местных ресурсов // Деревообрабатывающая промышленность, 1962. – №9. – с.19–20.
- Голубицкая Г.А. Некоторые свойства стеблей хлопчатника и некоторые физико-механические показатели строительных пластиков из частиц хлопковых стеблей //Тезисы докл. XVI научной конференции Аз ПЛ. – Баку, 1967. – с. 22.
- Use of agricultural and industrial wasters in low – cost construction/ – New York, – 1977. 127 p.
- Miller H.A. Particle board manufacture, Park Ridge New Jersey, Naves Date Corporation. 1977. – p. 112–124.
- Moslemi A.A. Particleboard: Materials, Illinois, Southern Jllinois University Press. – 1974. – p. 112–142.
- Special issue on agricultural waste utilization/ Small industry journal Qivzon City. Philippines. – 1976. p. 9–11.
- Кудилов В., Петров П. Все резервы – в дело //Хлопководство. Агропромиздат, 1985, № 4, 12–14.
- Система получения электричества и пара из хлопковой шелухи // Oil mill garetter. – 1985, vol. 89. №10. p. 14–16.
- Ерматов И. Использование отходов хлопководства //Хлопководство. – 1986, №4, с.10–11.
- Ерматов Л.Т., Абдуллаев А. Отходы хлопководства в дело //Сельское хозяйство Узбекистана. – 1985, № 10, с. 13–14.
- Неринский А.С. Ерматов Л.Т. Об оценке отходов производства хлопка //Планирование и учет в с/х предприятиях. – 1985, №2, с. 32–35.
- Бумага из гуза-пай //Ташкентская правда. – 4 сентября, 1981, 2 с.
- Авторское свидетельство. №114952 СССР, МКИ В27 11/06. 1984 Устройство для измельчения стеблей растения в тюках. Негматов С.С., Саидов М.М., Атаходжаев А.
- Негматов С.С., Холмуродова Д.К., Абед Ш.Ж., Буриев Н.И., Аскаров К.А., Саидов М.М., Атаходжаев Л., Абдуллаев М.Б. Технология получения наполнителей из стеблей хлопчатника для производства композиционных древесно-пластиковых материалов. Ташкент, ГУП «Фан ва тараккиёт», 2010 г., 24 с.
- Негматов С.С., Саидов М.М., Туляганов Б.Х., Холмуродова Д.К., Лысенко А.М., Абдуллаев М.Б., Мухитдинов З.Н. Технология получения наполнителя из стеблей хлопчатника для производства композиционных древесно-пластиковых материалов. РНТК Новые композиционные материалы на основе органических и неорганических ингредиентов. 27–28 сентября 2012 г., 30–32 с.
- Холмуродова Д.К., Негматов С.С., Саидов М.М., Туляганов Б.Х. Факторы, влияющие на формирование и величину физико-механических свойств композиционных древесно-пластиковых материалов и плит. РНТК Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение» 15–16 апреля 2010 г. – с. 23–25.
- Холмуродова Д.К., Негматов С.С., Лысенко А.М., Саидов М.М., Туляганов Б.Х., Мухитдинов З.Н. Методика определения физико-механических свойств композиционных древесно-пластиковых плитных материалов. МНТК Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья. 5–7 мая 2011 г. – С. 68–70.
- Холмуродова Д.К., Негматов С.С., Лысенко А.М., Саидов М.М., Туляганов Б.Х., Мухитдинов З.Н. Методика обработки результатов измерений физико-механических свойств композиционных древесно-пластиковых плитных материалов. МНТК Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья. 5–7 мая 2011 г. – С.29–30.

Неизотермическая кристаллизация при формировании вязкоупругой полимерной пленки

Non-isothermal crystallization during the molding of a viscoelastic polymer film

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва
National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow
alexvbaranov@yahoo.co.uk

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формирования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок. Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера представляет собой вязкоупругую жидкость. Используется верхняя конвективная модель Максвелла, для которой вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры. Математическая модель дополняется уравнением кинетики неизотермической кристаллизации. Задача решена численно методом конечных разностей.

Ключевые слова: вязкоупругая жидкость, формирование пленок, теплообмен, кристаллизация

A steady-state non-isothermal process of forming a viscoelastic flat polymer film is considered. The polymer melt is extruded through a flat die, subjected to uniaxial stretching and at the same time air cooling, and then finally cooled down on a chill roll. It is assumed that the film is wide enough and the distance between the extruder die and the cooling roller is minimal to such an extent that the change in the width of a film in the course of longitudinal stretching can be neglected. From a rheological standpoint, a polymer melt is a viscoelastic fluid. The upper-convective Maxwell model is used, for which the viscosity and relaxation time are assumed to be temperature dependent. The mathematical model is supplemented by the equation of non-isothermal crystallization kinetics. The problem is solved by a numerical method of finite differences.

Keywords: viscoelastic fluid, film casting, heat transfer

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-33-35

Производство полимерных пленок занимает одно из важнейших мест в процессах переработки полимеров. В результате в отечественной и мировой литературе появилось достаточно большое количество работ, посвященных математическому моделированию процессов формирования и теплообмена при производстве различных пленок. Достаточно подробный обзор работ, посвященных данной теме и появившихся за последние 30 лет в мировой литературе, приведен в [1]. В данном обзоре отражены публикации, в которых использовались различные реологические модели и рассматривались как изотермические, так и неизотермические условия формирования. Таким образом, из [1] видно, что в литературе существует недостаточное число работ, посвященных разработке несложных математических моделей неизотермического формирования вязкоупругой пленки. Поэтому в данной работе предпринята попытка разработать относительно несложную для инженерных приложений модель, учитывающую зависимость вязкости и времени релаксации от температуры.

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формирования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок (рис. 1). Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера считается вязкоупругой жидкостью, у которой вязкость и время релаксации зависят от температуры.

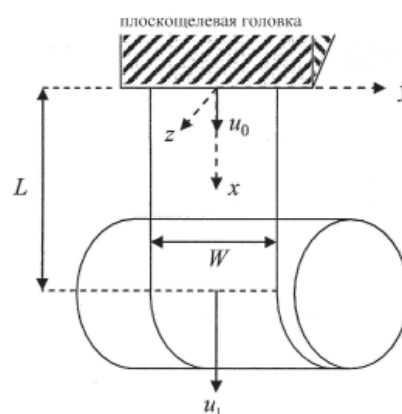


Рис. 1. Схема процесса.

В данной работе вязкоупругие реологические свойства описываются верхнеконвективной моделью Максвелла (ВКМ):

$$\tau + \lambda \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \tau - \nabla \vec{V}^T \cdot \tau - \tau \cdot \nabla \vec{V} \right) = \mu (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) \quad (1)$$

где τ – тензор напряжений, λ – время релаксации, $\vec{V}$ – вектор скорости, μ – вязкость при нулевой скорости сдвига. Поставленная задача решается для неизотермического случая, когда вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры согласно закону Аррениуса:

$$\lambda = \lambda_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]; \quad \mu = \mu_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2)$$

где T – температура полимера, T_0 – температура расплава на выходе из плоскощелевой головки, μ_0 , λ_0 – вязкость и время релаксации при температуре T_0 , E – энергия активации, R – газовая постоянная.

Верхнеконвективная модель Максвелла (ВКМ) может рассматриваться как частный случай реологических моделей Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Все три относят к скоростному (релаксационному) типу реологических моделей. Часто, особенно в зарубежной литературе, их еще называют дифференциальными. ВКМ модель дает неограниченное возрастание напряжений при очень высоких скоростях деформаций [2]. Этому недостатка лишены модели Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Однако при разумно ограниченных скоростях деформации, что имеет место в переработке полимеров, модель ВКМ широко используется при моделировании различных видов течения.

Для данного вида формования плоской пленки реологическая модель (1) в упрощенной форме примет вид:

$$\tau_{xx} - 2\lambda \tau_{xx} \dot{u} = 2\mu \dot{u} \quad (3)$$

$$\tau_{zz} + 2\lambda \tau_{zz} \dot{u} = -2\mu \dot{u}$$

где u – скорость в продольном направлении;

$\dot{u} = \frac{du}{dx}$; τ_x, τ_z – компоненты экстра тензора напряжений в направлении соответствующих координатных осей.

Из (3) нетрудно получить выражение для первой разности напряжений:

$$\tau_{xx} - \tau_{zz} = \frac{4\mu \dot{u}}{1 - 4\lambda^2 \dot{u}^2} \quad (4)$$

При постановке задачи, как уже отмечалось, пренебрегаются инерционные силы и поверхностное напряжение. В этом случае математическая модель данного процесса состоит из следующей системы уравнений:

$$hWu = Q = \text{const} \quad (5)$$

$$W \frac{d}{dx} [(\tau_{xx} - \tau_{zz})h] = \frac{dF}{dx} = 0, \quad (6)$$

где F – постоянное растягивающее усилие на приемном валке; W – ширина полотна; h – толщина пленки; Q – объемный расход полимера, $Q = h_0 W u_0$; h_0, u_0 – толщина пленки и скорость потока на выходе из плоскощелевой головки.

Используя уравнение неразрывности (5), уравнение движения (6) можно представить в следующем виде:

$$Q \frac{d}{dx} \left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} \right) = \frac{dF}{dx} = 0 \quad (7)$$

Последнее уравнение также можно переписать:

$$\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} = \frac{F}{Q} \quad (8)$$

Ввиду неизотермичности процесса математическую модель необходимо дополнить уравнением теплового баланса [3]:

$$\rho c_p h u \frac{dT}{dx} = 2\alpha (T_a - T) + 2k \varepsilon (T_a^4 - T^4) + \rho q \frac{d\beta}{dt}, \quad (9)$$

где ρ, c_p – плотность и теплоемкость полимера; T_a – температура окружающего воздуха; α – коэффициент теплоотдачи; k – постоянная Стефана – Больцмана; q – удельная теплота кристаллизации; ε – коэффициент излучения, β – безразмерная (относительная) степень кристалличности.

Уравнение теплового баланса записано в предположении, что диссипативными тепловыделениями и осевой теплопроводностью можно пренебречь. В отличие от [1], в уравнение (9) включена теплота кристаллизации. Теплофизические свойства считаются постоянными. Температура расплава однородна по толщине пленки и зависит только от продольной координаты.

Представленную математическую модель необходимо дополнить уравнением кинетики неизотермической кристаллизации. Вычисление относительной степени кристалличности β с любой температурно-временной предисторией $T(t)$ осуществлялось в предположении так называемых изокинетических условий, когда временные зависимости скорости роста кристаллических образований и скорости образования активных центров являются подобными функциями [3, 4]:

$$\ln(1 - \beta) = - \left(\int_{t^*}^t K^n(T(t)) dt \right)^n \quad (10)$$

Уравнение (10) является одним из самых простых уравнений для неизотермической кристаллизации. При этом (10) не требует

проведения обширных экспериментов для определения многочисленных эмпирических констант. При этом все экспериментальные измерения неизбежно связаны с различными погрешностями. Функция $K(T)$, являющаяся обратной полупериоду кристаллизации, определялась следующим выражением [4, 5]:

$$K(T) = K_0 \exp \left(-\frac{aT}{T - T_g + b} - \frac{cT_m}{T(T_m - T)} \right), \quad (11)$$

где T_g, T_m – температура стеклования и плавления полимера соответственно, a, b, c – эмпирические константы.

Зависимость скорости кристаллизации от температуры (11) описана выражением для термически активируемой скорости образования зародышей в сочетании с формулой Вильямса – Лэндела – Ферри для энергии активации.

В данной постановке задачи граничные условия выглядят следующим образом:

$$x = 0 \quad u = u_0 \quad h = h_0 \quad T = T_0 \quad (12)$$

$$x = L \quad u = u_1 \quad h = h_1 \quad (13)$$

Задача решалась по итерационной схеме численно методом конечных разностей. Изначально на нулевом шаге итерации использовались распределение скорости и толщины пленки для ньютоновской жидкости в изотермических условиях. Это решение известно [6]:

$$\bar{u}(x) = u_0 \left(\frac{u_l}{u_0} \right)^{\frac{x}{L}}; \quad \bar{h}(x) = h_0 \left(\frac{u_0}{u_l} \right)^{-\frac{x}{L}}$$

Как и во многих работах, посвященных данной задаче, растягивающее усилие F вычислялось таким образом, чтобы удовлетворялось граничное условие $u = u_1$ при $x = L$.

Ниже представлены некоторые результаты расчетов, произведенные в безразмерном виде. На рис. 2 показано изменение относительной степени кристалличности вдоль безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при различных значениях коэффициента теплоотдачи на границе пленка-воздух. Видно существенное влияние интенсивности охлаждения пленки на кинетику кристаллизации. Соответственно отражена важность выбора скорости и температуры охлаждающего воздуха на получаемые эксплуатационные свойства пленки. При этом расчеты показывают, что изменение коэффициента теплоотдачи значительно заметнее сказывается на скорости кристаллизации пленки, чем изменение температуры воздуха.

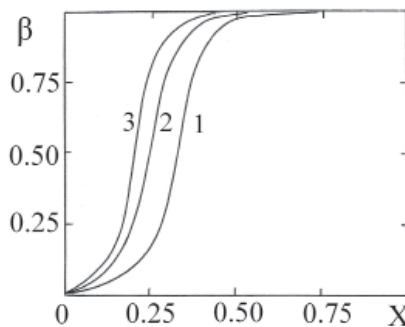


Рис. 2. Влияние интенсивности охлаждения пленки на кинетику кристаллизации. $Wi = 0,01$; $u_l/u_0 = 20$
1 – $\alpha = 10$ Вт/(м²·К); 2 – $\alpha = 30$ Вт/(м²·К); 3 – $\alpha = 40$ Вт/(м²·К).

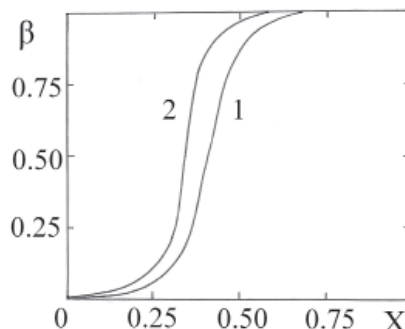


Рис. 3. Влияние реологических свойств полимера на кинетику кристаллизации. $\alpha = 5$ Вт/(м²·К); $u_l/u_0 = 20$; $Wi = 0,01$. 1. $\mu = \mu_0$, $\lambda = \lambda_0$; 2. Представленная модель с учетом (2).

На рис. 3 рассмотрена ситуация, когда считаются постоянными реологические свойства полимера. При этом и вязкость расплава, и время релаксации берутся постоянными величинами при температуре T_0 . Рост вязкости по мере охлаждения полимера приводит к тому, что основная часть продольной деформации пленки происходит в зоне, прилегающей к головке экструдера. В результате, в этой начальной зоне деформации происходит более резкое снижение толщины пленки. Это, в свою очередь, ведет к увеличению скорости охлаждения пленки и, как результат, к ускорению процесса кристаллизации. Из приведенных рисунков видно, насколько важен учет отмеченных факторов в математической модели.

Таким образом, в работе поставлена и решена задача о неизоотермическом формировании вязкоупругой плоской полимерной пленки на основании реологической модели Максвелла. Использование данной модели позволяет получить в явном виде первую разность нормальных напряжений, которая используется при решении уравнения движения. При этом учитывалась зависимость вязкости и времени релаксации от температуры. Кинетика неизоотермической кристаллизации полимера описана в предположении изокинетических условий. Показано существенное влияние различных факторов на кинетику кристаллизации.

Литература

1. Баранов А.В. Неизотермическое формирование вязкоупругой полимерной пленки // Пластические массы, 2019, № 5–6, С. 27–29.
2. Barot G., Rao I.J. Modeling the film casting process using a continuum model for crystallization in polymers // *Int. J. Non-Linear Mech.*, 2005, V. 40, P. 939–955.
3. Баранов А.В., Тябин Н.В., Герасименко В.А. Математическое описание реодинамики и теплообмена при формировании рукавной пленки раздувом // *Инженерно-физический журнал*, 1988, т. 54, №6, С. 956–962.
4. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон: Москва, Химия, 1979.
5. Баранов А.В., Дахин О.Х., Ляпков А.В., Тябин Н.В. Математическое моделирование процесса формирования плоской полимерной пленки // *Инженерно-физический журнал*, 1990, Т.53, №5, С. 862–866.
6. Demay Y., Agassant J.F. An overview of molten polymer drawing instabilities // *Int. Polym. Proc.*, 2014, V. 29, No1, P. 128–139.

Предлагаемые изменения в некоторых стандартах по древесным композиционным материалам Proposed changes to some wood composites standards

Е.М. РАЗИНЬКОВ, К.А. КОРОЛЕВА, Я.В. БЕЗНОСКО

E.M. RAZINKOV, K.A. KOROLEVA, YA.V. BEZNOSKO

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф.Морозова», г. Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

rasinkov50@mail.ru

Для изготовления корпусной мебели широко используются древесно-стружечные плиты (ДСтП) и древесно-волоконистые плиты средней плотности – плиты древесной моноструктурной волокнистой марки ПМВ (МДФ плиты), которые по своим методам испытаний физико-механических свойств должны соответствовать требованиям соответствующих ГОСТов. Анализ некоторых из этих ГОСТов показал, что часть методов испытаний нуждаются в изменениях. К таким ГОСТам относятся: по древесноволокнистым плитам (ДВП) – ГОСТ 32687-2014; по (ДСтП) – ГОСТ 10635-88 и ГОСТ 23234-2009.

Ключевые слова: древесно-стружечная плита, плита древесная моноструктурная волокнистая марки ПМВ

For the manufacture of cabinet furniture, chipboards and medium-density fibreboards (MDF) are widely used. By test methods for physical and mechanical properties, they must comply with the requirements of the relevant state standards. Analysis of some of these standards has shown that some of the test methods need to be changed. These state standards include: for fiberboards - GOST 32687-014; for MDF – GOST 10635-88 and GOST 23234-2009.

Keywords: wood-shaving plate, monostructural wood-based panel fibrous PMV brands

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-36-40

По ГОСТ 32687-2014 [2] (приложение Г) на «Плиты древесноволокнистые сухого способа производства, облицованные пленками на основе термореактивных полимеров» прочность склеивания пленки с поверхностью древесноволокнистой плиты (ДВП) во многом зависит не только от прочности собственно склеивания пленки с поверхностью плиты, но и от прочности поверхности наружного слоя плиты. Одной из главных причин недостаточной прочности наружных слоев плиты является в основном преждевременное отверждение смолы в этих слоях. Это приводит к термодеструкции смолы, что способствует снижению прочности склеивания древесных частиц или волокон [1, 8, 10–12]. Такой дефект приводит к отслаиванию пленки от поверхности плиты, увлекая при этом за собой часть наружного слоя. В основном эта причина является следствием горячего прессования плит в многотажных прессах, а также связана с отсутствием в многотажных прессах механизма для одновременного смыкания плит пресса. Недостаточная прочность наружного слоя плиты особенно ярко проявляется при отслаивании от поверхности плиты бумажно-слоистого пластика [9].

Проанализируем первый ГОСТ 32687-2014, определяющий прочность склеивания облицовочной пленки с поверхностью ДВП показателем «Условная адгезия покрытия к плите средней плотности». Метод определения этого показателя состоит в следующем. Используются образцы ДВП в форме прямоугольника с длиной не менее 310 и шириной не менее 200 мм (допускается применять образцы в форме квадрата). Испытания проводят таким образом, что образец закрепляют на столе. На каждом образце на расстоянии не менее 30 мм от края режущим инструментом делают пять крестообразных надрезов на расстоянии 4–5 мм друг от друга, проникая на всю глубину покрытия до плиты. Режущий инструмент должен быть расположен относительно поверхности плиты под углом 45°. Затем скальпелем поддеваются края прямоугольников надрезанной решетки. Условную адгезию оценивают визуально при помощи лупы по двухбалльной системе: 0 – нет отслаивания либо нелицевая поверхность пленки покрыта полностью или частично отслоившимся древесным волокном; 1 – отслаивание пленки от

плиты, на нелицевой поверхности пленки не наблюдается следов волокна. Такой метод и обработка результатов вызывает ряд вопросов, вот некоторые из них: на какой из сторон образца необходимо производить крестообразные надрезы – на длинной или короткой (или на любой из сторон); какую поверхность пленки принимать за «прямоугольник надрезанной решетки» и др. Как показали наши опыты, этот метод очень несовершенен, и часто даже условно оценить адгезию покрытия к плите бывает невозможным. При таком методе испытаний и оценке не численным методом, а по балльной системе, достоверность результатов очень невелика.

В то же время существует еще метод определения прочности клеевого соединения на неравномерный отрыв облицовочных материалов (с изменением №1) предусмотренный ГОСТ 15867-79 [7], который распространяется на плоские детали и изделия из древесины и древесных материалов, облицованные различными материалами толщиной не более 2 мм, т.е. этот ГОСТ распространяется и на «Плиты древесноволокнистые сухого способа производства, облицованные пленками на основе термореактивных полимеров» (ГОСТ 32687-2014) при толщине пленки не более 2 мм. Но почему-то в ГОСТ 32687-2014 не включен метод определения прочности клеевого соединения на неравномерный отрыв облицовочных материалов (с изменением №1) предусмотренный ГОСТ 15867-79. Однако включен метод определения условной адгезии покрытия к плите средней плотности без всякой ссылки на ГОСТ (которого не существует) для определения такой условной адгезии.

ГОСТ 15867-79 устанавливает метод определения прочности клеевого соединения на неравномерный отрыв облицовочных материалов (с изменением 1) в деталях и изделиях из древесины и древесных материалов. Сущность метода состоит в определении разрушающей нагрузки, приходящейся на единицу ширины образца, с которого происходит отрыв покрытия при неравномерном распределении напряжений по площади склеивания. По этому методу заготовку для образцов распиливают на образцы пилой. Пропилы для образования свесов облицовочного материала не доводят до облицовки на 0,1–0,2 мм. Окончательную доводку пропила до

облицовочного материала и очистку свеса выполняют вручную шлицевой толщиной 0,8 мм и шириной 16 мм. После этого образец помещают в испытательное устройство и при действии пуансона сверху на образец боковые ножи, поддерживающие пленку, должны отслаивать облицовочную пленку. За результат принимается прочность клеевого соединения на неравномерный отрыв облицовочных материалов кН/м или кгс/см, который определяется по формуле

$$g = P / 2b \quad (1)$$

где g – прочность клеевого соединения, кН (кгс); P – разрушающая нагрузка, кН (кгс); b – ширина образца, м (см).

Однако, как указано выше, испытание этим методом не предусмотрено ГОСТ 32687-2014. Кроме того, этот метод неудобен при подготовке и испытании образцов (часто облицовочная пленка ломается или ножи увлекают за собой часть древесного материала и т.д.).

Проанализируем второй ГОСТ 32687-2014, предусматривающий определение показателя «Предел прочности при изгибе» облицованных пленками ДВП с односторонней или двухсторонней облицовкой. При этом предел прочности плит при изгибе должен определяться по ГОСТ 10635-88 [4]. Однако ни в ГОСТ 32687-2014, ни в ГОСТ 10635-88 не указано, как размещать испытываемый образец плиты с односторонней облицовкой пленкой в испытательное устройство (облицованной стороной вниз или вверх)? Как показали наши исследования, в зависимости от того, как размещается образец в испытательном устройстве (облицованной стороной вниз или вверх), результаты получаются разные. В доказательство ниже приведены полученные нами результаты.

Проанализируем третий ГОСТ 23234-2009 [3], который устанавливает метод испытания ДСтП для определения удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя плиты. Анализ показал следующее:

1) Метод испытания позиционируется как метод определения удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя плиты (слоя, расположенного от поверхности плиты на 0,2–0,7 мм), но не поверхностного слоя плит. Но для облицованных пленками плит, как ДСтП, так и ДВП, важен метод определения удельного сопротивления нормальному отрыву прежде всего не наружного, а поверхностного слоя плиты, к которому приклеивается облицовочная пленка. Но такого метода не предусмотрено ни одним ГОСТ по деревопереработке.

По методу ГОСТ 23234-2009 происходит разрушение плит на глубине в среднем 0,5 мм, где, как показали наши предварительные эксперименты, величина этого сопротивления значительно ниже сопротивления поверхностного слоя;

2) Метод испытания не предусматривает определение удельного сопротивления нормальному отрыву от кромки плиты, в то время как кромка плиты тоже облицовывается пленками.

Обоснование необходимости изменений в первом ГОСТ 32687-2014. Для большей достоверности результатов по определению прочности склеивания пленки с поверхностью плиты можно пойти по пути определения удельного сопротивления нормальному отрыву пленки от поверхности плиты. При этом можно пользоваться методом подготовки образцов, который предусмотрен ГОСТ 23234-2009 для определения удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя плиты. Для этого метода используются образцы размером 50×50 мм. В центре поверхности образца производится спиральным дереворежущим с подрезателем сверлом (ГОСТ 22053-76) кольцевая канавка глубиной (0,5±0,2) мм. К выделенной кольцевой канавкой площади на пластъ образца приклеивается испытательная головка с равномерно нанесенным на нее клеем. При использовании этого метода испытательная головка приклеивается к выделенной кольцевой канавкой площади облицовочной пленки. После испытаний образцов удельное сопротивление нормальному отрыву пленки от плит в МПа (кгс/см²) вычисляется с точностью до 0,01 по формуле

$$\sigma_{уд} = P/F \quad (2)$$

где P – наибольшая нагрузка на образец в момент его разрушения, Н (кгс); F – рабочая площадь испытательной головки, мм².

С тем чтобы установить возможность разницы в результатах удельного сопротивления плит с односторонней облицовкой, испытываемые образцы были пронумерованы от 1 до 10. После этого

сначала определяли удельное сопротивление каждого образца (например, №1) с необлицованной стороны плиты, а затем испытывали этот показатель с оборотной (облицованной) стороны этого же образца.

Обоснование необходимости изменений во втором ГОСТ 32687-2014. При исследовании способа размещения образцов при определении предела прочности плит при изгибе были испытаны промышленные ДВП толщиной 16 мм и плотностью 785–807 кг/м³, в которых была облицована белой термореактивной пленкой одна пластъ.

В первом варианте испытываемые образцы размещали в испытательном устройстве вниз, т.е. облицованную пластъ укладывали на опоры. Во втором варианте на опоры укладывали образец с необлицованной пластью.

Обоснование необходимости изменений в третьем ГОСТ 23234-2009. Прежде чем проводить исследования на удельное сопротивление нормальному отрыву слоев плит, для опытов были испытаны прочностные свойства промышленных ДСтП и плиты древесные моноструктурные средней плотности (ПМВ). В табл. 1 приведены результаты этих испытаний, которые показали, что отобранные для изучения удельного сопротивления отрыву наружного слоя плиты материалы являются качественными и соответствуют техническим требованиям ГОСТ [5, 6].

Для испытания на отрыв наружного слоя пласти плит использовали метод подготовки образцов по ГОСТ 23234-2009. Для этого из каждой отобранной для испытания плит ДСтП и ПМВ вырезали образцы размером 50×50 мм. В центре поверхности образца делали спиральным дереворежущим с подрезателем сверлом (ГОСТ 22053-76) кольцевую канавку глубиной (0,5±0,2) мм. К выделенной кольцевой канавкой площади на пластъ образца приклеивали испытательную головку с равномерно нанесенным на нее клеем.

Для испытания на отрыв поверхностного слоя плит к поверхности образцов 50×50 мм приклеивали испытательную головку с равномерно нанесенным на нее клеем. Выдавливаемый головкой клей на поверхность плиты тщательно убирали с поверхности.

Для испытания на отрыв кромок плит (толщиной 20 мм) в кромке также делали кольцевую канавку глубиной около 0,5 мм.

Удельное сопротивление нормальному отрыву наружного слоя в МПа (кгс/см²) вычисляли с точностью до 0,01 по вышеприведенной формуле.

В соответствии с техническими требованиями ГОСТ на ДСтП и ПМВ, (соответственно 10632-2014 [5] и 32274-2013 [6]) величина удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя ДСтП и ПМВ толщиной 13–20 мм должна быть не ниже 0,8 МПа при плотности ДСтП 550–820 и плотности ПМВ 600–800 кг/м³.

Результаты сводятся к следующему. По первому ГОСТ 32687-2014 нами были проведены исследования удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя и пленки от поверхности ламинированных (с одной стороны) плит МДФ, изготовленных двумя предприятиями (первым и вторым). Используемые породы древесины при изготовлении плит были следующие. Плиты обеих предприятий из смеси хвойных и лиственных пород с преобладанием лиственных – вариант №1 (первое предприятие) и с преобладанием хвойных пород – вариант №2 (второе предприятие). Толщина плит составляла 16 мм. Плотность плит предприятий составляла, кг/м³: №1, вариант 1 – 807; №1, вариант 2 – 800 и №2, вариант 2 – 785. Полученные результаты со статистической обработкой приведены в табл. 1. Для наглядности полученные результаты представлены на рис. 1.

Полученные результаты показали, что удельное сопротивление нормальному отрыву со стороны ДВП облицованной пленкой происходит не по клеевому слою между пленкой и поверхностью плиты, а по плите. Это означает, что прочность склеивания пленки с поверхностью плиты при отрыве выше прочности склеивания древесных волокон между собой. Из результатов табл. 1 следует, что удельное сопротивление нормальному отрыву плиты со стороны облицовочной пленки выше, чем с необлицованной стороны плиты. Это увеличение составляет, %: 24 – для предприятия №1, вариант 1, 20 – для предприятия №1, вариант 2 и 23,5 – для предприятия №2, вариант 2. Такой результат можно объяснить, видимо, тем, что при облицовывании поверхности плиты пленкой в прессе происходит дополнительное уплотнение поверхностного слоя пли-

ты, что приводит к увеличению плотности этого слоя и, как следствие, повышается удельное сопротивление нормальному отрыву этого слоя.

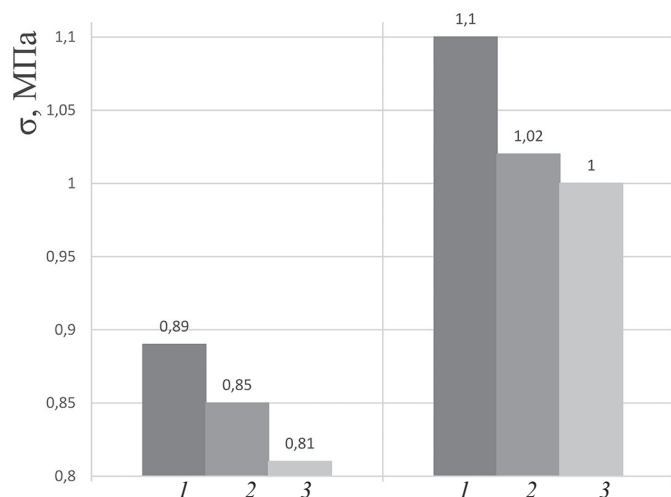


Рис. 1. Результаты удельного сопротивления нормальному отрыву с необлицованной и облицованной сторон плиты: 1 – №1, вариант 1; 2 – №1, вариант 2; 3 – №2, вариант 2.

Дополнительные опыты по определению условной адгезии покрытия к плите средней плотности по ГОСТ 32687-2014 показали, что результат соответствует баллу 0, т.е. нет отслаивания пленки от поверхности плиты, как нет отслаивания пленки по результатам табл. 1.

Поэтому за показатель «Условной адгезии покрытия к плите средней плотности» по ГОСТ 32687-2014 можно принять удельное сопротивление нормальному отрыву со стороны плиты, облицованной пленкой. При этом можно будет считать, что если в результате испытаний пленка отрывается по клеевому слою, то это будет соответствовать баллу 1 по ГОСТ 32687-2014. Если отрыв происходит по плите, то это будет соответствовать баллу 0. При такой оценке мы уже получим численные значения удельного сопротивления со стороны плиты, облицованной пленкой (как в табл. 1). В этом случае мы уже можем судить о причинах недостаточной величины удельного сопротивления нормальному отрыву плиты со стороны облицовочного слоя с целью увеличения этого показателя, а значит, и прочности склеивания пленки с поверхностью плиты.

Таблица 1. Статистические показатели результатов удельного сопротивления нормальному отрыву с необлицованной и облицованной стороны плиты.

Предприятие	Статистические показатели				
	Среднее арифметическое удельного сопротивления, МПа	Среднеквадратическое отклонение, МПа	Вариационный коэффициент, %	Средняя ошибка, МПа	Показатель точности, %
удельное сопротивление нормальному отрыву с необлицованной стороны плиты					
№1, вариант 1	0,89	0,087	9,78	0,0276	3,1
№1, вариант 2	0,85	0,091	10,71	0,0289	3,4
№2, вариант 2	0,81	0,092	11,36	0,0292	3,6
удельное сопротивление нормальному отрыву с облицованной стороны плиты					
№1, вариант 1	1,10	0,130	11,82	0,041	3,7
№1, вариант 2	1,02	0,130	12,75	0,041	4,0
№2, вариант 2	1,00	0,120	12,00	0,038	3,8

Таблица 2. Статистические показатели результатов предела прочности плит при изгибе в зависимости от способа размещения образцов в испытательном устройстве.

Предприятие	Статистические показатели				
	Среднее арифметическое предела прочности при изгибе, МПа	Среднеквадратическое отклонение, МПа	Вариационный коэффициент, %	Средняя ошибка, МПа	Показатель точности, %
предел прочности при изгибе плит при размещении на опоры облицованной пластью					
№1, вариант 1	44,79	4,11	9,18	1,30	2,9
№1, вариант 2	44,89	3,82	8,51	1,21	2,7
№2, вариант 2	36,98	3,03	8,19	0,96	2,6
предел прочности при изгибе плит при размещении на опоры необлицованной пластью					
№1, вариант 1	33,14	4,80	14,48	1,52	4,6
№1, вариант 2	32,38	2,88	8,89	0,91	2,8
№2, вариант 2	29,21	3,98	13,63	1,26	4,3

По второму ГОСТ 32687-2014. Результаты испытаний при исследовании предела прочности плит при изгибе по ГОСТ 10635-88, в зависимости от способа размещения образца в испытательном устройстве, приведены в табл. 2.

Для наглядности полученные результаты представлены на рис. 2.

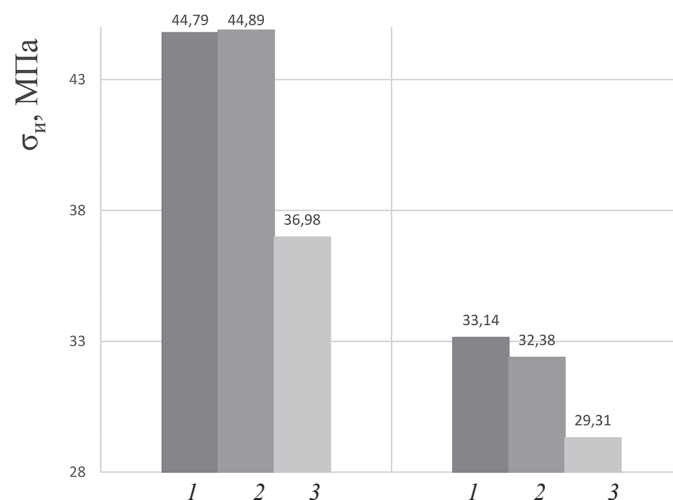


Рис. 2. Зависимость предела прочности плит при изгибе в зависимости от способа размещения образцов в испытательном устройстве: 1 – №1, вариант 1; 2 – №1, вариант 2; 3 – №2, вариант 2.

Результаты показали (табл. 2), что предел прочности плит при изгибе в значительной мере зависит от способа размещения образцов в испытательном устройстве. При размещении образцов на опоры необлицованной пластью предел прочности оказался значительно ниже, чем при размещении образцов на опоры облицованной пластью. Такая разница в показателе характерна для обоих предприятий и вариантов. Так, при размещении на опоры образцов облицованной пластью предел прочности плит при изгибе составил от 36,98 до 44,89 МПа, а при размещении на опоры образцов необлицованной пластью этот показатель составил от 29,21 до 33,14 МПа в зависимости от предприятия и варианта. Такое различие составило, % (относительно результатов для образцов при размещении на опоры необлицованной пластью): для предприятия №1, вариант 1 – 35,15; для предприятия «1, вариант 2 – 38,14 и для предприятия №2», вариант 2 – 26,60.

На рис. 3 и 4 представлен характер разрушения образцов при их размещении на опоры необлицованной и облицованной пластью.

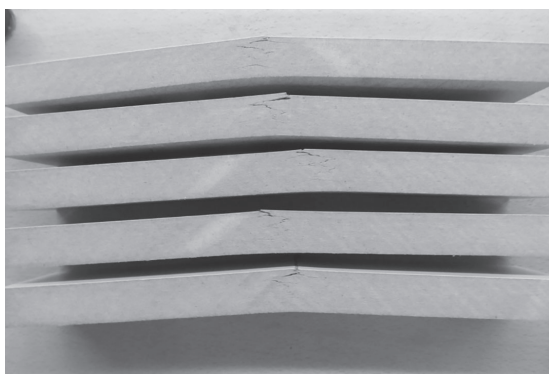


Рис. 3. Характер разрушения образцов при размещении на опоры облицованной пластью.

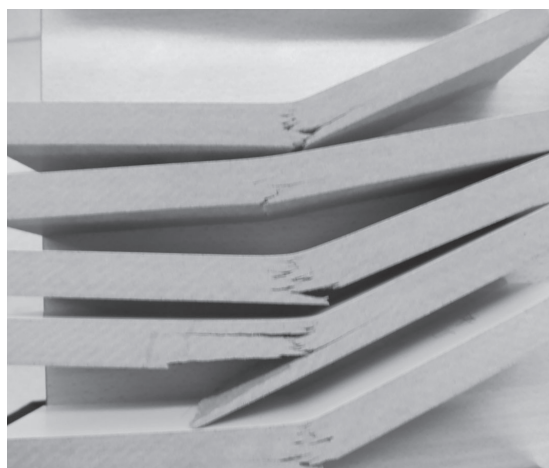


Рис. 4. Характер разрушения образцов при размещении на опоры необлицованной пластью.

Как видно из рис. 3, образцы, выдерживая большую разрушающую нагрузку, при разрушении изгибаются незначительно и только надламываются. В то же время образцы рис. 4 изгибаются в момент разрушения в большей мере, происходит расслоение плит, и большая часть образцов просто разламывается.

Таким образом, при испытании плитных материалов с односторонним облицовыванием пленками в ГОСТ 10635-88 необходимо предусмотреть способ размещения образцов при испытании предела прочности при изгибе (размещать образцы на опоры испытательного устройства облицованной или необлицованной пластью). При этом в ГОСТ 32687-2014 (табл. 3) необходимо внести изменения в значения нормы показателя предела прочности при изгибе для группы качества плит А и Б.

По третьему ГОСТ 23234-2009. Результаты испытаний плит на удельное сопротивление нормальному отрыву различных слоев плит приведены в табл. 3, которые были обработаны по правилам статистики. Для наглядности полученные результаты представлены на рис. 5 в виде гистограммы.

Как следует из полученных данных, удельное сопротивление в большей мере зависит от глубины расположения слоя в плите. Это характерно как для ДСтП, так и для ПМВ. Наибольшее значение удельного сопротивления имеют поверхностные слои плит и ДСтП и ПМВ. Значения исследуемого показателя для этих слоев плит составили соответственно 1,43 и 1,15 МПа. Намного ниже удельное сопротивление для обеих марок плит имеют наружные слои, расположенные на глубине 0,5 мм (по ГОСТ 23234-2009) для которых исследуемый параметр составил 0,81 и 0,82 МПа соответственно, а характер разрушения наружных слоев в среднем на глубине 0,5 мм наблюдается по древесной массе. Что касается удельного сопротивления на отрыв от кромки плит, то здесь результаты для обеих марок плит намного лучше результатов для поверхностного слоя и наружного слоя на глубине 0,5 мм. Так, для ДСтП и ПМВ значения удельного сопротивления составили соответственно 1,9 и 2,6 МПа. Причем характер разрушения был по клееному слою.

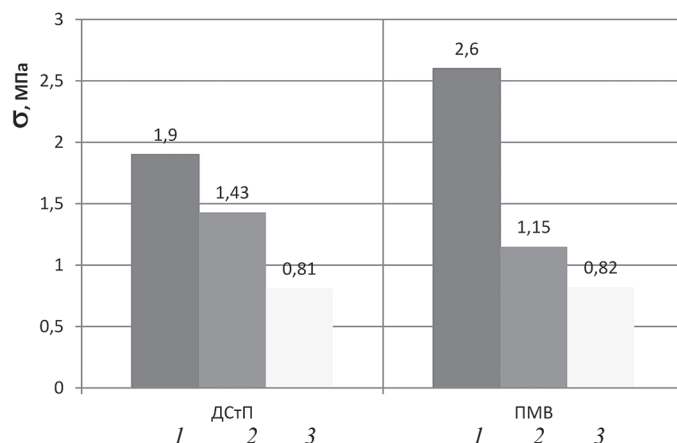


Рис. 5. Результаты удельного сопротивления нормальному отрыву различных слоев плит: 1 – кромка; 2 – наружный (поверхностный); 3 – слой на глубине 0,5 мм от поверхности плиты.

Выводы

1. В ГОСТ 32687-2014 вместо приложения Г (определение условной адгезии покрытия к плите средней плотности) целесообразно ввести показатель «Удельное сопротивление нормальному отрыву облицовочной пленки от поверхности плиты». При этом в вышеприведенном ГОСТ необходимо будет скорректировать значения нормы предлагаемого показателя для группы качества плит (А или Б). Метод определения предлагаемого показателя необходимо предусмотреть в ГОСТ 23234 – 2009.

2. В ГОСТ 32687-2014 или в ГОСТ 10635- 88 необходимо включить способ размещения образцов ДВП с односторонним облицовыванием терморезактивной пленкой в испытательном устройстве, т.е. какой стороной укладывать образец на опоры устройства (облицованной или необлицованной). При этом в ГОСТ 32687-2014 скорректировать значения нормы показателя для группы качества плит (А или Б).

3. Наибольшее значение удельного сопротивления имеют поверхностные слои плит и ДСтП и ПМВ. Значения исследуемого показателя для этих слоев плит составили соответственно 1,43 и 1,15 МПа. Меньшие значения имеет показатель удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя (как по ГОСТ 23234-2009), и он соответственно равен для плит ДСтП и ПМВ 0,81 и 0,82 МПа.

4. Удельное сопротивление нормальному отрыву кромки плит для обеих марок плит намного выше сопротивления поверхностного слоя и наружного слоя на глубине 0,5 мм. Так, для ДСтП и ПМВ значения удельного сопротивления составили соответственно 1,9 и 2,6 МПа.

5. На основании проведенных исследований целесообразно было бы ввести в ГОСТ 23234-2009 метод испытания не наружного слоя плит (на глубине 0,3–0,7 мм), а поверхностного слоя; а в ГОСТ 10632-2014 и ГОСТ 32274-2013 на плиты соответственно ДСтП и ПМВ дополнительно установить требования к величине удельного сопротивления нормальному отрыву поверхностного слоя плит, а не слоя, расположенного на глубине в среднем 0,5 мм от поверхности плит.

Литература

1. Baranov A.V. Non-isothermal process of viscoelastic polymer film casting. *Plasticheskie massy*. 2019;(5–6):27–29. (In Russ.) <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-27-29>
2. ГОСТ 32687-2014. Плиты древесноволокнистые сухого способа производства, облицованные пленками на основе терморезактивных полимеров. Технические требования. Издание официальное: дата введения 2015.07.01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 15 с.
3. ГОСТ 23234 – 2009. Плиты древесно-стружечные. Метод определения удельного сопротивления нормальному отрыву наружного слоя. Издание официальное: дата введения 1981.01.01. – Москва: Стандартинформ, 2011.07.01 – 12 с.
4. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе. Издание официальное: дата введения 1981.01.01. – Москва: Стандартинформ, 1990.01.01. – 11 с.

5. ГОСТ 10632-2014. Плиты древесно-стружечные. Технические условия. Издание официальное: дата введения 1981.01.01. – Москва : Стандартиформ, 2015.07.01 – 12 с.
 6. ГОСТ 32274-2013. Плиты древесные моноструктурные средней плотности. Издание официальное: дата введения 1981.01.01. – Москва: Стандартиформ, 2014.07.01 – 14 с.
 7. ГОСТ 15867-79. Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения прочности клеевого соединения на неравномерный отрыв облицовочных материалов (с изменением 1). Издание официальное: дата введения 1980.01.07. – Москва: Стандартиформ, 1977. – 16 с.
 8. Разиньков Е.М. Состояние связующего в древесно-стружечных плитах. Пластические массы, 2019, №1–2, с. 70–72.
 9. Разиньков Е.М., Кантиева Е.В., Сладких Г.А. Прогиб мебельных щитов и прочность склеивания с их поверхностью бумажно-слоистого пластика. Лесотехнический журнал. 2016. Т. 6. № 1 (21). С. 159–167.
 10. Rodionov V.V. Optimization of molding the polymeric composite material with improved characteristics. *Plasticheskie massy*. 2019;(3–4):55–58. (In Russ.) <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-55-58>
 11. Simonov-Emelyanov I.D. Structure and calculation of filler content in particle-filled polymer composites in mass and volume units. *Plasticheskie massy*. 2019; (5–6):9–10. (In Russ.) <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10>.
 12. Serenko O.A., Vasnev V.A. 1st Korshak All-Russian Conference "Polycondensation processes and polymers". *Plasticheskie massy*. 2019; №3–4, p. 66–67. (In Russ.).
-

Огнестойкие эпоксидно-новолачные пенопласты

Fire resistant epoxy-novolac foams

Ю.Р. РУДНИЦКАЯ, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

J.R. RUDNITSKAYA, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия.

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

panfilov-da@yandex.ru

На основе готовых порошковых композиций материалов ПЭН-И, модифицированных окисленным или терморасширяющимся графитом, получены огнестойкие эпоксидно-новолачные пенопласты. Варьируя содержание газообразователя, достигнута возможность регулирования кажущейся плотности пенопластов в пределах 100–300 кг/м³. Изучены физико-механические характеристики полученных пеноматериалов. Разработана математическая модель планирования эксперимента, позволяющая определить оптимальный состав композиции. Результаты испытаний по определению стойкости образцов пенопластов к горению показали, что полученные пены ведут себя как огнестойкие конструкционные материалы.

Ключевые слова: пенопласты эпоксидно-новолачные, вспучивающиеся антипирены, терморасширяющийся графит, огнестойкость, огнестойкие материалы, негорючие полимеры

Based on ready-made powder compositions of PEN-I materials modified with oxidized or thermally expanding graphite, fire-resistant epoxy-novolac foams were obtained. By varying the content of the blowing agent, it is possible to control the apparent density of the foams within 100–300 kg/m³. The physical and mechanical characteristics of the resulting foams were studied. A mathematical model for planning an experiment has been developed, which allows to determine the optimal composition. The results of tests to determine the resistance of foam samples to combustion showed that the resulting foams behave as fire-resistant structural materials.

Keywords: epoxy-novolac foams, intumescent flame retardants, heat-expanding graphite, fire resistance, fire-resistant materials, non-combustible polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-41-44

Введение

Современная промышленность нацелена на внедрение в различные сферы народного хозяйства полимерных материалов, благодаря комплексу их ценных свойств – прочности, высокой тепло- и звукоизоляции. Традиционные композиционные материалы зачастую уступают по свойствам композитам, созданным на полимерной основе, поэтому наблюдается тенденция к росту производств полимерных материалов и расширению областей их применения [1].

Однако повышенные требования к пожарной безопасности в гражданском авиа-, судо- и машиностроении не допускают к использованию в данных сферах многие полимеры, так как органические материалы склонны к возгоранию, что делает конструкции из них пожароопасными. Модификация существующих и создание новых трудногорючих материалов является важной задачей.

Для снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов используются специальные добавки – антипирены. В настоящее время можно выделить несколько групп наиболее используемых антипиренов [2]:

- галогенсодержащие антипирены;
- фосфорсодержащие антипирены;
- антипирены, содержащие алюминий, бор, кремний, металлы и активные группировки;
- вспучивающиеся антипирены [3].

Наибольшее распространение на данный момент получили галогенсодержащие антипирены. Их эффективность увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I$. Однако продукты термического разложения многих галогенсодержащих добавок обладают токсичностью, способны влиять на организм человека и состояние окружающей среды. Также для достижения нужных показателей огнестойкости необходимо введение больших количеств антипирена, что отрицательно влияет на физико-механические характеристики материала [4].

Помимо соединений галогенов, в целях ингибирования процессов горения часто используют фосфорсодержащие компоненты. Их действие направлено на увеличение негорючего остатка и затруднение доступа окислителя к материалу за счет образования слоя высококипящих фосфорных кислот [5].

Вместе с основными замедлителями горения для повышения огнестойкости полимерных материалов применяют: бор-, алюминий-, кремний-, металлсодержащие соединения; карбонаты; силикаты металлов и многое другое. Антипирены этой группы обычно используют в смеси с галоген- или фосфорсодержащими добавками, так как применение данного типа замедлителей горения в чистом виде зачастую не приводит к повышению огнестойкости в нужной степени. Многие из антипиренов этой группы представляют собой твердые вещества и обладают ограниченной совместимостью с полимерами.

В настоящее время большой интерес представляют вспучивающиеся антипирены. Не столь распространенные по сравнению с другими типами замедлителей горения, они являются эффективным средством придания огнестойкости полимерным материалам. Одним из представителей этого класса добавок является интеркалированный или терморасширяющийся графит (ТРГ).

Реакция интеркалирования характерна для многих слоистых соединений: графит, дихалькогениды переходных металлов, вермикулит, фосфаты металлов и др. При внедрении атомов или молекул интеркалатов в межплоскостное пространство расстояние между монослоями увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной неорганической матрицей и образуется новая структура.

При тепловом ударе частицы ТРГ увеличиваются в объеме, образуя собой слой пены, препятствующий дальнейшему распространению пламени и обеспечивающий защиту конструкции. Увеличение объема твердых частиц (значительное, до сотен раз)

индуцируется интеркалированным или окисленным графитом при нагреве в результате повышения давления газа внутри графитовой матрицы (до 1,5 МПа), происходящем вследствие испарения интеркалата либо выделения газообразных продуктов химической реакции с участием интеркалата и его производных. Увеличение объема происходит, в основном, путём изменения высоты графитовой частицы, то есть вдоль кристаллографической оси, при этом диаметр частицы практически не изменяется [3, 5, 6].

Терморасширяющийся графит является эффективным антипиреном. Каждая его частица при тепловом воздействии увеличивается в размере в несколько десятков раз, образуя защитный слой [7, 8]. По этой причине количество вводимого в полимерный материал ТРГ значительно уступает необходимому количеству классических антипиренов для достижения сопоставимых результатов [9].

Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН-И, разработанные на кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института, являясь уникальными конструкционными материалами, обладающими высокими физико-механическими показателями и эксплуатационными свойствами [10]. Совокупность характеристик данных пен обеспечивает их высокую востребованность на отечественном рынке.

Но, как и большинство полимерных материалов, ПЭН-И обладает существенным недостатком – горючестью. Повышение огнестойкости данного материала позволит расширить области его применения. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пеноматериалов путем введения интеркалированных соединений графита является целью данной работы.

Экспериментальная часть

Пенопласты ПЭН-И представляют собой порошковые полуфабрикаты, основой которых является эпоксидно-новолачный блок-соолигомер [10]. Для приготовления модифицированных композиций в готовый полуфабрикат ПЭН-И-150 вводили от 0,5 до 50 мас.ч. ТРГ. Вспенивание проводили в закрытых металлических формах при температуре 110°C в течение 6 часов [11].

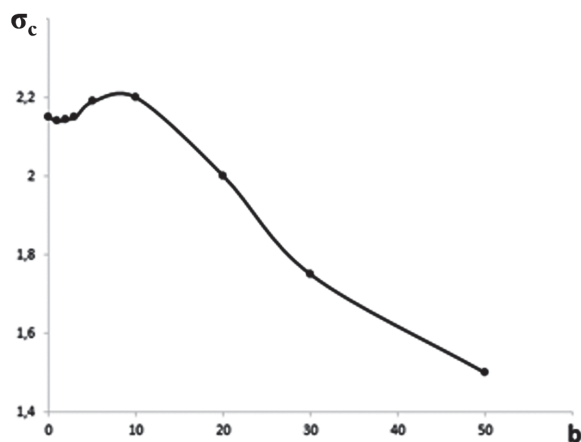


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения образцов пенопластов при сжатии (σ_c , МПа) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

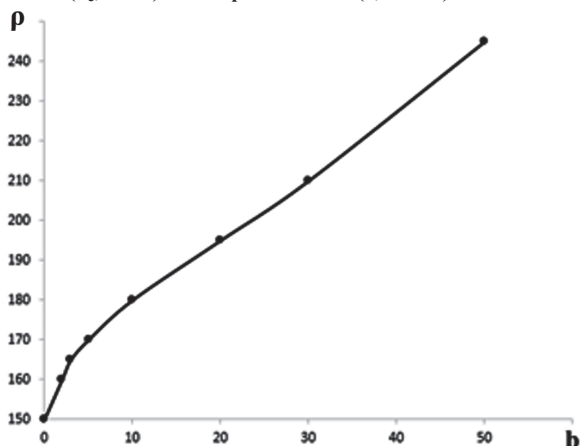


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов пенопластов (ρ , кг/м³) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

Исследовали такие показатели как разрушающее напряжение при сжатии, кажущаяся плотность и кажущаяся стойкость к горению.

Зависимость разрушающего напряжения при сжатии (рис. 1) от содержания ТРГ носит экстремальный характер. Наибольшее значение разрушающего напряжения при сжатии наблюдается при содержании ТРГ 10 мас.ч.

Зависимость кажущейся плотности от содержания ТРГ (рис. 2) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания антипирена.

Дальнейшие исследования проводили с использованием образцов с содержанием ТРГ соответственно 10, 25 и 50 мас.ч.

Значительное увеличение кажущейся плотности пенопластов компенсировали изменением содержания химического газообразователя. В ходе исследований установлена возможность регулирования кажущейся плотности в пределах 100–300 кг/м³.

При создании новых или модификации существующих композиционных материалов могут возникнуть затруднения в поиске оптимального состава. Математическое моделирование, призванное решить эту проблему, проводили на основе имеющихся данных при помощи программы PTC Mathcad Prime 4.0. Функции polyfit и polyfitstat позволили получить коэффициенты уравнения квадратичной регрессии для кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии и провести дисперсионный анализ для проверки качества аппроксимации.

При проверке качества аппроксимации было выяснено, что полученные математические модели квадратичной зависимости кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии от состава (мас.ч.) исходной смеси имеют довольно высокую сходимость – 98,1% и 96,4% соответственно.

В результате проделанной работы на основании данных по 9 экспериментальным точкам были составлены уравнения полиномиальной регрессии, позволяющие с большой точностью как подобрать необходимый состав для получения заданных свойств, так и спрогнозировать свойства, опираясь на состав исходной смеси (рис. 3, 4).

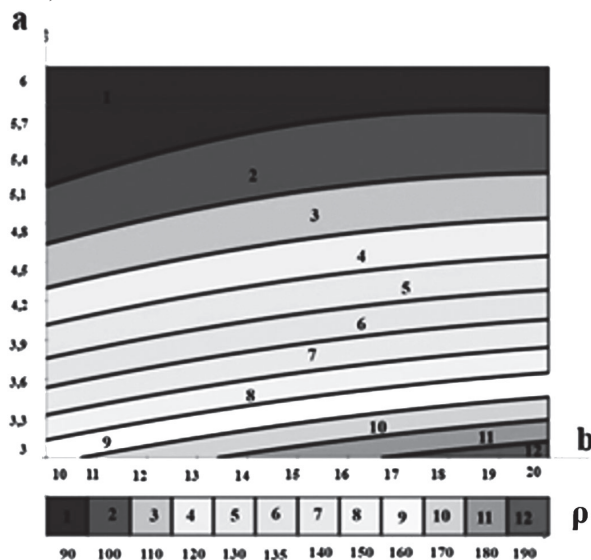


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности пенопластов (ρ , кг/м³) от содержания газообразователя (a , мас.ч.) и содержания ТРГ (b , мас.ч.).

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к ПЭН-И-150, были выбраны следующие рецептуры модифицированных эпоксидно-новолачных пеноматериалов (таблица 1).

Таблица 1. Рецептуры модифицированных эпоксидно-новолачных пенопластов.

Образец	Содержание ТРГ, мас.ч.	Содержание газообразователя, мас.ч.
1	10	3,5
2	25	4,0
3	50	5,3

Исследованы такие показатели разработанных материалов, как разрушающее напряжение при изгибе, сжатии, водо-, бензопоглощение, содержание гель-фракции; проведен термомеханический анализ.

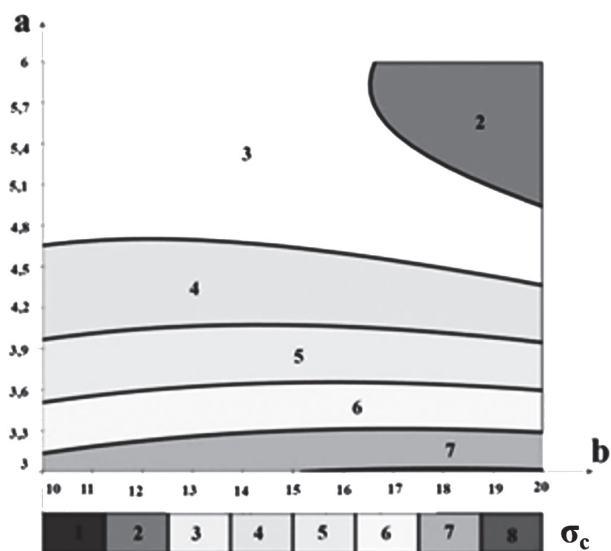


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии пенопластов (σ_c , МПа) от содержания газообразователя (a , мас.ч.) и содержания ТРГ (b , мас.ч.)

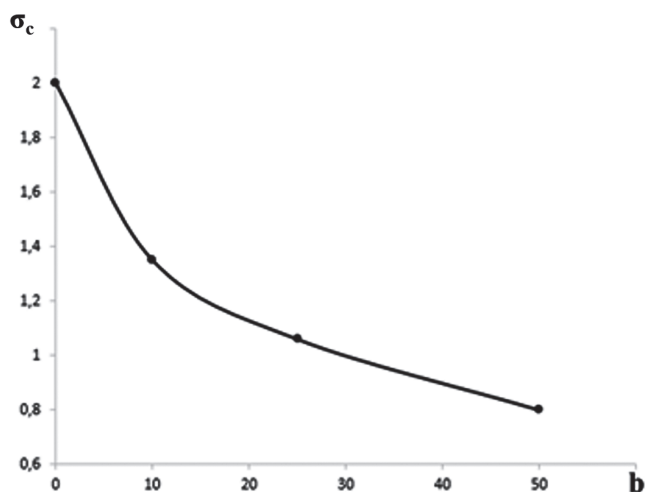


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов пенопластов (σ_c , МПа) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

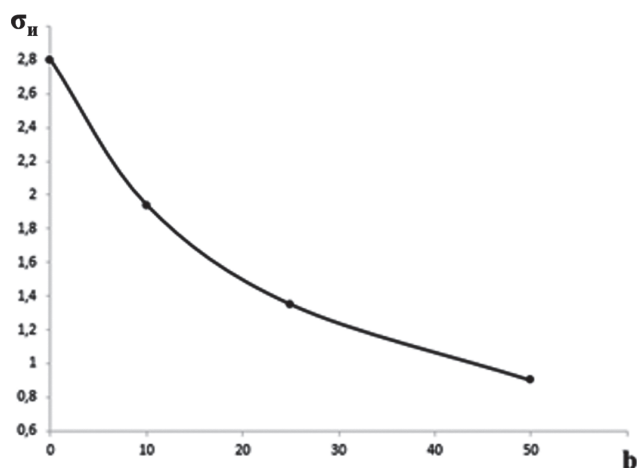


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов пенопластов (σ_n , МПа) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

Зависимости разрушающих напряжений при сжатии (рис. 5) и изгибе образцов пенопластов (рис. 6) от содержания модифицирующей добавки показали снижение прочностных характеристик при увеличении содержания ТРГ.

Для проведения термомеханического анализа использовали модифицированный консистометр Хепплера. Сущность метода заключается в непрерывном измерении нагружаемого образца в условиях изменяющейся температуры.

В качестве образцов использовали таблетки с высотой $h = 10$ мм и диаметром $d = 10$ мм. Для определения геометрической устойчи-

вости образцов пенопластов под действием температуры нагрузка на образец составляла 10 Н. По полученным значениям строили графики (рис. 7). Установлено, что с повышением содержания антипиреновой добавки снижается теплостойкость пеноматериалов.

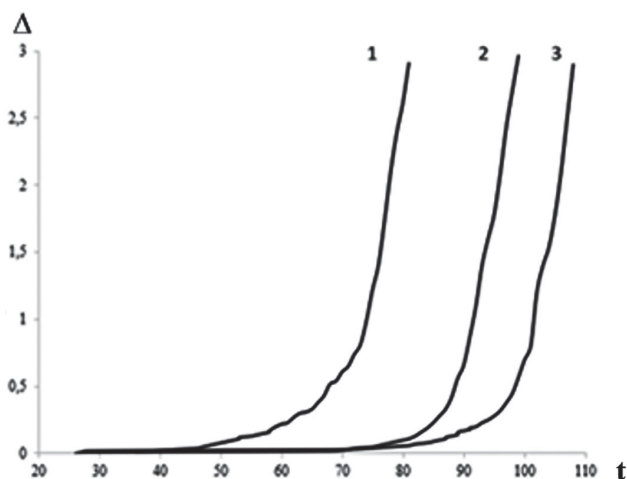


Рис. 7. Термомеханические кривые пеноматериалов – зависимость деформации (Δ , %) от температуры (t , °C). 1 – 50 мас.ч. ТРГ, 2 – 25 мас.ч. ТРГ, 3 – 10 мас.ч. ТРГ.

Испытания на водо- и бензопоглощение проводили по изменению массы образцов через час, сутки, 7 дней и 14 дней (рис. 8–9). Увеличение содержания модифицирующей добавки приводит к снижению водо- и бензопоглощения, что является положительным эффектом. Одним из объяснений такого явления может являться то, что вводимые в матрицу полимера частицы графита гидрофобны.

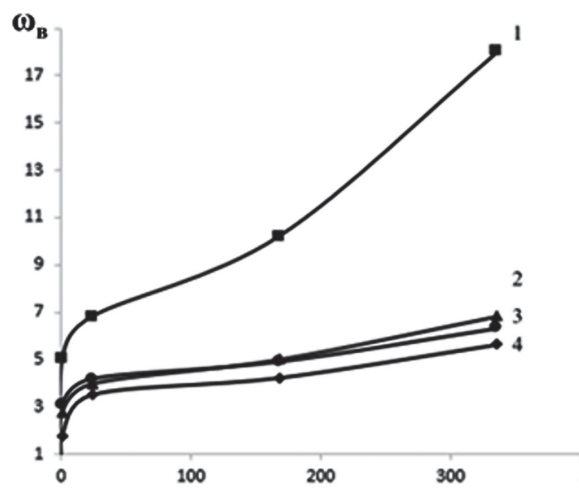


Рис. 8. Зависимость водопоглощения пеноматериалов (ω_b , %) от времени (τ , ч). 1 – 0 мас.ч. ТРГ (немодифицированный ПЭН-И-150), 2 – 10 мас.ч. ТРГ, 3 – 25 мас.ч. ТРГ, 4 – 50 мас.ч. ТРГ.

Определение содержания гель-фракции (таблица 2) проводили по методу экстракционного гравиметрического анализа. В качестве растворителя использовали ацетон. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета в течение 10 часов.

Таблица 2. Содержание гель-фракции исследуемых образцов.

Образец	Содержание ТРГ, мас.ч	Содержание гель-фракции, %
ПЭН-И-150	0	89–91
1	10	85–86
2	25	90–91
3	50	91–92

Определение содержания гель-фракции показывает, что пенопласты, модифицированные ТРГ, хорошо отверждаются, степень отверждения сопоставима с промышленно-выпускаемым пенопластом марки ПЭН-И.

Испытания на определение стойкости образцов пенопластов к горению (таблица 3) проводили по ГОСТ 28157-2018.

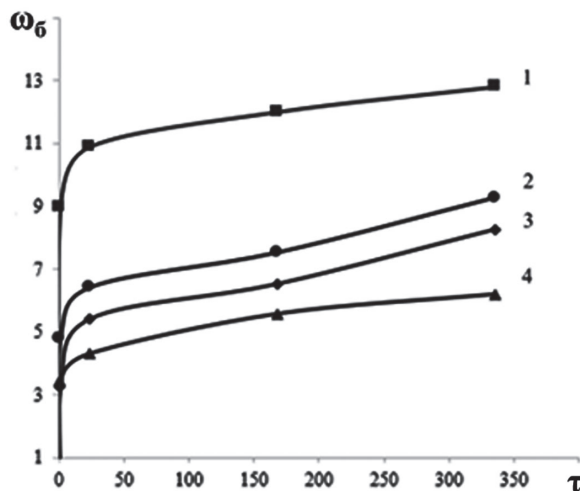
По методу определения скорости распространения пламени материал соответствует категории ПГ, если скорость его горения не превышает 40 мм/мин [13].

Таблица 3. Определение стойкости пеноматериалов к горению в соответствии с ГОСТ 28157-2018.

Материал	Скорость горения	Норма, предъявляемая к материалам для отнесения к категории ПГ	Категория материала
ПЭН-И-150	80,5 мм/мин	Не более 40 мм/мин	Материал нельзя отнести к категории ПГ
ПЭН-И + 10 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению
ПЭН-И + 25 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению
ПЭН-И + 50 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению

Литература

- Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 57-63
- Колодов В.И. Замедлители горения полимерных материалов // М.: Химия, 1980. – С. 274.
- Szeluga U. Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. Elsevier Ltd, 2018. Т. 105. Р. 28–39.
- Чижова М.А., Хайруллин Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №3. – С. 144–145.
- Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, Вып.2. – С. 326–334.
- Кропачев Р.В., Новокшенов В.В. Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №5. – С. 60–63.
- Chiang C.-L., Hsu S.-W. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy/expandable graphite composites // Polym. Int. 2010. Т. 59, No 1. Р. 119–126.
- Хейфец Л.И., Зеленко В.Л. Математическое моделирование процесса термического расширения интеркалированного графита. Методическое руководство // МГУ им. М.В. Ломоносова. 2008. С. 1–49.
- Liu Y.T. Cone Calorimeter Analysis on the Fire-Resistant Properties of FRW Fire-Retardant Particleboard // Adv. Mater. Res. 2011. Т. 311–313. Р. 2142–2145.
- Дворко И.М., Коцелайнен И.В. Пенопласты на основе порошковых эпоксидно-новолачных композиций // Пластические массы. – 1998, № 2, С. 40–42.
- Рудницкая Ю.Р., Панфилов Д.А. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международ. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 121.
- Рудницкая Ю.Р., Муравский А.А. Создание и анализ модели полиномиальной регрессии для модифицированного ПЭН-И-150 // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международ. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 122.
- ГОСТ 28157-2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению [Текст]. – Взамен ГОСТ 28157-89; Введ. с 01.02.2019 – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 11 с.

Рис. 9. Зависимость бензопоглощения пеноматериалов (ω_b , %) от времени (τ , ч.). 1 – 0 мас.ч. ТРГ (немодифицированный ПЭН-И-150), 2 – 10 мас.ч. ТРГ, 3 – 25 мас.ч. ТРГ, 4 – 50 мас.ч. ТРГ.

По результатам испытаний образец ПЭН-И не может быть отнесен к категории ПГ. Скорости распространения пламени модифицированных образцов не удалось зафиксировать, так как пламя затухало после отвода источника горения. В соответствии с требованиями, такие материалы подлежат испытаниям на определение времени горения, чтобы определить высшую категорию огнестойкости (таблица 4).

Сущность метода заключалась в определении времени горения вертикально закрепленных образцов. По стойкости к горению вертикально закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2.

Согласно нормам, предъявляемым к времени горения материалов, все образцы соответствуют категории ПВ-0, являющейся высшей категорией огнестойкости.

Разработанные пены показали себя как огнестойкие конструкционные материалы. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях применения полученных пенопластов в различных отраслях промышленности.

Таблица 4. Определение времени горения образцов в соответствии с ГОСТ 28157-89.

Материал	Время горения образца, сек	Суммарное время горения серии из пяти образцов, сек	Категория материала
ПЭН-И + 10 мас.ч. ТРГ	2	9	ПВ-0
ПЭН-И + 25 мас.ч. ТРГ	1	6	ПВ-0
ПЭН-И + 50 мас.ч. ТРГ	1	5	ПВ-0

Разработка полиметакрилатного загустителя для низкозастывающего трансмиссионного масла

Development of polymethacrylate thickener for low pour point transmission oil

Е.А. БОЛЬШАКОВА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, А.А. МОЙКИН^{1,3}, А.С. МЕДЖИБОВСКИЙ³,
О.Р. ОЖОГИНА¹, А.В. ШИШУЛИНА¹, Л.Г. ЛАЗАРЕВА¹

E.A. BOLSHAKOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, A.A. MOYKIN^{1,3}, A.S. MEDZHIBOVSKIY³,
O.R. OZHOGINA¹, A.V. SHISHULINA¹, L.G. LAZAREVA¹

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

² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

³ ООО НПП «Квалитет», г. Люберцы Московской области, Россия

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

² JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, Russia

³ Qualitet Group, Lyubertsy, Moscow Region, Russia

shirshin@nicp.ru

Определено влияние молекулярной массы и состава полиалкил(мет)акрилатных загустителей на свойства нефтяного сверхнизкозастывающего нафтенowego базового масла марки NS-3 (компания Nynas, Швеция). С использованием стандартных экспериментальных методик показано, что хорошими комплексами загущающих свойств и высокой стойкостью к механодеструкции (которые не уступают показателям применяемой зарубежной присадки Viscoplex 0-220) обладают сополимеры высших алкилметакрилатов с алкильными группами C12–C15, содержащие 5–15% звеньев метилметакрилата или бутилметакрилата и имеющие среднечисловую молекулярную массу $M_n = 18000–20000$. Полученные результаты позволили разработать загущающую присадку K-64-03 для низкозастывающего трансмиссионного масла, которое может эксплуатироваться в высоконагруженной технике в зимних условиях Крайнего Севера. Присадка K-64-03 проявляет требуемые загущающие свойства при повышенных и отрицательных температурах, не ухудшает сверхнизкую температуру застывания базового масла (ниже минус 70°C) и имеет высокую стойкость к механодеструкции.

Ключевые слова: трансмиссионное масло, высоконагруженная техника, арктические условия, модификаторы вязкости, полиалкилметакрилаты, стойкость к деструкции, низкотемпературные свойства

The influence of the molecular weight and composition of polyalkyl (meth) acrylate thickeners on the properties NS-3 ultralow pour point naphthenic base oil (Nynas, Sweden) was determined. Using standard experimental techniques, it has been shown that copolymers of higher alkyl methacrylates with C12–C15 alkyl groups, containing 5–15% methyl methacrylate or butyl methacrylate units and having an average molecular weight $M_n = 18000–20000$, have good thickening properties and high resistance to mechanical destruction (which are not inferior to the indicators of the used foreign additive Viscoplex 0-220). The results made it possible to develop a thickening additive K-64-03 for low pour point transmission oil, which can be used in highly loaded machinery in the winter conditions of the Far North. Additive K-64-03 exhibits the required thickening properties at elevated and negative temperatures, does not worsen the ultra-low pour point of the base oil (below minus 70°C) and has a high resistance to mechanical destruction.

Keywords: transmission oil, highly loaded machinery, arctic conditions, viscosity modifiers, polyalkyl methacrylates, degradation resistance, low temperature properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-45-47

Введение

Основной функцией смазочных масел является снижение трения и износа элементов механизма за счет создания на их рабочих поверхностях устойчивой смазочной пленки, которая фактически заменяет внешнее трение твердых тел на внутреннее трение слоев жидкости [1]. При этом масла должны быть стабильны в процессе эксплуатации (сохранять нужный набор характеристик), иметь хорошую совместимость с уплотняющими материалами, невысокую склонность к пенообразованию и низкую гигроскопичность. Конкретный набор требований к товарным маслам зависит от условий эксплуатации объектов применения и других факторов (экономических, экологических и т.д.), соответственно, их состав и характеристики могут существенно различаться. В частности, одной из важных задач, стоящих перед Россией, является более активное освоение северных территорий. Это требует создания смазочных

материалов с соответствующими свойствами, обеспечивающими надежную и эффективную эксплуатацию техники, в том числе в очень суровых зимних условиях.

Для улучшения температурного градиента вязкости нефтяных масел в них вводятся загущающие (вязкостные) полимерные присадки (добавки), их называют также модификаторами вязкости масел [2, 3]. Действие таких присадок связано со способностью макромолекул образовывать клубки малого объема при низких температурах и «разворачивать» эти клубки, занимать в масле гораздо больший суммарный объем при высоких температурах эксплуатации машин и механизмов. Для высоконагруженных трансмиссионных всепогодных масел, применяемых в условиях сверхнизких зимних температур Крайнего Севера, набор ключевых характеристик включает оптимальную низкотемпературную и высокотемпературную вязкость, очень низкую температуру застывания и

высокую стойкость к механодеструкции (что важно для увеличения времени эксплуатации масел без замены). Поэтому введение загущающих присадок не должно приводить к повышению температур застывания легких (низкозастывающих) базовых масел, применяемых в качестве основы для получения трансмиссионных масел такого типа.

Присадки для масел на основе высших полиалкилметакрилатов (ПМА) широко применяются для регулирования вязкости и снижения (депрессии) температуры застывания нефтяных масел, эксплуатируемых при низких температурах [2, 6, 7]. По сравнению с полимерными загустителями других типов такие присадки обеспечивают маслам лучшую низкотемпературную реологию, хорошую термическую и химическую стабильность. ПМА-присадки хорошо растворимы в минеральных и синтетических маслах, что обуславливает возможность их использования в автомобильных моторных маслах, трансмиссионных маслах, в гидравлических жидкостях и индустриальных маслах. Благодаря указанным преимуществам в некоторых из перечисленных областей применения ПМА-присадки доминируют на рынке или даже являются безальтернативными (например, в качестве депрессоров для всесезонных масел или загустителей для гидравлических жидкостей). Существенным недостатком ПМА-присадок является их относительно низкая стойкость к разрушению при механических нагрузках [7, 8]. Обычно более высокомолекулярные макромолекулы ПМА вносят больший вклад в увеличение индекса вязкости масел, но такие полимеры в большей степени подвержены механодеструкции в сравнении с низкомолекулярными полимерами [2]. Поэтому для определенного типа масла необходима оптимизация молекулярно-массовых и других характеристик ПМА-загустителей.

Выпускаемые в настоящее время российские промышленные ПМА-загустители не обладают требуемым набором свойств для их применения в высоконагруженных трансмиссионных маслах с низкотемпературными свойствами, необходимыми для эксплуатации в зимних условиях Крайнего Севера. Целью данной работы была разработка новой эффективной загущающей присадки для данного типа масел.

Экспериментальная часть

В качестве основы для получения трансмиссионного масла было использовано низковязкое и низкозастывающее нафтенное базовое масло марки NS-3 (компания Nynas, Швеция), имеющее температуру застывания минус 70°C, кинематическую вязкость 2,93 сСт (при 40°C) и 1,09 сСт (при 100°C). Для синтеза присадок использовались промышленные метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат (БМА), а высшие алкилметакрилаты с алкильной группой, содержащей 12–15 атомов углерода (АМА12–15), были синтезированы этерификацией метакриловой кислоты высшими жирными спиртами при катализе серной кислотой по стандартной методике [9]. Полимерные присадки для масел синтезировали методом радикальной полимеризации. Для этого исходную смесь мономеров продували азотом в течение 30 минут для удаления растворенного кислорода. (Со)полимеризацию высших и низших алкилметакрилатов проводили в нефтяном индустриальном масле И-20А при исходной суммарной концентрации мономеров 70–75% мас. и температуре 90–95°C. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил в количестве 0,75% от массы исходных мономеров, ввод инициатора осуществляли порциями с промежутками 1–2 ч. Для регулирования молекулярной массы применяли агент передачи цепи – лаурилмеркаптан. После окончания загрузки инициатора смесь выдерживали при температуре полимеризации еще в течение 1–3 часов.

Содержание непрореагировавших мономеров в реакционных смесях находили методом газовой хроматографии. Для анализа использовали прибор «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VertiBond-1701 (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм). Массовую долю активного полимерного вещества в присадке (АВ) определяли путем осаждения полимера из масляного раствора ацетоном с дальнейшим высушиванием полимера до постоянной массы. Определение кинематических вязкостей присадок при 50, 100 и минус 50°C (v_{50} , v_{100} и v_{-50} соответственно) проводили с использованием вискозиметра типа ВПЖ-2 в соответствии с ГОСТ 33-2000. Молекулярно-мас-

совые характеристики полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖХ-301» с УФ-детектором и колонками Phenogel 10E4A, 10E6A фирмы Phenomenex. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, для расчета молекулярной массы применяли калибровку по полистирольным стандартам. Определение кинематической вязкости загущенного масла также проводили в соответствии с ГОСТ 33-2000. Исследование воздействия ультразвука на загущенные масла проводили с применением ультразвукового генератора ИЛ100-6/1 (потребляемая мощность – 315 Вт, рабочая частота – 23 кГц). При оценке влияния ультразвука на кинематическую вязкость загущенного масла время обработки составляло 50 минут. Показатель стойкости к механодеструкции (СМД) загущенных полимерами масел определяли как степень снижения вязкости загущенного масла после воздействия на него ультразвука по формуле (1):

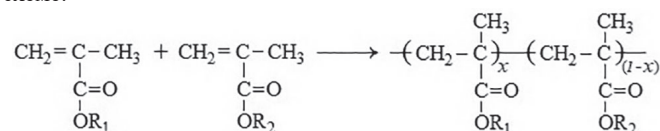
$$\text{СМД} = \frac{v_{50}^1 - v_{50}^2}{v_{50}^1} \times 100\% \quad (1)$$

где v_{50}^1 – значения кинематической вязкости загущенного масла при 50°C до обработки ультразвуком, сСт; v_{50}^2 – значения кинематической вязкости загущенного масла при 50°C после обработки ультразвуком, сСт.

Обсуждение результатов

Депрессорные свойства проявляют ПМА-присадки, содержащие преимущественно 12 и более атомов углерода в алкильных группах, но загущающие свойства ухудшаются для алкильных групп более C15 [2, 6, 7]. Кроме того, введение в состав высших полиалкил(мет)акрилатов ограниченного количества звеньев низших алкилметакрилатов позволяет улучшить низкотемпературные характеристики загущаемых нефтяных масел [9]. Предварительные эксперименты показали, что для сохранения достаточно высокой растворимости (не менее 50% мас.) в используемом базовом масле марки NS-3 при отрицательных температурах полимеры АМА12–15 могут содержать ограниченную долю звеньев ММА или БМА (до 25% для полимеров со значениями M_n 20000–50000).

Исходя из этого, в качестве исследуемых модификаторов вязкости были выбраны сополимеры высших алкилметакрилатов с алкильными группами C12–C15, содержащие до 20% ММА или БМА. Готовая присадка представляет собой раствор полимера в масле, который был синтезирован растворной сополимеризацией алкилметакрилатов АМА 12–15 с ММА или БМА по следующей схеме:



где $R_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $R_2 = \text{CH}_3$ (ММА); C_4H_9 (БМА), x – мольная доля звеньев АМА12–15.

Стойкость к механодеструкции является важным показателем для загущающих присадок для масел, работающих в высоконагруженных механизмах. Поэтому, наряду с загущающей способностью при разных температурах и влиянием на температуры застывания масел, необходима оценка стойкости полимеров к механическим воздействиям. В общем случае хорошо известно, что стойкость к деструкции для полимеров одного состава сильно зависит также от их молекулярной массы [10], но введение звеньев другого строения может влиять на такую зависимость. Поэтому в первой серии экспериментов при введении инициатора в виде 4 порций и загрузке разных количеств регулятора роста цепи были с высоким выходом (конверсия мономеров 95–98%) получены полимеры разного состава, имеющие различную молекулярную массу (значения M_n составили 17000–43000, значения M_w – 32000–160000) и низкие коэффициенты полидисперсности P (1,55–1,84).

На рис. 1 представлена полученная зависимость показателя СМД от молекулярной массы для синтезированных гомо- и сополимеров АМА12–15. Из нее следует, что молекулярные массы и показатель СМД связаны линейной зависимостью, независимо от введения в макромолекулы 5–20% мол. звеньев ММА или БМА.

Соответственно, в маслах для трансмиссионных механизмов, где наблюдаются непрерывные высокие механические нагрузки,

для обеспечения требования незначительного снижения вязкости в ходе эксплуатации необходимо использование низкомолекулярных полимерных загустителей (среднечисловая молекулярная масса менее 30000). Действительно, анализы показали, что применяемый зарубежный поли(мет)акриловый загуститель для трансмиссионных масел марки Viscoplex 0-220 имеет значение $M_n = 21200$.

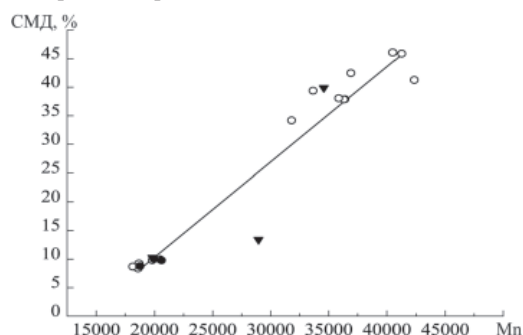


Рис. 1. Зависимость показателя СМД масла NS-3, загущенного до кинематической вязкости 10 сСт, от молекулярной массы полимерных загустителей: AMA12-15 (▼), AMA12-15 – MMA (○), AMA12-15 – БМА (●).

Далее была проведена оценка основных свойств ПМА-присадок с низкой молекулярной массой и повышенной стойкостью к механодеструкции в качестве загустителей для масла марки NS-3 (табл. 1). Требуемые для повышения стойкости к механодеструкции низкие значения молекулярной массы (M_n менее 30000) достигались за счет повышенных концентраций регулятора молекулярной массы (ЛМК) при проведении радикальной полимеризации. Для таких низкомолекулярных полимеров растворимость в базовом масле улучшалась (по сравнению с более высокомолекулярными образцами), и содержание полимеров в присадках было повышено до 68–75% мас.

Таблица 1. Результаты анализа синтезированных сополимеров AMA12-15 и зарубежной присадки Viscoplex 0-220.

№	Сомономер (% мол.)	K, %	M_n	P	AB, % мас.	v_{50} , сСт	v_{100} , сСт
1	–	97,3	28960	1,55	68,3	4208	550
2	–	95,3	19820	1,74	72,4	4396	537
3	ММА (5)	97,0	18600	1,77	75,0	6458	638
4	ММА (15)	95,1	18150	1,76	70,9	6855	770
5	ММА (15)	96,0	19800	1,84	69,0	5297	515
6	ММА (20)	95,4	20470	1,82	71,0	–	–
7	БМА (15)	95,1	18750	1,71	70,3	4657	521
8	БМА (15)	96,6	19950	1,78	71,9	6160	649
9	БМА (20)	96,4	20600	1,84	71,2	7370	729
10	Viscoplex 0-220	–	21200	1,72	74,0	6625	612

Полученные образцы присадок и зарубежный аналог – присадка Viscoplex 0-220 (в качестве объекта сравнения) – были использованы для загущения масла NS-3 до заданного уровня кинематической вязкости (10,0±0,3 сСт при температуре 50°C). Характеристики масла, загущенного синтезированными образцами присадок, представлены в табл.2. Данные по температурам застывания загущенных масел в этой таблице не указаны, поскольку во всех случаях масла не застывали при температуре минус 70°C, что удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Таблица 2. Характеристики образцов масла NS-3, загущенных полученными присадками.

№	Сомономер (% мол.)	C, % мас.*	v_{50}^1 , сСт	v_{50}^2 , сСт	v_{50} , сСт	СМД, %
1	–	11,9	10,0	8,7	1643	13,4
2	–	13,4	9,9	8,8	–	10,3
3	ММА (5)	13,8	10,0	9,1	1006	8,4
4	ММА (15)	13,3	10,0	9,1	1385	8,7
5	ММА (15)	12,9	9,9	8,9	1357	9,8
6	ММА (20)	12,8	10,1	9,1	1345	10,0
7	БМА (15)	13,6	10,1	9,2	1083	8,8
8	БМА (15)	13,1	10,0	8,9	1758	10,1
9	БМА (20)	13,0	10,3	9,3	1440	9,8
10	Viscoplex 0-220	13,1	10,0	9,1	1730	9,5

* C – концентрация полимера в масле NS-3, % мас.

Исследования показали, что для образцов полимеров с молекулярной массой менее 30000 заданная степень загущения масел достигается при концентрации 11,9–13,8%. Однако для полимеров с молекулярной массой выше 21000 показатель СМД составлял

более 10%. Поэтому, с учетом результатов испытаний присадки Viscoplex 0-220 (у которой показатель СМД составляет 9,5%), в качестве стойких к механодеструкции загустителей были отобраны полимеры с молекулярной массой менее 21000 (несмотря на их более низкую загущающую способность). Кроме значений СМД, в качестве других ключевых критериев были выбраны низкая вязкость масла при температуре минус 50°C, а также более низкая концентрация полимера, требуемая для загущения масла до заданной вязкости при температуре плюс 50°C (это фактор важен по экономическим соображениям).

Данные, полученные для образцов полимеров №3–9 (табл. 2), показывают, что хорошими комплексами свойств (лучшими по сравнению с присадкой Viscoplex 0-220) обладают сополимеры, содержащие 5–15% звеньев ММА или БМА и имеющие молекулярную массу $M_n = 18000$ –20000. Введение в полимеры AMA12–15 звеньев низших алкилметакрилатов (ММА или БМА) приводит к значительному (до 40%) снижению низкотемпературной вязкости масел, при этом мало влияя на высокотемпературную загущающую способность и стойкость к механодеструкции.

Таким образом, выявлено, что введение в модификаторы вязкости на основе полимеров AMA12–15 от 5 до 20% звеньев низших алкилметакрилатов (ММА или БМА) способствует значительному снижению низкотемпературной вязкости низкозастывающих трансмиссионных масел, предназначенных для эксплуатации в условиях Крайнего Севера. При этом введение звеньев низкомолекулярных эфиров не ухудшает высокотемпературные загущающие свойства присадок и обеспечивает заданные температуры застывания загущенных масел (не выше минус 70°C), а оптимизация молекулярной массы полимеров позволяет достичь высокой стойкости к механодеструкции. Введение звеньев низших алкилметакрилатов в состав сополимерных загущающих присадок является экономически выгодным, поскольку ММА и БМА являются более дешевым мономерным сырьем по сравнению с AMA12–15. Полученные положительные результаты испытаний позволили разработать отечественную загущающую присадку К-64-03 для низкозастывающего трансмиссионного масла, которое может эксплуатироваться в высоконагруженной технике в зимних условиях Крайнего Севера. Присадка К-64-03 проявляет требуемые загущающие свойства при повышенных и отрицательных температурах, обеспечивает (в отличие от других российских промышленных загущающих присадок) температуру застывания базового масла ниже минус 70°C и имеет высокую стойкость к механодеструкции.

Литература

1. Пенкин, Н.С. Основы трибологии и триботехники: учебное пособие / Н.С. Пенкин, А.Н. Пенкин, В.М. Сербин. – М: Машиностроение, 2008. – 206 с.
2. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение: пер. с англ. 2-го изд. / Л.Р. Рудник; под ред. А.М. Данилова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 928 с.
3. Кламман, Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты: пер. с англ. / Д. Кламман – М.: Химия, 1988. – 488 с.
4. Martini, A. Review of Viscosity Modifier Lubricant Additives / A. Martini, U.S. Ramasamy, M. Len // Tribology Letters. – 2018. – V. 66. – P. 58.
5. Багаутдинов, Д. Т. Подбор загущающих присадок к маслу ВМГЗ / Д.Т. Багаутдинов, А.В. Маринцева, М.П. Кальсина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – №5. – С. 18.
6. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
7. Каплан, С.З. Вязкостные присадки и загущенные масла / С.З. Каплан, И.Ф. Радзевенчук. – Л.: Химия, 1982. – 136 с.
8. Rizvi, S.Q.A. A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design / S.Q.A. Rizvi. – West Conshohocken: ASTM International, 2009. – 665 p.
9. Казанцев, О.А. Влияние состава поли(мет)акрилатных загущающих присадок на температуру застывания гидравлических масел / О.А. Казанцев, С.И. Самодурова, А.П. Сивохин, А.А. Мойкин, А.С. Меджибовский // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 73–78.
10. Taghizadeh M.T. Effect of molecular weight on the ultrasonic degradation of poly(vinyl-pyrrolidone) / Taghizadeh M.T., Asadpour T. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 16. – P. 280–286.

Композиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и эластомера для уплотнений гидравлических устройств

Composite material based on ultra-high molecular weight polyethylene and elastomer for seals of hydraulic devices

О.Е. ПОПОВА, Г.Е. СЕЛЮТИН, Ю.Ю. ГАВРИЛОВ, А.В. ТУРУШЕВ

O.E. POPOVA, G.E. SELYUTIN, YU.YU. GAVRILOV, A.V. TURUSHEV

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), г. Красноярск

Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences"

gavrilov531@mail.ru

Разработан новый износостойкий композиционный материал на основе СВМПЭ, на основе которого можно изготавливать манжеты, не уступающие по своим характеристикам шевронным манжетам для гидравлических устройств. Для придания изделиям дополнительной каркасности и жесткости применены волокнистые наполнители (банавис).

Ключевые слова: неметаллические материалы, модификация, уплотнительные элементы, шевронные манжеты, вулканизация, каркасность, полимерная матрица, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, возвратно-поступательное движение, износостойкий слой

A new wear-resistant composite material based on UHMWPE has been developed, on the basis of which it is possible to produce seals that are not inferior in their characteristics to chevron rings for hydraulic devices. To give products an additional frame structure and rigidity fibrous fillers (banavis) have been used.

Keywords: non-metallic materials, modification, sealing elements, chevron rings, vulcanization, frame, polymer matrix, ultra-high molecular weight polyethylene, reciprocating motion, wear-resistant layer

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-48-50

Введение

Уплотнения из резины и других неметаллических материалов относятся к устройствам общемашиностроительного применения и являются комплектующими изделиями для продукции всех отраслей машиностроения.

Около трети незапланированных остановов техники обусловлена отказом уплотнительных элементов. Разрушение уплотнителей, установленных в различных механизмах, влечет за собой простои в работе оборудования и дорогостоящий ремонт. На предприятиях горнодобывающей и горноперерабатывающей, металлообрабатывающей промышленности ассортимент уплотнителей чрезвычайно высок, наиболее распространенные из них – шевронные манжеты [1].

Шевронные манжеты представляют собой резино-тканевые уплотнения для штоков и цилиндров гидравлических устройств, работающих при высоких давлениях до $5,0 \times 10^7$ Па и температуре от минус 30 до $+50^\circ\text{C}$ [2]. Они обеспечивают надежную герметизацию подвижных разъемных соединений при работе в условиях возвратно-поступательного движения и высокого давления, вследствие их высокой каркасности, жесткости и прочности (за счет хлопчатобумажной тканевой составляющей). Основным фактором, определяющим ресурс шевронных манжет, является физический износ контактирующей поверхности манжет. По данным ООО «КРАМЗ» в зависимости от скорости возвратно-поступательного движения, ресурс работы шевронных манжет составляет 300–650 часов, что по мнению служб эксплуатации недостаточно. Кроме того, стоимость таких уплотнений высока и обусловлена трудоемкостью изготовления, поскольку заготовка для вулканизации манжеты изготавливается вручную из полосок прорезиненной ткани, закроенной под определенным углом. Для подобных уплотнений предъявляются жесткие требования в отношении герметичности, способности работать длительное время при высоких давлениях и температурах.

Перспективным направлением разработки новых материалов является создание композиционных материалов, которые сочетают в

себе как свойства отдельных полимеров, так и совершенно новые, недостижимые при использовании одного полимера.

Целью настоящей работы является разработка дешевого износостойкого композиционного материала, из которого можно было бы изготавливать манжеты для гидравлических устройств с заданными жесткостью, каркасностью и эластичностью, высокой стойкостью к действию фрикционных сил.

К большинству современных конструкционных материалов на основе полимерных матриц предъявляют комплекс требований по стойкости к действию масел, физико-механическим, износостойким, теплофизическим и другим характеристикам. В связи с этим, при создании композитов необходимо подобрать компоненты, которые оказывают комплексное воздействие на полимерную матрицу, обеспечивая синергический эффект. К числу таких компонентов относятся сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Поставленная задача решалась созданием матрицы путем введения в каучук наполнителей, создающих на поверхности изделий износостойкий слой, способный противостоять действию фрикционных сил, жидких агрессивных сред, и придающих изделиям жесткость и каркасность.

Для формирования износостойкого слоя в качестве высокодисперсного наполнителя, способного придать матрице требуемые свойства, вводили модифицированный СВМПЭ. Применение порошка «чистого» СВМПЭ для введения в резину не обеспечивает достаточную стойкость к истиранию, при смешении он плохо распределяется в резине, образуя трудноразрушаемые агломераты. Структурная модификация СВМПЭ ультрадисперсными модификаторами приводит к лучшему распределению его в композиции; значительно повышается стойкость к истиранию [3].

Достоинством СВМПЭ является химическая инертность, высокая износостойкость, низкий коэффициент трения. Благодаря своей уникальной структуре, высокой молекулярной массе СВМПЭ имеет более высокие физико-механические характеристики, хими-

ческую стойкость и триботехнические свойства, чем остальные полиэтилены класса (ПНД). Структурная модификация СВМПЭ ультрадисперсными модификаторами [3] приводит к лучшему распределению его в композиции, износостойкость значительно повышается, т.е. модификация СВМПЭ необходима для улучшения совместимости его с каучуком и улучшения физико-механических характеристик вулканизата. В качестве модификатора в СВМПЭ использовали природный углеродсодержащий материал – карбосил, который представляет собой природный материал, насыщенный углеродным веществом в некристаллизующемся состоянии, содержащий большое количество метаморфизованного органического вещества. Обладает повышенной химической стойкостью и достаточно высоким сопротивлением истиранию. Модификация СВМПЭ карбосилом проводилась в высокоскоростном механоактиваторе «АГО-2С» (при скорости вращения барабанов в переносном движении 1820 об./мин. в течение 15 мин.) который позволяет при ускорениях шаров до 60 g развивать удельную мощность до 100 Вт/г [4]. Экспериментально установлено, что оптимальной дозировкой модификатора для СВМПЭ является 7% от его массы.

Для создания композиционной матрицы был выбран недорогой и доступный цис-изопреновый каучук СКИ-3 отечественного производства в количестве 100 масс. ч., в который вводили модифицированный СВМПЭ в количествах, превышающих общепринятые дозировки, а именно 170 массовых частей, что позволяет позиционировать полученную матрицу (СВМПЭ + СКИ-3) как исследуемый материал на основе СВМПЭ. Применение модифицированного СВМПЭ в высокой дозировке сопровождается значительным увеличением твердости и каркасности изделия, повышается в разы стойкость к истиранию, улучшаются эксплуатационные характеристики за счет формирования на поверхности изделия защитного износостойкого слоя. Благодаря этому отпадает необходимость использования специальных тканей и ручной сборки заготовки, поскольку изготовление деталей из полученного материала производится методом прямого прессования. Соответственно, значительно упрощается технология изготовления манжет, удешевляется их себестоимость, повышаются эксплуатационные характеристики.

Для придания дополнительной каркасности и жесткости вулканизатам нами исследована возможность применения в матрице волокнистых наполнителей – нитей длиной 2–4 мм. Были исследованы нити пропиленовые, поливинилхлоридные и гидратцеллюлозные вязкие (банавис). Лучшие физико-механические

показатели получены при применении банависа (80 масс.ч.), который представляет собой вязкую некрученную нить длиной 4±2 мм, пропитанную латексно-резорцин-формальдегидным составом. Пропитка позволяет улучшить совмещение нитей с другими ингредиентами матрицы.

Для получения полноценного композиционного материала в качестве наполнителей применяли малоактивный технический углерод П-803 и активный технический углерод П-324, комбинация которых позволяет получить высокие упругопрочностные характеристики вулканизата. Вулканизирующая группа содержит: неорганический ускоритель вулканизации – окись цинка, органический активатор вулканизации – стеариновую кислоту, основное вулканизирующее вещество – серу, ускорители вулканизации – N,N-дифенилгуанидин (гуанид Ф) и циклогексил-2-бензтиазол-сульфенамид (сульфенамид Ц), пластификатор – сложный эфир изеокилового спирта и себациновой кислоты (ДЭС). В качестве антиоксиданта и антиозонанта вводили диафен ФП и ацетонанил Н.

Изготовление материала производилось в две стадии на лабораторных вальцах.

Состав приведен в таблице 1.

Полученный композиционный материал не имеет аналогов. Характеристики износостойкого композиционного материала приведены в таблице 2.

Логично было бы привести сравнительные характеристики серийного и разработанного материалов. Но поскольку серийные шевронные манжеты изготавливают из прорезиненной ткани, сравнивать прочностные и износостойкие характеристики резино-полимерного материала и ткани некорректно.

Нами была изготовлена опытно-промышленная партия шевронных манжет для ООО «КРАМЗ» следующих типоразмеров: 50×70, 250×290, 20×35, 150×180, которые были установлены на гидравлических насосах и прессах. В результате промышленных испытаний установлено, что рабочий ресурс опытных уплотнительных манжет превышает существующий ресурс от 1,5 до 6 раз, а кольцо размера 80×68, установленное на прессе ПА 8739, превышает существующий ресурс работы более, чем в 9 раз.

В зависимости от выбранного эластомера, основываясь на исследованной матрице и полученном материале, можно получать композиты с заданными свойствами, например, варьировать их стойкость к различным средам. В частности, замена цис-изопренового каучука на бутадиеннитрильный позволит получить шеврон-

Таблица 1. Состав композиционного материала.

Компонент	Массовые части	Массовые %	ГОСТ или ТУ
Каучук цис-изопреновый СКИ-3	100,0	25,15	ГОСТ 14925-79 ТУ
Сера	3,0	0,75	ГОСТ 127-64
Сульфенамид Ц	1,6	0,40	ТУ 6-14-868
Белила цинковые	5,0	1,26	ГОСТ 202-84
Стеариновая кислота	1,0	0,25	ГОСТ 6484-96
Диафен ФП	1,0	0,25	ТУ 2492-002-0576-1637-99
Ацетонанил Н	1,0	0,25	ТУ 6-00-01691277-202-97
Масло нетоксол	5,0	1,26	ТУ 38.101.999-84
Технический углерод П-234	30,0	7,55	ГОСТ 7885-86
Банавис	80,0	20,12	ТУ 6-06-И-129-87
Модифицированный СВМПЭ	170,0	42,76	ТУ 2211-001-98386801-2007
ИТОГО	397,6	100,00	

Таблица 2. Характеристика композиционного материала, наполненного банависом.

№ п/п	Наименование показателя	Значение	Оборудование (прибор)	ГОСТ или ТУ
1	Условная прочность при растяжении, МПа	10,3	разрывная машина ZMGI-250	ГОСТ 270-75
2	Относительное удлинение при разрыве, %	66		
3	Остаточное удлинение, %	18		
4	Относительная остаточная деформация сжатия в воздухе, 30% при 70°C за 22 час., %	40	сушильный шкаф SNOL 58/350; специальные трубины	ГОСТ 9.024-74
5	Истираемость, см ³ /кВт·час	32,3	машина МИ-2	ГОСТ 426-77
6	Коэффициент старения по относительному удлинению, при 70°C, за 144 час., %	-6	сушильный шкаф SNOL 58/350; разрывная машина ZMGI-250	ГОСТ 9.024-74
7	Твердость по Шору А, усл. ед.	89	твердомер 2033 ТИР	ГОСТ 263-75
8	Плотность, г/см ³	1,00	весы ВЛР-200	ГОСТ 267-73

ные манжеты, стойкие к воздействию нефтяных масел, бензина и других нефтепродуктов.

Выводы

Как видно из таблицы 2, полученный материал обладает достаточно высокими прочностными характеристиками, эластичностью и низкой относительной остаточной деформацией в воздухе при сжатии 30% при температуре 70°C в течение 24 часов, что крайне важно при эксплуатации уплотнительных манжет.

Полученный материал обладает уникально высокой для резино-полимерных материалов износостойкостью, его истираемость находится в пределах от 27 до 33,3 см³/кВт·ч (испытано на 43 образцах).

Разработан принципиально новый композиционный материал на основе модифицированного СВМПЭ и цис-изопренового каучука СКИ-3, наполненный банависом, для использования в гидравлических устройствах в качестве уплотнителей взамен резино-тканевых шевронных манжет по ГОСТ 22704-77.

В зависимости от выбранного эластомера, основываясь на изученной матрице, получена возможность разрабатывать композиционный материал с заданными свойствами, в частности, варьировать стойкость к различным средам.

Применение разработанного материала возможно в машиностроении, горнодобывающей, нефтегазодобывающей и химической промышленности для изготовления износостойких изделий конструкционного назначения: подшипников, шестерней, дисков, скользящих пластин, рычагов, работающих в широком температурном интервале в условиях интенсивного изнашивания в среде воздуха, минеральных масел, водных эмульсий, слабых растворов кислот и щелочей.

Литература

1. Тематический обзор. Герметизация неподвижных соединений машин и механизмов уплотнителями из резин и других материалов ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1992, 64 стр., стр. 21.
2. Лепетов В.А. Резиновые технические изделия. Л.: Химия, 1976. – 64 с.
3. Гаврилов Ю.Ю. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Композиционные материалы с добавками дисперсных порошков различной структурной иерархии для резинотехнических уплотнений с улучшенными эксплуатационными свойствами».
4. Селютин Г.Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками / Г.Е. Селютин, В.А. Ворошилов, Ю.Ю. Гаврилов и др. // Химическая технология, 2009. – №7. – С. 422–425.

Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата

Obtaining oligoesters by directed glycolytic destruction of polyethylene terephthalate waste

К.А. КИРШАНОВ, А.Ю. ГЕРВАЛЬД, Р.В. ТОМС

K.A. KIRSHANOV, A.YU. GERVAL'D, R.V. TOMS

МИРЭА – Российский Технологический Университет

MIREA – Russian Technological University

kirill_kirshanov@mail.ru

В работе направленной гликолитической деструкцией полиэтилентерефталата получены сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Показана возможность получения бифункциональных реакционноспособных олигомеров со средней молекулярной массой 865 г/моль направленной гликолитической деструкцией по методу растворения-разложения в диметилсульфоксиде при низкой концентрации этиленгликоля (32,3 массовых части на 100 массовых частей полиэтилентерефталата). Такой процесс позволяет частично решить актуальную задачу переработки вторичного полиэтилентерефталата.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТФ, гликолиз, утилизация отходов, сложные олигоэфиры, реакционноспособные олигомеры

In this work, oligoesters with terminal hydroxyl groups were obtained by directed glycolytic degradation of polyethylene terephthalate. The possibility of obtaining bifunctional reactive oligomers with an average molecular weight of 865 g/mol by directed glycolytic destruction via a dissolution-degradation strategy in dimethyl sulfoxide at a low concentration of ethylene glycol (32.3 mass parts per 100 mass parts of polyethylene terephthalate) was shown. This process allows us to partially solve the urgent problem of recycling post-consumer polyethylene terephthalate.

Keywords: polyethylene terephthalate, PET, glycolysis, recycling, oligoesters, reactive oligomers

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-51-53

В настоящее время актуальной задачей охраны окружающей среды является переработка полимерных отходов, образованных как в процессах получения и переработки полимеров (технологические отходы), так и при использовании изделий из полимерных материалов (бытовые отходы).

Среди полимерных отходов значительную часть составляют отходы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Доля отходов из ПЭТФ в общем количестве пластиковых отходов составляет порядка 25% или 300 миллионов тонн в год [1]. В России ежегодно на захоронения отправляют порядка 500 тысяч тонн использованных изделий из полиэтилентерефталата [2]. Таким образом, проблема переработки ПЭТФ актуальна как в мире, так и в России.

Известные сегодня способы переработки отходов из ПЭТФ основаны на механических, термических и химических процессах [3]. Химические процессы переработки отходов из ПЭТФ вызывают наибольший интерес, так как позволяют проводить направленную деструкцию макромолекул ПЭТФ, в результате которой получают ценные мономеры и олигомеры. Наиболее широко применяют гидролиз, метанолиз и гликолиз отходов из ПЭТФ [3].

Сегодня наиболее актуальным направлением в химической переработке отходов из ПЭТФ является гликолиз, что доказывает высокая публикационная активность в этой области (рис. 1). Направленная гликолитическая деструкция ПЭТФ позволяет получать мономер – бис(2-гидроксиэтил) терефталат (БГЭТ) и реакционноспособные олигомеры с гидроксильными группами на концах цепи [4]. На схеме 1 приведена общая структурная формула таких олигомеров.

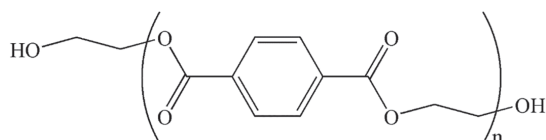


Схема 1. Общая структурная формула олигомеров, полученных гликолизом ПЭТФ.

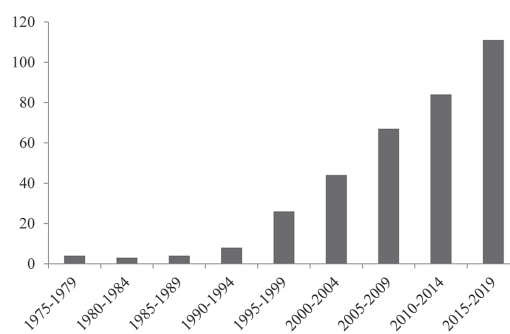


Рис. 1. Количество статей, входящих в Scopus (scopus.com), в которых упоминают (в заголовке, аннотации или ключевых словах) гликолиз ПЭТФ.

При этом в промышленном масштабе гликолиз ПЭТФ в большей степени направлен на получение БГЭТ. Однако в последние время интерес вызывает и получение олигоэфиров, которые находят широкое применение.

На основе сложных олигоэфиров получают различные функциональные сополимеры полиэтилентерефталата, термопластичные полиэфирные эластомеры [6], пенополиуретаны [7] и полиуретановые эластомеры [8, 9]. Их отличает степень кристалличности, модуль прочности, гибкость и термические свойства [5]. В зависимости от требований к этим материалам, используют олигомеры с молекулярными массами от 400 до 3500 г/моль.

Такие реакционноспособные олигомеры возможно синтезировать из БГЭТ, который получен гликолизом ПЭТФ, и, как уже упоминали, гликолитической деструкцией ПЭТФ до олигомеров. Первый способ имеет больше технологических стадий, а полученные олигомеры обладают молекулярными массами ниже 450 г/моль, что недостаточно для их применения в производстве полиэфирных и полиуретановых материалов, а также в качестве активных разбавителей эпоксидных смол [4].

Поэтому целью работы было получение направленной гликолитической деструкцией полиэтилентерефталата бифункциональных реакционноспособных олигомеров с концевыми гидроксильными группами с требуемой молекулярной массой.

Известно, что кинетика гликолиза ПЭТФ и конверсия по сложнотермическим группам зависят от таких параметров, как мольное соотношение этиленгликоля и звеньев ПЭТФ, природа и концентрация катализатора, время проведения процесса, температура [10].

Гликолиз сложнотермических групп происходит статистически по всей длине цепи макромолекул, поэтому в системе первоначально происходит образование преимущественно олигомеров. Следовательно, для преимущественного получения олигомеров целесообразно вести процесс при более низких концентрациях этиленгликоля, чем для получения мономера БГЭТ. Поэтому в работе этиленгликоль использовали в мольном отношении к звеньям ПЭТФ 1:1.

При гликолизе ПЭТФ используют различные катализаторы [11]. Наиболее изученными и часто используемыми катализаторами гликолитической деполимеризации являются ацетаты цинка, магния, кобальта, оксид свинца, соли и оксиды металлов. Влияние концентрации катализатора на кинетику гликолиза зависит от его химической природы. В работе [11] использовали ацетат цинка при его мольном отношении к звеньям ПЭТФ, равном 1:245.

Повышение температуры увеличивает скорость реакции гликолиза и конверсию. Однако её максимальное значение ограничено температурой кипения этиленгликоля в условиях реакции. Поэтому гликолиз проводили при температуре ниже 197°C.

В качестве объекта гликолиза использовали пластины вторичного ПЭТФ размером 5,0×5,0×0,6 мм, этиленгликоль (ЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетат цинка (Sigma Aldrich). ЭГ и ДМСО были предварительно очищены вакуумной перегонкой.

Поскольку проведение гликолиза при низкой концентрации этиленгликоля препаративно затруднительно, процесс вели по способу растворения-разложения [12]. Способ основан на введении в систему растворителя, в котором происходит набухание и растворение ПЭТФ. Введение растворителя позволяет значительно ускорить деструкцию ПЭТФ и проводить ее с эквивалентной концентрацией этиленгликоля относительно звеньев ПЭТФ или ниже. При этом система из гетерогенной переходит в гомогенную.

Гликолиз ПЭТФ проводили в колбе объемом 250 мл с обратным холодильником. Температуру реакционной смеси поддерживали около 190°C. Рецепт включал 100 массовых частей (м.ч.) ПЭТФ, 400 м.ч. растворителя диметилсульфоксида, 1,14 м.ч. катализатора ацетата цинка (дигидрата), концентрацию этиленгликоля (ЭГ) изменяли от 32,3 до 194 м.ч. После завершения процесса горячий раствор отделяли от остатков непрореагировавшего ПЭТФ и переносили его в 1000 мл воды, полученную систему охлаждали при температуре 6°C в течение двух часов. Затем осадок отфильтровывали.

Конверсию ПЭТФ измеряли гравиметрически по методике [4], гликолизат исследовали методами ДСК на калориметре DSC 204 F1 Phoenix® (NETZSCH Geratebau GmbH, Германия) и ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer, США). В таблице 1 приведены условия получения олигоэфиров и их характеристики.

Образец №1 представляет собой БГЭТ, полученный взаимодействием диметилтерефталата с этиленгликолем, который очищали перекристаллизацией в воде. Образец №2 – гликолизат, полученный при избытке этиленгликоля (194 м.ч. ЭГ на 100 м.ч. ПЭТФ), конверсия ПЭТФ за 20 минут составила 83%. Образец №3 – гликолизат, полученный при невысокой концентрации этиленгликоля

(32,3 м.ч. ЭГ на 100 м.ч. ПЭТФ), конверсия ПЭТФ за 20 минут составила 57%.

На рис. 2 приведены кривые ДСК для указанных трёх образцов.

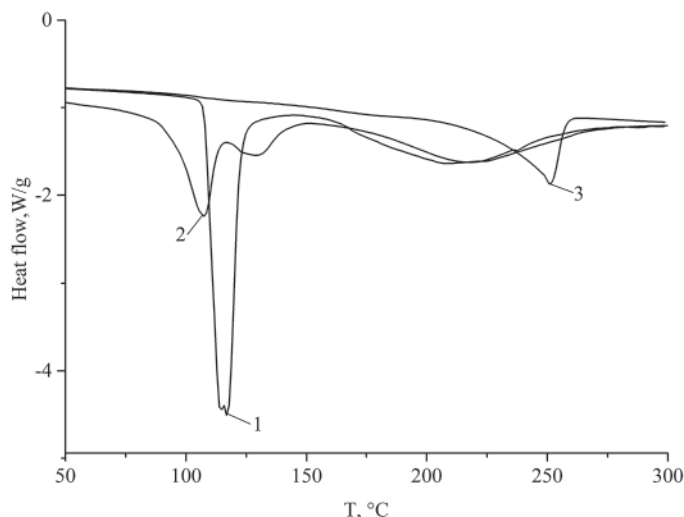


Рис. 2. Кривые ДСК для образцов 1 (синтетический БГЭТ), 2 (гликолизат при избытке ЭГ) и 3 (гликолизат при невысокой концентрации ЭГ), инертная среда – аргон, скорость сканирования – 10 град/мин.

На кривой ДСК для образца 1 (рис. 2) можно наблюдать пик, соответствующий температуре 110°C, что, согласно литературным данным, соответствует плавлению БГЭТ [13]. Второй пик, более пологий, соответствует плавлению остаточного диметилтерефталата и примеси олигомеров, а также кипению остаточного этиленгликоля. На кривой ДСК для образца 2 (рис. 2) также присутствует пик БГЭТ, а также пик, соответствующий температуре плавления димера – около 130°C. Третий пик отвечает за плавление тримера (около 210°C), высших олигомеров и кипение остаточного этиленгликоля [13]. На кривой 3 (рис. 2) можно наблюдать один пик с началом около 110°C. Можно предположить, что он соответствует плавлению высших олигомеров и небольшой примеси мономера, димера и тримера, а также кипению остаточного этиленгликоля.

На рис. 3 приведены ИК-Фурье спектры полученных образцов.

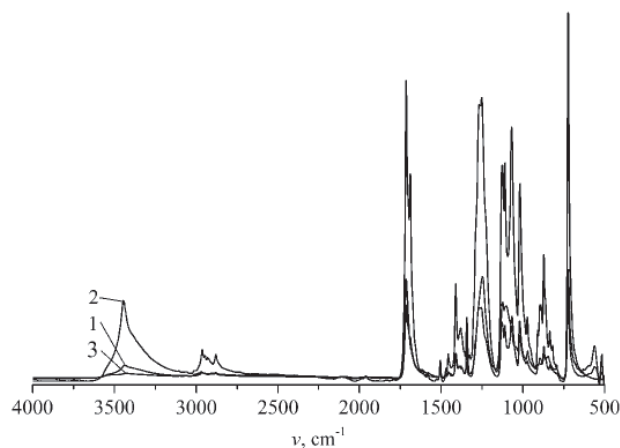


Рис. 3. ИК-Фурье спектры образцов 1 (синтетический БГЭТ), 2 (гликолизат при избытке ЭГ) и 3 (гликолизат при невысокой концентрации ЭГ).

ИК-Фурье спектр БГЭТ (образец 1) соответствует данным, представленным в литературе [14]. Спектры образцов 2 и 3 отличны друг от друга и от спектра образца 1 только интенсивностью, положение полос примерно совпадает. Коэффициент корреляции

Таблица 1. Условия получения образцов и их характеристики.

Маркировка образца	Тип реакции	Мольное отношение ЭГ к звеньям ПЭТФ или к ДМТФ	Температура, °C	Мольное отношение $Zn(OAc)_2$ к звеньям ПЭТФ или к ДМТФ	ММ, г/моль	Конверсия ПЭТФ за 20 минут, %	Положение пиков на кривой ДСК, °C
1	Прямой синтез	2,5:1	195	1:100	245	87	107,1
2	Гликолиз	6:1	190	1:100	341	83	107,6 129,0 217,4
3	Гликолиз	1:1	190	1:100	865	57	240,9

спектров образцов 2 и 1 составил 96% (коррелируют), что говорит о преимущественном образовании БГЭТ, образцов 3 и 1 – 85% (не коррелируют).

Среднечисловую молекулярную массу определяли по соотношению полос, соответствующих частотам приблизительно 3350 см⁻¹ для концевых гидроксильных групп и 1720 см⁻¹ для карбонильных групп в составе цепи [14]. Среднечисловая молекулярная масса для образца 2 составила порядка 340 г/моль, что соответствует литературным данным [4], для образца 3 – порядка 865 г/моль.

Таким образом, отсутствие пика плавления БГЭТ и отсутствие корреляции ИК-Фурье спектра БГЭТ со спектром образца 3, полученного гликолитической деструкцией при малой концентрации ЭГ, подтверждают предположение о преимущественном образовании олигомеров при низкой концентрации этиленгликоля. Показано, что за счёт последовательного перевода реакционной системы в одну фазу при растворении ПЭТФ возможно успешно проводить гликолитическую деструкцию с низкими концентрациями этиленгликоля для получения олигомеров. В случае проведения гетерогенной реакции без растворителя процесс будет протекать до глубоких конверсий на поверхности частиц ПЭТФ, причём преимущественно происходит образование БГЭТ, а основная масса ПЭТФ в реакцию не вступает. Предложенным способом получены реакционноспособные бифункциональные олигомеры с концевыми гидроксильными группами и молекулярной массой, которая соответствует требованиям производства различных полиэфирных и полиуретановых материалов или применения в качестве активных реагентов.

Литература

1. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. 2018 год. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития [Электронный ресурс]. URL: <https://dcenter.hse.ru>. Дата обращения: 15.04.2020.
2. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. Часть II. Полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат. 2016 год. Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития [Электронный ресурс]. URL: <https://dcenter.hse.ru>. Дата обращения: 15.04.2020.
3. Ишалина О.В. Анализ методов переработки отходов полиэтилентерефталата / О.В. Ишалина, С.Н. Лакеев, Р.З. Миннигулов, И.О. Майданова // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2015. – № 3. – С. 39–47.
4. Stoski A. Oligomer production through glycolysis of poly(ethylene terephthalate): effects of temperature and water content on reaction extent / A. Stoski, M.F. Viente, C.S. Nunes, E.C. Muniz, M.L. Felsner, C.A.P. Almedia // Polymer International. – 2016. – V. 65. – I. 9.
5. Пат. WO 2007/072748 A1 всемирный, МПК C08G 63/91. Thermoplastic polyester elastomer, thermoplastic polyester elastomer composition, and method for production of thermoplastic polyester elastomer / Gaku Maruyama, Shoji Koketsu, Kenta Susuki, Katsuaki Kuze, Shigeo Ukyo. – № 2006/325015; заявлено 15.12.2006; опубликовано 28.06.2007. – 68 с.
6. Порфирьева С.В. Метод утилизации вторичного полиэтилентерефталата для получения пенополиуретанов / С.В. Порфирьева, О.В. Радужан, В.Г. Петров, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2007. – № 2. – С. 37–41.
7. Данилов В.А. Полиуретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров и гидроксидсодержащих соединений / В.А. Данилов, В.М. Козлов, О.А. Коляшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2004. – № 2. – С. 10–12.
8. Бедоева А.М. Влияние химического строения полиэфируретановых каучуков на температуру стеклования / А.М. Бедоева, Н.Н. Ильичева, К.А. Пчелинцев // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 14. – С. 63–64.
9. Scheirs J. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / J. Scheirs, T.E. Long. – London: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – 750 с.
10. Lopez-Fonseca R. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts / R. Lopez-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutierrez-Ortiz // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 1022–1028.
11. Raheem A.B. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review / A.B. Raheem, Z.Z. Noor, A. Hassan, M.K.A. Hamid, S.A. Samsudin, A.H. Sabeen // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 225. – P. 1052–1064.
12. Bo Liu Ultrafast homogeneous glycolysis of waste polyethylene terephthalate via a dissolution-degradation strategy / Bo Liu, Xingmei Lu, Zhaoyang Ju, Peng Sun, Jiayu Xin, Xiaoqian Yao, Qing Zhou, Suojian Zhang // Industrial & engineering chemistry research. – 2018. – V. 57. – I. 48. – P. 16239–16245.
13. Viana M.E. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction / M.E. Viana, A. Riul, G.M. Carvalho, A.F. Rubira, E.C. Muniz // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – P. 210–219.
14. Sce F. Comparing Conventional and Microwave-Assisted Heating in PET Degradation Mediated by Imidazolium-Based Halometallate Complexes / F. Sce, I. Cano, C. Martin, G. Beobide, O. Castilloc, I. de Pedro // New Journal of Chemistry. – 2019. – I. 43. – P. 3476–3485.

Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и термозолы бытовых отходов

Influence of technological mode of injection moulding on the properties of nanocomposites based on low density polyethylene and thermosol of household waste

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.А. ГАСАНОВА, А.Д. ГУЛИЕВ

N.T. KAKHRAMANOV, A.A. GASANOVA, A.D. GULIYEV

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, г.Сумгайыт

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния технологического режима литья под давлением на закономерность изменения физико-механических свойств нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности, наполненного термозолой бытовых отходов. В качестве объекта исследования используются нанокompозиты с 10 и 40% масс. содержанием термозолы.

Ключевые слова: термозола, нанокompозит, разрушающее напряжение, относительное удлинение, объемная усадка

The results of the study of the influence of the technological mode of injection molding on the pattern of changes in the physicomachanical properties of nanocomposites based on low density polyethylene filled with a thermosol of household waste are presented. As an object of study, nanocomposites containing 10 and 40 wt.% of thermosol are used.

Keywords: thermosol, nanocomposite, breaking stress, elongation, volumetric shrinkage

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-54-57

Постоянный рост промышленного производства полиолефинов однозначно свидетельствует об их удовлетворительных физико-механических свойствах и высоких технологических особенностях их переработки практически всеми методами: экструзией, литьем под давлением, прессованием, вакуум-пневмо-формованием [1–3]. Наряду с этим, большие возможности модификации их структуры и свойств в процессе смешения полимера с полимером, введения минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, использования агентов сшивки в совокупности позволяют получить на их основе целый набор композитных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками. Все эти технологические особенности модификации полиолефинов выгодно отличают их от других типов полимерных материалов [4, 5].

Однако проблема разработки полимерных композитов должна иметь свое логическое продолжение в направлении выбора оптимального режима их переработки на конкретных видах оборудования. Кроме того, для переработчиков весьма важной задачей является постоянное стремление к снижению себестоимости изделий на основе композитных материалов. Последнее достигается в результате использования технологических отходов пластмасс или дешевых наполнителей. Однако стремление к снижению себестоимости композитных материалов не должно осуществляться за счет ухудшения качества изделий, получаемых на их основе [5, 6].

На основании вышеизложенного в данной работе на примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и термозолы бытовых отходов (ТЗ) были разработаны нанокompозиты с улучшенными качественными характеристиками.

Экспериментальная часть

ПЭНП: средняя молекулярная масса – 95000, плотность – 923 кг/м³, разрушающее напряжение – 9,6 МПа, относительное удлинение – 360%, прочность на изгиб – 14,2 МПа, показатель текущей распада (ПТР) – 1,5 г/10 мин.

В качестве наполнителя использовали ТЗ, полученную при 1200°C в термопечи Балаханского мусороперерабатывающего завода г. Баку.

Наночастицы ТЗ получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия, он составлял 34–115 нм.

Разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокompозитов определяли по результатам аналитических данных (из 5 измерений) в соответствии с ГОСТ 11262-80. Относительная ошибка эксперимента 3–5%. Модуль упругости на изгиб определяли в соответствии с ГОСТ 9550-81.

ПТР полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг. Относительная ошибка эксперимента – 5%.

Полимерные нанокompозиты на основе ПЭНП и ТЗ получали в процессе предварительного сухого смешения в шаровой мельнице. Затем полученную смесь вводили в бункер литьевой машины. Для проведения исследований по оценке физико-механических свойств полимерных композиций отливали образцы на литьевой машине марки ДЕЗ132.250Ц1. Материальный цилиндр этого оборудования состоит из 4 обогреваемых зон, имеет шнек червячного типа (отношение $L/D = 24$) с предварительной пластикацией, который вращается и одновременно может поступательно перемещаться в прямом и обратном направлениях. Такая конструкция литьевой машины позволяет использовать ее возможности одновременно для смешения компонентов смеси и отливки изделия в пресс-форме. Пресс-форма обеспечивает возможность осуществления процесса формирования полимерного изделия.

Объемную усадку определяли измерением изменения длины бруска от исходной длины формующей части пресс-формы 55,5 мм. Усадку (Δ) рассчитывали по уравнению: $\Delta = (55,5 - L) \cdot 100\% / 55,5$, где: L – текущее значение длины образца. Значение усадки определялось как среднее из пяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

Результаты и их обсуждение

Все разработки в направлении получения композитных материалов должны завершаться не только исследованием структуры и

свойств, но и оценкой их перерабатываемости тем или иным методом. В данной работе проводимые экспериментальные исследования нацелены в основном на изучение влияния технологических особенностей литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП и ТЗ. Важно было выяснить, как влияют концентрация ТЗ, давление литья, температурный режим материального цилиндра и охлаждающей пресс-формы на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + ТЗ. Только после того, как представляется возможным подобрать оптимальный режим литья, можно говорить о разработке композитного материала. Следует принять во внимание и тот факт, что используемый наполнитель состоит из наноразмерных частиц. Поэтому, принимая во внимание, что о перерабатываемости нанокompозитов в литературе приводятся весьма скудные сведения, представлялось интересным более подробно остановиться на исследовании влияния основных технологических факторов переработки на основные свойства нанокompозитов.

Конструкция литьевой машины ДЕ3132.250Ц1 позволяет осуществлять интенсивное перемешивание рассматриваемых компонентов смеси по монотрем-технологии, в результате которого представляется возможным получить наполненные нанокompозиты со сравнительно равномерным диспергированием твердых наночастиц в полимерной матрице, одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Варьируя температуру материального цилиндра и пресс-формы, а также давление впрыска, представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические и технологические характеристики нанокompозитов. Универсальность этого оборудования заключается еще и в том, что после разогрева полимерной массы процесс смешения сопровождается не только вращением шнека, но и частичным поступательным перемещением шнека, в результате которого создается необходимое давление в момент впрыска в пресс-форму. После впрыска материала через сопло в пресс-форму и выдержки его под давлением, шнек в процессе постоянного вращения передвигается назад в исходное положение. Такой принцип работы агрегата обеспечивает минимальное время нахождения полимерного материала в материальном цилиндре, способствуя тем самым увеличению производительности оборудования [7].

В таблице 1 приводятся результаты исследования влияния температуры и давления литья на физико-механические и технологические

свойства нанокompозитов. Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что технологический режим литья оказывает существенное влияние на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП и ТЗ. При этом самыми хорошими свойствами характеризуются образцы, полученные при сравнительно высокой температуре и давлении литья. Есть основание полагать, что при сравнительно высокой температуре и давлении литья, с одной стороны, происходит более равномерное диспергирование компонентов смеси, а с другой – чем больше перепад температуры при охлаждении, тем больше вероятность формирования мелко-сферолитной надмолекулярной структуры в полимерном слое, прилегающем к поверхности пресс-формы. Влияние давления литья в данном случае сказывается в основном на увеличении скорости впрыска и уплотнении полимерного изделия в пресс-форме до его затвердевания. Образование мелко-сферолитной структуры в полимерных материалах всегда положительно сказывается на повышении их прочностных характеристик [6, 7].

Кроме того, отмечено закономерное снижение объемной усадки композитных материалов с увеличением температуры и давления литья. По всей видимости, и в данном случае будет правильно говорить о благоприятном воздействии этих факторов на уплотнение материала в формирующей части пресс-формы.

Для получения более подробного анализа свойств нанокompозитов представлялось интересным исследовать влияние технологического режима литья на свойства нанокompозитов с более высоким содержанием термозолы, т.е. ПЭНП + 40% масс. ТЗ (таблица 2). Важно было выяснить влияние концентрационного фактора на свойства нанокompозитов. Как видно из таблицы 2, и в данном случае с увеличением температуры и давления литья наблюдается улучшение прочностных свойств, относительного удлинения и объемной усадки. Разница заключается лишь в том, что в сравнении с образцами, содержащими 10% масс. ТЗ, при 40% масс. концентрации ТЗ возрастает прочность образцов с одновременным уменьшением относительного удлинения. Сам факт снижения относительного удлинения образцов вполне объясним, и интерпретируется это тем, что при высоком содержании ТЗ избыток наночастиц в процессе роста кристаллов ПЭНП выталкивается в межсферолитное аморфное пространство. Как известно, аморфное пространство характеризуется наличием «проходных» макроцепей.

Таблица 1. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 10% масс. ТЗ.

Температура по зонам, °C	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %	Модуль упругости, МПа
120–130–140–150	50	9,4	120	0,55	246
120–130–150–160		9,4	120	0,55	265
120–130–150–170		9,6	120	0,51	270
120–130–160–180		9,6	135	0,40	282
120–130–140–150	100	9,5	130	0,42	251
120–130–150–160		9,5	135	0,42	270
120–130–140–170		9,7	140	0,35	289
120–130–160–180		9,7	155	0,35	297
120–130–140–150	150	9,7	130	0,32	269
120–130–150–160		9,9	135	0,32	278
120–130–140–170		10,5	150	0,24	303
120–130–160–180		11,0	160	0,22	310

Таблица 2. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 40% масс. ТЗ.

Температура по зонам, °C	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %	Модуль упругости, МПа
120–130–140–150	50	9,9	40	0,32	338
120–130–150–160		9,8	40	0,32	344
120–130–150–170		10,8	40	0,29	372
120–130–160–180		10,8	50	0,29	385
120–130–140–150	100	10,3	40	0,32	368
120–130–150–160		10,3	40	0,32	370
120–130–140–170		11,2	45	0,24	388
120–130–160–180		11,5	50	0,24	396
120–130–140–150	150	10,9	45	0,28	379
120–130–150–160		11,0	45	0,28	382
120–130–140–170		11,8	55	0,18	397
120–130–160–180		12,0	60	0,18	406

Это обстоятельство позволяет предположить, что скопление наночастиц в этой области начинает блокировать конформационную подвижность проходных макроцепей с последующим затруднением процесса одноосного растяжения нанокompозитов и снижением их относительного удлинения [8–10]. Поэтому полученные результаты позволяют утверждать, что при отливке деталей на основе нанокompозитов оптимальный температурный режим следует принимать следующий: 120–130–160–180°C, а давление литья 100–150 МПа. При более высокой температуре литья изменения в свойствах практически не наблюдаются. Кроме того, при температуре свыше 180°C возрастает вероятность термоокислительной деструкции нанокompозитов на основе ПЭНП, что крайне нежелательно в процессе их переработки методом литья под давлением.

Другими немаловажными факторами, влияющими на качественные характеристики нанокompозитов, являются температура пресс-формы и время выдержки под давлением, результаты исследования которых приведены в таблице 3. Как видно из этой таблицы, с увеличением температуры и времени выдержки под давлением наблюдается определенная тенденция к увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Таблица 3. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 10% масс. ТЗ. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам: 120–130–160–180°C.

Температура пресс-формы <i>T</i> , °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
25	5,0	10,6	170
50		11,0	160
75		11,0	160
25	10	11,0	160
50		11,3	165
75		11,0	170
25	20	11,2	165
50		12,9	170
75		12,0	175
25	30	11,2	165
50		12,9	170
75		12,0	175

При этом установлено, что при времени выдержки под давлением свыше 20 секунд изменения в свойствах практически не наблюдаются. Этот факт позволяет утверждать, что время выдержки 20 секунд – это оптимальное время, необходимое для достижения максимального эффекта в изменении свойств нанокompозитов ПЭНП + 10% масс. ТЗ. Однако это значение может меняться в зависимости от типа и размера используемого полимерного образца. Оптимальной является температура пресс-формы, равная 50°C. Поскольку температура кристаллизации ПЭНП и его наполненных композитов изменяется в пределах 89–90°C, то процесс его охлаждения при температуре пресс-формы 75°C будет протекать сравнительно дольше, способствуя тем самым снижению производительности оборудования [11, 12].

Так, например, в таблице 4 приводятся результаты исследования влияния времени выдержки и температуры пресс-формы на свойства нанокompозитов – ПЭНП + 40% масс. ТЗ, отливаемых в температурном режиме материального цилиндра 120–130–160–180°C и давлении 150 МПа.

Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно установить, что при выборе режима литья оптимальное время выдержки под давлением для высоконаполненных систем не превышает 10 секунд, а температура пресс-формы – 50°C. Свыше этого времени выдержки какие-либо существенные изменения в свойствах не наблюдаются. Интерпретируется это обстоятельство тем, что ПЭНП относится к числу материалов с низкой теплопроводностью. Введение ТЗ в количестве 40% масс. способствует увеличению теплопроводности материала, тем самым приводит к относительно быстрому его затвердеванию в формирующей части пресс-формы.

Следует при этом отметить, что в процессе литья и перемешивания расплава полимера в материальном цилиндре в нем могут

протекать различные структурные изменения, включая механо-деструкцию и сшивание макромолекул, сопровождаемое окислением [7]. Кроме того, в процессе впрыска полимерной массы в формирующую часть пресс-формы могут протекать следующие процессы: ориентация макромолекул, неравномерное протекание процесса кристаллизации на поверхности изделия и в его объеме, возникновение внутренних напряжений в результате деформации валентных углов и изменения размера макроцепей [12]. Процесс ориентации в литевых образцах во многом определяется их размерами и конфигурацией. Чем тоньше стенки образца, тем сильнее бывает эффект ориентации и, наоборот, с увеличением толщины образца этот эффект ослабевает. Тут сказывается, прежде всего, различная скорость охлаждения и кристаллизации на поверхности и во внутреннем объеме изделия.

Таблица 4. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе ПЭНП + 40% масс. ТЗ. Давление литья 150 МПа. Температура литья по зонам: 120–130–160–180°C.

Температура пресс-формы, <i>T</i> , °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
25	5,0	11,5	50
50		11,8	50
75		11,8	55
25	10	11,8	55
50		12,5	60
75		12,0	60
25	20	12,0	60
50		12,5	65
75		12,0	65
25	30	12,0	60
50		12,5	65
75		12,0	65

В данном случае в качестве изделия мы использовали стандартные лопатки для измерения разрушающего напряжения и относительного удлинения рассматриваемых образцов. Следует при этом отметить, что в зависимости от расположения формирующей части лопаток в пресс-форме существенным образом меняются физико-механические свойства. Так, например, при прочих равных условиях было установлено, что, если лопатки формируются вдоль или перпендикулярно к литнику, то происходят существенные изменения в свойствах. В таблице 5 приводятся значения разрушающего напряжения и относительного удлинения образцов исходного ПЭНП и его нанокompозитов, полученных в зависимости от расположения формирующей части лопатки по отношению к литнику (вдоль или перпендикулярно). Из сопоставительного анализа данных, представленных в этой таблице, можно установить, что образцы лопаток, расположенных вдоль направления впрыска материала в пресс-форму, характеризуются сравнительно высокими значениями разрушающего напряжения и относительного удлинения. И это вполне ожидаемый результат, поскольку ориентированные относительно друг друга макроцепи более склонны к кристаллизации и формированию сравнительно упорядоченных кристаллических образований с меньшей дефектностью надмолекулярной структуры [12]. Последнее всегда способствует увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Если расположение литникового устройства перпендикулярно лопатке, то происходит нарушение ориентации макроцепей вдоль образца, что, безусловно, сказывается на снижении величины разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Существенные изменения обнаружены у исходного ПЭНП и нанокompозита с 10% масс. содержанием ТЗ. У нанокompозита ПЭНП + 40% масс. этот эффект несколько меньше. Последнее обстоятельство позволяет утверждать, что в тех образцах, где вязкость расплава сравнительно ниже, ориентационные процессы протекают в большей степени. Собственно, полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что степень наполнения ПЭНП играет существенную роль в ориентационных процессах.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к выводу, что введение ТЗ в состав ПЭНП способствует заметному улуч-

Таблица 5. Влияние расположения лопатки в пресс-форме на физико-механические свойства ПЭНП и его нанокомпозитов при оптимальных температурных условиях литья (120–130–160–180°C), температуре пресс-формы 75°C и времени выдержки 20 секунд.

Состав нанокомпозита	Расположение лопаток в пресс-форме	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
ПЭНП	вдоль	9,6	360
	поперек	8,2	220
ПЭНП + 10% масс. ТЗ	вдоль	12,9	175
	поперек	10,3	120
ПЭНП + 40% масс. ТЗ	вдоль	12,5	60
	поперек	11,9	45

шению физико-механических и технологических свойств нанокомпозитов. Установлено, что с учетом сохранения высокой производительности оборудования, сравнительно лучшие свойства нанокомпозитов проявляются при давлении литья 100–150 МПа, температурном режиме материального цилиндра 120–130–160–180°C, температуре пресс-формы 50°C и времени выдержки под давлением не более 20 секунд.

Литература

1. Нгуен Минь Туан, Чалай Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с. 11–16.
3. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов. // Полимерные материалы, 2008, №3, с. 4–14.
4. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
5. Лукасик В.А., Жирнов А.Г. Композиционные материалы на основе полимерных и других органических отходов. // Пластические массы, 2000, №7, с. 39–40.
6. Кахраманов Н.Т. Научные основы механо-химического синтеза полимерных композиционных материалов. /Сб. научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, 2014, с. 108–115.
7. Kakhramanov N.T., Guseinova Z.N., Osipchik V.S. The Influence of the Technological Parameters of Injection Molding on the Physico-mechanical Properties of Dynamic Elastoplastic Based on Polyolefins. // Polymer Science, Series D, 2019, Vol. 12, No. 3, pp. 317–321.
8. Тагер А.А., Юшкова С.М. Взаимодействие наполнителей с полимерами. // Пластические массы, 1987, №5, с. 26–27.
9. Гришин А.Н., Казанская Л.И., Абдуллин И.А. Влияние некоторых факторов на прочность при сжатии высоконаполненных полимеркомпозитных материалов. // Вестник казанского технологического университета, 2010, №7, с. 400–406.
10. Гарехбаш Н. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом. // Доклады академии наук Республики Таджикистан, 2013, т. 56, №3, с. 215–220.
11. Kakhramanov N.T., Mustafaeva F.A., Arzumano N. B., Guliev A.D. Crystallization Kinetics of Composite Materials Based on Polyethylene Mixture with High and Low Density. // Inorganic Materials: Applied Research, 2020, Vol. 11, No. 1, pp. 127–131.
12. Kakhramanov N.T., Ismailzade A. D., Sherbetli S.A., Hasanova A.A. Kinetic regularities of crystallization of low density polyethylene filled with mineral filler – serpentinite. // Processes of petrochemistry and oil refining, 2019, №3, с. 233–238.

Эффективность применения эмульсии гидрофобизатора при токарной обработке капролона

The effectiveness of the use of a water repellent emulsion when turning machining of caprolon

О.Ю. ЕРЕНКОВ, И.Я. ЛОПУШАНСКИЙ, Е.В. ЯВОРСКАЯ, Д.О. ЯВОРСКИЙ

O.YU. ERENKOV, I.YA. LOPUSHANSKII, E.V. YAVORSKAYA, D.O. YAVORSKII

Тихоокеанский государственный университет, Россия, Хабаровск

Pacific State University, Russia, Khabarovsk

erenkov@list.ru

В статье представлены результаты экспериментальных исследований токарной обработки капролона с применением смазочно-охлаждающей жидкости. Научно обосновано применение в качестве смазочно-охлаждающей жидкости водной эмульсии с добавками гидрофобизатора при токарной обработке капролона. На этой основе разработан и запатентован новый способ токарной обработки заготовок из капролона. Установлен экспериментальным путем факт снижения водопоглощительной способности капролона в случае его точения с подачей в зону резания водной эмульсии пальмитата калия. При этом токарная обработка капролона традиционным способом приводит к активизации процесса водопоглощения. Экспериментально доказано, что точение капролона с подачей в зону резания водной эмульсии пальмитата калия обеспечивает получение более качественной обработанной поверхности детали по сравнению с традиционным способом точения. Об этом свидетельствуют более равномерный профиль отклонений впадин и выступов обработанной поверхности и численные значения параметров шероховатости. Приведены результаты микроструктурных исследований стружки капролона. Установлено экспериментальным путем, что точение капролона с применением водной эмульсии пальмитата калия способствует формированию непрерывной сливной стружки. Точение капролона традиционным способом приводит к образованию суставчатой стружки.

Ключевые слова: капролон, точение, водопоглощение, эмульсия гидрофобизатора, шероховатость, стружкообразование

The article presents the results of experimental studies of caprolon turning machining with the cutting fluid use. It is scientifically substantiated the use of an aqueous emulsion with the addition of a water repellent as a cutting fluid during caprolon turning machining. On this basis a new method for turning caprolon blanks was developed and patented. The fact of decrease in the water absorption capacity of caprolon in the case of its turning with the supply of an aqueous emulsion of potassium palmitate to the cutting zone has been established experimentally. At the same time, turning caprolon in the traditional way leads to the activation of the water absorption process. It has been experimentally proven that turning caprolon with the supply of an aqueous emulsion of potassium palmitate to the cutting zone provides a better processed surface of the part compared to the traditional turning method. This is evidenced by a more uniform deviation profile of the depressions and protrusions of the treated surface and the numerical values of the roughness parameters. The results of microstructural studies of caprolon shavings are presented. It has been established experimentally that turning machining of caprolon using an aqueous emulsion of potassium palmitate contributes to the formation of continuous flow chips whereas turning caprolon in the traditional way leads to the formation of segmented chips.

Keywords: caprolon, turning, water absorption, water-repellent emulsion, roughness, chip formation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-58-60

Введение

Для обеспечения качественных рабочих поверхностей деталей из полимерных материалов разработаны оригинальные технические решения [1, 2]. Однако их реализация не в полной мере учитывает такую особенность полимерных материалов как их склонность к поглощению влаги. Это свойство проявляется ввиду неоднородности структуры материала и наличия в объеме материала поверхностных и внутренних трещин различного масштаба, появление которых обусловлено особенностями технологического процесса производства ПКМ [3, 4]. Изменение размеров деталей и изделий, снижение физико-механических характеристик – следствие проявления эффекта влагопоглощения, что негативно влияет на комплекс эксплуатационных свойств. Ранее проведенными исследованиями [5] установлен факт повышения степени водопоглощения ПКМ после проведения механической обработки заготовки. В случае применения смазочно-охлаждающих технических сред (СОТС) при обработке заготовок из ПКМ наблюдается резкая интенсификация процесса водопоглощения материала.

При этом ПКМ обладают низкой теплостойкостью, которая составляет 160–300°C. При превышении указанных температур про-

исходит оплавление поверхностного слоя материала, образование на нем прижогов, что, безусловно, снижает качество обработанной поверхности детали. Таким образом, для обеспечения качественной обработанной поверхности детали из ПКМ необходимо снизить температуру в зоне резания при обработке. Однако применение для этой цели известных СОТС считается нецелесообразным ввиду вышеуказанной причины, в связи с чем в настоящее время механическая обработка ПКМ производится без применения СОТС [5].

Разработка технических решений, направленных на разрешение данного противоречия, является актуальной научно-практической задачей, решение которой позволит обеспечить требуемое качество деталей и изделий из ПКМ при одновременном повышении производительности технологического процесса обработки.

Целью данной работы является экспериментальная проверка эффективности нового способа токарной обработки заготовок из капролона с применением СОТС.

Описание нового способ токарной обработки

В данной работе представлен оригинальный способ токарной обработки заготовок из капролона, техническая сущность которо-

го защищена патентом на изобретение [6]. Технической задачей, на решение которой направлено изобретение, является повышение качества и производительности токарной обработки заготовки и обеспечение требуемых физико-механических свойств деталей и изделий.

Указанная задача решается тем, что одновременно с точением заготовок из капролона в зону резания производят подачу СОТС в виде потока эмульсии гидрофобизатора.

Пример реализации способа. Заготовку из капролона закрепляют в токарном станке известным способом. Затем производят токарную обработку заготовки режущим инструментом с одновременной подачей в зону резания потока эмульсии гидрофобизатора, в качестве которой могут использоваться, например, следующие эмульсии: кремнийорганическая жидкость, водная эмульсия парафина, водоуглеводородная эмульсия на основе асфальтенов, водные эмульсии микровоска, водные эмульсии натриевых и калиевых солей жирных кислот и др.

При точении капролона работа резания превращается в тепловую энергию, значительная часть которой поглощается режущими кромками инструмента, что приводит к их интенсивному нагреву и впоследствии к износу [7, 8]. Износ режущих кромок приводит к увеличению шероховатости и образованию различных поверхностных дефектов на обработанной поверхности капролона.

При этом одновременная обработка заготовки резанием и подача потока эмульсии гидрофобизатора в зону резания позволит снизить температуру нагревания поверхностного слоя заготовки, образующейся стружки и рабочих кромок режущего инструмента. В результате снижается степень износа режущего инструмента, повышается качество обработанной поверхности, а также точность обработки за счет снижения показателя поглощения влаги капролоном из эмульсии и окружающего воздуха благодаря наличию в эмульсии гидрофобизирующего компонента.

Наличие в эмульсии добавок гидрофобизатора обеспечивает гидрофобность обрабатываемой поверхности капролона, что не позволяет капролону поглощать влагу из эмульсии и из окружающего воздуха и тем самым обеспечивает стабильность физико-механических характеристик, точность линейных размеров изделия и устраняет причину образования дефектов в виде поверхностных и внутренних трещин.

Методика экспериментальных исследований

В качестве исследуемого материала выбран капролон – термопластичный полимерный материал, широко применяемый в различных отраслях промышленности в качестве конструкционного материала для изготовления широкой номенклатуры деталей различного служебного назначения.

Точение проводили на токарном патронно-центровом станке с ЧПУ модели РТ755Ф311. Рациональные значения основных параметров процесса резания, материал и геометрия режущей части инструмента были выбраны на основе ранее проведенных исследований [9].

В качестве СОТС применялась водная эмульсия калиевой соли пальмитиновой кислоты или пальмитата калия.

В работе производили контроль шероховатости обработанной поверхности с использованием профилометра TR 200. В качестве выходных параметров из номенклатуры параметров шероховатости согласно ГОСТ 2789-73 выбраны: среднее арифметическое отклонение профиля R_a , высота неровностей профиля по десяти точкам R_z , наибольшая высота неровностей профиля R_{max} , средний шаг неровностей профиля S_m . Также определялись наиболее значимые параметры шероховатости в соответствии с международным стандартом ISO 4288-2014: расстояние от вершины наибольшего выступа профиля до средней линии R_p , расстояние от дна наибольшей впадины профиля до средней линии R_v , асимметрия профиля R_{sk} .

Исследование стружки, полученной при точении заготовок из капролона, проводилось на электронном микроскопе Primo Star.

При проведении токарной обработки заготовок производили измерение составляющей P_z силы резания при помощи балочного датчика силы СВ1А-К3, закрепленного под резцом, рис. 2, а данные измерений высвечивались на жидкокристаллическом экране индикатора DN-10 [9].

В данной работе проводились исследования параметров водопоглощения образцов капролона в соответствии с требованиями ГОСТ 4650-80. Результаты данных исследований имеют практический интерес, так как позволяют ответить на вопрос о целесообразности токарной обработки заготовок из капролона с применением СОТС.

Результаты экспериментальных исследований

Как известно [4, 9], для визуального и оперативного контроля качества процесса токарной обработки успешно применяются профилограммы обработанной поверхности. На рис. 1 представлены профилограммы обработанной поверхности капролона для двух случаев точения: без СОТС и с применением СОТС. Сравнительный анализ данных профилограмм показывает, что вариант токарной обработки заготовок капролона с применением СОТС (рис. 1б) более предпочтителен по сравнению с вариантами обычного точения капролона, без СОТС (рис. 1а). Об этом свидетельствует более равномерный профиль отклонений впадин и выступов обработанной поверхности и показатели значений параметров шероховатости, сведенных в таблицу 1.

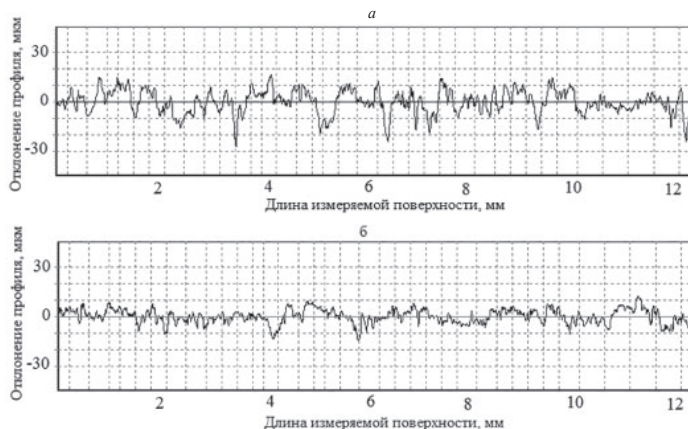


Рис. 1. Профилограммы обработанных поверхностей деталей из капролона: а – точение без СОТС; б – точение с СОТС.

Анализ численных значений исследуемых параметров шероховатости, сведенных в таблицу 1, подтверждает факт обеспечения более качественной обработанной поверхности капролона в случае точения заготовок с применением СОТС. Об этом свидетельствует характер изменения контролируемых параметров шероховатости. Так, параметр R_a снижается в 1,7 раза; параметр R_z – в 1,9 раза; параметр R_{max} – в 2,7 раза. Остальные параметры шероховатости также имеют меньшие значения по сравнению с вариантом точения без применения водной эмульсии пальмитата калия, что убедительно свидетельствует о повышении качества обработанной точением деталей в случае применения выбранной СОТС при точении капролона.

Таблица 1. Результаты исследования шероховатости поверхности капролона.

Вид обработки	Параметры шероховатости обработанной поверхности, мкм						
	R_a	R_z	R_{max}	R_p	R_v	S_m	R_{sk}
Точение без СОТС	8,39	16,68	29,01	9,32	13,69	0,38	-0,17
Точение с СОТС	4,92	8,70	10,75	5,52	8,23	1,27	-0,57

В таблице 2 сведены результаты исследования составляющей P_z силы резания при точении капролона, при этом глубина резания варьировалась от 1 до 6 мм.

Таблица 2. Результаты исследования составляющей P_z силы резания при точении капролона.

Вид обработки	Составляющая P_z силы резания, Н					
	Глубина резания, мм					
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Точение без СОТС	225	236	249	265	280	303
Точение с СОТС	198	206	223	244	261	289

Анализ экспериментальных данных (таблица 2) показывает устойчивую тенденцию повышения силы резания с увеличением глубины резания. Данная тенденция проявляется как при точении

капролона без водной эмульсии пальмитата калия, так и при точении с ней. При этом её применение обеспечивает снижение силы резания во всем диапазоне значений глубины резания. В свою очередь, снижение силы резания приводит к появлению таких положительных эффектов как повышение скорости резания при точении и, соответственно, производительности всего процесса обработки, а также снижение энергосиловых параметров процесса.

Эффект повышения силы резания с увеличением глубины резания объясняется увеличением объема деформированного материала при точении за счет увеличения длины контакта режущих кромок с обрабатываемым материалом [7, 8].

В таблице 3 сведены результаты исследования водопоглощения капролона для различных состояний внешней поверхности заготовок.

Таблица 3. Результаты исследования водопоглощения капролона.

Исследуемый параметр	Состояние поверхности образца		
	Исходное	После точения без СОТС	После точения с СОТС
Среднее значение массы поглощенной воды, мг	32,4	33,5	30,6
Среднее значение массы воды, поглощенной на единицу поверхности образца, мг/см ²	1,24	1,38	1,16
Среднее значение массовой доли воды, поглощенной образцом, %	0,57	0,46	0,41

Анализ сведенных в таблицу 3 экспериментальных данных позволяет сделать заключение о том, что токарная обработка без применения СОТС приводит к активизации процесса водопоглощения капролоном. Данный эффект обусловлен увеличением капиллярности материала при удалении поверхностного слоя заготовки. Степень активности процесса водопоглощения зависит от активной площади материала, участвующей в водопоглощении. Активная площадь материала зависит от значений параметров шероховатости. Таким образом, чем выше шероховатость поверхности капролона, тем интенсивнее происходит процесс водопоглощения. Этим объясняется факт снижения водопоглотительной способности капролона в случае его точения с водной эмульсией пальмитата калия. Экспериментальные данные, приведенные в таблице 1, служат подтверждением данного эффекта, так как точение капролона с водной эмульсией пальмитата калия обеспечивает более низкую шероховатость обработанной поверхности.

При этом интенсивность влагопоглощения капролона после точения с СОТС ниже, чем у исходной необработанной заготовки. Об этом свидетельствуют значения всех исследуемых в данной работе параметров водопоглощения для исходного материала (таблица 3). Этот факт объясняется гидрофобной способностью водной эмульсии пальмитата калия, применяемой в качестве СОТС при точении капролона.

Микрофотографии стружек капролона, полученные при различных условиях точения (рис. 2 а, б) являются экспериментальным подтверждением вышеизложенного.

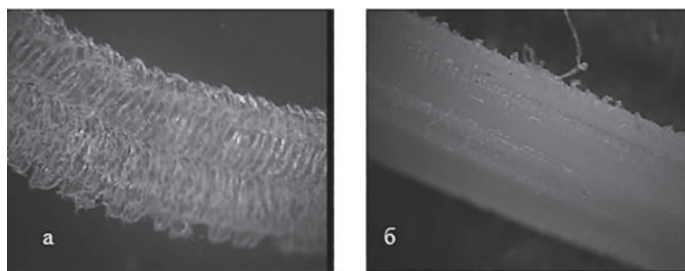


Рис. 2. Стружка капролона: а – точение без СОТС; б - точение с СОТС.

Традиционное точение капролона без применения СОТС приводит к формированию суставчатой стружки (рис. 2а). Образование суставчатой стружки при увеличении глубины резания свидетельствует об ухудшении условий стружкообразования, росте энергоемкости процесса резания. Рост размеров отдельных элементов,

формирующих стружку, происходит вследствие такого изменения условий обработки, при котором возрастают, прежде всего, напряжения сжатия. Все это ведет к снижению качественных показателей обработанной поверхности деталей.

Точение капролона с подачей в зону резания водной эмульсии пальмитата калия способствует формированию непрерывной сливной стружки (рис. 2б). Образование сливной стружки с постоянными размерами поперечного сечения по всей длине свидетельствует о стабильности технологической системы при обработке капролона точением [10]. В свою очередь, стабильность процесса обработки обеспечивает качество обработанной поверхности, что и подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 1 и в таблице 1.

Выводы

Научно обосновано применение в качестве смазочно-охлаждающей жидкости водной эмульсии с добавками гидрофобизатора при токарной обработке капролона. На этой основе разработан и запатентован новый способ токарной обработки заготовок из капролона.

Установлен экспериментальным путем факт снижения водопоглотительной способности капролона в случае его точения с подачей в зону резания водной эмульсии пальмитата калия. При этом токарная обработка капролона традиционным способом приводит к активизации процесса водопоглощения.

Экспериментально доказано, что точение капролона с подачей в зону резания водной эмульсии пальмитата калия обеспечивает получение более качественной обработанной поверхности детали по сравнению с традиционным способом точения. Об этом свидетельствуют более равномерный профиль отклонений впадин и выступов обработанной поверхности, численные значения параметров шероховатости и характер процесса стружкообразования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00039.

Литература

- Еренков О.Ю. Новый подход к высокопроизводительной механической обработке термопластов резанием /О.Ю. Еренков// Пластические массы. 2017. №5–6. С. 53–55–64. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_29823034_23953683.pdf
- Еренков О.Ю. Влияние обработки заготовок из полимерных материалов поверхностно-активными веществами на качество их механической обработки /О.Ю. Еренков // Пластические массы. 2017. №1–2. С. 62–64. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28949546_85738046.pdf
- Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров/ Г.М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 223 с.
- Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. – М.: Химия, 2002. – 736 с.
- Степанов А.А. Обработка резанием высокопрочных композиционных материалов/А.А. Степанов. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 176 с.
- Патент №2612283 Российская федерация, (51) МПК В 29 С 37/00. Способ токарной обработки заготовок из капролона / О.Ю. Еренков, М.А. Козлова – № 2015142306/06; заявл. 05.10.2015; Оpubл. 06.03.2017, Бюл. № 7. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_38260174_12971475.pdf
- Верещака А.С. Режущий инструмент с износостойким покрытием/ А.С. Верещака., И.П. Третьяков М.: Машиностроение, 1986. 192 с.
- Полетика М.Ф. Контактные нагрузки на режущих поверхностях инструмента/М.Ф.Полетика. – М.: Машиностроение, 1969. 149 с.
- Еренков О.Ю. Комбинированные способы токарной обработки полимерных композиционных материалов /О. Ю. Еренков. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – 277 с. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_25290224_23402993.pdf
- Кабалдин Ю. Г. Самоорганизующиеся процессы в технологических системах обработки резанием. Диагностика и управление / Ю.Г. Кабалдин, А.М. Шпилев. – Владивосток : Дальнаука, 1998. – 296 с.

Исследование проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6

Investigation of the process of the combined drying-demonomerization of polyamide-6 granulate

М.В. БАРАННИКОВ, М.А. ГОЛУБЕВА, Ю.М. БАЗАРОВ, О.И. КОЙФМАН

M.V. BARANNIKOV, M.A. GOLUBEVA, Y.M. BAZAROV, O.I. KOIFMAN

Ивановский государственный химико-технологический университет, Российская Федерация

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia

newmichael2014@gmail.com

Разрабатывается процесс, который заключается в одновременном проведении процессов сушки и демомеризации гранулята полиамида-6.

Определены свойства образцов, полученных до и после проведения процесса совмещенной сушки-демономеризации, такие как содержание низкомолекулярных соединений и относительная вязкость.

Показано, что в процессе совмещенной сушки-демономеризации гранулята полиамида-6 полимер приобретает свойства, по которым удовлетворяет современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс.

Ключевые слова: Полиамид-6, капролактамы, олигомеры, совмещенная сушка-демономеризация, переработка полимеров

An process is being developed, which consists in simultaneously carrying out the drying and demonomerization of polyamide-6 granulate.

The properties of the samples obtained before and after the combined drying-demonomerization process, such as the content of low-molecular compounds and relative viscosity, were determined.

It is shown that in the process of combined drying-demonomerization of polyamide-6 granulate, the polymer acquires properties that respond modern requirements for granulate, ready for processing into filaments, fibers and plastics products.

Keywords: Polyamide-6, caprolactam, oligomers, combined drying-demonomerization, polymers conversion

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-61-62

Введение

В настоящее время в промышленности в качестве способа получения гранулята полиамида-6 (ПА-6) используется высокотемпературный жидкофазный синтез капролактама [1–2]. Основным недостатком данного процесса является то, что полученный расплав полимера содержит до 10–12% масс. низкомолекулярных соединений (НМС), состоящих из мономера – капролактама (КЛ) – и его олигомеров (ОЛ). Это приводит к введению в технологическую схему производства ПА-6 энерго- и материалоемких стадий экстракции НМС, сушки демомеризованных гранул ПА-6 [3] и выделения НМС из экстракционных растворов методом упаривания [4–5].

Нами разрабатывается альтернативный процесс – совмещенной сушки-демономеризации [6–9], который можно проводить различными способами [10–12], в качестве способа подготовки гранулята к переработке.

Основными свойствами, нормируемыми при получении готового гранулята полиамида-6 и влияющими на его перерабатываемость, являются содержание водорастворимых НМС – капролактама (КЛ) и олигомеров (ОЛ) в готовом продукте, а также его относительная вязкость [13]. Одной из важнейших задач при производстве гранулята полиамида-6 является получение его с таким набором свойств, которые позволят переработать его в нити и волокна технического и текстильного назначения, композиционные материалы и пластмассы [14–15]. Ранее было показано [16–17], что процесс совмещенной сушки-демономеризации возможно проводить до остаточного содержания НМС в грануляте 0,6–1,5%, чтобы в ходе переработки количество НМС достигало уровня 2–3%, который отвечает современным требованиям к нитям и волокнам, полученным в ходе переработки гранулята ПА-6 [18].

Методика эксперимента

Для определения свойств гранулята ПА-6 использовались стандартные методики [19].

Для подготовки, а также для определения содержания НМС образцы гранулята ПА-6 экстрагировались дистиллированной водой при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 10 часов при модуле ванны 1:100. Затем полимер высушивался до постоянной массы, и по разности масс полимера до и после экстракции рассчитывалось содержание НМС.

Относительная вязкость раствора полимера в $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$ (концентрация 1 грамм ПА-6 на 100 мл кислоты) определялась в вискозиметрах при температуре $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Относительная вязкость рассчитывалась как отношение времени истечения раствора полимера ко времени истечения чистого растворителя.

Для определения содержания капролактама образцы гранулята ПА-6 сублимировались при остаточном давлении ~66 Па и температуре 150°C в течение 360 минут. Концентрация КЛ рассчитывалась по разнице массы абсолютно сухого полимера до и после сублимации.

Процесс совмещенной сушки-демономеризации проводили на опытно-экспериментальной установке лабораторного масштаба в потоке инертного газа – азота при определенной температуре [7].

Результаты и их обсуждение.

Равновесный высоковязкий предварительно высушенный гранулят ПА-6 промышленного производства [20] был подвергнут совмещенной сушке-демономеризации (ССД) при следующих условиях: температура – 160°C , масса гранулята – $20 \pm 0,25$ г, скорость подачи газа – 36 л/ч в течение 48–60 часов. Показатели гранулята исходного и после процесса ССД представлены в таблице 1.

По своим параметрам данный гранулят полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в

Таблица 1. Свойства исходного равновесного высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства и гранулята после процесса совмещенной сушки-демономеризации.

τ, ч	[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	η _{отн}	ММ
48	Исходный гранулят ПА-6				
	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
	Гранулят ПА-6 после ССД				
	0,89 ± 0,02	2,10 ± 0,01	1,21 ± 0,01	3,64; 3,67	30000
60	Исходный гранулят ПА-6				
	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
	Гранулят ПА-6 после ССД				
	0,45 ± 0,10	1,50 ± 0,15	1,05 ± 0,15	3,17; 3,18	25000

Таблица 2. Свойства исходного «сырого» равновесного высоковязкого гранулята ПА-6 промышленного производства и гранулята после процесса совмещенной сушки-демономеризации.

τ, ч	[КЛ], %	[НМС], %	[ОЛ], %	η _{отн}	ММ
Исходный гранулят	8,11 ± 0,03	10,81 ± 0,10	2,70 ± 0,10	2,87; 2,89	21000
18	1,43 ± 0,04	3,05 ± 0,15	1,62 ± 0,15	3,31; 3,30	26000
24	1,48 ± 0,08	3,19 ± 0,13	1,71 ± 0,13	3,42; 3,44	27000
30	1,05 ± 0,05	2,69 ± 0,10	1,64 ± 0,10	3,50; 3,52	28000
48	0,77 ± 0,03	2,46 ± 0,11	1,69 ± 0,11	3,57; 3,54	29000
60	0,48 ± 0,04	1,87 ± 0,05	1,39 ± 0,05	3,68; 3,70	30000

нити, волокна и изделия пластических масс, однако длительность процесса предварительной сушки и собственно процесса ССД слишком велики, что делает такие процессы нецелесообразными для проведения.

С целью снижения энергетической нагрузки было уменьшено время проведения процесса ССД, а в качестве исходного образца был взят «сырой» высоковязкий гранулят ПА-6 промышленного производства. Показатели гранулята исходного и после процесса ССД представлены в таблице 2.

Исходя из анализа полученных данных можно сделать вывод, что гранулят, подвергнутый ССД в течение 18–48 часов, по своей вязкости удовлетворяет требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити и волокна, но имеет достаточно высокие показатели по остаточному содержанию капролактама и олигомеров. Однако гранулят, подвергнутый ССД в течение 60 часов, полностью отвечает современным требованиям к грануляту, готовому к переработке в нити, волокна и изделия пластических масс.

Работа проведена по инициативе и при поддержке инновационного холдинга ВХЗ.31.

Литература

- Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. В 2-х ч. Ч.1. Хим. вол. 2003. № 5. С. 15–19.
- Мизеровский Л.Н., Базаров Ю.М., Павлов М.Г. Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. В 2-х ч. Ч. 2. Хим. вол. 2003. № 6. С. 9–14.
- Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Прогнозирование рациональных режимно-технологических параметров процесса сушки гранулированного поликапроамида. Вест. Саратов. Гос. тех. ун. 2011. Т. 4. № 4. С. 106–109.
- Базаров Ю.М., Хромова Т.А., Садивский С.Я., Койфман О.И. Состав и свойства олигомеров капролактама из экстракционных вод, направляемых на регенерацию. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2016. Т. 59. № 3. С. 65–68.
- Bazarov Y.M., Khromova T.L., Sadvinskii S.Y. Rational use of cyclic oligomers formed during hydrolytic polymerization of caprolactam. Fibre Chemistry. 2017. V. 48. N 5. P. 375–378.
- Липин А.А. Моделирование совмещенных процессов сушки и деполимеризации гранулированного поликапроамида. Вест. Тамб. Гос. тех. ун. 2011. Т. 7. №2. С. 397–402.
- Липин А.А., Липин А.Г., Баранников М.В. Кинетика деполимеризации полиамида-6 в токе инертного газа. Совр. наукоемкие техн. Рег. прил. 2016. №2. С. 91–98.
- Липин А.А. Математическая модель периодического процесса сушки-деполимеризации полиамида-6. Мат. мет. в техн. и техн. – ММТТ. 2014. Т. 68. № 9. С. 20–22.
- Базаров Ю.М., Баранников М.В., Койфман О.И. Исследование термических процессов, протекающих при нагревании растворов капролактама и его циклических олигомеров в аморфных областях полиамида-6. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2016. Т. 59. №7. С. 47–50.
- Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В. Моделирование процесса сушки и деполимеризации полиамида в аппарате с кипящим слоем. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2012. Т. 55. № 2. С. 85–88.
- Липин А.А., Липин А.Г. Математическое моделирование совмещенных процессов сушки и деполимеризации полиамида-6 в противоточном аппарате. Усп. в хим. и хим. техн. 2011. Т. 25. №10 (126). С. 99–103.
- Липин А.А., Липин А.Г., Базаров Ю.М., Баранников М.В., Мизеровский Л.Н. Расчетно-экспериментальное исследование совмещенного процесса сушки и деполимеризации полиамида-6 в аппарате периодического действия. Теор. осн. хим. техн. 2017. Т. 51. №3. С. 315–322.
- Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н. Принципиальное совершенствование технологии получения полиамида-6, используемого в производстве нитей. Энциклопедия инж.-хим. 2008. №9. С. 20–31.
- Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 464 с.
- Исасва В.И., Базаров Ю.М., Мизеровский Л.Н., Захаров Е.Ю., Колобков А.С. Низкотемпературная гидролитическая полимеризация капролактама. Синтез и переработка опытных партий полимера в комплексные нити. Хим. вол. 2011. №1. С. 67–71.
- Barannikov M.V., Bazarov Yu.M. Influence of methods of polyamide-6 preparation for conversion on the prepared product properties. Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2018. Т. 61. №4–5. С. 72–75. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5669
- Баранников, М.В. Свойства полиамида-6 после его подготовки и переработки в полимерные функциональные материалы. В сборнике: Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» Сборник материалов. М.: Буки Веди. 2017. С. 490–491.
- Платонов Е.К., Ступа В.И., Ступа М.В. Современные направления аппаратного оформления процессов полимеризации, экстракции и сушки поликапроамида. Техника для химволокна: Сборник материалов международной научно-практической конференции. Чернигов. ОАО «Химтекстильмаш». 2001. С. 170–180.
- Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: Изд. Томск. политехн. ун. 2008. 130 с.
- Николаев А.Ф., Крыжановский А.В., Бурлов В.В. Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 544 с.



Эдуард Григорьевич Розанцев
(10 августа 1931 – 28 сентября 2020)

28 сентября 2020 г. в Москве скоропостижно скончался доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ, Лауреат Государственной премии СССР Эдуард Григорьевич Розанцев.

Научная карьера Эдуарда Григорьевича была тесно связана с Московским университетом. Он окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова и там же защитил кандидатскую диссертацию «Каталитический синтез 2,5-диметил-3-алкил (и арил)-тиофанов из 2,5-диметил-3-алкил (и арил)-фуранидинов», 1958, а уже в 1966 докторскую диссертацию на тему «Исследование в области химии парамагнитных производных окиси азота».

Э.Г. Розанцеву принадлежат несколько сотен научных публикаций, среди которых многочисленные статьи, авторские свидетельства на изобретения, иностранные патенты и книги, которые широко используются учеными и практиками в нашей стране и за рубежом. Научные идеи Эдуарда Григорьевича, результаты его фундаментальных исследований и прикладных работ, имеющие реальное практическое значение (антиоксиданты, ингибиторы, спиновые метки, парамагнитные зонды, полирадикалы), нашли применение в молекулярной биологии, фармакологии, технике и сельском хозяйстве.

Предложенный Э.Г. Розанцевым химический метод получения спин-меченых соединений основан на парадоксальной реакции свободных радикалов без затрагивания парамагнитного центра (реакция Неймана – Розанцева). В результате был создан новый способ получения парамагнитных полимеров.

Много лет Э.Г. Розанцев в качестве заведующего лабораторией проработал в Институте химической физики РАН СССР.

Более 30 лет Эдуард Григорьевич бесценно руководил работой кафедры полимеров и эластомеров МГУ прикладной биотехнологии и проблемной лабораторией полимеров. За это время под его руководством были подготовлены десятки кандидатов и докторов наук по специальности «Переработка полимеров».

Экспериментальные исследования московской химической школы под руководством Э.Г. Розанцева привели к изменению ряда традиционных представлений, например, о природе стабильности радикала как вещества, о классификации химически чистых парамагнитных веществ, о приоритетных способах получения действительно стабильных (в обычных условиях) твердых и жидких тел, состоящих из свободнорадикальных частиц.

Профессор Розанцев удивительным образом сочетал в себе доброту и готовность оказать помощь ученикам, друзьям и коллегам с требовательностью и разумной строгостью. Его высокое служение химии не мешало ему оставаться простым и открытым человеком, сохраняло его от врагов.

Нельзя не отметить, что Э.Г. Розанцев был прекрасным семьянином. Наследие Эдуарда Григорьевича – не только многочисленные научные труды, но также дети и внуки, которые, надо надеяться, продолжат его служение на благо Родины.

Г.В. Лисичкин, Д.В. Лошадкин