JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

пластические %МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

	Юбилей			
\$	Кафедре химии и технологии переработки эластомеро имени Ф.Ф. Кошелева Института тонкой химической технологии МИРЭА 90 лет. <i>Поздравляем!</i>	^в З	 Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе полипропилена и термозолы бытовых отходов. <i>Н.Т. Кахраманов, А.А. Гасанова,</i> 	
	Структура и свойства		Х.В. Аллахвердиева, О.М. Гулиева	30
\$	Кристаллизуемость биоразлагаемого полимера как критерий оценки степени воздействия водной среды на его структуру. <i>Ю.В. Соловова, Л.С. Шибряева</i>	5	 Анализ и методы расчетов Влияние состава смеси углеводородов на перенос в термопластичных полиуретанах. Ю.Н. Рыбаков, А.В. Дедов, 	
\diamond	Получение и переработка полимерных		Д.В. Колотилин, Р.И. Кюннап	33
	композиционных материалов с полыми стеклянными сферами и разными типами дисперсных структур. А.Н. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин, С.И. Шалгунов, В.И. Соколов, К.И. Харламова, Е.Р. Дергунова	8	 Технологическое проектирование углепластиковых деталей со сложной геометрической формой для беспилотных летательных аппаратов. В.В. Соколов, Ж.В. Агашина, С.И. Войнов, П.Ю. Антипов. О.А. Голишев, С.В. Долинский 	36
\$	Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства. <i>В.В. Битт, Е.В. Калугина</i> ,		Переработка	
	Ю.Г. Паршиков, А.В. Саморядов	13	◊ Влияние режущей керамики на формирование	
	Синтез и технология		надмолекулярной структуры термопластов. <i>О.Ю. Еренков</i>	40
\$	Синтез амфифильных молекулярных щеток растворной радикальной сополимеризацией олигоэтиленгликоль- и		Применение	
	олигопропиленгликольметакрилатов. Д.В. Орехов, И.Д. Ермолаев, А.С. Симагин, Д.М. Каморин, М.В. Савинова, И.Р. Арифуллин, О.А. Казанцев	17	 Влияние качества полимерного сырья на функциональные характеристики стретч-пленок. Т.Э. Комаев, Е.С. Бокова, Д.А. Медведева, Д.Д. Маринин, Н.В. Евсюкова 	43
	Сырье и вспомогательные материалы		◊ Отечественные фотоотверждаемые акрилатные клен ния горматизации микрафиониции у иннор	
\diamond	Влияние модификаторов на реологические свойства и термостабильность расплавов наполненного мелом ПЭНД. <i>О.И. Абрамушкина,</i> <i>А.А. Зайтелло, Е.А. Ромахова</i> Свойства пресс-волокнитов на основе вискозного углеродного волокна и фенолформальдегидных	22	 клеи для герметизации микрофлюидных чинов из полиметилметакрилата. <i>Т.А. Лукашенко, А.Н. Зубик,</i> <i>А.Л. Буляница, Г.Е. Рудницкая</i> Исследование роста эластичности в газовых полиэтиленовых трубах при ллительном старении. 	47
	смол разных типов. В.М. Самойлов, Д.А. Будник, К.А. Тарасов, М.А. Фатеева, Н.Н. Гончарова, А.В. Находнова, В.А. Ельчанинова, А.А. Конюшенков	26	А.Г. Дементьева, А.В. Кузнецов, Е.В. Веселова, В.Э. Потапов, В.В. Коврига	51

2022

11-12

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)

д.т.н. Т.И. Андреева

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

Согласно новым требованиям ВАК аспирантам по биологическим, географическим, физико-математическим и химическим отраслям науки нужно опубликовать не менее двух статей, одну из которых — в изданиях категории К1 или К2 либо в RSCI.

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов инженер П.А. Астахов д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина к.т.н. М.И. Гориловский д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев д.т.н., проф. Э.Л. Калинчев к.т.н. М.Л. Кацевман д.х.н., проф. М.Л. Кербер д.т.н., проф. А.А. Кульков к.х.н. В.И. Машуков д.х.н., проф. А.В. Навроцкий д.х.н., проф., академик РАН И.А. Новаков д.х.н., академик АН
Узбекистана С.Ш. Рашидова
д.х.н., академик НАН
Азербайджана Р.Г. Ризаев
д.т.н. В.И. Соколов
д.х.н., проф., академик РАН
П.А. Стороженко
д.т.н. А.Н. Трофимов
д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова
д.х.н., проф. А.Е. Чалых
д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. КовригаМ.С. БуренкоА.В. Сазонов

ISSN 0554-2901 Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ" Подписано в печать 26.12.2022 г. Формат 60х90/8 Печать цифровая Заказ 1014 Уч.-изд. листов 10 Тираж 500 экз. Отпечатано в типографии ООО «Типография А1» https://www.a1print.ru/ тел.: +7 495 478-10-78 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.28а, этаж 4, офис 414 В Адрес для корреспонденции: 119530 Москва улица ген. Дорохова д.14 Электронная почта: plast.journal@gmail.com Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62 http://www.plastics-news.ru/

Кафедре химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева Института тонкой химической технологии МИРЭА 90 лет. Поздравляем!

Коллектив редколлегии журнала «Пластические массы» от души поздравляет коллектив кафедры технологии резины МИТХТ им. М.В. Ломоносова с 90-летием со дня образования. Поскольку наш журнал издаётся с 1931-го года, мы практически ровесники. И нам очень хочется отметить ту огромную роль, которую сыграла кафедра технологии резины в становлении отечественной промышленности. Важно заметить, что в первые годы существования кафедры в Советском союзе не было Министерства химической промышленности, но зато было Министерство резиновой промышленности. Образ кафедры технологии резины сложился под влиянием отечественной промышленности, и такие сотрудники кафедры, как Фёдор Фёдорович Кошелев, Юрий Григорьевич Кораблёв, Василий Александрович Лепетов, Николай Степанович Ильин, представляли для кафедры важнейшие технологические направления, связанные с производством шин, резиновых технических изделий, клеев и других видов продукции резиновой отрасли. Кафедра всегда являлась краеугольным камнем факультета «Технология резины», а сам факультет был одним из трёх китов, на которых базировался Институт тонкой химической технологии. Поскольку продукцией кафедры и факультета «Технология резины» являлись выпускники, отметим, что кафе дра формировала мощный клан специалистов, многие из которых заняли ведущее положение в обществе. Так, выпускники факультета Дмитрий Львович Федюкин и Анатолий Андреевич Донцов успешно руководили работами Института резиновой промышленности. Выпускница 1958 года, китайский специалист Ван Ман Ся стала директором китайского института авиационного и космического материаловедения. Выпускники 1959 года Зденек Смелый стал директором Института гумаренской апластикарской технологии в городе Готвальдов в Чехословакии. Такие выпускники делают честь кафедре и факультету.

Что касается редколлегии журнала «Пластические массы», то она наполовину состоит из выпускников факультета. Так, главный редактор проф. Прокопов Н.И. и титульный редактор проф. Коврига В.В. являются выпускниками кафедры.

Мы от души поздравляем коллектив кафедры (у которой теперь женское лицо) во главе с Людмилой Ромуальдовной Люсовой, тщательно оберегающей традиции кафедры.

Приведенный ниже материал, посвящённый юбилею кафедры, свидетельствует о том, какую серьёзную роль играет кафедра технологии эластомеров в формировании атмосферы научных знаний в области технологии резины.

Такое глубокое общественное внимание к кафедре, которое было высказано на конференции, позволяет надеяться на успешное развитие и светлое будущее кафедры.

Редколлегия

В пятницу 11 ноября 2022 года в РТУ МИРЭА прошло знаменательное событие – научно-практическая конференция «90 лет кафедре Химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева: гордимся прошлым, строим будущее» в концертном зале кампуса ИТХТ РТУ МИРЭА.

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева отметила свое 90-летие, хотя она гораздо старше: истоки кафедры начинаются в недрах Императорского Московского технического училища, образованного в 1830 году. Бурное развитие резиновой промышленности в России, востребованность в инженерных кадрах для нее способствовали тому, что в 1914 году в рамках химического отделения училища была создана кафедра каучука, резины и волокнистых материалов. В результате реорганизации высших учебных заведений в период 1917-1930 гг. в 1932 г. в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова была создана кафедра «Технологии резины». За 90 лет кафедра ХТПЭ стала авторитетным учебнонаучным центром по подготовке высококвалифицированных кадров для предприятий резиновой и шинной промышленности, стратегических отраслей отечественной экономики, учебных и научных учреждений.

Конференцию открыла заведующий кафедрой ХТПЭ Люсова Людмила Ромуальдовна.

Президиум конференции: Кудж С.А. (Ректор РТУ МИРЭА), Прокопов Н.И. (Первый проректор РТУ МИРЭА), Смирнов Ю.В. (Российский государственный деятель, депутат Госдумы РФ, выпускник кафедры ХТПЭ), Шевякина Д.М. (заведующая отделом химической промышленности Минпромторга РФ), Маслов М.А. (директор ИТХТ им. М.В. Ломоносова), Люсова Л.Р. (заведующая кафедрой ХТПЭ им. Ф.Ф. Кошелева).

В работе конференции приняли участие около 600 человек: представители государственной Думы, Минпромторга РФ и руководящего состава РТУ МИРЭА и ИТХТ; 108 сотрудников профессорско-преподавательского состава Университета; представители 20-ти заводов и предприятий, специализирующихся на разработке и выпуске шин, резинотехнической продукции; 38 компаний и холдингов, вносящих весомый вклад в обеспечении слаженной работы эластомерной индустрии нашей страны; Ассоциации производителей клеев и герметиков и Ассоциации предприятийразработчиков и производителей эластомерных материалов и изделий; представители 15-ти научно-исследовательских институтов, 6 участников конференции – это учреждения науки РАН; представители 11-ти кафедр Вузов-партнеров и, конечно, студенты и выпускники кафедры.

Такое событие – это материал для первых полос средств массовой информации, поэтому неслучайно участие в конференции представителей пяти отраслевых журналов и СМИ.

География участников охватывала более 30 городов нашей страны и такие регионы, как Республики Татарстан, Якутия Саха, Сибирский регион.

К присутствующим обратились с речью Ректор РТУ МИРЭА Кудж С.А. и Первый проректор Университета Прокопов Н.И., которые отметили, что кафедра ХТПЭ, сочетая в себе многолетние традиции, заложенные выдающимися учеными, стоявшими у истоков ее создания, и современные тенденции в сфере высшего образования, сохраняет авторитет и востребованность своей специальности. Отметили ведущую роль кафедры как кузницы высококвалифицированных кадров и в области учебно-методической, и научной деятельности в свете задач, стоящих перед промышленностью резинотехнических изделий, шин, технических систем, определяющих жизне- и обороноспособность страны.

Состоялась процедура награждения сотрудников кафедры медалью, грамотами и благодарностями РТУ МИРЭА.

С докладами выступили: д.т.н., проф. Люсова Л.Р. (зав. каф. ХТПЭ), представители академических институтов нашей страны (д.т.н., проф. Соколова М.Д., (директор ИПНГ СО РАН), д.х.н., академик РАЕН Чалых А.Е. (зав. лабораторией ИХФЭ РАН); д.х.н. Попов А.А. (заместитель директора по научной и научнообразовательной работе ИБХФ РАН)), представители ВУЗов партнеров (д.т.н. Каблов В.Ф. (профессор ВолГТУ), д.т.н., Карманова О.В. (заведующий кафедрой, ВГУИТ), к.т.н. Ворончихин В.Д. (заведующий кафедрой, СибГУ), к.т.н. Власов В.Д. (доцент, ЯГТУ), представители ведущих химических компаний России (к.т.н. Евтушенко В.А. (ООО «Сибур»), Глебова Е.А. («Управляющая компания Биохимического холдинга ОРГХИМ»)).

Программа докладов охватывала актуальные проблемы химической технологии переработки эластомеров и производства изделий на их основе, перекликаясь с историческими аспектами развития кафедры Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, резинотехнической и шинной промышленности.

Кафедру ХТПЭ поздравили российский государственный деятель и политик, выпускник кафедры Смирнов Ю.В.; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в лице заведующего кафедрой ХТПЭ Вольфсона С.И.; заведующий кафедрой ХТПП и ПК Симонов- Емельянов И.Д., заведующий кафедрой ХТООС Фролкова А.К., профессор кафедры ПАХТ Захаров В.К., ООО «Завод РТИ-КАУЧУК" в лице генерального директора Ивановой Г.В.; Ассоциация производителей клеев и герметиков России в лице исполнительного директора Красновой Е.Ю.; Международный промышленный технологический холдинг «GAVARY GROUP» в лице директора по организационной деятельности Тяжовой М.С.; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» в лице заведующего кафедрой технологии переработки пластмасс Горбуновой И.Ю.; ООО «Группа Полимертепло» группы ПОЛИПЛАСТИК в лице директора по науке и развитию Ковриги В.В.; ФНПЦ «Прогресс» в лице Заведующей химико-технологическим отделом Третьяковой Н.А.; сотрудники и студенты кафедры с творческими номерами.

Получены поздравительные адреса от АО «ТАТНЕФТЕХИМ-ИНВЕСТ – ХОЛДИНГ» за подписью генерального директора Яруллина Р.С.; ректора ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Казакова Ю.М.; ректора ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» Навроцкого А.В.; ректора и председателя профкома ФГБОУ ВО «ВГУИТ» Попова В.Н. и Струкова Г.Н.; директора ФИЦ ХФ РАН Надточенко Ю.А.; президента ООО «НПКЦ ВЕСКОМ» Веселова И.В.; ФГБОУ ЯГТУ за подписью ректора Степанова Е.О. и коллектива кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов»; генерального директора АО «ФНПЦ «Прогресс» Зуба-рева А.В.; директора ООО НПФ «Стегер-У» Хайруллина И.И.; генерального директора ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ» им. Д.И. Менделеева» Бобкова С.А., ФГУП «НИИСК» за подписью директора Воронежского филиала Комарова Е.В. и других организаций.

В работе конференции было место и праздничным выступлениям творческих коллективов под эгидой Центра культуры и творчества РТУ МИРЭА. Особую атмосферу праздника создали Студия огня и света «Diamond Flow» с номером «Вулканизация», представители клуба студенческой песни (КСП МИРЭА), вокальный коллектив «Школа мюзикла».

Спонсорами конференции стали такие компании, как ООО «БЕНЕФИТ-ХИМ», ГК Brucite+, ООО «ГАВАРИ ГРУПП», ООО «Технологии электроформования» и ОА «Управляющая компания БХХ «Оргхим».

Кристаллизуемость биоразлагаемого полимера как критерий оценки степени воздействия водной среды на его структуру

Crystallizability of a biodegradable polymer as a criterion for assessing the degree of influence of the aquatic environment on its structure

Ю.В. СОЛОВОВА, Л.С. ШИБРЯЕВА

YU.V. SOLOVOVA, L.S. SHIBRYAEVA

Институт Биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia lyudmila.shibryaeva@yandex.ru

Работа посвящена исследованию влияния водной среды на полимерный биоразлагаемый материал на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для анализа структурных реорганизаций полимера изучали влияние водной среды на процесс кристаллизации полимера после выдержки в дистиллированной воде. Показано, что после воздействия воды происходит изменение форм экзотерм кристаллизации, снижение скорости кристаллизации полимера, незначительное уменьшение теплоты процесса. Для анализа кинетики неизотермической кристаллизации использовали параметр кинетической кристаллизуемости *G* [град/мин], характеризующий скорость кристаллизации полимера в неизотермическом режиме. Установлено, что кристаллизуемость ПГБ снижается после экспозиции образцов. Наблюдаемая зависимость параметра *G* от скорости сканирования свидетельствует о снижении подвижности полимерных цепей, уменьшении их гибкости после воздействия водной среды, что является следствием изменения их структуры.

Ключевые слова: поли-3-гидроксибутират, ПГБ, кинетика кристаллизации, кристаллизуемость, неизотермическая кристаллизация

The work is devoted to the study of the effect of an aqueous medium on a polymeric biodegradable material based on poly-3hydroxybutyrate (PHB) by differential scanning calorimetry (DSC). To analyze the structural reorganizations of the polymer, we studied the effect of an aqueous medium on the process of polymer crystallization after soaking in distilled water. It is shown that after exposure to water, the forms of crystallization exotherms change, the rate of polymer crystallization decreases, and the heat of the process decreases insignificantly. To analyze the kinetics of non-isothermal crystallization, we used the kinetic crystallization parameter G [deg/min], which characterizes the rate of polymer crystallization in the non-isothermal mode. It has been established that the crystallizability of PHB decreases after exposure of the samples. The observed dependence of the parameter G on the scanning rate indicates a decrease in the mobility of polymer chains, a decrease in their flexibility after exposure to an aqueous medium, which is a consequence of a change in their structure.

Keywords: poly-3-hydroxybutyrate, PHB, crystallization kinetics, crystallizability, nonisothermal crystallization

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-5-7

Введение

При исследовании воздействия различных факторов на полимерный материал часто возникает вопрос о его структурных реорганизациях, который имеет важное практическое значение. Особое внимание уделяется взаимодействию полимера с водной средой, поскольку гидролитическая деструкция – это основной процесс биодеградации. С другой стороны, вода, диффундируя в матрицу полимера, даже в случае отсутствия процессов деструкции макромолекул приводит к изменению структуры и свойств материала, оказывает отрицательное воздействие и на его эксплуатационные свойства.

Одним из перспективных методов, используемых при изучении роли структуры полимера в этом процессе и ее изменения под воздействием внешних факторов, является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которая широко используется при исследовании полимеров и материалов на их основе.

Кристаллизация полимера – это сложный процесс, на протекание которого существенное влияние оказывают особенности его молекулярной организации. Кинетика кристаллизации полимера очень чувствительна к различным изменениям структуры макроцепей, приводящим к изменению их сегментальной подвижности, поскольку процесс первичного зародышеобразования и роста кристаллитов связан с конформационными перестройками межкристаллитных цепей. При сравнимых температурах процесса скорость кристаллизации в значительной степени определяется структурой макромолекул [1]. Например, с увеличением жесткости цепи увеличивается энергия активации процесса кристаллизации и другие кинетические и термодинамические параметры [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния водной среды на процесс кристаллизации полигидроксибутирата (ПГБ). Для оценки структурных преобразований полимера, вызванных воздействием воды, изучали кинетику его кристаллизации. Известно, что в результате реакций гидролиза в полиэфирах протекают полимераналогичные реакции или реакции деструкции [3, 4]. Данные процессы сопровождаются конформационными перестройками макромолекул, изменением строения макроцепей полимера, что, в свою очередь, оказывает влияние на подвижность и гибкость их участков, следовательно, на способность к кристаллизации, то есть на кристаллизуемость полимера.

Цель работы: изучить влияние дистиллированной воды на кинетическую кристаллизуемость поли(3-гидроксибутирата).

Для исследования влияния сорбированной воды на структуру материала образцы выдерживали в дистиллированной воде до достижения ими максимального водонасыщения. Взаимодействие полимера с водной средой приводит к изменению его структуры (как физической, так и химической), что должно оказывать влияние на кинетику зародышеобразования и роста кристаллов, то есть на скорость кристаллизации полимера. При укладке макромолекул в кристаллиты их участкам необходимо совершить определенные элементарные акты (поворот, изгиб, перемещение), существенное влияние на которые оказывает гибкость (жесткость) участков макромолекул, зависящая от их химической структуры, наличия сшивок, разветвлений. Известно, что при высоких скоростях сканирования происходит подавление реорганизационных процессов, отражающих структурные особенности материала. Поэтому для выявления этих структурных преобразований полимера опыт проводили при малых скоростях сканирования - 4°/мин. В таблице 1 приведены параметры плавления исходного полимера и после выдержки в дистиллированной воде. Очевидно расширение температурной области плавления ПГБ и появление низкоплавкого плеча для экспонированных образцов. Это может быть связано с нарушением регулярного строения в проходных межкристаллитных цепях полимера, вызванным влиянием воды, или с плавлением дефектных областей кристаллитов ПГБ [5, 6]. Помимо изменения Т_{пл}, происходит уменьшение, хоть и незначительное, теплоты плавления полимера.

Таблица 1. Теплофизические параметры плавления ПГБ при скорости сканирования 4°/мин.

Образец	<i>Т</i> _{пл,} °С	$\Delta h_{\Pi\Pi 1/2}$, °С	$\Delta H_{\Pi\Pi,},$ Дж/г
исходный	173	7	118
после воды	170+174	12	114

При повышении температуры в первую очередь плавятся более мелкие и дефектные кристаллиты или более дефектная поверхность кристаллитов, происходит рост и утолщение больших по размеру кристаллитов и, соответственно, повышение определяемой *T*_{пл} (табл. 1). То есть, под действием воды происходит перестройка цепей аморфных и кристаллических областей полимера (их разориентация на поверхности кристаллитов), приводящая к уменьшению степени кристалличности материала [1].

Изменение гибкости и подвижности макроцепей в результате взаимодействия полимера с водой оказывает влияние на процесс его кристаллизации – наблюдается замедление процесса (рис. 1 и 2).



Рис. 1. Термограммы кристаллизации образцов ПГБ до (1) и после (2) воздействия воды ($V_{0x\pi} = 4^{\circ}$ /мин).





Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что после воздействия воды кристаллизация ПГБ происходит при более низкой температуре T = 83 °C по сравнению с исходной T = 85 °C. Это сопровождается уширением пика кристаллизации $\Delta h_{\rm kp1/2}$ и уменьшением теплоты кристаллизации $\Delta H_{\rm kp}$, что свидетельствует об изменении кинетической подвижности макромолекул и затруднении процесса укладки цепей в кристаллиты.

Таблица 2. Параметры кристаллизации ПГБ при скорости сканирования 4°/мин.

Образец	<i>Т</i> _{кр,} °С	$\Delta h_{\Pi\Pi 1/2}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\Delta H_{\mathrm{kp},},$ Дж/г
исходный	85	7	66
после воды	83	11	57

Для анализа кинетики кристаллизации использовали параметр кинетической кристаллизуемости *G* [град/мин], характеризующий скорость кристаллизации в неизотермическом режиме.

Анализ кинетики неизотермической кристаллизации проводили на основании методик, предложенных в работах [7, 8]. Кинетическую кристаллизуемость *G*, характеризующую скорость кристаллизации в неизотермическом режиме, определяли по соотношению:

$$G = (\pi/\ln 2)^{0,5} (\alpha \cdot D) / (t_{\max}(1+\alpha)) \cdot (-\ln(1 - \Delta H / \Delta H_0)),$$

где α – отношение степеней кристалличности до и после t_{max} ; t_{max} – время охлаждения до $T_{\text{кp}}$, соответствующей максимуму экзотермического пика кристаллизации, мин; D – полуширина пика кристаллизации, определяемая по термограммам ДСК, град; ΔH – удельная энтальпия кристаллизации, рассчитанная на 1 г полимера, Дж/г; ΔH_0 – удельная теплота плавления идеального кристалла, равная для ПГБ 146 Дж/г.

Таблица 3. Влияние воды на кристаллизуемость полигидроксибутирата при различных скоростях сканирования.

Образец	<i>t</i> _{max} , мин	<i>D</i> , град	<i>G</i> , град/мин	
V _{охл} = 4 град/мин	[
исходный	2,4	7	8	
после воды	3,1	11	5	
V _{охл} = 8 град/мин				
исходный	1,4	5	14	
после воды	14	9	2	

Полученные данные приведены в таблице 3. Для сравнения в таблице приведены также значения кристаллизуемости полимера при скорости сканирования 8 град/мин. При медленном охлаждении G экспонированных образцов снижается по сравнению с исходным с 8 до 5 град/мин, тогда как при быстром охлаждении – с 14 до 2 град/мин. Значительное уменьшение кристаллизуемости при быстром охлаждении свидетельствует о снижении подвижности полимерной цепи после воздействия водной среды. Это может свидетельствовать о нарушении регулярности и повышении жесткости цепей. На затруднения кристаллизации полимера указывают и увеличение полуширины пика кристаллизации $\Delta h_{\rm kp1/2}$ после воздействия воды (табл. 3), и уменьшение теплоты кристаллизации (табл. 2).

Выводы

В работе рассмотрено влияние водной среды на процесс кристаллизации полигидроксибутирата в неизотермическом режиме. Показано, что выдержка образцов ПГБ в дистиллированной воде оказывает влияние на процесс его кристаллизации. Для экспонированных образцов характерно снижение скорости кристаллизации полимера, изменение формы экзотерм кристаллизации, проявляющееся в увеличении полуширины пика, снижение температуры кристаллизации. Установлено, что кристаллизуемость ПГБ снижается после воздействия воды, причем в большей степени замедление процесса выражено при быстром охлаждении. Уменьшение кристаллизуемости полимера после экспозиции с увеличением скорости сканирования свидетельствует о повышении жесткости макроцепей, что является следствием изменения их структуры. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение параметра G целесообразно при оценке воздействия внешней среды на материал на основе кристаллизующихся полимеров.

- 5. Ягафаров М.Ш. О процессе совершенствования кристаллической структуры полимеров путем ее реорганизации // Высоко-1. Годовский Ю.К. О влиянии температуры и строения макромолемолекулярные соединения. А. 1984. Т. 26. С. 551-556. кул на скорость кристаллизации полимеров. ВМС, А, 1969, Т. 11,
- №10, c. 2129-2134. 2. T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang. Isothermal Crystallization of Thermoplastic polymers. Evr. Polym. J., 1997, V. 3, N9., p. 1405-1414.
- 3. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Thitsartan W. Resent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications // Material Science & Engineering C. 2017. Pp. 1–25. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.006.
- Volova T.G., Shishatskaya E.I., Sinskey A.J. Degradable Polymers: 4. Production, Properties and Applications. New York: Nova Science Pub, 2013. 380 p.
- 6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 c.
- 7. A. Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. Polymer, 1978, V. 19, p. 1142-1144.
- 8. Кербер М.Л. и др. Физико-химические свойства наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Высокомолекулярные соединения. А. 1996. Т. 38. №8. С. 1334–1342.

Получение и переработка полимерных композиционных материалов с полыми стеклянными сферами и разными типами дисперсных структур Production and processing of polymer composite materials with hollow glass spheres and various types of dispersed structures

А.Н. ТРОФИМОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹, А.А. ПЫХТИН¹, С.И. ШАЛГУНОВ², В.И. СОКОЛОВ², К.И. ХАРЛАМОВА¹, Е.Р. ДЕРГУНОВА¹

A.N. TROFIMOV², I. D. SIMONOV-EMELYANOV¹, A.A. PYKHTIN¹, S.I. SHALGUNOV², V.I. SOKOLOV², K.I. KHARLAMOVA¹, E.R. DERGUNOVA¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² АО «НПО Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл.

¹ MIREA - Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

² JSC NPO Stekloplastic, Andreevka, Moscow region, Russia

nanocntpolimer@gmail.com

В работе представлены данные о влиянии типа структуры и способа получения (вальцевание и экструзия) на плотность дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и разрушение полых стеклянных микросфер в высоковязкой матрице полиэтилена низкой плотности.

Для получения легких ДНПКМ рекомендуем использовать ПСМС с плотностью 0,30 г/см³ МС-ВП-А9(4) с типом структуры СНС-1 и параметром Θ от 0,50 до 0,60 об.д. В качестве смесительного оборудования целесообразно использовать двухшнековый экструдер. Плотность дисперсно-наполненных композиционных материалов в этом случае составляет 0,72–0,75 г/см³, а снижение массы – ~18–21% относительно исходного ПЭНП.

Ключевые слова: дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, обобщенные параметры структуры, полые стеклянные микросферы, смешение, разрушение полых стеклянных микросфер

The paper presents data on the effect of the type of structure and processing method (rolling and extrusion) on the density of particulatefilled polymer composite materials (DFPCM) and the destruction of hollow glass spheres in a low-density polyethylene matrix.

To obtain light DNPCM, we recommend using PSMS with a density of 0.30 g/cm³ (MS-VP-A9(4) with the SNS-1 structure type and the Θ parameter from 0.50 to 0.60 vol. use a twin-screw extruder The density of particulate-filled composite materials in this case is 0.72–0.75 g/cm³, and the weight reduction is ~ 18–21% relative to the original LDPE.

Keywords: particulate-filled polymer composite materials, generalized structural parameters, hollow glass microspheres, mixing, destruction of hollow glass microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-8-12

Создание легких дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с высоким модулем упругости и высокой прочностью всегда представляет интерес для конструкторов изделий разного назначения.

Для снижения плотности и массы в полимерные материалы вводят газообразные вещества с образованием пористой структуры закрытого типа – пенопласты, и открытого – пористые материалы, которые хорошо изучены и описаны в работах [1–8].

Таким способом получены уникальные ДНПКМ с плотностью до ~3 м³/кг (мипора – М), однако они обладают очень низкой прочностью и модулем упругости (сжатие, растяжение), что существенно ограничивает область их применения.

Использование для создания легких ДНПКМ полых сферических наполнителей различной природы (металлические, керамические и полимерные) позволяет решать многие технические проблемы, при этом прочность композитов остается на достаточно высоком уровне, а модуль упругости существенно возрастает [9–14].

Развитие отечественной промышленности производства стеклянных полых микросфер высокого качества и широкого ассортимента направлено на расширение производства инновационных легких полимерных композиционных материалов [16–18].

В работе [19] с использованием обобщенной модели структуры ДНПКМ были определены ее обобщенные и приведенные параметры, проведена классификация по структурному принципу, а также предложен алгоритм расчета составов и получения легких полимерных композиционных материалов с полыми стеклянными микросферами (ПСМС).

В отличие от традиционных технологий получения и переработки ДНПКМ на основе высоковязких термопластов с жесткими прочными наполнителями, в материалах с полыми частицами при воздействии напряжений и скоростей сдвига наблюдаются процессы разрушения тонкой оболочки сфер, а также может происходить расслаивание системы (всплытие легких полых сфер). Все это приводит к нарушению структуры и изменению комплекса технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

В данной статье рассматриваются основные закономерности получения ДНПКМ с полыми стеклянными микросферами (ПСМС) с разными типами структур в условиях их смешения с высоковязким расплавом полиэтиленовой матрицы на вальцах и двухшнековом экструдере.

В качестве объектов исследования были выбраны отечественные полые стеклянные микросферы разных марок: МС-В-1л с $\rho_{c\varphi} = 0,215 \text{ г/см}^3$, МС-ВП-А9(2) с $\rho_{c\varphi} = 0,25 \text{ г/см}^3$, МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\varphi} = 0,30 \text{ г/см}^3$; МС-ВП-А9 с $\rho_{c\varphi} = 0,39 \text{ г/см}^3$, аппретированные АГМ-9 (АО «НПО Стеклопластик», Россия) и полимерная матрица – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки SABIC LLDPE 218ВJ с ПТР = 2,0 г/10 мин (Sabic, Саудовская Аравия).

В составы ДНПКМ не вводили модификаторы, функциональные и реологические добавки, смазки и поверхностно-активные соеди-

Nº	V 1	Стеклянные полые стеклосферы марки				
п/п	Характеристики стеклянных полых микросфер	МС-В-1л	МС-ВП-А9(2)	МС-ВП-А9(4)	МС-ВП-А9	
1	Истинная плотность 103, кг/м3 (ГОСТ 18995.1-73)	0,215	0,25	0,30	0,39	
2	Насыпная плотность 10 ³ , кг/м ³ (ГОСТ 11035.1-93)	0,13	0,14	0,22	0,23	
3	3 Истинная плотность стеклянной оболочки микросфер, 10 ³ , кг/м ³		2,4	2,4	2,4	
4 Форма частиц		сферическая	сферическая	сферическая	сферическая	
5 Коэффициент формы частиц, (ke)		2,5	2,5	2,5	2,5	
8 Прочность полых микросфер (10% уровень разрушения), не менее, МПа (ГОСТ Р 57963-2017)		_	6,0	7,845	11,278	
9 Содержание влаги, не более, % (ГОСТ Р 57964-2017)		-	0,3	0,3	0,3	
10	10 Солержание аппрета АГМ-9 или А-1100 % (ГОСТ Р 57964-2017)		0 10-0 35	0 10-0 35	0 10-0 35	

нения для проведения эксперимента, приближенного к модельным условиям.

Таблица 1. Характеристики полых стеклянных микросфер.

Основные характеристики отечественных полых стеклянных микросфер приведены в таблице 1.

Для проектирования составов ДНПКМ с ПСМС и разными типами дисперсной структуры (разбавленные – РС, низко-наполненные – ННС, средне-наполненные (СНС-1 до предела текучести, СНС-2 – с пределом текучести) и высоконаполненные – ВНС) использовали алгоритм, приведенный в работе [19].

Экспериментально было определено значение максимальной упаковки для всех марок ПСМС (параметр ϕ_m), которое составило ~0,62 об.д.

Обобщенный параметр дисперсной структуры Θ (доля полимерной матрицы между частицами ПСМС в ДНПКМ) рассчитывали по формуле:

$$Θ = (φ_m - φ_H)/φ_m,$$
oб.д. (1)

Содержание дисперсной фазы ($\phi_{\rm H}$) для каждого типа структуры (PC, HHC, CHC и BHC) согласно классификации ДНПКМ по структурному принципу определяли как:

$$\varphi_{\rm H} = (1 - \Theta) \varphi_{\rm m}, \text{ об.д.}$$
 (2)

В таблице 2 приведены составы для всех типов дисперсной структуры ДНПКМ с ПСМС при постоянном значении параметра $\phi_m \approx 0,62$ об. д..

По уравнению (1) для ДНПКМ были рассчитаны значения обобщенного параметра Θ при $\phi_m \approx 0,62$ об.д. и разных содержаниях ПСМС, что позволяет провести классификацию дисперсных систем по структурному принципу и представить зависимости различных свойств как функции от обобщенного параметра структуры Θ (таблица 2).

Таблица 2. Тип структуры и содержание ПСМС в ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры при постоянном значении ф_m.

Тип структуры ДНПКМ	Обобщенный параметр <i>Θ</i> , об.д.	Содержание ПСМС ($\phi_{\rm H}$, об.д.) при $\phi_{m} \approx 0,62$ об. д.
PC	0,99–0,90	0,006–0,062
HHC	0,90–0,75	0,062–0,155
CHC-1	0,75–0,45	0,155–0,34
CHC-2	0,45-0,20	0,34–0,496
BHC	0,20–0,0	0,496–0,62

Для проведения эксперимента были выбраны составы ДНПКМ с разными типами структур и ПСМС с различной плотностью (от 0,215 до 0,39 г/см³) и содержанием наполнителя: РС-ННС с $\Theta = 0,90$ об.д. и $\varphi_{\rm H} = 0,062$ об.д.; СНС-1 с $\Theta = 0,60$ об.д. и $\varphi_{\rm H} = 0,25$ об.д.; СНС-2 с $\Theta = 0,40$ об.д. и $\varphi_{\rm H} = 0,38$ об.д.; ВНС с $\Theta = 0,20$ об.д. и $\varphi_{\rm H} = 0,49$ об.д.

Полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена марки SABIC LLDPE 218BJ, наполненные ПСМС марок МС-В-1л, МС-ВП-А9(4), МС-ВП-А9 получали на вальцах в жестких условиях смешения (температура первого валка – 160°С, второго – 150°С, диаметр валков – 80 мм, расстояние между валками – 0,02 мм, скорость вращения валков – 15 об/мин).

Полые стеклянные микросферы вводили непосредственно в расплав ПЭНП небольшими порциями и тщательно перемешивали.

Для получения ДНПКМ непрерывным методом смешения и определения воздействия рабочих органов экструзионного оборудования на процесс разрушения ПСМС использовали двушнековый экструдер LTE16-40 (Сайнтифик, Тайланд) – отношение l/d = 25, $N_{\rm of} = 150$ об/мин, диаметр фильеры $d_{\rm p} = 4$ мм, $T_{\rm p} = 220$ °C.

В качестве дисперсно-наполненного полимерного материала для смешения на экструдере использовали составы на основе полиэтилена марки SABIC LLDPE 218BJ, наполненного ПСМС марок MC-BП-A9(2) с $\rho_{c\varphi} = 0.25$ г/см³ и MC-BП-A9(4) с $\rho_{c\varphi} = 0.30$ г/см³.

Качество смешения оценивали по данным отклонения плотности (пористость) образцов ДНПКМ от расчетных значений. Плотность образцов определяли по ГОСТ 15139-69. Содержание ПСМС в ДНПКМ контролировали с использованием метода выжигания.

Для ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) по данным плотности полимерной матрицы (ρ_{Π}) и ПСМС ($\rho_{c\dot{\varphi}}$), а также содержания ($\phi_{c\dot{\varphi}}$) наполнителя можно рассчитать значение теоретической плотности полимерных композиционных материалов (ρ_{KM}) для всех исследованных составов и структур:

$$\rho_{\rm KM} = \varphi_{\rm c\phi} \, \rho_{\rm c\phi} + (1 - \varphi_{\rm c\phi}) \, \rho_{\rm II} \tag{3}$$

Пористость ДНПКМ рассчитывали по данным экспериментальной и расчетной плотности как:

$$\Pi = \left(1 - \frac{p_{\mathsf{экс}}}{n}\right) \times 100\% \tag{4}$$

где П – пористость; ρ_{3kc} – экспериментальная плотность, (г/см³); ρ_{KM} – расчетная плотность, (г/см³).

О разрушении ПСМС в процессе смешения с ПЭНП на вальцах и экструдере судили по изменению плотности и пористости, полученных образцов.

На рис. 1 приведена зависимость плотности ДНПКМ с ПСМС марки МС-ВП-А9(2) плотностью 0,215 г/см³ (вальцы) от обобщенного параметра Θ .



Рис. 1. Зависимость расчетной (1) и экспериментальной (2) плотности ДНПКМ (вальцы) на основе ПЭНП + ПСМС с плотностью 0,215 г/см³ от обобщенного параметра Θ .

На кривой 2 (рис. 1) можно выделить две характерные области: первая – Θ от 1,0 до 0,45 об.д. и вторая – Θ от 0,45 до 0,20 об.д. В первой области происходит снижение плотности ДНПКМ при введении ПСМС, а пористость образцов не превышает ~6%, а во второй – плотность ДНПКМ возрастает, что сопровождается разрушением ПСМС. При введении самых легких ПСМС марки МС-ВП-А9(2) происходит максимальное снижение плотности ДНПКМ с 0,93 г/см³ (плотность ПЭНП) до 0,76 г/см³ (на ~18,5%), причем общая пористость снижается при уменьшении обобщенного параметра Θ от 1,0 до 0,45 об.д. (рис. 1 первая область, кривая 2), что характерно для типов структур РС, ННС и СНС-1.

В области перехода структуры ДНПКМ от СНС-1 к СНС-2 ($\Theta \le 0,45$ об.д.) и ВНС ($\Theta \le 0,20$ об.д) наблюдается резкий рост плотности ДНПКМ при введении ПСМС (с 0,76 до 1,0 г/см³), что указывает на катастрофическое разрушение полых стеклянных сфер в процессе смешения на вальцах с ПЭНП (вторая область, кривая 2).

Аналогичные исследования были проведены с ПСМС марок МС-ВП-А9(4) и МС-ВП-А9, различающихся плотностью – $\rho_{c\varphi}=0,30$ г/см³ и 0,39 г/см³ соответственно.

На рис. 2 а, б приведены зависимости экспериментальной плотности ДНПКМ на основе ПЭПН + ПСМС с плотностью 0,30 (а) и 0,39 г/см³ (б) от обобщенного параметра Θ .

а

б



Рис. 2. Зависимость расчетной (1) и экспериментальной (2) плотности ДНПКМ, полученных на вальцах на основе ПЭНП + ПСМС с плотностью 0,30 (а) и 0,39 г/см³ (б) от обобщенного параметра *Θ*.

При использовании ПСМС марки МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\phi} = 0,30$ г/см³ минимальная плотность ДНПКМ составляет ~0,70 г/см³ при $\Theta \approx 0,45$ об.д. и снижается на ~25% относительно ПЭНП. Дальнейшее увеличение содержания ПСМС и уменьшение Θ с 0,45 до 0,20 об.д. сопровождается ростом плотности, связанным с катастрофическим разрушением полых сфер, однако рост ее незначительный – с 0,70 до 0,75 г/см³ (тип структуры СНС-2 и ВНС).

На рис. 26 приведена зависимость плотности ДНПКМ с ПСМС марки МС-ВП-А9 с максимальной плотностью $\rho_{c\phi} = 0,39$ г/см³ от обобщенного параметра Θ .

С увеличением плотности ПСМС их прочность возрастает [20], и можно ожидать, что при смешении с высоковязкими расплавами термопластических полимеров в жестких условиях вальцевания такие полые сферы не будут разрушаться.

Так, при использовании в качестве наполнителя полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 с $\rho_{c\phi} = 0,39$ г/см³ разрушение ПСМС в жестких условиях смешения на вальцах практически не наблюдается, и отклонение плотности от аддитивного значения не превышает ~7% (рис. 26).

При этом на кривой 2 нет разделения на два участка, как это было показано на рисунках 1 и 2а, и плотность ДНПКМ монотонно снижается с изменением типа структуры от PC до BHC – от $\Theta = 0.9$ до 0,20 об.д., а ее минимальное значение достигает ~0,67 г/см³ при $\Theta = 0.20$ об.д., что на 28% ниже плотности исходного ПЭНП.

Экспериментально установлено, что при использовании для создания легких ДНПКМ с ПСМС плотностью 0,20–0,30 г/см³ при смешении на вальцах можно снизить ρ_{3kc} на ~25% при условии формирования структуры типа CHC-1 с Θ = 0,40–0,45 об.д.

Совершенно очевидно, что более легкие ПСМС при смешении на вальцах разрушаются в большей степени, однако это происходит для всех ДНПКМ при формировании квазинепрерывного каркаса из дисперсных частиц при переходе структуры типа СНС-1 (до предела текучести) в СНС-2 (с пределом текучести) при $\Theta \approx 0,40-0,45$ об.д.

Для плотных ПСМС ($\rho_{c\phi} = 0,39 \text{ г/см}^3$) экспериментальная плотность ρ_{3KC} ДНПКМ снижается с 0,93 до 0,67 г/см³ (на ~28%) с уменьшением обобщенного параметра Θ от 0,99 до 0,20 об.д. (кривая 2), и полые сферы не разрушаются. В этом случае с увеличением содержания ПСМС пористость образцов несколько возрастает, а плотность снижается во всем диапазоне составов и для всех типов структур ДНПКМ (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

Для получения легких высокотехнологичных литьевых и экструзионных ДНПКМ на основе ПЭНП + ПСМС значение обобщенного параметра Θ не должно быть менее 0,45 об.д. (тип структуры CHC-1).

Сравнивая полученные результаты по $\rho_{3\kappa c}$ ПЭНП + ПСМС с разной плотностью 0,215, 0,30 и 0,39 г/см³, можно заключить, что наиболее целесообразно использовать для получения легких ДНПКМ полые стеклянные микросферы марки МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\varphi} = 0,30$ г/см³. В этом случае удается получить наиболее легкие ДНПКМ (с $\Theta = 0,45$ об.д.) именно с ПСМС марки МС-ВП-А9 (4) с $\rho_{c\varphi} = 0,30$ г/см³ – плотность составляет ~0,70 г/см³, а для полых сфер с $\rho_{c\varphi} = 0,39$ г/см³ – плотность $\rho_{3\kappa c} = 0,75$ г/см³.



Рис. 3. Зависимость расчетной (1) и экспериментальной (2, 3) плотности ДНПКМ (экструдер) на основе ПЭНП + ПСМС с $\rho_{c\phi} = 0,25$ г/см³ и $\rho_{c\phi} = 0,30$ г/см³ от обобщенного параметра Θ .

В современном производстве ДНПКМ для смешения, как правило, используется непрерывная технология смешения в двухшнековых экструдерах.

На двухшнековом экструдере LTE16-40 были получены ДНПКМ на основе ПЭНП и ПСМС марок МС-ВП-А9(2) с $\rho_{c\varphi} = 0,25$ г/см³ и МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\varphi} = 0,30$ г/см³, для которых на рис. 3 приведены зависимости плотности от обобщенного параметра Θ .

Показано, что при смешении в двухшнековом экструдере при переходе от типа структуры СНС-1 к СНС-2 и ВНС (при $\Theta = 0,20-0,45$ об.д.) полые стеклянные сферы практически не разрушаются в процессе переработки, и значения пористости не превышают 8%. Минимальная плотность ДНПКМ при введении ПСМС составляет: для МС-ВП-А9(2) – 0,61 г/см³ (при $\Theta = 0,20$ об.д.), а для МС-ВП-А9(4) – 0,63 г/см³ (при $\Theta = 0,20$ об.д.), что позволяет снизить плотность относительно ПЭНП на 34 и 32% соответственно.

Следует отметить, что при изменении типа структуры ДНПКМ от CHC-1 к CHC-2 и уменьшении обобщенного параметра $\Theta \le 0.45$ поверхность экструдата становится шероховатой и содержит дефекты. Для переработки таких ДНПКМ методом экструзии необходимо использовать процессинговые добавки и внешние смазки.

На рис. 4 приведены зависимости пористости ДНПКМ на основе ПЭНП + ПСМС от обобщенного параметра Θ .



Рис. 4. Зависимость П для ДНПКМ на основе ПЭНП + ПСМС, полученных на вальцах (1–3) и двухшнековом экструдере (4, 5) от обобщенного параметра Θ : 1 – МС-В-1л с $\rho_{c\phi} = 0,215$ г/см³; 2 – МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\phi} = 0,30$ г/см³; 3 – МС-ВП-А9 с $\rho_{c\phi} = 0,39$ г/см³, 4 – МС-ВП-А9(2) с $\rho_{c\phi} = 0,25$ г/см³; 5 – МС-ВП-А9(4) с $\rho_{c\phi} = 0,30$ г/см³.

Изменение пористости указывает на хорошее качество смешения и на разрушение ПСМС на вальцах (кривые 1-3) и в экструдере (кривые 4 и 5).

Следует отметить, что при изменении типа структуры ДНПКМ от CHC-1 к CHC-2 и уменьшении обобщенного параметра $\Theta \le 0.45$ поверхность экструдата становится шероховатой и содержит дефекты. Для переработки таких ДНПКМ методом экструзии необходимо использовать процессинговые добавки и внешние смазки.

Как было показано в работе [21] с увеличением содержания ПМСМ и уменьшением обобщенного параметра $\Theta \leq 0,45$ об.д. происходит резкое нарастание вязкости расплава ДНПКМ ~ 4-5 раз (от PC \rightarrow CHC-2), а при достижении значения $\Theta = 0,20$ об.д. (от PC \rightarrow BHC) – в ~10–15 раз, что вызывает существенные трудности при переработке.

Таким образом при разработке легких ДНПКМ, перерабатываемых методом литья под давлением необходимо выбирать составы с типом структуры СНС-1 и обобщенным параметром Θ от 0,50 до 0,60 об.д., а для переработки методом экструзии – СНС-2 с Θ = от 0,20 до 0,45 об.д. При получении ДНПКМ в жестких условиях вальцевания на оболочку ПСМС оказывается более высокая нагрузка (сдвиговые напряжения), чем при экструзии [22–27], что приводит к разрушению полых сфер при формировании квазинепрерывного каркаса из дисперсных частиц в объеме полимерной матрицы и структуры СНС-2 ($\Theta \approx 0.45$ об.д.).

В связи с этим, можно сделать вывод о том, что методом экструзии можно получать составы легких ДНПКМ с ПСМС со структурой СНС-2 и минимальной плотностью ~0,61 г/см³ при $\Theta < 0,40$ об.д. без разрушения ПСМС и снизить плотность материала на ~ 34%.

Для получения легких ДНПКМ рекомендуем использовать ПСМС с плотностью 0,30 г/см³ (МС-ВП-А9(4) с типом структуры СНС-1 и параметром Θ от 0,50 до 0,60 об.д. В качестве смесительного оборудования целесообразно использовать двухшнековый экструдер. Плотность дисперсно-наполненных композиционных материалов в этом случае составляет – 0,72–0,75 г/см³, а снижение массы составляет ~18–21% относительно исходного ПЭНП.

Заключение

Впервые получены данные о влиянии типа дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) и метода смешения (вальцы и двухшнековой экструдер) при получении ДНПКМ на основе ПЭНП + ПСМС на плотность композита и процесс разрушения полых стеклянных микросфер с разной начальной плотностью (от 0,215 до 0,39 г/см³) в высоковязкой полиэтиленовой матрице.

Показано, что для получения высокотехнологичных легких ДНПКМ на основе ПЭНП +ПСМС ($\Theta \approx 0,50-0,60$ об.д. и тип структуры CHC-1) как на вальцах, так и на двухшнековом экструдере следует использовать ПСМС марки МС-ВП-А9(2) с $\rho_{c\varphi} = 0,30$ г/см³, при этом можно достичь минимальных значений плотности ДНПКМ равной ~0,7 г/см³, что ~ на 25% меньше, чем у исходного ПЭНП марки SABIC LLDPE 218BJ, и с пористостью не более 6–8%

Установлено, что при разработке легких ДНПКМ, перерабатываемых методом литья под давлением, необходимо выбирать составы с типом структуры СНС-1 и обобщенным параметром Θ от 0,50 до 0,60 об.д, а для экструзии – СНС-2 с Θ от 0,20 до 0,45 об.д.

- Байков А.В. Численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении. / Байков А.В., Турусов Р.А., Трофимов А.Н., Плешков Л.В. // Проблемы прочности и пластичности. 2021, №1, С. 22–34.
- Трофимов А.Н. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер. / Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. // Пластические массы. 2020, №11–12, С. 15–19.
- Краев И.Д., Сорокин А.Е., Нырцов А.В., Шипин Н.О., Краева А.А., Титкова Ю.М. Пенопласты, предназначенные для обеспечения поглощения акустических волн в широком диапазоне частот // Труды ВИАМ. 2018. №1 (61) С. 82–91.
- Куриленко А.В. Особенности шумопоглощающих свойств и акустические характеристики шумозащитных экранов // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2022. №2. С.87–93.
- 5. Низамов Т.А. Синтез гидроксилсодержащих фурановых олигомеров и жестких пенополиуретанов на их основе // Norwegian Journal of Development of the International Science. 2022. №85. C. 13–16.
- Тарасов И.Ю., Христофорова И.А. Применение полимерных теплоизоляционных материалов в гражданском и промышленном строительстве // Современное строительство и архитектура. 2022. №2 (26). С. 4–7.
- Шульдешов Е.М. Звукоизоляционные свойства авиационных теплозвукоизоляционных материалов // Труды ВИАМ. 2019. №12 (84). С. 37–44.
- Заливин В.Г. Разработка композиций отверждаемых пен для тампонирования скважин // Известия СО РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2019. №3 (68). С. 336–348

- Плешков Л.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств. / Плешков Л.В., Трофимов А.Н., Байков А.В., Смирнов А.А.// Пластические массы. №1–2, 2021. С. 33–37.
- Додонов П.А. Статистический подход к описанию напряженного состояния микроструктуры сферопластика // Труды Крыловского государственного научного центра. 2022. №2 (400). С. 40–50.
- Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320°С // Труды ВИАМ. 2022. №4 (110). С. 52–60.
- Додонов П.А. Эффективные свойства гетерогенного материала типа сферопластик при наличии пористости и повреждений структуры // Труды Крыловского государственного научного центра. 2022. №1 (399). С. 65–74.
- Федонюк Н.Н., Додонов П.А. Структурная модель деформирования и разрушения гетерогенных материалов типа сферопластика при действии гидростатического давления // Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. №2 (396). С. 37–50.
- 14. Марамыгин А.В. Модифицированная эпоксидная композиция для изготовления теплозащитного покрытия // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2020. №63. С. 87–95.
- 15. Горенберг А.Я. / Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер. / Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. // Пластические массы. 2021, №3–4, С. 32–36.
- 16. Трофимов А.Н. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности. /Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В.// Пластические массы. 2021, №5–6, С. 44–46.
- Trofimov A.N. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. / Trofimov A.N., Pleshkov L.V., Back Haslen // Reinforced Plastics. Volume 50, Issue 7, 2006, P. 44–50.
- 18. Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Характеристики полых стеклянных микросфер и проектирование различных типов дисперсной структуры и составов легких полимерных композиционных материалов / В.И. Соколов, К.И. Харламова, Е. Р. Дергунова, А.А. Пыхтин / Известия Национальной академии наук Беларуси. 2023. №1.

- Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур. // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 4–7.
- 20. Трофимов А.Н., Зарубина А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Структура, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков // Пластические массы. 2014. №11–12. С. 3–8.
- Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22.
- 22. Клинков А.С., Соколов М.В., Полушкин Д.Л., Шашков И.В., Беляев П.С., Туляков Д.В. Применение интегральных критериев качества при переработке полимерных материалов валковошнековым методом // Вестник ТГТУ. 2008. №4. С. 870–880.
- Хайруллина Г.М., Енейкина Т.А., Ляпин Н.М., Хацринов А.И., Гатина Р. Ф. Проблемы получения тонкосводных дискообразных порохов вальцеванием сферических порохов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №8. С. 409.
- 24. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневский В.В., Осипов Н.В., Шараев Ю.В. Технология каландрования полимеров для изготовления тканей с мембранным покрытием // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №13. С. 102–109.
- 25. Макаров В.Г., Синельникова Р.М., Дюльдина М.В., Александров А.П. Изменение свойств стабилизированного полиэтилена высокой плотности в процессе теплового окисления // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. №6. С. 46–50.
- 26. Жаров А.А. Реакционная способность мономеров и других органических соединений в твердой фазе при высоком давлении и деформации сдвига // ВМС. Серия Б. 2004. №9. С. 1613–1634.
- Лаас А.А., Рудаков Г.О., Пышнограй Г.В., Кошелев К.Б. Структурно-феноменологическая реологическая модель для инженерных расчетов течений полимерных сред // Известия АлтГУ. 2022. №4 (126). С. 115–122.

Сравнительный анализ полифениленсульфидов отечественного и зарубежного производства

Comparative analysis of domestic and foreign polyphenylene sulfides

В.В. БИТТ¹, Е.В. КАЛУГИНА¹, Ю.Г. ПАРШИКОВ², А.В. САМОРЯДОВ² V.V. BITT¹, E.V. KALUGINA¹, Y.G. PARSCHIKOV², A.V. SAMORYADOV²

¹ Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

² ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН,

Москва, Россия

¹ POLYPLASTIC Group, LLC, Moscow, Russia

² Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

Приведены результаты сравнительного анализа свойств и характеристик полифениленсульфидов зарубежного и опытного отечественного производства.

Ключевые слова: полифениленсульфид, термический анализ, хромато-масс-спектрометрия, переработка, свойства.

The results of a comparative analysis of the properties and characteristics of polyphenylene sulfides of foreign and experimental domestic production are presented.

Keywords: polyphenylene sulfide, thermal analysis, mass spectrometry, processing, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-13-16

Повышение требований к изделиям современной техники по технологичности, габаритно-массовым характеристикам и стойкости в широком диапазоне температур эксплуатации вызвали бурное развитие высокотермостойких термопластов, обладающих высоким уровнем прочностных характеристик, допускающих эксплуатацию при температурах до 200–250°С и способных перерабатываться методами литья под давлением и экструзии. Их производство развивается с ростом 8–12% в год, что более чем вдвое опережает темпы мирового производства пластмасс [1–2].

Благодаря доступности сырья, простоте синтеза и относительно низкой стоимости наибольшим спросом среди высокотермостойких термопластов пользуются полифениленсульфиды (ПФС), темпы роста производства которых в Юго-Восточной Азии составляют 30–40% в год [2–4].

В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 25 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona, Solvay, Kureha, Polyplastics), Torelina (Toray), Tedur (Bayer, ныне AlbisPlastics), PPS (DIC, Zhejiang NHU Co., Lumena New Materials), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Supec (GE Plastics) и др., а их марочный ассортимент насчитывает более 100 наименований [2–7].

Ненаполненный порошковый ПФС используется преимущественно для нанесения защитных покрытий на металлы, а также для изготов-ления пленок, нитей и тканых материалов. ПФСпленки применяются в качестве подложки гибких электронных схем, для изоляции моторов, в производстве цифровых носителей информации и конденсаторов. ПФС-волокна применяются там, где требуется высокая химическая и температурная стойкость. Штапельное волокно используется, например, для производства рукавных фильтров и огнестойкой одежды, а монофиламентное волокно – для изготовления лент сушильных конвейеров для химической и целлюлозно-бумажной промышленности [4–5].

Основной же объем (порядка 75%) применения ПФС приходится на армированные композиции, в основном стеклонаполненные, в которых наиболее полно реализуются все уникальные преимущества данного полимера.

Основными потребителями литьевых композитов на основе ПФС в мире являются автомобиле- и машиностроение, нефтегазовая промышленность, электротехника и электроника, авиакосмическая, военная техника и другие динамично развивающиеся сектора экономики [3–8].

Производство ПФС в РФ до 2022 г. отсутствовало, вследствие чего в производстве отечественной продукции применялись различные композиционные материалы на основе ПФС, закупаемые по импорту: по экспертным оценкам, объем поставок в среднем за последние годы составлял порядка 150–200 тонн в год. Отметим, что в 2020–2021 гг. имело место заметное снижение импорта ПФС из-за пандемии, а с марта 2022 г. поставки ПФС практически прекращены вследствие введенных странами Запада санкций, запрещающих транспортные перевозки и оплату в долларах США и евро.

Вместе с тем, в РФ с 2018 г. НПП «ПОЛИПЛАСТИК» (г. Москва), а с 2020 г. – ООО «ТЕХПРОМ-НГС» (г. Екатеринбург) освоили производство марочного ассортимента литьевых композиционных материалов на основе импортного полифениленсульфида, поэтому проведение исследований по разработке и освоению отечественного производства ПФС и других полимеров, способных по своим технологическим, прочностным и эксплуатационным характеристикам заменить импортные аналоги и конкурировать с ними, стало особенно актуальным на сегодняшний день и приобрело важное практическое значение.

В данной статье представлены результаты сравнительных исследований термических, технологических и физико-механических характеристик ПФС иностранного производства с отечественным образцом ПФС опытной партии, малотоннажное производство которого освоено в 2022 г. [9].

Объекты исследований

Для проведения исследований нами были использованы:

 полифениленсульфид линейного строения марки ПФС-П с показателем текучести расплава (ПТР), равным 178 г/10 мин отечественного производства;

- полифениленсульфид линейного строения марки PPS Torelina M2588 с ПТР, равным 312 г/10 мин компании Тогау (Япония);

- полифениленсульфид линейного строения марки NHU-PPS 1330С с ПТР, равным 310 г/10 мин, компании Zhejiang NHU Special Materials Co., Ltd. (KHP).

Методы исследований

Исследование термических характеристик полимеров проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzesch (Германия) на воздухе при динамическом нагреве со скоростями 2, 5, 10 и 20°С/мин.

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 600 с⁻¹.

Реологические испытания, согласно ISO 11443, проводили на капиллярном вискозиметре модели SR50 фирмы Ceast – Instron (Италия – Англия) с использованием капилляра *d* = 1 мм, *L* = 20 мм.

Показатель текучести расплава полимеров измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Великобритания).

ИК-спектры полимеров снимали на Фурье-инфракрасном спектрометре модели IS50 фирмы Thermo Nicolet (США).

Качественный состав летучих продуктов, выделяющихся при нагревании в температурном интервале переработки, определяли методом ГХ-МС с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы Thermo Scientific (США): газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонка TG-5MS фирмы Thermo Scientific длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной фазы 0,5 мкм; газ-носитель – гелий, со скоростью потока 1 мл/мин, инжектор – с делением потока/без деления потока (split/splitless) в режиме деления потока, температура инжектора – 280°С, температура переходной линии – 280°С, температура ионного источника – 200°С. Программируемое изменение температуры термостата газового хроматографа: 5 минут изотерма при 50°С, нагрев со скоростью 10°С/мин до 280°С, 10 минут изотерма при 280°С.

Навеску образца полимера массой 50 мг помещали в виалу, герметично закрывали обжимной металлической крышкой и нагревали при температуре 200°С в течение 1 часа с периодическим встряхиванием, пробу отбирали парофазным методом с помощью автоматической приставки для парофазного анализа TriPlusRSH Autosampler фирмы Thermo Scientific.

В режиме прямого ввода исследовали полимер и его экстракт в хлороформе. Образец в виде порошка или упаренного экстракта помещали в лодочку, вводили непосредственно в ионный источник масс-спектрометра и нагревали от 30 до 450°C со скоростью 10°/мин.

Термические характеристики полимеров

По данным динамического ТГА, при скорости нагрева 10°С/мин начало потерь массы ПФС марок Torelina M2588 и ПФС-П на воздухе (рис. 1–3) наблюдается при температурах 492 и 495°С, а в инертной среде – при 499 и 503°С соответственно. По показателям термостойкости эти ПФС превосходят полифениленсульфид марки NHU-PPS 1330С, температуры начала разложения которого на воздухе и в инертной атмосфере практически не различаются (таблица 1).

Процесс термодеструкции исследованных ПФС – двухстадийный, протекающий с закономерностями, характерными для ПФС [10]. На первой стадии деструкции потери массы составляют до 35%, при этом при испытаниях на воздухе имеет место полное разложение полимеров в области 800°С и формирование в инертной среде коксового остатка, составляющего порядка 40 мас.%. Термостабильность отечественного ПСФ-П и PPS Torelina-M2588 практически одинакова и выше, чем у NHU-PPS 1330.



Структура и свойства

—— Torelina M2588 воздух ——— Torelina M2588 азот — - — ДТА воздух — - — ДТА азот

Рис. 1. Динамический ТГА образца Torelina M2588 при скорости нагрева 10°С/мин: *1* – в воздушной среде, *2* – в среде азота



Рис. 2. Динамический ТГА образца ПФС-П при скорости нагрева 10°С/мин: *1* – в воздушной среде, *2* – в среде азота.



Рис. 3. Динамический ТГА на воздухе образца NHU-PPS 1330С при скорости нагрева 10°С/мин: 1 – в воздушной среде, 2 – в среде азота.

Таблица 1. Данные динамического ТГА ПФС при скорости нагрева 10°С/мин.

	Марка (обозначение) полифениленсульфида							
Наименование показателя	Испытан	ния на возду	xe	Испытания в среде азота				
	PPS Torelina-M2588	NHU-PPS 1330	ПФС-П	PPS Torelina-M2588	NHU-PPS 1330	ПФС-П		
Температура начала разложения на 1-й стадии, °С	495	481	492	499	479	503		
Температура окончания 1-й стадии, °С	554	527	544	564	533	567		
Массовые потери, %	34,55	31,36	27,45	46,63	50,26	45,28		
Температура начала 2-й стадии разложения, °С	585	578	579	834	810	828		
Массовые потери, %	65,41	68,19	72,44	13,21	12,27	12,49		
Температура полного разложения, °С	807	792	793	>1000	>1000	>1000		

Анализ летучих продуктов, выделяющихся при термическом воздействии

Качественный состав летучих соединений, выделяющихся при нагревании полимеров (200°С, 1 ч), определяли на хромато-массспектрометре фирмы Thermo Scientific: газовый хроматограф марки Trace 1310, масс-детектор марки ISQ.

Таблица 2.	Качественный	состав	летучих	продуктов,	выделенных	ИЗ
ПФС.						

Наименование вещества*	PPS Torelina-M2588	NHU-PPS 1330C	ПФС-П
Толуол	√	10000	
Мета-ксилол	\checkmark		
Пара-ксилол	\checkmark	\checkmark	
Бензол, 1-этил-2-метил-	\checkmark		
1,3,5-Триметилбензол	\checkmark		
4-Гидроксибутановая		2	
кислота		v	
Октаметилцикло-		2	
тетрасилоксан		V	
Декан		\checkmark	\checkmark
1,4-Дихлорбензол	\checkmark	\checkmark	\checkmark
2-Этил-1-гептанол		\checkmark	
2-Пирролидинон,	2	N	N
N-метил-	v	v	v
1,2,4-Трихлорбензол			
Хлорсодержащий	2	N	
ароматический амин	N N	v	

*В таблице приведены соединения, содержание которых составляет более 1,5% от общей массы выделенных продуктов.



Рис. 4. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца ПФС-П.



Рис. 5. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца Torelina M2588.

Как видно из данных таблицы 2, в которой просуммированы результаты хромато-масс-спектрометрии (рис. 4–6), состав летучих соединений, выделенных из образцов исследованных ПФС, в целом схож с результатами ранее проведенных исследований ПФС [10]: с достаточно высокой интенсивностью присутствуют пики N-метил-2-пирролидона, применяемого в качестве растворителя для синтеза ПФС, в значительно меньшей степени присутствуют предельные алканы и ксилолы, являющиеся органическими примесями в используемых при производстве ПФС растворителях, а также небольшие количества хлорзамещенных бензолов, являющихся исходным мономером и его производными.



Рис. 6. Хроматограмма летучих продуктов, выделенных из образца NHUPPS 1330C.

Результатами хромато-масс-спектрометрического исследования образцов ПФС установлено, что в составе летучих примесей идентифицированы, в основном, остатки растворителей, используемых при проведении поликонденсации и очистки. Количество летучих примесей у марки NHU-PPS 1330С и у марок Torelina M2588 и ПФС-П различается (таблица 2), вероятнее всего, с этим связана и разница показателей термостойкости (таблица 1).

Технологические характеристики

Согласно ТГА/ДТА-данным, температурный интервал плавления исследованных ПФС примерно одинаков, но температура пика плавления отечественного ПФС-П немного выше (299°С), чем у импортных аналогов (292°С и 289°С для ПФС Torelina M2588 и NHU-PPS 1330С соответственно), что обусловлено разной степенью кристалличности исходных образцов вследствие разной термической предыстории (сушка, термообработка) при изготовлении указанных ПФС.



● Forelina Mi2588 316C ● HΦC-H 316C ● NHU 1330C

Рис. 7. Зависимость вязкости расплава полифениленсульфидов M2588, NHU 1330C, ПФС-П от скорости сдвига при температуре 316°C.

Вязкость расплавов исследованных ПФС в диапазоне скоростей сдвига 500–2000 с⁻¹, охватывающем весь диапазон значений, воздействующих на расплав при экструзии и литье под давлением, с увеличением скорости сдвига имеет тенденцию к понижению (рис. 7), у отечественного образца это понижение более выражено. В целом показатели текучести всех ПФС находятся на уровне, приемлемом для их переработки методом литья под давлением и компаундирования с волокнистыми и дисперсными наполнителями.

Свойства композиционных материалов на основе ПФС

Сравнительную оценку применимости исследуемых ПФС для производства композиционных литьевых материалов проводили на образцах стеклонаполненных композиций. Исходя из того, что основную долю марочного ассортимента ведущих производителей

Таблица 3. Результаты испытаний стеклонаполненных композиций ПФС.	
---	--

No m/m	Наименование параметра, единица измерения	Матал напитаций	Марки исходного полифениленсульфида			
J¶≌ 11/11	Паименование параметра, единица измерения	метод испытании	ПФС-П	NHU-PPS 1330C	Torelina M2588	
1	Массовая доля наполнителя, %	ГОСТ 15973	41,7	40,3	41,1	
2	Плотность, г/см ³		1,66	1,65	1,66	
3	Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	188,0	196	205	
4	Модуль упругости при растяжении, МПа	ГОСТ 9550	16145	16560	15409	
5	Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	260,0	281	299	
6	Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648-2014	-	13200	13480	
7	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	ГОСТ 4647	48,2	51	54	
8	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	7.1016	6.1016	5,3.1016	
9	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом см	ГОСТ 6433.2	$2 \cdot 10^{15}$	2.1015	$2,3 \cdot 10^{15}$	
10	Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	26	27	29	
11	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 106 Гц	ГОСТ 22372	0,0026	0,0026	0,0028	
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 106 Гц	ГОСТ 22372	4,0	4,0	3,9	
13	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	272	270	272	
14	Коэффициент линейного теплового расширения, 1/град 106	ГОСТ 32618.2	15	15	14	
15	Уровень пожароопасности, °С	ГОСТ 27483	960	960	960	
16	Стойкость к горению (категория)	ГОСТ 28157	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	
17	Показатель текучести расплава (320°С, 5 кг·с), г/10 мин	ГОСТ 11645	62,9	51,0	49	
18	Термостабильность расплава (320°С, 5 кг·с), мин, не менее	ГОСТ 11645	20	20	20	
19	Технологическая усадка, %	ГОСТ 18616	0,36	0,37	0,37	
20	Водопоглощение за 24 часа, %	ГОСТ 4650	0,02	0,02	0,02	

материалов на основе ПФС занимают композиции с 40 мас.% содержанием стекловолокна, для проведения испытаний были изготовлены композиционные материалы из ПФС-П, Torelina M2588 и NHU-PPS 1330C с указанным содержанием стеклонаполнителя.

Для корректной оценки свойств композиции ПФС изготавливались методом компаундирования при одинаковых технологических параметрах, и для их изготовления использовались одни и те же исходные компоненты: рубленое стекловолокно и термостабилизаторы, включающие стерически затрудненный фенол или аминофенол и стерически затрудненный фосфит [11].

Определение свойств и характеристик ПФС проводили на образцах, изготовленных методом литья под давлением по технологическим режимам, рекомендованным в работе [12]. Измерение физико-механических, электро- и теплофизических и других характеристик исходных и стеклонаполненных ПФС осуществляли по гостированным методикам, приведенным в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, композиционные материалы на основе всех исследованных ПФС обладают высоким, сравнимым с лучшими мировыми аналогами набором свойств. Стеклонаполненный материал на отечественном ПФС-П в целом равнозначен материалам на основе зарубежных ПФС, кроме показателей ударной вязкости и изгибающего напряжения при изгибе, которые имеют на 10–13% более низкие значения.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что опытный ПФС отечественного производства по термическим характеристикам и чистоте не уступает зарубежным аналогам. ПФС-П обладает хорошими технологическими свойствами, обеспечивающими его переработку литьем под давлением и использование для получения композиционных материалов с различными наполнителями.

Показано, что стеклонаполненный материал на отечественном ПФС-П обладает высокими свойствами в сравнении с лучшими мировыми аналогами, но незначительно уступает им по показателям ударной вязкости и изгибающего напряжения.

- 1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонаполненных полифениленсульфидов // Российский химический журнал. – 2020. – т. 64. – №4. – с. 3–19. DOI: 10.6060/rej.2020644.1
- Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. – №2. – С. 40–44.
- Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. 2013. №10(109). С. 24–30.
- Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. – Москва, 24–27 января 2017 / сайт: plastinfo.ru.
- 6. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru
- 7. База полимеров / Сайт: www.plasinfo.ru.
- Дженни Бикша. Использование композитных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической индустрии // Вестник электроники. – 2014. – № 1(47). – С. 24–27.
- Первые опытные партии полифениленсульфида получены в Казани / сайт: https://plastinfo.ru/information/news/49670_14.06 .2022/?ysclid=lc2b8yumto275376350
- Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. – №3–4. – 2022. – с. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
- 11. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Битт В.В. Приказщиков А.В. Исследование композиционных материалов на основе полифениленсульфида // «Технологии и материалы для экстремальных условий». Материалы 11-ой Всероссийской конференции. г. Москва, 8–13 ноября 2016 г.». М.: МЦАИ РАН, 2016. – С. 4–9.
- Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 42–45.

Синтез амфифильных молекулярных щеток растворной радикальной сополимеризацией олигоэтиленгликоль- и олигопропиленгликольметакрилатов

Synthesis of amphiphilic molecular brushes by solution radical copolymerization of oligoethylene glycol and oligopropylene glycol methacrylates

Д.В. ОРЕХОВ¹, И.Д. ЕРМОЛАЕВ², А.С. СИМАГИН¹, Д.М. КАМОРИН^{1,3}, М.В. САВИНОВА¹, И.Р. АРИФУЛЛИН¹, О.А. КАЗАНЦЕВ¹

D.V. OREKHOV¹, I.D. ERMOLAEV², A.S. SIMAGIN¹, D.M. KAMORIN^{1,3}, M.V. SAVINOVA¹, I.R. ARIFULLIN¹, O.A. KAZANTSEV¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия ² АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Дзержинск Нижегородской области, Россия

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

² V.A. Kargin Polymer Research Institute with pilot plant, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

³ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

kazantsev@dpingtu.ru

Определены закономерности радикальной сополимеризации метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата (МОЭГМ) со степенью этоксилирования 11 и метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилата (МОПГМ) со степенью пропоксилирования 6 или 10 в толуольных растворах. Сополимеры, образующиеся при низких степенях конверсии, в обеих парах мономеров обогащены звеньями оксиэтилированного эфира. Определенные методами Файнмена-Росса относительные активности сомономеров находятся в интервале 1,36–1,88 (МОЭГМ) и 0,56–0,92 (МОПГМ). Установлено, что активность МОПГМ снижается с увеличением длины олигопропиленгликолевой цепочки.

*Ключевые слов*а: олиго(этиленгликоль)метакрилат, олиго(пропиленгликоль)метакрилат, радикальная сополимеризация, константы сополимеризации, молекулярные щетки

The regularities of radical copolymerization of methoxyoligo(ethylene glycol)methacrylate (MOEGM) with an ethoxylation degree of 11 and methoxyoligo(propylene glycol)methacrylate (MOPGM) with a propoxylation degree of 6 or 10 in toluene solutions were determined. The copolymers formed at low degrees of conversion are enriched with ethoxylated ether units in both pairs of monomers. The relative activities of the comonomers determined by the Fineman-Ross methods are in the range of 1.36–1.88 (MOEGM) and 0.56–0.92 (MOPGM). It has been established that the activity of MOPGM decreases with an increase in the length of the oligopropylene glycol chain.

Keywords: oligo(ethyleneglycol) methacrylate, oligo(propyleneglycol) methacrylate, radical copolymerization, reactivity ratios, molecular brushes

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-17-21

Введение

Полимерные молекулярные щетки являются относительно малоизученным, но интенсивно исследуемым в настоящее время типом полимеров [1–6]. Это связано, в первую очередь, с огромными возможностями по самоорганизации подобных полимеров с образованием самых разных структур, что открывает перспективы для создания материалов с различными заданными свойствами, имеющих практическое применение. В последние годы повышенный интерес вызывают молекулярные щетки на основе олиго-(этиленгликоль)метакрилатов, обладающие хорошей биосовместимостью, термочувствительностью [2, 3] и возможностью регулирования амфифильных свойств за счет введения в их состав более гидрофобных, по сравнению с олигоэтиленгликолевыми (ОЭГ), фрагментов – например, алкильных [4, 5] или олигопропиленгликолевых (ОПГ) [6].

Водорастворимые полимеры, содержащие гидрофильные ОЭГи гидрофобные ОПГ-блоки, способны к самоорганизации в водных растворах с образованием мицелл с особыми свойствами [7]. Варьирование количества звеньев в гидрофильном и гидрофобном блоках исходных мономеров открывает широкие возможности по достижению заданных гидрофильно-гидрофобных свойств полимеров такого типа. Повышенная стабильность мицелл, образуемых молекулярными щетками, возможность придать им биосовместимость, биоразлагаемость, сделать их стимулчувствительными, отсутствие токсичности дают основание считать полимерные молекулярные щетки, полученные на основе макромономеров с ОЭГ- и ОПГ-фрагментами, перспективными носителями для адресной доставки и контролируемого выделения в организме гидрофобных и часто сильно токсичных лекарственных веществ [8].

Для синтеза молекулярных щеток могут быть использованы различные методы неконтролируемой или контролируемой радикальной полимеризации [9–11], в частности, подход «прививка через» (grafting through), который предполагает одностадийный синтез полимеров радикальной полимеризацией макромономеров и позволяет получить полимеры с высокой плотностью прививки длинных боковых цепей. Целью данной работы было исследование закономерностей синтеза полиметакриловых молекулярных щеток, содержащих олигоэтиленгликолевые или олигопропиленгликолевые боковые цепочки, методом «прививка через» (растворной сополимеризацией соответствующих макромономеров) и сравнение разных методов определения состава таких полимеров. В качестве исходных макромономеров использовались метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат (МОЭГМ) со средней степенью оксиэтилирования 11,3 и синтезированные метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилаты (МОПГМ) со средней степенью оксипропилирования (*m*) 5,9 и 10,4. На рис. 1 и в таблице 1 представлены структурные формулы, обозначения и молекулярные массы указанных макромономеров.

Таблица 1. Обозначения и молекулярно-массовые характеристики используемых макромономеров.

Обознанение	Молекулярная	Среднее число
Обозначение	масса	оксиалкильных звеньев
C ₁ E ₁₁ M	596	11,3
C ₁ P ₆ M	442	5,9
C ₁ P ₁₀ M	708	10,4
O		0



Рис. 1. Структурные формулы и обозначения макромономеров.

Экспериментальная часть

Был использован МОЭГМ марки Bisomer MPEG550MA (фирмы Cognis), а МОПГМ получали этерификацией метакриловой кислоты метоксиолигопропиленгликолями. Исходные метоксиолигопропиленгликоли синтезировали оксипропилированием метанола при катализе гидроксидом калия при температуре 120°С в реакторе из нержавеющей стали, снабженном внешним электрообогревом, внутренним охлаждающим змеевиком, мановакуумметром, магнитным перемешивающим устройством и термопарой для контроля температуры. Удаление катализатора из продуктовой смеси осуществляли адсорбцией на силикате магния [12]. Молекулярную массу и количество оксипропильных звеньев определяли по данным ¹Н ЯМР спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и по гидроксильному числу [13]. На рис. 2 представлен пример спектра полученного метоксиолигопропиленгликоля, в котором можно выделить характерные сигналы метильных групп ОПГ-блоков (1,02–1,05 м.д.), протонов основной цепи (3,21–3,65 м.д.), концевой метильной группы (3,25 м.д.). Сигнал гидроксильной группы, непосредственно связанной с ОПГ-блоком (4,39-4,41 м.д.), смещен в сторону сильного поля, что подтверждает преимущественное образование (> 98%) вторичной гидроксильной группы на конце ОПГ-блоков при катализе гидроксидом калия [14].





Этерификация метакриловой кислоты метоксиолигопропиленгликолями осуществлялась в четырехгорлом реакторе, снабженном механическим устройством для перемешивания, пробоотборником, термометром, барботером и насадкой Дина-Старка. Этерификация проводилась в присутствии кислотного катализатора (п-толуолсульфокислоты) и растворителя (толуола), с удалением воды в виде азеотропа при постоянной температуре реакционной смеси 130°С. Строение полученных макромономеров было подтверждено с помощью ¹Н ЯМР спектроскопии. По сравнению со спектрами исходных спиртов в спектрах макромономеров пропали сигналы гидроксильных групп и появились сигналы, характерные для метакрилоильной группы ($H_2C=-6,00$ и 5,65 м.д., $H_2C=C(CH_3)-1,87$ м.д.), сигналы протонов спиртовой части молекулы, расположенные непосредственно у карбоксильной группы, сместились в область слабого поля.

Полимеризацию макромономеров типа МОЭГМ и МОПГМ проводили в среде толуола при температуре 80°С, начальная концентрация мономеров составляла 40% (мас.), концентрация инициатора (АИБН) – 1% (мол.) от общего количества мономеров. Перед использованием инициатор дважды перекристаллизовывали из этанола, макромономеры очищали от ингибитора полимеризации пропусканием через колонку, заполненную основным оксидом алюминия. Процесс осуществлялся в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, обратным холодильником и барботером для постоянного тока азота. Инициатор вводился в реакционную смесь в виде 1%-ного раствора в толуоле после достижения температуры реакции.

При проведении сополимеризации определялась динамика изменения концентраций обоих сомономеров, что позволяло построить кинетические кривые, а также вычислять *in situ* составы образующихся при разных конверсиях сополимеров. На основе определенных при конверсиях макромономеров не более 10% методом Файнмена-Росса [15] были определены константы сополимеризации. Дифференциальное уравнение сополимеризации, которое связывает состав образующегося при начальных конверсиях сополимера (m_1 , m_2 – содержание мономерных звеньев) с мономерным составом смеси (M_1 , M_2 – содержание мономеров в исходной смеси), имеет следующий вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \tag{1}$$

или в линеаризованной форме

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \tag{2}$$

где $f = m_1/m_2$, $F = M_1/M_2$.

Содержание исходных макромономеров в реакционных смесях находили методом ВЭЖХ на приборе Shimadzu Prominence (Япония), оснащенном рефрактометрическим и матричным детекторами, с использованием колонки Kromasil 100-5-С18 (4,6×250 мм), элюент – ацетонитрил, расход – 0,9 мл/мин, температура колонки – 55°С.

Спектры ¹Н ЯМР снимались на приборе AgilentDD2 400 (400 МГц). В качестве растворителя использовали дейтерированные ДМСО и хлороформ.

Обсуждение результатов

Исходные оксиалкилированные макромономеры имеют олигомерную структуру (являются, соответственно, нелетучими соединениями) и представляют собой смеси однотипных веществ с разными степенями оксиалкилирования (в таблице 1 указаны их усредненные значения). Для их анализа была выбрана жидкостная хроматография в обращенно-фазовом режиме с рефрактометрическим и спектрофотометрическим детектированием, причем были подобраны такие условия хроматографии, при которых набор олигомеров МОЭГМ представлен на получаемых хроматограммах одним сигналом, а набор олигомеров МОПГМ – в виде набора сигналов. Пример ВЭЖХ-хроматограммы, полученной для макромономера C₁P₁₀M со средней степенью оксипропилирования 10,4, показан на рис. 3. Для определения общего содержания непрореагировавших МОПГМ в реакционных смесях определялись суммарные площади сигналов всех макромономеров такого типа. Можно также отметить, что в ходе радикальной полимеризации разные МОПГМ расходовались с очень близкими скоростями.

Для определения состава образующихся сополимеров было проведено сравнение двух методов. Поскольку все метакриловые эфиры при их сополимеризации проявляют высокую реакционную способность [16] и не склонны к образованию гомополимеров при совместном присутствии, то одним из использованных способов

Синтез и технология

определения состава сополимеров был расчетный вариант. Методом ВЭЖХ определялись концентрации непрореагировавших макромономеров и вычислялись количества сомономеров, вошедших в состав полимеров. Это позволяло, не выделяя продукты из реакционных смесей, находить составы образующихся молекулярных щеток на всех стадиях сополимеризации (как при низких, так и при высоких конверсиях).



Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограмма мономера $C_1 P_{10} M$ в ацетонитриле (детектирование при 235 нм).

Адекватность использования такого метода была подтверждена данными определения методом ¹Н ЯМР-спектроскопии состава молекулярных щеток, выделенных из реакционных смесей (при достижении высоких конверсий). На рис. 4 в качестве примера представлен спектр сополимера $C_1E_{11}M-C_1P_6M$, синтезированного при исходном соотношении макромономеров, соответственно, 40:60. В ¹Н ЯМР-спектрах для сополимерных звеньев МОЭГМ и МОПГМ различаются лишь сигналы протонов метиленовой (в составе МОЭГМ) и метинной (в составе МОПГМ) групп, непосредственно связанных с карбоксильным атомом кислорода, которые и позволили определить состав синтезируемых сополимеров. Соотношение мономерных звеньев в сополимерах рассчитывали путем сравнения площадей протонов (b) в составе $C_1E_{11}M$ и протонов (a) в составе звеньев C_1P_6M (рис. 4).





По данным ¹Н ЯМР, образец сополимера имел, соответственно, 40,9% и 59,1% этиленгликоль- и пропиленгликольсодержащих звеньев. Для сравнения – соотношение указанных звеньев, вычисленное с использованием метода ВЭЖХ, составило 41,8:58,2. Найденное таким же образом соотношение звеньев МОЭГМ и МОПГМ в образце, полученном при сополимеризации аналогичных количеств макромономеров $C_1E_{11}M$ и $C_1P_{10}M$, составило соответственно 41,7% и 58,3% (по данным ¹Н ЯМР); 45,5% и 54,5% (по данным ВЭЖХ).

Для исследования основных закономерностей растворной сополимеризации МОЭГМ и МОПГМ были проведены синтезы при различных исходных соотношениях макромономеров (от 90:10 до 20:80 мол.). На рис. 5 представлен пример кинетических кривых расхода каждого типа мономера в ходе полимеризации.





Рис. 5. Зависимость конверсии $C_1E_{11}M$ (1) и $C_1P_{10}M$ (2) от времени при эквимольном начальном соотношении мономеров.

Для определения констант сополимеризации был использован метод Файнмана и Росса. Составы исходных мономерных смесей и сополимеров, полученных при низких конверсиях (менее 10%), а также параметры линеаризованного уравнения (2) представлены в таблицах 2 и 3. Вычисленные значения констант сополимеризации для пары C1E11M и C1P6M составили 1,52±0,05 и 0,90±0,02 соответственно, для пары C1E11M и C1P10M – 1,62±0,26 и 0,64±0,08. Подобные соотношения относительных активностей (в 1,5–2,5 раза более высокие значения для МОЭГМ по сравнению с оксиалкилированным метакрилатом, содержащим гидрофобные цепочки) ранее были найдены при сополимеризации МОЭГМ и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ) различного строения [16] – константы сополимеризации для таких сомономеров находились, соответственно, в интервалах 1,19–1,27 и 0,76–0,81.

Таблица 2. Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линеаризованного уравнения (2) при сополимеризации $C_1E_{11}M(M_1)$ и $C_1P_6M(M_2)$.

M ₁	M ₂	m ₁	m2	F	f	(f-1)/F	f/F ²
0,7996	0,2004	0,8480	0,1520	3,9900	5,5789	1,1476	0,3504
0,5996	0,4004	0,6725	0,3275	1,4975	2,0534	0,7035	0,9157
0,4001	0,5999	0,4670	0,5330	0,6669	0,8762	-0,1857	1,9697
0,1997	0,8003	0,2288	0,7712	0,2495	0,2967	-2,8186	4,7647





Очевидно, что различия в активности макромономеров, имеющих одинаковый реакционноспособный метакрилоильный фрагмент и оксиалкильные олигомерные цепочки, отличающиеся гидрофильно-гидрофобными свойствами, связаны не с «истинной» активностью винильных групп, а с отличиями в амфифильности макромономеров, приводящими к различиям предреакционных нековалентных взаимодействий в исследуемых реакционных системах. В частности, усиление амфифильных свойств исходных макромономеров может приводить к их более сильному связыванию с клубками растущих или уже закончивших рост амфифильных молекулярных щеток, что снижает подвижность макромономеров и их активность в сополимеризации. Данное предположение подтверждается выявленным влиянием длины ОПГ-блоков на относительные активности макромономеров при сополимеризации МОЭГМ с разными МОПГМ. Соотношение констант сополимеризации МОЭГМ и МОПГМ повышается при увеличении длины олигопропиленгликолевой цепочки с 6 до 10 звеньев.

Таблица 3. Составы мономерных смесей, сополимеров и параметры линеаризованного уравнения (2) при сополимеризации $C_1E_{11}M(M_1)$ и $C_1P_{10}M(M_2)$.

M_{l}	M_2	m_l	m_2	F	f	(f-1)/F	f/F2
0,7987	0,2013	0,9684	0,0316	3,9677	30,6456	7,4717	1,9467
0,6997	0,3003	0,8076	0,1924	2,3300	4,1975	1,3723	0,7732
0,6003	0,3997	0,7422	0,2578	1,5019	2,8790	1,2511	1,2763
0,4999	0,5001	0,5698	0,4302	0,9996	1,3245	0,3246	1,3256
0,4001	0,5999	0,5021	0,4979	0,6669	1,0084	0,0126	2,2671
0,2989	0,7011	0,3837	0,6163	0,4263	0,6226	-0,8853	3,4254
0,2020	0,7980	0,2901	0,7099	0,2531	0,4086	-2,3361	6,3775



Рис. 7. Графическое представление метода Файнмена-Росса для системы $C_1 E_{11} M$ и $C_1 P_{10} M.$



Рис. 8. Зависимость мгновенного начального содержания звеньев $C_1E_{11}M$ (m₁) от состава мономерной смеси при сополимеризации $C_1E_{11}M$ и C_1P_6M (а) или $C_1E_{11}M$ и $C_1P_{10}M$ (б) в толуоле. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчетные данные.



Рис. 9. Зависимости состава сополимера от конверсии для $C_1E_{11}M$ (M_1) и $C_1P_{10}M$ при различных начальных соотношениях мономеров: 50:50 (I), 40:60 (2), 20:80 (3).

Полученные на основе найденных констант расчетные кривые зависимости начального состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (с использованием уравнения (1)) хорошо соответствуют экспериментальным точкам (рис. 8), что говорит об адекватности рассчитанных констант. В связи с различиями в относительных активностях сомономеров, синтезируемые при высоких конверсиях сополимеры обладают композиционной неоднородностью – с ростом конверсии доля звеньев МОЭГМ в образующихся молекулярных щетках снижается. Однако степень такой неоднородности не является высокой, что проиллюстрировано на примере зависимостей составов сополимеров от конверсии для двух наиболее отличающихся по относительной активности сомономеров (C₁E₁₁M и C₁P₁₀M) (рис. 9).

Таким образом, проведенные исследования впервые выявили следующие закономерности синтеза амфифильных молекулярных щеток методом радикальной сополимеризации в толуольных растворах метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата и метоксиолиго(пропиленгликоль)метакрилата: второй из указанных макромономеров проявляет более низкую относительную реакционную способность; этот показатель дополнительно снижается при увеличении длины ОПГ-цепочки с 6 до 10 звеньев; определены константы сополимеризации для двух пар сомономеров. Показано также, что для адекватного определения состава сополимеров может быть использован расчетный метод (не требующий выделения продукта из реакционных смесей), основанный на определении текущей концентрации непрореагировавших мономеров.

Благодарности

Проведенные исследования закономерностей сополимеризации макромономеров получили финансовую поддержку в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4); разработка методов определения содержания макромономеров в реакционных смесях и состава получаемых амфифильных молекулярных щеток проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 20-13-00161.

- Sheiko, S. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization and properties / S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski // Progress in Polymer Science. – 2008. – Vol. 33. – P. 759–785.
- Badi, N. Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems / N. Badi // Prog. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 66. – P. 54–79.
- Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials / J.-F. Lutz // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, N11. – P. 3459–3470.
- Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // Polymer Chemistry. 2017. Vol. 8, N46. P. 7248–7259.
- Iborra, A. Copolymer based on lauryl methacrylate and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as amphiphilic macrosurfactant: Synthesis, characterization and their application as dispersing agent for carbon nanotubes / A. Iborra, G. Diaz, D. Lopez et al. // European Polymer Journal. – 2017. – Vol. 87. – P. 308–317.
- Paris, R. Synthesis and aggregation properties in water solution of comblike methacrylic polymers with oligo(propylene glycol)-block-oligo(ethylene glycol) as side chains / R. Paris, I. Quijada-Garrido // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2011. – Vol. 49, N8. – P. 1928–1932.
- Bodratti, A.M. Formulation of Poloxamers for Drug Delivery / A. M. Bodratti, P. Alexandridis // Journal of Functional Biomaterials. - 2018. - Vol. 9, N11. - P. 1–24.
- Kang, J. Thermoresponsive Molecular Brushes with Propylene Oxide/ Ethylene Oxide Copolymer Side Chains in Aqueous Solution / J. Kang, F. Jung, C. Ko et al. // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53. – P. 4068–4081.
- Ильгач, Д.М. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток / Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2015. – Т. 57, №1. – С. 6–24.

- Zhao, J. Thermoresponsive Core–Shell Brush Copolymers with Poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) Side Chains via a "Grafting From" Technique / J. Zhao, G. Mountrichas, G. Zhang, S. Pispas // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43. – P. 1771–1777.
- Zhao, J. Thermoresponsive Brush Copolymers with Poly(propylene oxide-ran-ethylene oxide) Side Chains via Metal-Free Anionic Polymerization "Grafting From" Technique / J. Zhao, G. Zhang, S. Pispas // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – Vol. 48. – P. 2320–2328.
- Krysztafkiewicz, A. Amorphous magnesium silicate synthesis, physicochemical properties and surface morphology // A. Krysztafkiewicz, L.K. Lipska, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski // Advanced Powder Technology. – 2004. – Vol. 15, N5. – P. 549–565.
- 13. ГОСТ 23018-90. Спирты синтетические жирные первичные. Метод определения гидроксильного числа : государственный стандарт союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 20.12.90 № 3207 : разработан и внесен Научно производственным объединением синтетических поверхностно-активных веществ «Синтез-ПАВ». – Москва, 1992.

- Miyajima, T. Synthesis and process development of polyether polyol with high primary hydroxyl content using a new propoxylation catalyst / T. Miyajima, K. Nishiyama, M. Satake, T. Tsuji // Polymer Journal. – 2015. – Vol. 47, N12. – P. 771–778.
- Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // Journal of Polymer Science. – 1950. – Vol. 5, N2. – P. 259–262.
- Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin et al. // Polymer Bulletin. – 2021. – Vol. 78, N10. – P. 5833–5850.

Влияние модификаторов на реологические свойства и термостабильность расплавов наполненного мелом ПЭНД

Influence of modifiers on rheological properties and thermal stability of chalk-filled HDPE melts

О.И. АБРАМУШКИНА¹, А.А. ЗАЙТЕЛЛО², Е.А. РОМАХОВА³ О.І. ABRAMUSHKINA¹, А.А. ZAITELLO², Е.А. ROMAKHOVA³

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

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия ³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический

университет», Москва, Россия

¹ Interindustry Institute of Plastics Processing - NPO "Plastic", Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia
³ Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Moscow Polytechnic University", Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Проведено исследование реологических свойств композиций на основе ПЭВП с добавкой мелового концентрата и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), а также термостабильности исследованных композиций методами капиллярной вискозиметрии и ДСК. Показано, что введение в ПЭВП мелового концентрата с содержанием мела 80 масс.% резко снижало термостабильность композиций и меняло характер течения композиций. Добавление ЛПЭНП в наполненный меловым концентратом ПЭВП приводило к снижению эффективной вязкости и повышению термостабильности композиций.

Ключевые слова: ПЭВП, концентрат мела, наполненный мелом ПЭВП, реологические свойства, термостабильность расплавов

The rheological properties of compositions based on HDPE with the addition of chalk concentrate and linear low-density polyethylene (LLDPE), as well as the thermal stability of the investigated compositions, were studied by capillary viscometry and DSC. It is shown that the introduction of chalk concentrate with chalk content of 80 wt.% into HDPE sharply reduced the compositions thermal stability and changed the compositions flow character. The addition of LLDPE to chalk-filled HDPE resulted in a decrease in the effective viscosity and an increase in the thermal stability of the compositions.

Keywords: HDPE, chalk concentrate, chalk-filled HDPE, rheological properties, thermal stability of melts

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-22-25

Модификация полимерных материалов позволяет расширить ассортимент изделий из них за счет регулирования механических и реологических свойств композитов, повысить морозостойкость за счет введения низкомодульных полимеров, снизить материалоемкость и стоимость сырья. Обычно задачей модификации является изменение определенных свойств полимерного материала за счет введения различного рода добавок. В обзоре [1] подробно рассмотрены пути модификации полимерных материалов различными добавками. Широко известно применение минеральных наполнителей в качестве модификаторов, позволяющих экономить полимерное сырье и дорогие пигменты, повышать жесткость и теплостойкость полимерного материала. В частности, при производстве экструзионных изделий (пленок, труб) широко применяются мелонаполненные концентраты, причина их применения, прежде всего, - дешевизна мела и мелонаполненных концентратов. Для удешевления экструзионной продукции в базовый полимер вводят от 3 до 40% масс. концентратов мела, однако при этом увеличивается плотность материала и вес погонного метра продукции, что выгодно при продаже изделий на вес. В некоторых случаях минеральный наполнитель позволяет повысить технологичность производства снизить усадку и коробление, улучшить однородность пленки или листа и повысить формоустойчивость расплава, а также снизить горючесть полимерного материала.

Применение мелового концентрата в пленочных изделиях, подвергаемых термической или утразвуковой сварке, позволяет снизить температуру и длительность сварки, однако предпочтительно использовать меловой концентрат для многослойных изделий во внутренних слоях. Подробно вопросы состава меловых концентратов и выбора их для модификации полимерных материалов рассмотрены в статье [2].

В настоящее время для производства полимерных пленок из ПЭНП и ПЭВП применяют их смеси с ЛПЭНП. Присутствие последнего позволяет повышать прочность пленок при раздире, улучшать деформационные характеристики. Так, в публикации [3] показано, что введение ЛПЭНП в смеси с ПЭВП или ПЭНП приводит к повышению стойкости к раздиру, а также улучшает оптические свойства и деформационные свойства пленочных материалов. Исследования зависимости механических свойств пленок от состава смесей ЛПЭНП в ПЭВП показали, что прочность и модуль упругости при растяжении, а также ударная вязкость снижаются уже при увеличении содержания ЛПЭНП до 10 масс.%, однако возрастает ПТР, относительное удлинение при разрыве и сопротивление раздиру.

Рядом авторов были проведены исследования влияния модификации ПЭНП путем введения ЛПЭНП. Показано, что при повышении содержания ЛПЭНП немонотонно в зависимости от температуры испытания увеличивается ПТР композиций [4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модификаторов на реологические характеристики материалов на основе ПНД, из которых в дальнейшем получали плоскощелевой экструзией пленки, а также на термическую стабильность расплавов полученных композиций, оцениваемую различными методами. В качестве модификаторов были использованы меловой концентрат и ЛПЭНП. Введение ЛПЭНП способствует улучшению эластичности материалов на основе ПЭВП.

Объектами исследования выбрана марка ПЭ 2НТ76-17 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (далее – ПНД), меловой концентрат SV-PE-8320 (концентрат мела) производства ООО «СВ Полимер», ЛПЭНП марки 5118Q производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ЛПЭ). Кроме того, в качестве модификатора, улучшающего распределение мела, использован универсальный модификатор POLYMOD НГ производства Группы компаний «РусКемикалс», г. Санкт-Петербург (добавка).

Композиции получали путем смешения на одношнековом экструдере фирмы GOETTFERT с последующей стренговой грануляцией, диаметр шнека 30 мм, длина 25D. Режим экструзии: температура по зонам составляла 155, 178, 210, 215 и 220°С, скорость вращения шнека – 35 об/мин.

Определение ПТР проводили на приборе ИИРТ при стандартных условиях по ГОСТ 11645-2021. Для исследования термостабильности расплавов полимерного материала в присутствии мелового концентрата применяли два метода: метод капиллярной вискозиметрии (реологический способ) и метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Определение термостабильности реологическим способом проводили на приборе ИИРТ на стандартном капилляре 2×8 мм при температуре 220°С и нагрузке 5 кг. Сопоставляли скорость истечения постоянного объема через капилляр при разном времени выдержки расплава при заданной температуре и определяли условную вязкость материалов. За время термостабильности принимали время выдержки расплава при заданной температуре по достижению коэффициента относительной вязкости 1,15 (изменение вязкости на 15% от исходной величины).

Испытание термостабильности методом ДСК проводили на приборе DSC 214 Polyma фирмы Netzsch, скорость нагрева 10°С в минуту. По достижении заданной температуры выдерживали расплав и определяли время окислительной индукции расплавов полимерных композиций.

Применение способа определения термостабильности методом капиллярной вискозиметрии важно для регулирования технологических параметров экструзии в случае пребывания расплава в экструдере длительное время (реологический способ), поскольку в результате процессов термодеструкции изменяется эффективная вязкость расплава. Второй способ важен для анализа стойкости материала к термоокислительной деструкции при повышенной температуре.

Реологические характеристики исходных компонентов и их смесей определяли на микровискозиметре MB-3 при температуре 220°С и капилляре диаметром 2 мм, длиной 30 мм.

Характеристики исследуемых полимеров и добавок представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики компонентов смесевых композиций.

N₂	Наименование	ПНД	ЛПЭНП	POLYMOD
п/п	показателя	2HT76-17	5118Q	HF
1	Плотность при 20°С, г/см ³	959,0	0,916 – 0,920	0,9
2	Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,7 (5 кг, 190°С)	2,5–3,5 (2,16 кг, 190°С)	70–80 (2,16 кг, 190°С)
3	Коэффициент соотно- шения ПТР (ПТР 21,6 кг/ ПТР 2,16 кг)	_	не более 30	_
4	Модуль упругости, МПа (MD/TD)*	-	115/120	_
5	Прочность при разрыве, МПа (MD/TD)*	36	53/30	_
6	Относительное удлине- ние при разрыве, % (MD/TD)*	900	500/900	_

* Через дробь даны характеристики пленки из ЛПЭНП в продольном и поперечном направлении

Концентрат мела SV-PE-8320 содержит 80 масс.% СаСО₃, 17 масс.% ПЭ, полимерные добавки. Плотность составляет 1,59 г/см³, ПТР – 1,5 г/10 мин. (190°С, 2,16 кг).

Перед получением композиций определяли эффективную вязкость компонентов исследуемых композиций в условиях смешения. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига представлена на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига на стенке капилляра для ПЭВП (1), мелового концентрата (2) и ЛПЭ (3).

Из рисунка видно, что эффективная вязкость основного компонента ПЭВП при экструзионных скоростях сдвига в диапазоне 101–102 с⁻¹ выше, чем применяемых добавок, что способствует лучшему диспергированию последних в расплаве.

Для исследования влияния модифицирующих добавок на свойства ПЭВП были выбраны композиции следующего состава (табл. 2).

Таблица 2. Состав исследованных композиций.

Ко Состав		Содержание, масс. %					
л <u>е</u> п/п	композиции, масс. %	ПЭВП	концентрат мела	ЛПЭНП	добавка		
0	ПЭВП	100	_	-	_		
1	ПЭВП + 10% конц. мела	90	10	-	-		
2	ПЭВП + 20% конц. мела	80	20	-	-		
3	ПЭВП + 30% конц. мела	70	30	—	-		
4	ПЭВП + 20% конц. мела + 5% ЛПЭ	75	20	5	_		
5	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ	70	20	10	_		
6	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ + 5% доб.	65	20	10	5		
7	ПЭВП + 30% конц. мела + 10% ЛПЭ	60	30	10	_		
8	ПЭВП + 10% ЛПЭ	90	-	10	-		

Таблица 3. ПТР композиций ПЭВП с ЛПЭ и концентратом мела.

№ композиции	ПТР, г/10 мин.
0	2,55
1	2,63
2	2,76
3	2,95
4	2,96
5	3,17
6	3,29
7	3,56

Для сравнения текучести композиций определяли ПТР их расплавов. Показано, что введение концентрата мела способствует повышению ПТР композиций. Аналогично на ПТР композиций влияет введение ЛПЭНП в ПЭВП. В табл. 3 представлены значения ПТР ряда композиций.

Из таблицы видно, что добавление в ПЭВП как концентрата мела, так и ЛПЭ, способствует повышению ПТР композиций, определенных в идентичных условиях. Это может положительно сказаться на технологичности переработки композиций.

Была проведена оценка эффективной вязкости некоторых композиций в широком диапазоне скоростей сдвига при температуре экструзии 220°С. Результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для композиций: $1 - \mathbb{N}_0$, $2 - \mathbb{N}_2$, $3 - \mathbb{N}_5$, $4 - \mathbb{N}_6$, $5 - \mathbb{N}_7$ (номера композиций из табл. 2).

Из рисунка следует, что эффективная вязкость наполненных мелом композиций ниже, чем исходного ПЭВП. Введение мелового концентрата меняет характер течения расплава композиции. Для всех композиций, содержащих в составе ЛПЭ, кривые lgŋ – lgγ практически совпадают между собой; эффективная вязкость композиций с ЛПЭ ниже, чем для исходного ПЭВП, а также ниже наполненного мелом ПЭВП. Отсюда следует, что ЛПЭ способствует снижению вязкости композиций в силу его меньшей эффективной вязкости и, вероятно, обеспечивает скользящий эффект при экструзии.

Кроме того, анализ кривых течения композиций показал, что значение индекса течения n менялось в зависимости от состава композиций. Если значение n для меловой добавки составляло 0,42, для ЛПЭ – 0,87, а для ПЭВП – 0,67 в исследуемом диапазоне скоростей сдвига, то для композиций – от 0,58 до 0,7 в зависимости от содержания концентрата мела и ЛПЭ в композиции, т.е. изменялись в диапазоне значений между значением для концентрата мела до значения для ПЭВП. Наличие ЛПЭ в количестве до 10 масс.% не оказывало существенного влияния на характер течения расплавов композиций.

Для стабильности процесса переработки композита в изделие очень важна реологическая термостабильность композиций. Обнаружено, что добавки оказывают существенное влияние на термическую деструкцию полимерных материалов, в частности, оцениваемую по времени термостабильности расплава. Вероятно, это влияние может распространяться и на срок эксплуатации модифицированных материалов.

Коэффициент изменения вязкости от времени выдержки расплава при определенной температуре представлен на рис. 3.

Показано, что при температуре 220°С с увеличением времени выдержки расплава в камере прибора происходили процессы термодеструкции, т.е. вязкость композиций снижалась. В большей степени снижение вязкости происходило при введении концентрата мела в ПЭВП (кривая 2). Введение ЛПЭ в композицию ПЭВП с мелом приводила к резкому снижению деструктивных процессов в композиции.

За время реологической термостабильности принято достижение К значения 1,15. В соответствии с этим критерием время термостабильности для композиций можно представить диаграммой (рис. 4).

Рис. 3. Изменение коэффициента *К* от времени выдержки композиций при температуре 220°С для композиций: $1 - N_{2}0, 2 - N_{2}2, 3 - N_{2}8, 4 - N_{2}5, 5 - N_{2}6, 6 - N_{2}4$ (номера композиций из табл. 2).

Рис. 4. Время термостабильности расплава композиций при температуре 220°С. Номера композиций указаны в таблице 2.

Обнаружено, что при введении концентрата мела в ПЭНД термостабильность композиции резко снижается (№2). В то же время, за счет введения ЛПЭ в ПНД в количестве 10 масс.% термостабильность смеси увеличивается до 32 минут (композ. №8). Кроме того, модификация наполненного мелом ПЭВП путем введения ЛПЭ способствует повышению времени термостабильности. Так, при введении в композицию ПЭВП с 20 масс.% мелового концентрата ЛПЭ в количестве 5 масс.% термостабильность композиции повышается с 8 до 13 минут, 10 масс.% – до 23 минут (№5). Обнаружено также, что существенное влияние на термостабильность композиции оказывает дополнительное введение добавки POLYMOD HF в количестве 5 масс.%: время термостабильности повышается с 24 (№5) до 40 минут (№6). Поскольку вязкость этой добавки существенно ниже, чем входящих в состав композиции компонентов, она может способствовать снижению термомеханодеструкции полимера.

Влияние модификации ПЭВП путем введения ЛПЭ также существенно повышает термостабильность расплава. Вероятно, ЛПЭ, оказываясь менее вязким в композиции, экранирует воздействие температуры и сдвиговых деформаций на менее стойкие к термо- и механодеструкции компоненты композиции в целом.

Было проведено сравнение стойкости образцов к термоокислительной деструкции методом ДСК. Результаты представлены на рис. 5.

В результате исследования термостабильности методом ДСК установлено, что введение 20 масс.% концентрата мела в ПЭВП приводит к некоторому увеличению времени окислительной индукции – с 21,4 мин. до 23,8 минут, а добавление ЛПЭ в количестве 10 масс.% в композицию с 20 масс.% мела приводит к некоторому снижению времени окислительной индукции композиции – до 23,1 мин. В исследовании влияния мела на деструкцию пленок из ПЭВП [5] показано, что наличие мела способствует повышению времени окислительной индукции в композиции с ПЭВП.

Рис. 5. Результаты определения термостабильности методом ДСК для номера композиции: а – №0, б – №8, в – №5 (номера композиций из таблицы 2).

Таким образом, исследование реологических свойств наполненной мелом композиции на основе ПЭВП показало, что введение мела снижает эффективную вязкость и меняет характер течения композиции. Введение в наполненную мелом композицию ЛПЭНП приводит к большему снижению вязкости, при этом увеличение содержания мела и присутствие низковязкой добавки POLYMOD НF практически не влияет на эффективную вязкость композиции при температуре экструзии 220°С в интервале экструзионных скоростей сдвига. Однако термостабильность композиций при этой же температуре существенно зависит от присутствия модификаторов. Введение концентрата мела существенно снижает термостабильность расплава, а присутствие ЛПЭНП способствует повышению времени термостабильности, что важно не только при переработке, но и при эксплуатации изделий из исследованных композиций. На основе полученных данных при использовании мелового концентрата в изделиях из ПЭВП следует учитывать, что старение таких изделий может протекать быстрее, чем немодифицированных, особенно при переработке вторичных материалов на их основе. При производстве пленочных изделий меловой концентрат предпочтительно использовать во внутренних слоях многослойного изделия.

- Калинчев Э.Л. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов/ Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. // Полимерные материалы, 2008. – №3. – с. 4–14.
- Коваленко А.Н. Вся правда о меловых добавках / Коваленко А.Н., Гурова А.В. // Полимерные материалы, 2015 – №10. – с. 42–46.
- Ogah, A.O. The effects of linear low-density polyethylene (LLDPE) on the mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) film blends. / Ogah A.O., Afiukwa J.N. // URL: https:// www.researchgate.net/publication/291103086_The_effects_of_linear_low-density_polyethylene_LLDPE_on_the_mechanical_properties_of_high-density_polyethylene_HDPE_film_blends.
- 4. Иманаев И.Р. Влияние линейного полиэтилена низкой плотности на свойства смесевых полиэтиленовых композиций. / Иманаев И.Р., Жуков В.В., Спиридонова Р.Р., Перухин Ю.В. // Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции «Бутлеровские чтения». – URL: https://butlerov.com/files/reports/2017/ vol51/9/103/17-51-9-103~.pdf.
- 5. Pham Thu Trang. Effect of CaCO₃ filler on the degradation of high density polyethylene (HDPE) film containing prooxidants./ Pham Thu Trang, Nguyen Van Khoi, Nguyen Thanh Tung, Nguyen Trung Duc, Pham Thi Thu Ha// Vietnam Journal of Science and Technology 56 (3B) (2018) C. 79–86. URL: https://www.researchgate.net/publication/327632885_Effect_of_CaCO₃_filler_on_the_degradation_of_high_density_polyethylene_HDPE_film_containing_prooxidants.

Свойства пресс-волокнитов на основе вискозного углеродного волокна и фенолформальдегидных смол разных типов

Properties of fiber-filled molding material based on viscose carbon fiber and phenolformaldehyde resin of various types

В.М. САМОЙЛОВ ^{1,2}, Д.А. БУДНИК^{1,2}, К.А. ТАРАСОВ ^{1,2}, М.А. ФАТЕЕВА¹, Н.Н. ГОНЧАРОВА¹, А.В. НАХОДНОВА¹, В.А. ЕЛЬЧАНИНОВА¹, А.А. КОНЮШЕНКОВ¹

V.M. SAMOYLOV^{1,2}, D.A. BUDNIK^{1,2}, K.A. TARASOV^{1,2}, M.A. FATEEVA¹, N.N. GONCHAROVA¹, A.V. NACHODNOVA¹, V.A. ELCHANINOVA¹, A.A. KONUSCHENKOV¹

¹ Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва, Россия ² МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия ¹ Research Institute of Structural Materials Based on Graphite "NIIGraphite", Moscow, Russia ² MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia Vsamoylov54grafit@yandex.ru

Приведено сравнительное исследование характеристики двух пресс-волокнитов, в состав которых входит дискретное углеродное вискозное волокно в качестве наполнителя и фенолформальдегидные смолы новолачного или резольного типа в качестве связующего. Определяли характеристики ДТА-ДТГ исходных смол и физико-механические свойства заготовок углепластика, полученных из пресс-волокнитов указанных типов путём горячего компрессионного формования. Установлено, что вне зависимости от типа фенолформальдегидной смолы, плотность, прочностные характеристики, ударная вязкость и теплопроводность углепластиков на основе различных смол практически одинаковы. Сравнение микроструктуры полученных углепластиков на основе различных смол показало, что в случае использования фенолформальдегидной смолы новолачного типа достигается более высокая степень ориентации филаментов волокон параллельно плоскости прессования, что связано с большей текучестью исходного пресс-волокнита. В направлении, перпендикулярном оси прессования, реализуется хаотическая ориентация филаментов волокон.

Ключевые слова: углепластик, фенолформальдегидная смола, вискозное углеродное волокно

A comparative study of the characteristics of two fiber-filled molding materials, which include a discrete carbon viscose fiber as a filler and phenol-formaldehyde resins of the novolac or resol type as a binder, is given. The DTA-DTG characteristics of the initial resins and the physico-mechanical properties of carbon fiber blanks obtained from fiber-filled molding materials of these types by hot compression molding were determined. It has been established that, regardless of the type of phenol-formaldehyde resin, the density, strength characteristics, toughness and thermal conductivity of carbon fiber plastics based on various resins are practically the same. A comparison of the microstructure of the obtained carbon fiber plastics based on various resins showed that in the case of using phenol-formaldehyde resin of the novolac type, a higher degree of orientation of the fiber filaments parallel to the pressing plane is achieved, which is associated with greater fluidity of the initial fiber-filled molding material. In the direction perpendicular to the pressing axis, the chaotic orientation of the fiber filaments is realized.

Keywords: carbon fiber, phenol-formaldehyde resin, viscose carbon fiber

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-26-29

Введение

Одним из типов полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко применяемых в различных отраслях промышленности, являются материалы на основе дискретно армированных вискозных УВ и фенолформальдегидных смол (углепластики). Изделия из таких пресс-волокнитов применяются в качестве антифрикционных материалов и используются для изготовления деталей химически стойкой аппаратуры, рассчитанной на работу в жидких агрессивных средах [1-4]. Кроме того, изделия из этих прессволокнитов нашли широкое применение в системах абляционной теплозащиты при высоких температурах, применяемых в ракетных двигателях [5, 6]. В последнем случае углепластик должен иметь низкую теплопроводность [7], что обеспечивается применением в качестве наполнителя УВ на основе вискозы, не обладающего высокой текстурированностью даже после графитации, что отличает вискозные УВ от УВ на основе полиакрилонитрила или мезофазных пеков [8, 9]. Необходимо также, чтобы материал обладал формоустойчивостью, даже после частичного выгорания связующего, что обеспечивается применением в качестве связую-

26

щих фенолформальдегидных смол из-за присущих им высоких значений коксовых чисел после воздействия высоких (1000°С и более) температур [10].

Несмотря на выбранный тип наполнителя, тип связующего оказывает существенное влияние на свойства углепластиков [2].

Целью данной работы было исследование и сравнение характеристик пресс-волокнитов, изготовленных с применением в качестве связующего фенолформальдегидных смол новолачного или резольного типа.

Материалы и методы исследования

В качестве наполнителя применяли углеродную ткань на основе вискозы типа «Урал» ГОСТ 28005-88, («Сохим», Беларусь), с плотностью 1,45 г/см³, с прочностью филаментов на разрыв 500–1200 МПа и модулем упругости 50 ГПа.

В качестве связующего использовали фенолформальдегидные смолы новолачного и резольного типов с характеристиками, приведенными в таблице 1.

Массовое содержание компонентов в исходных пресс-волокнитах было фиксированным и одинаковым.

таолина г. Своиства используемых см

Vanatronuatura	РФН-60	СФП-012А2
Ларактеристика	(резольного типа)*	(новолачного типа)**
Плотность	1,2	1,2
Доля свободного фенола, %	10	4,9

* Сертификат качества. Смола фенолформальдегидная РФН-60. СТО 86272452-1-2017.

** ТУ 2257-074-05015227-2002. Технические условия. Связующее фенольное порошкообразное СФП-012А2

Помимо основных компонентов пресс-волокнита, для оптимизации процесса формования изделий в состав композиции вводили до 7,9% добавок (тальк, магнезия и пр.)

Определение термических свойств смолы проводили с помощью ТГА и ДСК анализа. В данной работе испытания проводили с использованием прибора синхронного термического анализа (дериватограф) модели STA 449 F1 Jupiter[®] NETZSCH на образцах массой 10 мг в атмосфере аргона.

На образцах полученного пресс-волокнита определяли текучесть по методу Рашига в соотвествии с ГОСТ 28804-90. Сущность метода заключается в определении длины отпрессованного стержня исследуемого материала, выдавливаемого через коническую фильеру.

Образцы для исследования физико-механических свойств получали путём горячего прессования в матрицу при температуре 155°С, удельном давлении 45 МПа и временем выдержки под

давлением 15 минут в форме с размерами 120×15×10 мм. Рис. 1. ТГА/ДСК диаграмма: (а) для смолы РФН-60 резольного типа; (б) для смолы СФП-012А2 новолачного типа.

На полученных образцах углепластика методом обмера и взвешивания определяли плотность в соответствии с ГОСТ 15139-69. Далее, с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z-250, при скорости нагружения 10 мм/мин определяли разрушающее напряжение при изгибе в соответствии с ГОСТ Р 4648-2014 и прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ 4651-2014.

Ударную вязкость образцов углепластика определяли согласно ГОСТ 4647-2015 с помощью копра Zwick/Roell 5113 с энергией молота 50 Дж. На образцах углепластика с геометрическими размерами 120×15×10 мм определяли теплостойкость по Мартенсу в соответствии с ГОСТ 21341-2014. Сущность данного метода заключается в определении температуры, при достижении которой консольно-закреплённый образец под нагрузкой (5±0,5) МПа, изгибается до определенной величины деформации – (6±0,1) мм. Скорость нагрева образца составляла 50 градусов в час. Коэффициент теплопроводности определялся методом стационарного теплового потока на образцах размером 15×10 мм, вырезанных вдоль и поперёк оси прессования.

Определение микроструктуры образцов углепластика с помощью оптического электронного микроскопа Renishaw Ramon на образцах, вырезанных вдоль и поперёк оси прессования, при 20-кратном увеличении.

Потерю массы при обжиге определяли путём термообработки отпрессованных образцов, помещённых в муфельную печь, разогретую до температуры 900°С на воздухе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты термогравиметрического анализа резольной ФФС марки РФН-60 (используется при производстве материала ЭПАН-2Б) и новолачной ФФС марки СФП-012А2 (используется при получении материала ЭПАН-3Б). Анализ проводили в среде аргона.

На рис. 1 (а и б) приведены данные ДСК, на которых наблюдаются как эндотермические, так и экзотермические пики. Наблюдаемые пики при 75°С и при 194,7°С для резольной смолы марки РФН-60 (рис.1 а) и пики при 77°С и при 160°С для новолачной смолы марки СФП-012А2 (рис.1 б) являются пиками температур стеклования и температур сшивки соответственно [11–13]. Таким образом, процесс поликонденсации пресс-волокнита на основе ФФС новолачного типа марки СФП-012А2 проходит при более низких температурах, чем для пресс-волокнита на основе смолы марки РФН-60. Однако из данных, представленных на тех же рисунках, видно, что смолы обладают близкими значениями выхода коксового остатка: для смолы РФН-60 значение составляет 57,1 масс.%, для смолы СФП-012А2 – 56,63 масе.% при 900°С в

среде аргона, что соответствует литературным данным [14].

Рис. 2. Зависимости плотности углепластика на основе пресс-волок-

связующем.

Рис. 3. Кривые разрушения образцов углепластика при сжатии и изгибе: а и б – кривые разрушения образцов при сжатии на основе новолачной и резольной смолы соответственно; (в и г) кривые разрушения образцов углепластика при изгибе на новолачной и резольной смоле соответственно.

Зависимости плотности углепластика на основе пресс-волок-

нитов, полученных на смолах различных типов, от величины приложенного давления приведены на рис. 2. Очевидно, что полученные зависимости практически одинаковы и не зависят от типа применяемой фенолформальдегидной смолы. Полученные при давлении 45 МПа образцы имеют плотность, практически равную теоретической: значения плотности вискозного углеродного волокна составляют 1,45 г/см³, плотность смолы – 1,2 г/см³. С учетом плотностей остальных компонентов пресс-волокнитов, перечисленных выше, имеем расчётное значение плотности углепластика порядка 1,4 г/см³.

В таблице 2 приведены основные характеристики ПКМ на основе смол новолачного и резольного типов.

Таблица 2. Характеристики углепластика на основе смол новолачного и резольного типов.

	Тип фенолфор-			
Характеристика	мальдегидной смолы			
	Резольный	Новолачный		
Плотность, г/см ³	1,38	1,38		
Ударная вязкость, кДж/м2	3,2	4,0		
Разрушающее напряжение при изгибе,	01 13	73 11		
МПа	71,15	75,11		
Разрушающее напряжение при сжатии,	162.2	163.1		
МПа	102,2	105,1		
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140	150		
Текучесть по Рашигу, мм	90	110		
Теплопроводность ПКМ, Вт/м·К, 300 К				
Параллельно оси прессования	0,92	1,35		
Перпендикулярно оси прессования	0,87	0,95		

Из представленных в таблице 2 данных видно, что физикомеханические свойства углепластиков, полученных с применением смол различного типа, имеют схожие характеристики. На рис. 3 приведены кривые разрушения исследованных углепластиков, которые, очевидно, также имеют похожий характер и указывают на хрупкий характер разрушения исследуемых углепластиков.

Однако пресс-волокнит на основе смолы новолачного типа обладает большей текучестью по сравнению с пресс-волокнитом на основе смолы резольного типа (табл. 2.): 90 и 110 мм соответственно. Такое различие вполне существенно и может оказать влия-

ние на структуру получаемых из пресс-волокнитов углепластиков.

Рис. 4. Микроструктура образцов углепластика на основе вискозного углеродного волокна и фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типа. а, б – образец углепластика на основе фенолформальдегидной смолы новолачного типа; в, г - образец углепластика на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа; а, в – перпендикулярно оси прессования; б, г – параллельно оси прессования.

На рис. 4 представлены микрофотографии шлифов углепластика на основе фенолформальдегидных связующих различных типов, полученных после прессования в глухую матрицу. Исследовались шлифы изготовленных в двух взаимно перпендикулярных поверхностях образцов параллельно и перпендикулярно оси прессования.

Микрофотографии, приведённые на рис. 4, показывают, что для обоих типов связующих ориентация волокнистого наполнителя в направлении, перпендикулярном оси прессования, приближается к хаотической. Напротив, в направлении, параллельном оси прессования, видна преимущественная ориентация дискретных волокон, в большей степени выраженная для углепластика на основе связующего новолачного типа. Очевидно, что это также связано с большей текучестью исходного пресс-волокнита.

Теплопроводности пресс-волокнитов на основе фенолформальдегидных смол различных типов имеют значения порядка 1 Вт/м·К, в связи с низкой теплопроводностью смол (порядка 0,2 Вт/м·К) [15]. При этом для образцов углепластика на основе связующего новолачного типа видна незначительная анизотропия теплопроводности, связанная, по-видимому, с уже отмеченными выше эффектами ориентации дискретных УВ.

Для оценки возможных различий в потере массы и формоизменениям, пресс-волокниты на основе фенолформальдегидных смол различного типа были подвергнуты обжигу на воздухе при

температуре 900°С

Результаты измерения потери массы и формоизменения при

обжиге представлены на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость потери массы и формоизменения после обжига при 900°С от времени пребывания образцов углепластика: (•) на новолачном связующем; (°) на резольном связующем.

Рис. 6. Внешний вид образцов углепластика до и после обжига при 900°С: до обжига (а и в) на резольном связующем и новолачном связующем соответственно; после обжига (б и г) на резольном и новолачном связующем соответственно.

Очевидно, что относительные потери массы и формоизменения для углепластиков на основе фенолформальдегидных смол различных типов практически одинаковы, что дает нам возможность предполагать сходное поведение исследуемых углепластиков и при более высоких температурах. Не было найдено и существенных различий в формоизменениях образцов после обжига (рис. 5 б). Несмотря на нагрев, выполненный в режиме «термоудара», образцы сохранили свою форму, как это показано на фотографиях, приведённых на рис. 6.

Таким образом, в результате проведённых исследований не было выявлено существенных различий между углепластиками, полученными на основе вискозного углеродного волокна и фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типа. По-видимому, это объясняется схожестью химического строения резитов, образующихся после отверждения этих смол [14]. Следует сделать вывод о том, что получаемые на основе фенолформальдегидных смол различных типов пресс-волокниты, а также получаемые из них углепластики являются эквивалентными и взаимозаменяемыми материалами, по крайней мере, для существующих в настоящее время областей их применения.

Литература

1. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе /

А.С. Фиалков – М.: Аспект пресс, 1997. – 718 с.

- Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др., под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2011. – 560 с.
- Усовершенствование технологии изготовления детали «корпус-насоса» из композиционного материала ЭПАН, упрочненного наноразмерными углеродными волокнами / В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева, Н. М. Ниткин, Г.Х. Шарипзянова, Д.Н. Слюта // Известия МГТУ «МАМИ». Серия Технология машиностроения и материалы. 2014. Вып. 4(22). С. 16–20.
- 4. Механические свойства композиционного материала углерод-углеродное волокно, модифицированного наноуглеродными волокнами «Таунит» / В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева, Д.Н. Слюта // Актуальные проблемы порошкового материаловедения: материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В.Н. Анциферова: [редакционная коллегия: Анциферова И.В. и др.]. Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2018. 551 с.
- Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин – СПб.: Науч. Основы и технологии, 2008. – 563с.
- Теория внутрикамерных процессов и проектирование РДТТ / Б.Т. Ерохин. – М.: Машиностроение, 1991 – 560 с.
- Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / А.М. Губертов, В.В. Миронов, Д.М. Борисов и др. – М.: Машиностроение, 2004. – 512 с.
- P. Morgan. Carbon fibers and their composites/ Taylor and Francis group. – 2005. 1147p.

- Углеродные волокна / В.Я. Варшавский. М.: изд. Варшавский, 2005. 496 с.
- Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – С. 19.
- 11. Экспериментальное исследование процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров / В.Л. Страхов, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, И.А. Кузьмин, Г.В. Малков // Вопросы оборонной техники. Сер.15. Композицион. неметалл. материалы в машиностроение. 2019. Вып. 2(193). С. 63–70.
- 12. Экспериментальное исследование высокотемпературного пиролиза полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного и эпоксидного связующих / В.Л. Страхов, В.О Каледин, Ю.М. Атаманов, О. С. Водолазский, Г.Г. Конкина, // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. Материалы. Технология. Экспериментальные исследования. 2020. Вып. 2(193). С. 47–53.
- Термический анализ полимеров. Примеры применения. URL: https://www.mt.com/int/ru/home/library/applications/labanalytical-instruments/thermal-analysis-of-polymers.html (дата обращения 13.04.2022)
- A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knopp. Phenolic resins / Springer. 2000. 584 p.
- Claucherty S. Sakaue H. Phenol-Formaldehyde Resin for Optical-Chemical Temperature Sensing. / S. Claucherty, H. Sakaue // Sensors. – 2018 Vol. 18. – N6. – PP. 1756–1765.

Кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе полипропилена и термозолы бытовых отходов Kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on polypropylene and municipal waste ash

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, А.А. ГАСАНОВА¹, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА¹, О.М. ГУЛИЕВА² N.T. KAKHRAMANOV¹, A.A. GASANOVA¹, KH.V. ALLAHVERDIYEVA¹, O.M. GULIEVA²

> ¹ Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгайыт ²Азербайджанский медицинский университет, г. Баку ¹ Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Sumgayit

² Azerbaijan Medical University, Baku

najaf1946@rambler.ru

Исследовано влияние содержания термозолы переработки бытового мусора в полипропилене на зависимость удельного объема от температуры, температуру стеклования, изменение «свободного» и «занятого» удельного объема и механизм кристаллизации нанокомпозитов на их основе.

Ключевые слова: дилатометрия, кристаллизация, нанокомпозит, фазовый переход первого рода, термозола, полипропилен The influence of the content of ash from the processing of municipal waste in polypropylene on the dependence of the specific volume on temperature, the glass transition temperature, the change in the "free" and "occupied" specific volumes, and the mechanism of crystallization of nanocomposites based on them have been studied.

Keywords: dilatometry, crystallization, nanocomposite, first-order phase transition, municipal waste ash, polypropylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-30-32

Полиолефины находят широкое применение в различных областях техники и технологии промышленного производства. Обусловлено это обстоятельство тем, что полиолефины обладают высокими физико-механическими, теплофизическими свойствами и отличаются легкостью переработки методами литья под давлением, экструзии, вакуум-пневмоформования, прессования и т.д. [1-3]. В совокупности все эти особенности свойств полиолефинов открыли широкую перспективу их практического использования в качестве конструкционного материала. Вместе с тем, значительное внимание уделяется проблемам, связанным со снижением себестоимости полиолефинов путем использования дешевых наполнителей – отходов производств. Последние годы мы не раз показывали, что зола бытовых отходов, получаемая на Балаханском мусороперерабатывающем заводе г. Баку, содержит ряд микроэлементов, способствующих улучшению свойств полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) [4]. Однако несмотря на это, в литературе недостаточное внимание уделяется изучению вопросов, связанных с исследованием процесса кристаллизации нанокомпозитов в зависимости от содержания различных производственных отходов. С практической точки зрения исследование кинетических закономерностей процесса кристаллизации наполненных полиолефинов является важным при подборе режима охлаждения композитов [5, 6].

В связи с этим целью данной работы является исследование влияния содержания золы на процесс кристаллизации и механизм формирования кристаллических структурных единиц.

Экспериментальная часть

Изотактический полипропилен марки HP500M (SOCAR-POLY-MER) – разрушающее напряжение 33,0 МПа, относительное удлинение 30%, теплостойкость по Вика 160°С, температура плавления 169°С, плотность 903 кг/м³, кристалличность 65%, показатель текучести расплава 3,6 г/10 мин.

Компатибилизатор (ППМА) - функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полипропилен марки Exxelor PO1020 для введения в состав наполненных композитов ПП. Степень прививки МА в составе ПП составляет 5,6% масс., ПТР равен 8,6 г/10 мин. В дальнейшем функционализированный полипропилен будет показан как ПП*.

В качестве наполнителя использовали термозолу (ТЗ), полученную при 1200°С в термопечи Балаханского мусороперерабатывающего завода г. Баку [8].

Минералогический состав ТЗ, в процентах: кварц - 7,0, кальцит 54, ангидриды – 15, иллит – 7,0, NaCl – 4,0, Ca(PO₄)_{5,64} (CO₃)_{0.66} $(OH)_3 - 10$, $Fe_2O_3 - 3.0$.

Химический состав золы T3, в процентах: Na₂O - 0,42, MgO -0,78, Al₂O₃ - 12,43, SiO₂ - 25,37, P₂O₅ - 2,07, SO₃ - 6,77, K₂O - $1,24, CaO - 41,23, TiO_2 - 0,66, MnO - 0,14, Fe_2O_3 - 5,2, Cr - 1,92.$

Размер частиц ТЗ определяли на лазерном дифракционном анализаторе модели Mastersizer-3000 (Malvern), он составлял 75-110 нм. В основе метода лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Диапазон определения размера частиц 0,01-3000 мкм.

Наночастицы термозолы получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5,3 кг и в температурном диапазоне от 210°C до комнатной температуры.

Нанокомпозиты на основе ПП и термозолы получали путем смешения на вальцах при температуре 190°С. После расплавления ПП на вальцах в течение 8 мин термозолу вводили по частям. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 2 мм при температуре 190°С. Выдержка под давлением 90 МПа осуществлялась в процессе охлаждения от 190 до 50°С.

Результаты и их обсуждение

Следует принять во внимание, что ПП относится к числу неполярных полимеров, и поэтому отсутствие необходимой совместимости с полярными наночастицами ТЗ не приводит к улучшению свойств. В связи с этим в данной работе используется функционализированный полипропилен (ПП*).

На рис. 1 приведены результаты исследования закономерности изменения удельного объема от температуры нанокомпозитов на основе ПП* и ТЗ в режиме ступенчатого охлаждения от 210°С до комнатной температуры. Анализируя дилатометрические кривые на этом рисунке, можно заметить, что с увеличением содержания наполнителя в составе ПП* наблюдается общая тенденция к снижению удельного объема или же возрастанию плотности нанокомпозитов. Введение 5,0% масс. содержания ТЗ в состав ПП* лишь незначительно сказывается на характере изменения кривых. Как видно из рис. 1, введение 10% масс. ТЗ и более в состав ПП* приводит к существенному снижению удельного объема. Последнее обстоятельство свидетельствует о заметном повышении плотности нанокомпозитов в межсферолитном пространстве. В нанокомпозитах, содержащих 0-20% масс. ТЗ, скачок температуры кристаллизации или фазовый переход первого рода происходит при 159°С. При содержании ТЗ в ПП* в пределах 30-40% масс. фазовый переход снижается до 154°С. Такое снижение температуры фазового перехода можно интерпретировать тем, что при высоких концентрациях ТЗ в составе ПП* проявляются стерические факторы, затрудняющие процесс кристаллизации нанокомпозитов. Рост содержания ТЗ аналогичным образом влияет на процесс кристаллизации нанокомпозитов в температурной области, лежащей ниже фазового перехода первого рода.

Рис. 1. Влияние концентрации термозолы на дилатометрические кривые зависимости удельного объема от температуры нанокомпозитов на основе ПП*, в %масс.: • – исходный ПП*; \blacktriangle – ПП*+3,0; \blacksquare – ПП*+ 5.0; × – ПП* + 10; о – ПП* + 20; \triangle – ПП* + 30; \square – ПП* + 40.

Метод дилатометрических исследований позволяет получить приближенную информацию и о температуре стеклования нанокомпозитов. Так, например, с увеличением содержания T3 в пределах: 0, 5, 10, 20, 30, 40% масс. наблюдается закономерное повышение температуры стеклования в нанокомпозитах в следующей последовательности: -22, -15, -10, 2, 28, 60°С. Из полученных данных следует, что с увеличением содержания термозолы в составе ПП* происходит закономерное повышение температуры стеклования нанокомпозитов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что по мере наполнения полимерной матрицы T3 наблюдается увеличение хрупкости образцов.

Экстраполируя дилатометрические кривые на рис. 1 к абсолютной температуре (-273°С), можно определить занятый объем. Занятый объем при -273°С характеризует то состояние, когда в композите отсутствует «свободный» удельный объем. При увеличении содержания термозолы в порядке: 0, 5,0, 10, 20, 30, 40% масс. занятый объем изменяется в следующей последовательности: 1,092, 1,091, 1,086, 1,078, 1,049 и 1,045 см³/г. Из полученных данных следует, что с увеличением содержания термозолы занятый объем снижается. Интерпретируется это обстоятельство тем, что по мере роста концентрации термозолы, доля полимерной матрицы в нанокомпозите соответственно уменьшается, в результате чего снижается и занятый объем.

В процессе анализа структуры и свойств композитных материалов наибольший интерес представляет проведение исследований по изменению свободного удельного объема от содержания наполнителя. Свободный удельный объем (V_c) определяется из соотношения: $V_i - V_3$, где V_i – это удельный объем при данной температуре, а V_3 – занятый объем. На рис. 2 приводятся кривые зависимости свободного удельного объема от температуры нанокомпозитов с различным содержанием ТЗ. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что по мере снижения температуры опыта наблюдается закономерное снижение величины свободного объема. При температуре фазового перехода первого рода наблюдается резкий скачок в уменьшении свободного объема.

Есть основание полагать, что с ростом содержания ТЗ свободный объем в полимерной матрице заполняется частицами наполнителя. В полимерной матрице свободный объем преимущественно содержится в межсферолитном аморфном пространстве. Исходя из этого, можно полагать, что в процессе кристаллизации и роста кристаллических образований частицы наполнителя выталкиваются в межсферолитное пространство, способствуя повышению плотности этого объема. Известно, что макроцепи полимеров могут принимать одновременное участие в формировании нескольких кристаллических образований, в результате которого в межсферлитной области образуются «проходные цепи», которые играют важную роль в процессе деформирования полимерной матрицы. Если кристалличность ПП* составляет 65%, то остальные 35% характеризуют степень аморфности нанокомпозитов. Поэтому, когда мы вводим в состав ПП* 30% масс. ТЗ, то это значит, что в межсферолитном пространстве содержание наполнителя будет гораздо выше. По-видимому, накапливаясь в узком межсферолитном пространстве, наночастицы ТЗ будут блокировать подвижность проходных цепей. И чем больше содержание наполнителя в композите, тем в большей степени будут создаваться условия для ограничения подвижности проходных цепей.

Рис. 2. Влияние концентрации ТЗ на зависимость свободного удельного объема от температуры (*K*) для нанокомпозитов на основе ПП*+ ТЗ, в %масс.: \blacksquare (*I*) – ПП*, \Box (*2*) – 0,5; Δ (*3*) – 1,0; \blacktriangle (*4*) – 5,0; x (5) – 10; \bullet (6) – 20; \circ (7) – 30.

Исследование кинетических закономерностей процесса кристаллизации в области фазового перехода первого рода осуществляется на основании модели Авраами, которая неоднократно подтверждала применимость этой теории для полимерных материалов [14, 15]. Согласно этой теории, процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-K\tau^n}$$
(1)

где ϕ — часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K — обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллов; n — постоянная, находится в пределах от 1–4 и зависит от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов [14, 15].

Двойное логарифмирование уравнения Авраами позволяет получить следующее выражение:

$$\lg(-\ln\varphi) = \lg K + n \lg \tau \tag{2}$$

Эта зависимость представляет собой прямую линию в двойных логарифмических координатах lg(-lnφ) от lgt. На основании проведенных исследований была доказана применимость этой теории для изучения механизма кристаллизации рассматриваемых нанокомпозитов.

На рис. 3 приводится кинетическая закономерность кристаллизации нанокомпозитов ПП* с ТЗ при температуре фазового перехода первого рода. Как видно из этого рисунка, с увеличением содержания ТЗ в составе ПП* угол наклона кривых уменьшается, что свидетельствует о снижении скорости кристаллизации полимерной матрицы. В соответствии с уравнением Авраами, графически были определены значения константы зародышеобразования (K) и установлен механизм кристаллизации нанокомпозитов по тангенсу угла наклона кривых к оси абсцисс. Для исходного ПП* и нанокомпозитов с 5,0% масс. содержанием ТЗ значение *n* соответственно равно 3,0 и 2,6, что соответствует трехмерному росту сферических кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. При содержании 10–20% масс. наполнителя n = 2,2-1,8, что соответствует пластинчатому двухмерному росту. Образцы, содержащие 30–40% масс. ТЗ, характеризуются низкими значениями n = 1,3-0,8, что соответствует линейному одномерному росту кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации.

Рис. 3. Влияние концентрации ТЗ на кинетическую закономерность и механизм кристаллизации композитов на основе ПП в области фазового перехода первого рода, в % масс.: *1* – исходный ПП; *2* – 5,0; *3* – 10; *4* – 20; *5* – 30; *6* – 40.

Подставляя значения *К* и *n* каждого нанокомпозита в уравнение Авраами, можно получить следующие уравнения:

$$\begin{split} lg(\text{-ln}\phi) &= -0,15 + 3,0 \text{ gt} - \text{исходный} \ \Pi\Pi \\ lg(\text{-ln}\phi) &= -0,20 + 2,6lg\tau - \Pi\Pi^* + 5,0\% \ \text{мacc.T3} \\ lg(\text{-ln}\phi) &= -0,23 + 2,2lg\tau - \Pi\Pi^* + 10\% \ \text{macc.T3} \\ lg(\text{-ln}\phi) &= -0,26 + 1,8lg\tau - \Pi\Pi^* + 20\% \ \text{macc.T3} \\ lg(\text{-ln}\phi) &= -0,32 + 1,3lg\tau - \Pi\Pi^* + 30\% \ \text{macc.T3} \\ lg(\text{-ln}\phi) &= -0,39 + 0,8lg\tau - \Pi\Pi^* + 40\% \ \text{macc.T3} \end{split}$$

Задаваясь временем кристаллизации, можно по представленным уравнениям определить долю незакристаллизовавшегося материала (ф) в нанокомпозите. Полученные результаты исследования будут полезными для специалистов при оценке приблизительного режима охлаждения изделия в процессе переработки полимеров методом литья под давлением и экструзии.

Выводы

Введение наночастиц ТЗ в состав ПП* способствует существенному изменению зависимости удельного объема от температуры. По мере увеличения содержания ТЗ в составе ПП* наблюдается общая тенденция к снижению значения удельного объема.

Если у исходного ПП* и нанокомпозитов с 5,0 до 20% масс. содержанием ТЗ фазовый переход первого рода происходит при 159°С, то у нанокомпозитов с большим содержанием наполнителя (30–40% масс) этот переход происходит при температуре 154°С.

При изучении кинетических закономерностей и механизма процесса кристаллизации при температуре фазового перехода первого рода значение постоянной (*n*) уменьшается с увеличением концентрации термозолы, влияя тем самым на механизм роста кристаллических образований. Для исходного ПП* и нанокомпозита с 5,0% масс. содержанием механизм роста кристаллов соответствует трехмерному росту сферических кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. В то же время, для образцов с 10–40% масс. содержанием ТЗ механизм роста кристаллов меняется от пластинчатого двухмерного до линейного одномерного при непрерывном образовании центров кристаллизации.

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 2009. 240 с.
- Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. Пластические массы, 2016, №1–2, с. 49–57.
- Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, С. 32–41.
- Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal, №4 (4), 2016, p. 60–65.
- Yin, C.L. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites. Polym. Adv. Technol., 2012, Vol. 23, pp. 1112–1120.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринева В.В. и др. Активность наноструктур и появление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах. // Химическая физика и мезоскопия, 2010, т. 10, №4, С.448–460.
- Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного Na⁺ – монтмориллонита N,N-диаллиламиноизогексановой кислоты. Пластические массы, 2018, №9–10, с. 55–59.
- Məmmədli Ü.M., Həsənova A.Ə., Qəhrəmanov N.T.,Qəhrəmanlı Y.N., İşenko N.Y. Aşağısıxlıqlı polietilen əsasında dib külü ilə doldurulmuş nanokompozitlərin fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi.// "Elmi məcmuələr", Milli Aviasiya Akademiyası, 2018, №2, s.68–73.
- Иванов В.Б., Солина Е.В. Влияние температуры на фотодеструкцию окрашенных полимеров //Все материалы. Энциклопедический справочник, 2018, №9, с. 2–7.
- Нвабунма Д., Кю Т. Композиты на основе полиолефинов. СПб: Научные основы и технологии, 2014, 744 с.
- Yin, C.-L. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites / C.-L. Yin, Z.-Y. Liu, Y.-J. Gao, M.-B. Yang // Polym. Adv. Technol. – 2012. – V. 23. – P. 1112–1120.
- Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании «интеллектуальных» композитов. // Нанотехника. 2006. №3(7). С. 27–35.
- Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multicale micromechanical modeling of polymer/clay nanokompozites and the effective clay particle//Polymer. 2004. v. 45. №2. p.487–506.
- Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. //Высокомолек. соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.
- 15. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Осипчик В.С. Влияние технологических параметров литья под давлением на физикомеханические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов.// Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №1, с. 14–20.

Влияние состава смеси углеводородов на перенос в термопластичных полиуретанах

The effect of the composition of the hydrocarbon mixture on the transfer in thermoplastic polyurethanes

Ю.Н. РЫБАКОВ, А.В. ДЕДОВ, Д.В. КОЛОТИЛИН, Р.И. КЮННАП YU.N. RYBAKOV, A.V. DEDOV, D.V. KOLOTILIN, R.I. KUNNAP

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва FAE «The 25th State Scientific Research Institute of chemmotology of the Russian Ministry of Defence», Moscow dedovs55@rambler.ru

Исследован перенос смесей гексана и толуола в термопластичных полиуретанах, используемых в производстве резервуаров временного хранения и транспортирования жидкого топлива. Стандартная методика оценки диффузионной проницаемости полимеров не является основой для моделирования естественной убыли топлив при хранении. Предложена модель оценки естественной убыли, уравнения которой описывают линейные зависимости уменьшения массы топлив в резервуарах в координате условного времени, равного корню квадратному из времени. Эффективность предложенной модели зависит от состава смеси гексана и толуола, что связано с зависимостью лимитирующей стадии процесса от состава смеси, которая определяет зависимость естественной убыли, или от скорости диффузии топлива в оболочке резервуара, или улетучивания выделившегося топлива с внешней поверхности резервуара.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, диффузионная проницаемость, смесь гексана и толуола

The transfer of mixtures of hexane and toluene in thermoplastic polyurethanes used in the production of tanks for temporary storage and transportation of liquid fuels has been investigated. The standard methodology for estimating the diffusion permeability of polymers is not the basis for modeling the natural loss of fuels during storage. A model for estimating natural loss is proposed, the equations of which describe the linear dependences of the decrease in the mass of fuels in tanks in the coordinate of a conditional time equal to the square root of time. The efficiency of the proposed model depends on the composition of the hexane-toluene mixture, since the composition of the mixture affects the limiting stage of the process, which determines the dependence of the natural loss either on the diffusion rate of the fuel in the tank shell, or on the volatilization of the released fuel from the outer surface of the tank.

Keywords: thermoplastic polyurethane, diffusion permeability, mixture of hexane and toluene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-33-35

Введение

Эластичные резервуары на основе термопластичных полиуретанов применяются для временного хранения и транспортирования жидких топлив [1–3]. Недостатком эластичных резервуаров является относительно большая естественная убыль топлив при хранении [4–7]. В условиях эксплуатации резервуаров на открытой местности и при обдуве воздухом выделившееся топливо быстро улетучивается с внешней поверхности резервуара, что определяет зависимость естественной убыли топлив от диффузионной проницаемости полимера [5, 7].

В работах авторов [5–7] показана низкая эффективность применения стандартного подхода оценки диффузионной проницаемости полимеров по индивидуальным жидкостям [8–10] для моделирования естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах. Можно выделить две причины ограничения применения стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимеров. Во-первых, по сравнению со стандартной методикой, в которой используются образцы небольшой толщины, в пределах десятков, иногда сотен мкм, образцы оболочки эластичных резервуаров имеют толщину от 1 до 3 мм. Во-вторых, по сравнению с переносом жидкостей, в случае топлив в полимере диффундируют фракции углеводородов с различной молекулярной массой [7].

Целью работы является исследование влияния состава модельной смеси гексана и толуола на перенос в термопластичном полиуретане, используемом в производстве эластичных резервуаров.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали термопластичный полиуретан (ТПУ) марки 2080 (Израиль) толщиной 2 мм. Применяли смесь химически чистого гексана (ТУ 2631-158-44493179) и толуола (ГОСТ 5789-78) при содержании толуола в смеси 10, 30, 50, 50 и 100%. Проницаемость ТПУ 2080 определяли согласно требованиям ГОСТ 27896 при одностороннем контакте образца со смесью гексана и толуола и обдуве внешней поверхности образца воздухом со скоростью 0,5 м/с [7]. Уменьшение массы смеси гексана и толуола в диффузионной ячейке на единицу площади образца (*Q*, кг/м²) при температуре 60°С рассчитывали из выражения:

$$Q = \frac{Q_0 - Q_\tau}{S} \tag{1}$$

где Q_0 – начальная масса модельной смеси в ячейке; Q_{τ} – масса модельной смеси, оставшейся в ячейке за время эксперимента τ , сут; S – площадь образца, м².

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В одной из стандартных методик оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов (ГОСТ Р 53656.2) внутренняя поверхность образцов контактирует с парами жидкостей, состав которых не отличается от состава жидкостей [8–10]. При испарении топлив состав паров отличается от состава жидкости. В другой методике (ГОСТ 27896) внутренняя поверхность образцов непосредственно контактирует с топливами [5–7], что в комбинации с обдувом воздухом внешней поверхности образцов приближает режимы испытаний к условиям эксплуатации эластичных резервуаров на открытом воздухе.

Результатом испытаний полимерных материалов по стандартной методике оценки диффузионной проницаемости являются кинетические зависимости уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке на единицу площади образцов (Q от τ), общий вид которых представлен на рис. 1.

Рис. 1. Общий вид кинетических зависимостей уменьшения массы индивидуальных жидкостей в диффузионной ячейке (т₁ – время запаздывания).

Из зависимостей Q от τ следует, что перенос жидкостей в полимерном материале происходит в два этапа. Вид начального участка зависимостей Q от τ (рис. 1), продолжительность которого ограничена условием $\tau < \tau_1$, отражает процесс, в течение которого скорость уменьшения массы жидкости в ячейке увеличивается (нестационарная стадия), и становится постоянной на второй стадии процесса (стационарная стадия). На второй стадии соотношение между Q и τ описывается линейным участком кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в ячейке (рис.1).

Известным способом из линейного участка кинетических зависимостей рассчитывают коэффициент диффузии жидкости в полимере и коэффициент проницаемости полимерного материала по жидкости, которые позволяют рассчитать коэффициент сорбции жидкости в полимере [8–10]. На основании полученных параметров переноса жидкостей в полимере предложена модель прогнозирования уменьшения массы жидкостей в полимерных емкостях, которая не учитывает естественную убыль жидкостей на нестационарной стадии процесса [10].

Таким образом, применение стандартной модели для оценки естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах требует установления вида кинетических зависимостей уменьшения массы топлив в ячейке, которая должна соответствовать виду кинетических зависимостей на рис. 1. Кинетические зависимости уменьшения массы смесей различного состава в диффузионной ячейке представлены на рис. 2.

Рис. 2. Уменьшение массы смеси гексана и толуола в ячейке при 60°С при содержании толуола в смеси 10 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 100 (5) %.

Зависимости Q от т для смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола в гексане, отличаются от соответствующих зависимостей Q от т, полученных при использовании стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов. Зависимости Q от т для смесей гексана и толуола не позволяют выделить две стадии переноса смесей в ТПУ и отражают процесс, в котором скорость уменьшения массы смесей в ячейке постоянно снижается за время эксперимента, равное 20 суток. В то же время зависимости Q от т для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола по своему виду приближаются к стандартным зависимостям, что наиболее выражено для переноса толуола.

Таким образом, можно утверждать, что не толщина, а состав потока в полимере определяет ограничение применения стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов для прогнозирования естественной убыли топлив при хранении. Кроме того, общепринятая методика не позволяет установить параметры переноса смеси гексана и толуола в ТПУ 2880, такие как коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции, и, соответственно, применить известную модель [10] для оценки естественной убыли топлива при хранении в эластичных резервуарах.

Для прогнозирования естественной убыли топлив при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах предложена модель [4–7], уравнение которой описывает кинетические зависимости уменьшения массы топлив от условного времени, которое соответствует корню квадратному из времени хранения ($\tau^{0,5}$, сут^{0,5}). Основу предложенного подхода составляет математический аппарат, разработанный А. Эйнштейном для оценки броуновского движения частицы на поверхности жидкости [11] и использованный для моделирования диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах [8, 10]. Согласно решению А. Эйнштейна, вероятность перемещения частицы по поверхности воды пропорциональна корню квадратному из времени наблюдения [11].

Диффузия низкомолекулярных веществ в полимерах зависит от образования в полимере микрополостей, что является следствием подвижности сегментов макромолекул [8–10]. Случайный характер формирования микрополостей определяет перемещение диффундирующей молекулы в различных направлениях полимерного материала и соответствие траектории диффузии молекул в полимере и броуновского движения частицы на поверхности жидкости.

Зависимости Q от $\tau^{0,5}$ для смесей толуола и гексана представлены на рис.3.

Рис. 3. Уменьшение массы смеси гексана и толуола в ячейке при 60° С и содержании толуола в смеси 10 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 100 (5) % в системе координаты условного времени.

Для смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола, изменение координаты времени приводит к трансформации зависимостей Q от т сложного вида (рис. 2) в линейные зависимости. Зависимости Qот $\tau^{0,5}$ отражают то, что уменьшение массы смесей в ячейке происходит после определенного промежутка времени ($\tau_0^{0,5}$, сут^{0,5}) или времени сохранения герметичности резервуаров, что имеет явный физический смысл. Величину времени герметичности устанавливают пересечением линейных зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ с осью абсцисс (рис. 3, зависимости 1-3). В то же время, зависимости Qот $\tau^{0,5}$ для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола не являются линейными (рис. 3, зависимости 4 и 5).

В общем случае естественная убыль топлива при хранении в эластичных резервуарах включает поток топлива в оболочке и поток выделившегося с внешней поверхности резервуара в окружающую среду топлива. Лимитирующей стадией процесса является поток с переносом минимального количества топлив. Расчет лимитирующей стадии процесса определяется сравнением значений коэффициента проницаемости (уравнение 2) и потока переноса выделившегося топлива с внешней поверхности резервуара в окружающую среду (уравнение 3) [8–10]:

$$P = D \times S \tag{2}$$

$$V = \frac{m}{A \times \tau} \tag{3}$$

где P – коэффициент проницаемости, (г×см)/(см²×с); D – коэффициент диффузии топлива в оболочке резервуара, см²/с; S – коэффициент сорбции топлив в оболочке резервуара, г/см³; V – поток выделившегося топлива с поверхности резервуара, г/(см²×с), площадью A, см², за время τ , с (улетучивание).

Каждой лимитирующей стадии соответствует кинетический параметр, определяющий естественную убыль топлив в различных условиях хранения. Если лимитирующей стадией процесса является

Литература

перенос топлив через оболочку резервуаров, естественная убыль зависит от скорости диффузии топлив в полимере. В этом случае для прогнозирования массы топлив при хранении используется разработанная авторами статьи модель [4–7]. В случае зависимости естественной убыли от потока переноса топлив с внешней поверхности резервуаров в окружающую среду – кинетическим параметром является летучесть топлив, и модель [4–7] теряет практическое значение.

Заметим, что по размерности уравнений 3 и 4 сравнение коэффициентов проницаемости и летучести требует использования не P, а P/d (где d – толщина оболочки резервуара, см). При прочих равных условиях эксплуатации резервуаров увеличение толщины оболочки резервуаров при прочих равных условиях может привести к изменению лимитирующей стадии. Чем меньше толщины оболочки, тем больше вероятность зависимости естественной убыли от переноса выделившегося топлива с поверхности резервуара в окружающую среду.

Трансформация кинетических зависимостей уменьшения в ячейке массы смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола в гексане, в координатах условного времени в линейные свидетельствует о зависимости естественной убыли от диффузионной проницаемости ТПУ 2080 толщиной 2 мм.

Сложный вид зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола отражает то, что при увеличении содержания толуола больше 50% происходит изменение лимитирующей стадии процесса с диффузионной лимитирующей стадии на стадию, определяющую зависимость естественной убыли от переноса выделившейся смеси и толуола с внешней поверхности резервуара в окружающую среду. Прогнозирование естественной убыли смесей такого состава требует разработки модели, отличающейся от разработанной модели [4–7].

Выводы

 кинетические зависимости естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах на основе термопластичных полиуретанов отличаются от соответствующих зависимостей переноса индивидуальных жидкостей в полимерах, что определяется сложным составом потока;

 при изменении состава топлив и толщины оболочки резервуаров возможен случай изменения лимитирующей стадии естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах, что требует разработки моделей прогнозирования естественной убыли топлив при хранении с учетом лимитирующей стадии процесса.

- Рыбаков Ю.Н., Ванчугов Н.А. Применение эластичных резервуаров на объектах топливозаправочного комплекса авиатопливообеспечения//Научный вестник МГТУ ГА. 2012. №183. С. 173–175.
- Рыбаков Ю.Н. Вклад в теорию и практику химмотологии в области создания полевых средств хранения горючего//Химия и технология топлив и масел. 2014. №5. С. 23–26.
- Иванов А.В., Рыбаков Ю.Н. Хранение и транспорт горючего с использованием эластичных резервуаров//Зарубежное военное обозрение. 2015. №8. С. 54–57.
- Рыбаков Ю.Н., Волгин С.Н., Ларионов С.В., Дедов А.В. Прогнозирование кинетики потерь топлива при хранении в полимерных резервуарах//Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Т. 8. №2. С. 143–145.
- Асметков И.Д., Колотилин Д.В., Дедов А.В. Проницаемость термопластичного полиуретана для резервуаров хранения топлива//Пластические массы. 2018. №5–6. С. 48–50.
- Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Ларионов С.В. Проницаемость полимерных материалов для технических средств хранения нефтепродуктов//Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. Т. 9. №4. С. 440–443.
- Дедов А.В., Колотилин Д.В., Кюннап Р.И. Методика оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Пластические массы. 2021. №1–2. С. 46–48.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М.: Химия. 1979.
- Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации// – М.: Химия. 1980, 248 с.
- 10. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. 312 с.
- Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых структур// – М.: МАИК Наука/Интерпериодика. 2007. – 114 с.

Технологическое проектирование углепластиковых деталей со сложной геометрической формой для беспилотных летательных аппаратов

Technological design of carbon fiber parts with a complex geometric shape for unmanned aerial vehicles

В.В. СОКОЛОВ, Ж.В. АГАШИНА, С.И. ВОЙНОВ, П.Ю. АНТИПОВ, О.А. ГОЛИШЕВ, С.В. ДОЛИНСКИЙ

V.V. SOKOLOV, Z.V. AGASHINA, S.I. VOINOV, P.Y. ANTIPOV, O.A. GOLISHEV, S.V. DOLINSKY

AO «Кронштадт», Москва, Россия JSC "Kronshtadt", Moscow, Russia skit988@mail.ru

В данной работе рассмотрен процесс технологического проектирования малогабаритных углепластиковых деталей со сложной геометрией, используемых в конструкции беспилотных летательных аппаратов. Представлены подходы к размещению мест сращивания в слоях преформы. Установлены закономерности, связывающие количество и расположение мест сращивания в армирующих слоях углепластика и его механические характеристики.

Ключевые слова: Fibersim, углепластиковые детали авиационного назначения, прочность

In this paper, the process of technological design of small-sized carbon fiber parts with complex geometry used in the design of unmanned aerial vehicles is considered. Approaches to the placement of splicing points in preform layers are presented. Regularities have been established that relate the number and location of splicing points in the reinforcing layers of carbon fiber reinforced composite and its mechanical characteristics.

Keywords: Fibersim, carbon fiber parts for aviation purposes, strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-36-39

Для улучшения летно-технических характеристик самолетов в мировом авиастроении широко используются полимерные композиционные материалы (ПКМ). Отечественная авиационная промышленность также стремится к увеличению доли композиционных материалов в планерах современных гражданских и военных самолетов [1]. На основе ПКМ проектируются и изготавливаются российские беспилотные летательные аппараты (БпЛА) класса MALE (Medium Altitude Long Endurance – средневысотный, большой продолжительностью полета).

Рис. 1. Дефекты, образующиеся при укладке армирующей ткани в оснастку, и их отображение при моделировании в ПО Fibersim: А – складка; Б – разрыв в тканом материале.

Композитные детали БпЛА класса MALE характеризуются малыми размерами и сложной геометрией, что создает определенные трудности при выкладке слоев преформы. При укладке армирующего материала (АМ) на геометрически сложные участки оснастки происходит образование складок и разрывов в тканом материале (рис. 1), а также отклонение от заданной ориентации нитей. Указанные дефекты устраняются посредством формирования армирующего слоя детали из нескольких заготовок, края которых сращиваются между собой. Образующиеся складки также возможно вырезать с последующим сращиванием краев заготовки вдоль линии надреза. Сращивание армирующего материала при неправильном подходе к выкладке преформы может оказать негативное влияние на прочностные характеристики композитной детали [2–5]. Поэтому изготовление деталей из ПКМ сопряжено с решением сложной технологической задачи по достижению оптимальной укладки ткани при сборке преформы, то есть такой укладки, которая позволит минимизировать потерю прочности углепластика из-за близкорасположенных сращиваний [6].

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей, связывающих расположение мест сращивания в армирующих слоях углепластика и его прочностные характеристики при растяжении и сжатии, а также оценка эффективности различных технологических решений по размещению стыков в слоях ПКМ на примере деталей планера БпЛА со сложной геометрической формой.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований в работе использовали сформованные методом вакуумной инфузии углепластиковые пластины и детали на основе равнопрочной углеродной ткани марки 22502 саржевого переплетения производства ООО «Итекма».

Сращивание краев AM при выкладке преформ выполнялось «встык», то есть способом, при котором края соединяемых тканых заготовок стыкуются между собой.

В таблице 1 приведены основные текстильные характеристики и показатели драпируемости (предельный и предупреждающий углы деформации) исследуемой ткани. Предельный угол деформации – угол между нитями основы и утка, при достижении которого происходит образование складки. Предупреждающий угол деформации равен половине предельного угла. Таблица 1. Текстильные характеристики и показатели драпируемости ткани 22502.

Тип	Поверхно-	Предупреждающий	Предельный
плетения	стная плот-	угол деформации,	угол деформации,
ткани	ность, г/м2	град	град
Саржа	200 ± 10	27	54

В качестве связующего была выбрана эпоксидная смола Т67 производства ООО «Итекма». Определение прочности при растяжении выполняли в соответствии с ГОСТ Р 56785-2015 на образцах с габаритами 250×25 мм. Определение прочности при сжатии выполняли в соответствии с ГОСТ Р 56788-2015 на образцах с габаритами 300×36 мм. Разрушающие испытания образцов проводили на испытательной машине Tinius Olsen серии ST. Технологическое проектирование композитной детали выполняли в программном обеспечении (ПО) Fibersim, которое моделирует укладку армирующего материала в оснастку. Данное ПО позволяет обнаружить формирующиеся при выкладке дефекты и подобрать методы для их устранения. Результатом моделирования являются данные о геометрии заготовок, формирующих армирующие слои детали. Эти данные передаются на раскройный комплекс, при помощи которого заготовки вырезаются из полотна армирующего материала. Данные также отсылаются на лазерную проекционную систему, которая отображает на оснастке видимые линии контура заготовок. При выкладке заготовок обеспечивается совпадение их контура с контуром, проецируемым на оснастке. На рис. 2 приведена фотография, иллюстрирующая проекционную выкладку композитной детали.

Рис. 2. Фотография проекционной выкладки детали, контур заготовки подсвечен лазерным проектором.

Результаты

При устранении дефектов, возникающих на стадии выкладки деталей со сложной геометрией, не всегда возможно разнести места сращивания в слоях преформы на значительное расстояние друг относительно друга. Это приводит к тому, что зона сосредоточения мест сращивания может составлять менее 100 мм. В этом случае при размещении стыков целесообразно использовать технологическую схему, представленную на рис. 3. Данная схема позволяет равномерно разнести места сращивания в армирующих слоях ПКМ на ограниченном по длине участке.

Рис. 3. Технологическая схема расположения 10 сращиваний в 10-слойном образце. *I* – зона сосредоточения мест сращивания.

На рис. 4 представлены зависимости относительной прочности (σ_{cp}/σ_{uex} – отношение прочности углепластика со сращенными слоями к прочности углепластика, армированного непрерывным тканым материалом) образцов ПКМ при растяжении и сжатии от количества сращенных слоев. При изготовлении образцов была использована технологическая схема, показанная на рис. 3.

Из рис. 4 видно, что с увеличением количества сращиваний от 0 до 10 прочность углепластиковых образцов при растяжении и

сжатии монотонно снижается на 25 и 20% соответственно. Установленные закономерности следует учитывать при проектировании композитных деталей посредством введения дополнительных армирующих слоев, компенсирующих снижение механических характеристик ПКМ из-за близкорасположенных сращиваний.

Рис. 4. Зависимости относительной прочности образцов ПКМ на основе ткани 22502 при сжатии (I) и растяжении (2) от количества сращенных слоев ($n_{\rm cp}$). I = 100 мм.

Если при выкладке армирующего слоя в оснастку со сложной геометрией происходит разрыв ткани, то для его устранения в зону сформировавшегося дефекта укладывают «вставку» – тканую заготовку небольшого размера (по сравнению с другими заготовками, образующими армирующий слой). Существенным недостатком данного способа является то, что в каждом слое преформы на близком расстоянии друг относительно друга формируются два места сращивания. То есть в композите будут присутствовать слои с парными стыками, что отрицательно скажется на его прочности.

Для оценки влияния количества сращенных слоев, содержащих близкорасположенные парные стыки, на прочность ПКМ были изготовлены 10-слойные образцы с различным *n*_{ср} в соответствии со схемами, приведенными на рис. 5. На рис. 6, 7 представлены прочностные характеристики данных образцов.

Рис. 5. Технологические схемы расположения парных стыков в 10-слойном образце, где о обозначены места сращивания.

Рис. 6. Относительная прочность при растяжении 10-слойных образцов ПКМ на основе ткани 22502, содержащих различное количество сращенных слоев с близкорасположенными парными стыками.

Из рисунков видно, что с увеличением количества сращенных слоев, содержащих парные стыки, наблюдается тенденция по снижению прочностных характеристик композиционного материала. При наличии парных стыков в каждом слое ПКМ его прочность при растяжении и сжатии снижается относительно прочности углепластика, армированного непрерывными слоями, на 48 и 30% соответственно. Следует отметить, что σ_p является более чувствительной характеристикой к присутствию сращиваний в структуре образцов по сравнению с $\sigma_{cж}$. Сравнение результатов испытаний образцов, изготовленных в соответствии с технологическими схемами №1 и 2, показало, что при использовании «вставок» существенное влияние на прочность ПКМ оказывает положение слоя с парными стыками в структуре композита. Так, при равном количестве слоев с парными стыками образец №1 продемонстрировал большую прочность как при растяжении, так и при сжатии, по сравнению с образцом №2.

Рис. 7. Относительная прочность при сжатии 10-слойных образцов ПКМ на основе ткани 22502, содержащих различное количество сращенных слоев с близкорасположенными парными стыками.

Анализ диаграмм растяжения и фотографий разрушенных при растяжении образцов №1, 2 позволил определить механизм их разрушения. С возрастанием нагрузки на образец №1 происходит отслаивание имеющих парные стыки поверхностных слоев, что видно по фотографии разрушенного образца (рис. 8) и наличию характерного пика при 28,3 кН на диаграмме растяжения (рис. 9). При дальнейшем росте нагрузки до 39,0 кН образец разрушается. При нагружении образца №2 в местах расположения сращиваний, которые, по сути, являются технологическими дефектами, начинается развитие поперечной трещины, которая повреждает поверхностные слои, что приводит к полному разрушению образца. Разница в прочности данных образцов обусловлена тем, что у образца №1 на первом этапе разрушения из работы исключаются два слоя, а остальные продолжают сопротивляться нагрузке, в то время как образец №2 единовременно теряет 4 внешних слоя.

Рис. 8. Фотография разрушенного образца, изготовленного в соответствии с технологической схемой №1.

Рис. 9. Диаграммы растяжения образцов, изготовленных в соответствии с технологическими схемами №1 (1) и №2 (2).

Для установления закономерностей, связывающих положение слоев с парными стыками в структуре углепластика и его прочностные характеристики, были изготовлены образцы в соответствии со схемами, приведенными на рис. 10. Результаты разрушающих испытаний данных образцов при растяжении и сжатии показаны на рис. 11.

Рис. 10. Технологические схемы расположения «вставок» в 10-слойном образце, где слой №1 является поверхностным, слой №5 – прилегает к плоскости симметрии композита.

Рис. 11. Зависимости относительной прочности при растяжении (1) и сжатии (2) углепластика от глубины залегания сращенных слоев с близкорасположенными парными стыками.

Из рисунка видно, что зависимость прочности образцов, как при растяжении, так и при сжатии, от глубины залегания сращенных слоев имеет экстремальный характер. Самое низкое значение прочностных характеристик наблюдается при расположении «вставок» в приповерхностных слоях углепластика (слои №2), что, как и в предыдущем примере, обусловлено преждевременным разрушением четырех внешних слоев (слои №2 и 1). При размещении «вставок» ближе к плоскости симметрии композита, то есть в слоях №4 и 3, механические показатели образцов возрастают. При этом разрушение углепластика также начинается в местах сращивания.

Представленные закономерности дают общее представление о тенденции снижения прочности ПКМ при сращивании краев тканых полотен. Принципиальный характер изменения прочности, по всей видимости, будет одинаков для композиционных материалов всех типов. Для углепластиков на основе ткани 22502 установленные закономерности позволят с высокой достоверностью прогнозировать прочность материала в зависимости от количества мест сращивания, внесенных в преформу.

На рис. 12 показан 5-слойный шпангоут планера БпЛА, в радиусных зонах которого при формировании каждого армирующего слоя из цельной заготовки образуются разрывы ткани и складки, что подтверждается результатами моделирования укладки преформы в ПО Fibersim.

Удаление складок в процессе создания технологической электронной модели детали осуществляли посредством выполнения операции «надрез». Суть данной операции заключается в следующем: заготовка надрезается в зоне дефекта, а ее края стыкуются вдоль линии надреза. Для устранения разрывов в тканом материале при проектировании слоев №1, 3, 5 были использованы «вставки», слои №2 и 4 формировались из нескольких заготовок, стыкуемых между собой в местах образовавшихся дефектов (рис. 13). Применение комбинированной технологической схемы (включающей в себя применение «вставок» и деление армирующих слоев на несколько заготовок) для устранения разрывов в тканом материале позволило разнести места сращивания в слоях преформы друг относительно друга на приемлемое расстояние. Таким образом, посредством моделирования углепластикового шпангоута в ПО Fibersim подтверждена эффективность использования «вставок» при технологическом проектировании малогабаритных деталей со сложной геометрией. Адекватность разработанной технологической электронной модели была полностью подтверждена в процессе выкладки преформы шпангоута при помощи лазерной проекционной системы Laserguide.

Рис. 12. Шпангоут планера БпЛА и результаты моделирования укладки его армирующего слоя (ориентация нитей в слое ± 45°), где А – разрыв ткани, Б – складка ткани.

Заключение

1. Установлены закономерности, связывающие расположение и количество мест сращивания в армирующих слоях углепластика и его прочностные характеристики при сжатии и растяжении. На примере 10-слойного образца показано, что с увеличением количества сращиваний от 0 до 10 прочность углепластиковых образцов при растяжении и сжатии монотонно снижается на 25 и 20% соответственно.

2. Использование «вставок» при устранении разрыва тканого материала приводит к тому, что в каждом слое преформы на близком расстоянии друг относительно друга формируются два места сращивания. Показано, что при наличии парных стыков

в каждом слое ПКМ его прочность при растяжении и сжатии снижается относительно прочности углепластика, армированного непрерывными слоями, на 48 и 30% соответственно.

3. Существенное влияние на прочность ПКМ оказывает положение слоев с парными стыками в структуре композита, что обусловлено реализацией различных механизмов его разрушения. Как показали испытания по растяжению 10-слойных образцов, наличие парных стыков в поверхностных слоях углепластика приводит к их отслаиванию при нагрузке 28,3 кН. При этом композит продолжает сопротивляться нагружению, и его окончательное разрушение происходит при 39,0 кН. В случае расположения парных стыков в приповерхностных слоях ПКМ разрушение начинается именно с них и распространяется на поверхностные слои. Это приводит к полному разрушению образца при 33,9 кН.

4. Посредством моделирования углепластикового шпангоута в программном обеспечении Fibersim подтверждена эффективность использования «вставок» для устранения разрывов в тканом материале при выкладке преформы малогабаритной детали со сложной геометрией.

- Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – т. 14. – №4(2). – С 686–693.
- Meng Zhu, Dingding Chen, Qigao Hu. Failure mechanisms and reinforcing modes of ply splice fiber-reinforced composite laminates under tensile load //Materials. – 2019. – №12. – P. 1–18.
- Meng Zhu, Dingding Chen, Suli Xing, Qigao Hu, Rui Wangl Tensile properties of ply splice fiber reinforced composite laminates // Journal of Composite Materials. – 2020. – V. 54. – P. 2887–2897.
- Chen, D., Wang, M., Arakawa, K. et al. Tensile properties of fiber reinforced epoxy resin composite with ply splice structures // Acta Mater Compos Sin. – 2017. – №34. – P. 2473–2478.
- Meng Zhu, Qigao Hu, Su Ju, Wang Rui, Dingding Chen. Mechanical properties of CFRP materials with ply splice structures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – №2. – P. 1–8.
- Соколов В.В., Войнов С.И., Агашина Ж.В., Антипов П.Ю., Голишев О.А., Долинский С.В. Особенности технологического проектирования малогабаритных углепластиковых деталей со сложной геометрией, используемых в конструкции беспилотных летательных аппаратов // Полет. – 2021. – №12. – С. 54–60.

Рис. 13. Схема расположения мест сращивания в шпангоуте планера БпЛА.

Влияние режущей керамики на формирование надмолекулярной структуры термопластов

Influence of cutting ceramics on the formation of the thermoplastics supramolecular structure

O.HO. EPEHKOB O.YU. ERENKOV

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия Pacific State University, Khabarovsk, Russia erenkov@list.ru

Рассмотрен вопрос эффективности токарной обработки термопластичных полимерных материалов режущей керамикой. Экспериментально установлен факт снижения значений силы резания при точении исследуемых термопластов инструментом из керамического материала КНТ16. Доказано экспериментально, что точение капролона и фторопласта с использованием режущей пластины из кермета КНТ16 приводит к формированию надмолекулярной структуры высокой степени однородности.

Ключевые слова: режущая керамика, кермет, термопласты, точение, сила резания, надмолекулярная структура, растровая электронная микроскопия

The question of the efficiency of turning processing of thermoplastic polymer materials with cutting ceramics is considered. The fact of a decrease in the values of the cutting force when turning the investigated thermoplastics with a tool made of ceramic material KNT16 was experimentally established. It has been experimentally proven that turning caprolon and fluoroplastic using a KNT16 cermet cutting insert leads to the formation of a supramolecular structure of a high degree of homogeneity.

Keywords: cutting ceramics, cermet, thermoplastics, turning, cutting force, supramolecular structure, scanning electron microscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-40-42

Введение

Фактом достижения высокого качества обработанной поверхности деталей из капролона и фторопласта после их токарной обработки режущим керамическим инструментом являются результаты исследований, представленных в работе [1]. Доказано экспериментальным путем, что обработанная керамическим инструментом поверхность деталей из термопластов имеет более низкую шероховатость по сравнению с вариантом точения инструментом вольфрамокобальтового сплава. При этом процесс стружкообразования сопровождается образованием непрерывной сливной стружки.

Процесс резания материалов характеризуется несколькими параметрами. Сила резания – главный параметр процесса резания, от величины которого зависят мощность резания, стойкость режущего инструмента, конструктивное исполнение токарного станка [2, 3].

С другой стороны, на эксплуатационные свойства деталей из термопластов в известной степени влияет состояние надмолекулярной структуры материала заготовки [4, 5], которая формируется в процессе обработки резанием. Таким образом, информация о величине силы резания при точении термопластов режущей керамикой и характере трансформации надмолекулярной структуры материалов в процессе их обработки режущим керамическим инструментом имеет научную и практическую значимость.

Целью данной работы является сравнительный анализ состояния надмолекулярной структуры термопластов после токарной обработки полимерных материалов режущими инструментами из различных материалов.

Методика экспериментальных исследований

Термопластичные материалы капролон В (ТУ 5.966-13411-93) и фторопласт-4 (ГОСТ 1007-80) были выбраны в качестве исследуемых. Оборудование, режимы резания, геометрические параметры режущей части инструмента были выбраны на основе рекомендаций [6].

Для контроля значений составляющей P_z силы резания во время точения заготовок использовали балочный датчик силы CB1A-K3. Данный датчик монтируется под резцом. Числовые значения со-

ставляющей *P*_z силы резания отображаются на жидкокристаллическом экране индикатора DN-10 [6].

Исследования надмолекулярной структуры термопластов проводили методом растровой электронной микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа JSM-6460 (производство компании Jeol, Япония).

В работе проводились исследования теплофизических свойств образцов исследуемых полимерных материалов методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA-457 (Германия). При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом, рис. 1. В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которая регистрируется с помощью инфракрасного детектора. Чем выше температуропроводность образца, тем больше увеличение сигнала. Таким образом, фиксируется температуропроводность изучаемого образца. Как известно, температуропроводность характеризует скорость изменения (выравнивания) температуры вещества в неравновесных тепловых процессах.

Рис. 1. Принципиальная схема метода измерения температуропроводности.

Знание температуропроводности крайне важно, так как без неё невозможно определить теплопроводность образца. Приведенные значения теплопроводности рассчитываются прибором автоматически исходя из полученных значений температуропроводности. Температуропроводность и теплопроводность являются высокочувствительными индикаторами структурных изменений твердых тел [7].

Результаты экспериментальных исследований и их анализ

Результаты исследования составляющей P_z силы резания при точении термопластов представлены в табл. 1. Анализ представленых данных позволяет сделать вывод о проявлении устойчивой тенденции снижения силы резания при точении термопластов пластиной из керамического сплава КНТ16. При этом имеет место снижение силы резания во всем диапазоне значений глубины резания. Эффект повышения силы резания с увеличением глубины резания объясняется увеличение добъясняется увеличения длины контакта режущих кромок с обрабатываемым материалом [6].

Таблица 1. Результаты исследования составляющей P_z силы резания при точении термопластов.

	Составляющая <i>P</i> _z силы резания, Н						
Вариант токарной обработки	Глубина резания, мм						
copwoornin	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	
Точение капролона инструментом из твердого сплава BK8	223	234	247	263	278	301	
Точение капролона инструментом из кермета КНТ16	196	204	221	242	259	287	
Точение фторопласта инструментом из твердого сплава BK8	86	91	95	99	107	111	
Точение фторопласта инструментом из кермета КНТ16	65	74	82	89	97	102	

На рис. 2 представлены результаты исследования надмолекулярной структуры капролона. Сравнительный анализ представленных данных показывает, что надмолекулярная структура капролона после точения пластиной из вольфрамокобальтового сплава ВК8, рис. 2а, является неоднородной, сферолитной, так как состоит из сферолитов фибриллярного типа с выраженной анизотропией.

Рис. 2. Надмолекулярная структура капролона: а – точение пластиной из ВК8; б – точение пластиной из КНТ16.

б

При этом отчетливо проявляются межсферолитные границы – области, обогащенные низкомолекулярными фракциями, примесями, концами цепей и дефектами. Надмолекулярная структура капролона после точения пластиной из кермета КНТ16 является сплошной фибриллярной, с минимально выраженной анизотропией полимерных цепей и пачек, из которых и состоят фибриллы.

На рис. 3 представлены результаты исследования надмолекулярной структуры фторопласта. Сравнительный анализ представленных данных показывает, что надмолекулярная структура фторопласта после точения пластиной из вольфрамокобальтового сплава ВК8, рис. 2a, аналогична структуре капролона – неоднородная, сферолитная, так как состоит из сферолитов фибриллярного типа с выраженной анизотропией.

Рис. 3. Надмолекулярная структура фторопласта: а – точение; б – точение пластиной из КНТ16

Надмолекулярная структура фторопласта после точения пластиной из кермета КНТ16 является более однородной, сферолитной, с выраженной анизотропией, но размеры сферолитов меньше по сравнению с базовой НМС, и видна тенденция перехода от сферолитной структуры к фибриллярной. При этом межсферолитные границы практически размыты.

В таблице 2 приведены значения теплофизических параметров капролона и фторопласта в зависимости от вида инструментального материала режущей части инструмента при точении заготовок.

Таблица 2. Значения теплофизических свойств капролона и фторопласта.

	Температуро-	Теплопро-
Вариант токарной обработки	проводность,	водность,
	мм ² /с	Вт/мК
Точение капролона инструментом из твердого сплава ВК8	0,112	0,421
Точение капролона инструментом из кермета КНТ16	0,156	0,588
Точение фторопласта инструментом из твердого сплава BK8	0,107	0,405
Точение фторопласта инструментом из кермета КНТ16	0,113	0,426

Анализ представленных данных позволяет сделать заключение о том, что в случае точения инструментом из керамического материала КНТ16 имеет место прирост значений теплофизических свойств капролона и фторопласта по сравнению со случаем точения инструментом из сплава BK8.

Данные факты коррелируют с вышеприведенными результатами исследований надмолекулярной структуры методом растровой электронной микроскопии и являются подтверждением более

б

высокой степени однородности данных структур по сравнению с типами структур, полученных после точения исследуемых материалов инструментом из сплава BK8.

Выводы

Таким образом, экспериментально доказано, что токарная обработка заготовок из капролона и фторопласта инструментом из керамического материала КНТ16 приводит к формированию надмолекулярной структуры высокой степени однородности. Об этом свидетельствуют результаты исследования надмолекулярной структуры термопластов методом растровой электронной микроскопии и результаты исследования теплофизических свойств методом лазерной вспышки. Наличие такой структуры позволяет обеспечивать стабильное распространение опережающей трещины вдоль линии резания при точении, что приводит к снижению шероховатости обработанной поверхности деталей из термопластов, как доказано результатами ранее проведенных исследований [1].

Экспериментально установлен факт снижения значений силы резания при точении исследуемых термопластов инструментом из керамического материала КНТ16. В свою очередь, эффект снижения силы резания, при прочих равных условиях, приводит к повышению скорости резания при точении и, соответственно, производительности всего процесса обработки, увеличению стойкости режущего инструмента.

- Еренков О.Ю. Оценка эффективности точения капролона керамическим режущим инструментом/ О.Ю. Еренков, В.В. Куц, А.Г. Ивахненко// Химическое и нефтегазовое машинстроение. 2017. №9. С. 47–48.
- Подураев В.Н. Резание труднообрабатываемых материалов/ В.Н. Подураев. – М.: Высшая школа, 1974. 587 с.
- Полетика М.Ф. Контактные нагрузки на режущих поверхностях инструмента/ М.Ф. Полетика. – М.: Машиностроение, 1969. 149 с.
- Ратнер С.Б. Физическая механика пластмасс/ С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев. – М.: Наука, 1982. 245 с.
- Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров/ В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Высшая школа, 1972. 320 с.
- Еренков О.Ю. Комбинированные способы точения полимерных материалов: монография /О.Ю. Еренков. – Курск: Университетская книга, 2021. – 194 с.
- Новиченок Л.Н. Теплофизические свойства полимеров/ Л.Н. Новиченок, З.П. Шульман. – Минск: Наука и техника, 1971. – 120 с.

Влияние качества полимерного сырья на функциональные характеристики стретч-пленок

Influence of the quality of polymer raw materials on the functional characteristics of stretch films

Т.Э. КОМАЕВ, Е.С. БОКОВА, Д.А. МЕДВЕДЕВА, Д.Д. МАРИНИН, Н.В. ЕВСЮКОВА Т.Е. КОМАЧЕV, Е.S. ВОКОVA, D.A. MEDVEDEVA, D.D. MARININ, N.V. EVSUKOVA

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия A.N. Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art), Moscow, Russia darinamedvedeva49@gmail.com

В работе выявлены и проанализированы проблемные вопросы идентификации линейного полиэтилена и их значение для производства упаковочных пленок с требуемыми функциональными характеристиками.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, плоскощелевая соэкструзия, адгезия, стретч, идентификация

The paper identifies and analyzes problematic issues of identification of linear polyethylene and their significance for the production of packaging films with the required functional characteristics.

Keywords: linear low-density polyethylene, slot die coextrusion, adhesion, stretch, identification

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-43-46

Актуальной задачей производства гибкой полимерной упаковки является снижение ее себестоимости при сохранении на высоком уровне основных функциональных характеристик и свойств готовой продукции.

Постоянное развитие и расширение рынка потребления гибкой полимерной упаковки стимулирует рост производительности синтеза линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), который в настоящее время является основным сырьем для выпуска пленок со стретч-эффектом [1].

Стремление повысить эффективность синтеза полиэтилена и снизить при этом производственные издержки не всегда должным образом отражается на его качестве и воспроизводимости структурных и технологических параметров, а, следовательно, вызывает трудности при его переработке и не может гарантировать заранее прогнозируемые показатели свойств готовой продукции.

Линейный полиэтилен низкой плотности производится на основании утверждённой технической и технологической документации – технических условий (ТУ), которые разрабатываются и утверждаются каждым конкретным производителем самостоятельно, то есть, в настоящее время нет единых требований к качественному и количественному составу рецептов для синтеза ЛПЭНП различных марок. Соответственно, не существует критериев оценки влияния состава ЛПЭНП на основные характеристики и свойства полученной на его основе гибкой упаковки. Данный факт является одной из важнейших проблем для потребителей этого полимера на территории РФ и ближнего зарубежья.

Одним из возможных вариантов возникновения такого рода проблем при выпуске пленок со стретч-эффектом может быть потеря ими самоадгезии (липкости). Одной из гипотез появления такого вида брака может быть использование полимерного сырья ненадлежащего качества.

Проверка данной гипотезы была положена в основу настоящей работы, целью которой явился анализ влияния полимерного сырья на функциональные характеристики стретч-пленок для выявления причин потери ими самоадгезии.

В качестве исходного сырья для получения пленок использовали линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) марки F2230M (Казаньоргсинтез) двух партий, полученный газофазной сополимеризацией гексена-1 и этилена с использованием металлоценового катализатора, содержащий не конкретизированный в ТУ термостабилизатор и предназначенный для изготовления растягивающихся пленок методом плоскощелевой экструзии (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики ЛПЭНП марки F2230M.

Наименование показателя	Норма
Плотность, кг/м ³ при 20°С	920-925
Показатель текучести расплава при 190°С, при нагрузке 2,16 кгс, г/10 мин	2,7-3,4
Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	±10
Количество включений, шт., не более	8

В качестве адгезионной добавки для обеспечения самоадгезии (липкости) использовали Vistamaxx 6102 (ExxonMobil Chemical) – гранулированный полимер, предположительно состоящий из повторяющихся блоков изотактического полипропилена со случайно распределённым в нем полиэтиленом (до 15%), полученный сополимеризацией с использованием металлоценового катализатора (табл. 2) [2].

Таблица 2. Характеристики адгезионной добавки Vistamaxx 6102.

Наименование показателя				
Показатель текучести расплава при T = 190°C, при нагрузке 2,16 кгс, г/10 мин	1,3			
Плотность, кг/м ³ при 20°С	862			
Температура размягчения, °С	59			

Пленки (с потерей адгезии и без брака) получали в производственных условиях методом плоскощелевой соэкструзии.

Рецепт получения пятислойной стретч-пленки приведен в табл. 3. Послойная структура изображена на рис. 1.

Таблица 3. Рецепт пятислойной стретч-пленки.

Have concerning the transme	Наименование слоя					
Наименование компонента			C	В	D	
ЛПЭНП марки F2230M, %	10	20	40	20	9,5	
Адгезионная добавка Vistamaxx 6102, %	_	_	_	_	0,5	

Визуальный осмотр сырья проводили без использования специальных приборов и приспособлений.

Цвет гранул определяли при помощи спектрофотометра-цветотестера SP-60, соответствующего требованиям стандарта ИСО 7724 [3].

Рис. 1. Структура пятислойной стретч-пленки. А – тонкий скользящий слой; В – внутренний слой; С – основной слой; D – тонкий слой с адгезионной добавкой (липкий слой).

Гранулометрический состав полимера и процессинговой добавки определяли методом ситового анализа с использованием набора сит «Вибротехник» с размерами ячеек 3; 3,5; 4; 4,5; 5 мм при механическом встряхивании. Остаток после просева Q вычисляли по формуле, %: m_1

$$Q = \frac{m_1}{m} \cdot 100,\tag{1}$$

где *m*₁ – масса остатка материала, г; *m* – масса навески.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на установке ПТР-ЛАБ-11, работающей в диапазоне температур от +50 до +450°С. Измерения проводили в соответствии с заложенными в приборе требованиями ГОСТ 11645-73 [4]. Использовали капилляр диаметром D = 2,095 мм. Нагрузка на образец составляла 2,16 кг.

Определение плотности осуществляется двумя альтернативными способами: флотационным и пикнометрическим.

Для определения плотности флотационным методом использовали стеклянный цилиндр емкостью 200 см³, пикнометр вместимостью 25 см³ по ГОСТ 1770-74, термостат с точностью термостатирования до 0,1°С. В качестве рабочей жидкости использовали этиловый спирт.

Плотность образца (ρ) в кг/м³ вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{(m_1 - m) \cdot \rho_{H_2 O}}{m_2 - m},\tag{2}$$

где *m* – масса пикнометра, г; *m*₁ – масса пикнометра со смесью спирта и воды при 25°С, г; *m*₂ – масса пикнометра с водой при 25°С, г; ρ_{H_2O} – плотность воды при 25°С, кг/м³.

Для определения плотности пикнометрическим методом использовали пикнометр вместимостью 25 см³ по ГОСТ 1770-74 и термостат с точностью термостатирования до 0,1°С. В качестве рабочей жидкости использовали этиловый спирт.

Плотность образца (р) в кг/м³ вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_1 - (m_2 - m_1) \cdot \rho_2}{m - (m_2 - m_1)},$$
(3)

где *m* – навеска полимера, г; ρ_1 – плотность рабочей жидкости, кг/м³; *m*₁ – масса пикнометра с рабочей жидкостью, г; *m*₂ – масса пикнометра с рабочей жидкостью и погруженным в нее полимером, г; ρ_2 – плотность воздуха, кг/м³.

Для анализа полиэтилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали прибор DSC 204 F1 Phoenix с пакетом прикладных программ. Исследования проводили в интервале температур от 20 до 200°С при скорости нагрева 5°С/мин.

Структуру пленок анализировали методом атомно-силовой микроскопии (ACM) с использованием микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT).

Для анализа состава полиэтилена использовали метод ИК-Фурье спектроскопии с применением спектрофотометра IFS-113V фирмы BRUKER методом МНПВО с применением программы исправления спектров, с погрешностью 0,01%. Спектральный диапазон прибора составлял от 40000 до 4 см⁻¹; разрешение – 0,1 см⁻¹. Спектры обрабатывали на компьютере с помощью пакета прикладных программ.

Спектры ЯМР 13С регистрировали на спектрометре ЯМР VXR-500S фирмы Varian (ЯМР-спектроскопии) углерода-13 в соответствии с ASTM D 5017-96(2003).

Подход к идентификации ЛПЭНП, используемый в настоящей работе, был частично заимствован из процедуры товарной экспертизы, предусмотренной при ввозе полимера из-за рубежа, и включал в себя детализацию по трем уровням: принадлежность к полиэтиленам в первичных формах (уровень 1); плотность полиэтилена и содержание мономерных звеньев этилена в макромолекуле (уровень 2); установление признаков, указывающих на линейное строение макромолекулы полимера (уровень 3).

Принадлежность полимера к первичным формам заключается в его соответствии определению полиэтилена по ГОСТ 24888-81 и подтверждается анализом внешних признаков и результатами ИК-Фурье-спектроскопии.

Под полиэтиленом [-CH₂-CH₂-]_n понимают продукт полимеризации этилена CH₂=CH₂, в строении которого преобладает повторяющееся составное звено -CH₂-CH₂-[5].

Полностью из повторяющихся звеньев –CH₂-CH₂– состоит полиэтилен высокого давления (ПЭВД) или низкой плотности (ПЭНП (LDPE)) [6] и полиэтилен низкого давления (ПЭНД) или высокой плотности (ПЭВП (HDPE)) [7].

Согласно терминологии [5], ПЭНП и ПЭВП являются гомополимерами. Но из этого определения также следует, что полиэтилен может включать и иные звенья. К полиэтиленам, которые, помимо повторяющихся звеньев [-CH₂-CH₂-]_n, содержат иные звенья, относится линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП (LLDPE)).

Согласно источникам [8] и [9], ЛПЭНП получают ионно-координационной полимеризацией с использованием катализаторов Циглера–Натта или их разновидности – металлоценовых катализаторов. В настоящее время известно много типов металлоценовых катализаторов, поэтому термин «металлоцен» часто заменяют на более широкий – "Single-site". В отличие от традиционно применяемых катализаторов Циглера-Натта, имеющих несколько центров полимеризации, металлоценовые катализаторы имеют единый центр полимеризации на металле, который, как правило, находится в «закрытом объеме», и доступ к нему мономеров происходит по единственному пути, что способствует образованию линейного полимера со строго регулярной разветвленностью.

Сомономер при разрыве двойной связи встраивается в основную цепь полимера группировкой (–СН₂–СН–), остальные атомы образуют ответвления строго фиксированной длины. Длина боковой цепи определяется количеством атомов углерода в сомономере и составляет: 2 углеродных атома (бутен), 4 углеродных атома (гексен), 6 углеродных атомов (октен).

Таким образом, в терминологии [5] линейный полиэтилен низкой плотности является сополимером. При этом он полностью удовлетворяет определению полиэтилена, данному в ГОСТ 24888-81, поскольку в его строении преобладает повторяющееся составное звено –СН₂-СН₂–.

Принадлежность полимера к полиэтиленам определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии, который позволяет идентифицировать полимер по набору характерных для него полос поглощения. В качестве объектов исследования использовали пленки толщиной 240–260 мкм, полученные прессованием гранул при повышенной температуре. На ИК-спектрах имели место преобладающие полосы поглощения ненасыщенных винильных групп –CH=CH₂ с максимумом при 910 см⁻¹, что характерно для линейного полиэтилена (для нелинейного полиэтилена низкой плотности преобладающими являются полосы поглощения винилиденовых групп (>C=CH₂) с максимумом 880 см⁻¹). При этом на спектрах ЛПЭНП имели место полосы поглощения 1578,40 и 1540,38 см⁻¹, что соответствует частотам светопоглощения соли кальция стеариновой кислоты (1542 и 1575 см⁻¹).

В качестве визуальных показателей оценивали цвет полимера, наличие примесей и запаха. Линейный полиэтилен был представлен насыпной формой – гранулами. Гранулы – плотные, непрозрачные, матово-белого цвета, имели однородную форму и размер примерно 3–5 мм. При визуальном анализе не было обнаружено инородных включений и примесей, а также отсутствовал запах.

Дальнейшая идентификация полимера включала в себя определение плотности полимера, которая у ЛПЭНП должна быть не меньше 0,94 г/ см³. В работе плотность полиэтилена определяли двумя методами: флотационным и пикнометрическим. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты	определения	плотности	полиэтилена.
-----------------------	-------------	-----------	--------------

	Плотность, кг/м ³					
исследуемыи	согласно	Метод опре	Метод определения			
ооразец	ТУ	Пикнометрический	Флотационный			
ЛПЭНП марки F2230M (партия без брака)	920-925	919,1741	919,6111			
ЛПЭНП марки F2230M (партия с браком)	920-925	930,8474	931,0682			

Согласно данным, приведенным в таблице, плотность полиэтилена из партии, при использовании которой была получена пленка с нормируемым значением адгезии, соответствует требованиям ТУ, а также позволяет классифицировать полиэтилен как полиэтилен низкой плотности. Плотность полиэтилена, при использовании которого готовая стретч–пленка утратила липкость, превышает допустимую норму.

Вероятнее всего, превышение плотности может быть связано с трудноконтролируемым фактором присутствия в полиэтилене наполнителя, в качестве которого могут быть использованы тяжелые оксиды, гидрооксиды, карбонаты.

Одним из контролируемых показателей полиэтилена является показатель текучести расплава (ПТР) (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения показателя текучести расплава.

Изананизиий обларон	Показатель ПТР, г/10 мин		
Исследуемый образец	Согласно ТУ	По Протоколу	
ЛПЭНП марки F2230M без брака	2,7-3,4	2,7172±0,0005	
ЛПЭНП марки F2230M с браком	2,7-3,4	2,7668±0,0005	
Адгезионная добавка Vistamaxx 6102	1,3	1,3520±0,0005	

Видно, что показатели текучести расплавов для обеих партий линейных полиэтиленов, а также для адгезионной добавки соответствуют требованиям ТУ. При этом адгезионная добавка практически в 2 раза менее текуча, чем линейный полиэтилен, так как, предположительно, представляет собой изотактический полипропилен и случайно распределенный в нем полиэтилен. Данные о получении такого рода полимеров с применением металлоценовых катализаторов известны из литературы, и называют их эластомерным полипропиленом [10].

Известно, что для стабильного и качественного процесса совмещения полимеров при соэкструзии они должны иметь приблизительно равную вязкость. В данном случае этот принцип не соблюдается, либо по причине малого содержания адгезионной добавки по отношению к основному полимеру (0,5:0,95), либо, напротив, определенная несовместимость необходима для специфического механизма их действия, который заключается в миграции Vistamaxx 6102 к поверхности пленки, что и обеспечивает последней липкость. Можно предположить, что при прохождении через экструдер под действием центробежной силы более «тяжелый» компонент выдавливается из расплава к стенке экструдера. Таким образом, внутренний слой липкой пленки, а наружный остается липким.

Содержание мономерных звеньев этилена как классификационный признак полимера практически никогда не указывается в сопроводительной документации на импортные марки полимера и в ТУ российских производителей. Например, полимер может быть описан как «полиэтилен низкой плотности (менее 0,94) марки UF315 (изготовитель Honam Petrochemical Corp)» [11], на основе расшифровки ИК-спектра уточняется, что это ЛПЭНП, а по результатам ЯМР делается вывод, что это сополимер с содержанием мономерных звеньев 92,08±1,26 мас.%, таким образом, имеют место противоречивые данные о полимере одной марки и одного производителя. В ТУ ОАО «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск) на линейный полиэтилен низкой плотности указаны плотность полиэтилена, тип сомономера (1-бутен или 1-гексен), показатель текучести расплава, коэффициент показателя текучести расплава.

Содержание мономерных звеньев этилена в обеих партиях полиэтилена определяли методом ЯМР-спектроскопии в соответствии с международным стандартом ASTM D5017-96. Установлено, что пробы являются сополимером этилена и гексена-1. Содержание мономерных звеньев этилена в полимере, при использовании которого получена пленка без брака, составляет 92,5±0,5%, мас.%, а в сырье, при использовании которого пропала адгезия, – 84,0±0,5%.

Детализация полиэтилена на третьем уровне (установление признаков, указывающих на линейное строение макромолекулы) вызывает затруднение.

В этом случае единственным классификационным признаком является линейное строение полимера, однако определение этого понятия в нормативных источниках отсутствует. Так, например, ТУ 2211-145-05766801-2008 распространяются на линейный полиэтилен низкой плотности, но не определяют понятия линейности полиэтилена [12].

Если поставить вопрос «является ли полимер линейным полиэтиленом», то, даже в случае получения положительного ответа, он может оказаться неправильным. Поэтому принципиально важным является точная и корректная формулировка вопроса, например, «каково строение макромолекулы полимера».

При разграничении линейного полиэтилена и полиэтилена прочего низкой плотности должны учитываться не только полосы поглощения в ИК-диапазоне и температура плавления, но и интервал плавления, и температура начала размягчения образца. Температурные характеристики плавления полимера определяются кристаллической частью макромолекул (совершенством кристаллической структуры, наличием разветвлений, разбросом кристаллитов по размерам).

Согласно литературным данным диференциального термического анализа (ДТА), при температуре 124–126°С полиэтилен идентифицируется как полиэтилен высокой плотности (рис. 2а). При температуре плавления 116–118°С полиэтилен идентифицируется как ЛПЭНП (рис. 2б), при температуре плавления 102–110°С – как полиэтилен низкой плотности, разветвленный или нелинейный (рис. 2с).

Рис. 2. Кривые ДТА полиэтилена высокой плотности: 90°С – температура начала размягчения, 124°С – плавления, 106°С – кристаллизации (а); линейного полиэтилена низкой плотности: 96°С – температура начала размягчения, 118°С – плавления, 100°С – кристаллизации (б); нелинейного полиэтилена низкой плотности: 82°С – начала размягчения, 108°С – плавления, 90°С – температура кристаллизации (с) [11].

На рис. 3 приведены кривые ДСК для ЛПЭНП обеих партий (рис. 3а, б) и липкой добавки Vistamaxx 6102 (рис. 3в).

При определении температуры плавления методом ДСК температура плавления определяется с точностью до одного градуса и для линейного полиэтилена находится в широком диапазоне от 121,1 до 127,2°С, при этом значения температуры плавления, определенные методом ДСК, на 4–8°С выше по сравнению с температурами, получаемыми методом ДТА. С учетом вышесказанного, оба ЛПЭНП имеют температуру плавления, значение которой соответствует линейному полиэтилену низкой плотности.

Температуру плавления добавки Vistamaxx 6102 интерпретировать достаточно сложно из-за отсутствия данных о её точном составе и условиях синтеза.

На кривых ДСК имеет место уширенный интервал плавления с затягом в низкотемпературную область. Несмотря на то, что температурные характеристики плавления полимера определяются кристаллической частью макромолекул (совершенством кристаллической структуры, наличием разветвлений, разбросом кристаллитов по размерам), наличие такой асимметрии не позволяет сделать однозначный вывод об условиях синтеза и структуре ЛПЭНП. Особенно это характерно для липкой добавки. Например, такой же характер плавления могут иметь полиэтилены с линейным строением макромолекулы и длинноцепочечными ответвлениями, которые содержат высшие α-олефины [13].

a

Рис. 3. Кривые ДСК: а – ЛПЭНП (партия без брака); б – ЛПЭНП (партия с браком); в – Vistamaxx 6102.

Таким образом, совокупностью методов визуального анализа, определения ПТР, а также ИК-спектроскопии доказана принадлежность исследованных в работе полимеров к полиэтиленам в первичных формах. На это указывали внешний вид гранул, их цвет, гранулометрический состав, а также наличие характерных полос поглощения ненасыщенных винильных групп -CH=CH2с максимумом при 910 см-1 . При этом на спектрах имеют место помехи, которые могут быть связаны с содержанием в исходном полимерном сырье стабилизирующих добавок, таких как стеарат кальция и/или мел.

С применением двух альтернативных способов определения плотности (методом флотации и методом пикнометрии) установлено, что одна из партий ЛПЭНП (партия без брака) полностью соответствует нормируемому показателю для линейного полиэтилена (919 кг/ м³), тогда как ЛПЭНП (партия с браком) немного превышает это значение данного показателя и составляет 930 кг/м³. Подобное отклонение также может быть связано с повышенным содержанием в рецепте порошкообразного наполнителя.

По совокупности данных ИК-спектроскопии, ДСК с привлечением литературных данных ДТА, установлено, что оба полимера с большой степенью вероятности относятся к линейным полиэтиленам низкой плотности. При этом на полученных кривых ДСК полимеров имеет место уширенный интервал, отличный от симметричной формы эндоэффекта плавления за счет смещения начала плавления в низкотемпературную область, особенно ярко выраженный для липкой добавки.

- 1. Leguebe E. et al. Study and characterization of palletizing films used in the field of freight transport //22nd World Packaging Online Conference. - 2020.
- 2. Heidari A., Fasihi M. Cell structure-impact property relationship of polypropylene/thermoplastic elastomer blend foams //eXPRESS Polymer Letters. 2019. – T. 13. – №5. – C. 429–442.
- 3. ГОСТ Р 52489-2005 (ИСО 7724-1:1984). Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 1. Основные положения. Введ. 1975-01-01 [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200043494.
- 4. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. 1975-01-01 [Электронный pecypc]. URL: vsegost.com/Catalog/41/41619.shtml.
- 5. ГОСТ 24888-81. Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения. Технические условия. Введ. 1981-07-22 [Электронный ресурс]. URL: vsegost.com/catalog/22/ 22498shtml.
- 6. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. Введ. 1979-01-01 [Электронный ресурс]. URL: himtrade. ru/g-16337-77.htm.
- 7. ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. Введ. 1987-01-01 [Электронный ресурс]. URL: himtrade. ru/g-16338-85.htm.
- О классификации товара: письмо ФТС России от 15.02.2010 № 06-34/6702 [Электронный ресурс]. URL: docs.cntd.ru/ document/902213337
- 9 ТУ 2211-145-05766801-2008. Полиэтилен. Технические условия. Введ. 2008 [Электронный ресурс]. URL: elarum.ru/info/standards/ tu-2211-145-05766801-2008/.
- 10. Heidari A., Fasihi M. Cell structure-impact property relationship of polypropylene/thermoplastic elastomer blend foams //eXPRESS Polymer Letters. – 2019. – T. 13. – №5. – C. 429–442.
- 11. Таскаев, В.И. Проблемы идентификации и классификации линейного полиэтилена низкой плотности / В.И. Таскаев, Н.А. Диденко, В.В. Громовенко // Таможенная политика России на дальнем востоке. - 2013. - №. 1 (62). - С. 91-108.
- 12. ТУ 2211-145-05766801-2008. Полиэтилен. Технические условия. Введ. 2008 [Электронный ресурс]. URL: elarum.ru/info/standards/ tu-2211-145-05766801-2008/.
- 13. Vega J.F. et al. On the melting behaviour of linear polyethylene single crystals in mixtures with homogeneous short chain branched polyolefins //Polymer. - 2022. - C. 125-256.

Отечественные фотоотверждаемые акрилатные клеи для герметизации микрофлюидных чипов из полиметилметакрилата

Domestic photo-cured acrylate glues for adhesive bonding microfluidic chips from polymethyl methacrylate

Τ.Α. ЛУКАШЕНКО, А.Н. ЗУБИК, А.Л. БУЛЯНИЦА, Г.Е. РУДНИЦКАЯ Τ.Α. LUKASHENKO, A.N. ZUBIK, A.L. BULYANITSA, G.E. RUDNITSKAYA

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН), Санкт-Петербург, Россия

Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia tal_72@bk.ru

Показано, что клеевые соединения микрофлюидных чипов из полиметилметакрилата, герметизированные отечественными клеями SM Chemie 301 и SM Chemie 700, выдерживают давление до 0,3 МПа (1 час), а также динамические нагрузки, возникающие при многократном изменении температуры от 60 до 95°C. Указанные клеи не ингибируют полимеразную цепную реакцию, и их можно рекомендовать для герметизации микрофлюидных чипов для этого метода молекулярной диагностики.

Ключевые слова: клей, клеевое соединение, полимеразная цепная реакция, микрофлюидный чип, полиметилметакрилат

It is shown that the adhesive bonding of microfluidic chips made of polymethylmethacrylate, bonded with domestic glues SM Chemie 301 and SM Chemie 700, withstand pressure up to 0.3 MPa (1 hour), as well as dynamic loads arising from repeated temperature changes from 60 to 95°C. These adhesives do not inhibit the polymerase chain reaction and can be recommended for bonding microfluidic chips for this method of molecular diagnostics.

Keywords: glue, adhesive bonding, polymerase chain reaction, microfluidic chip, polymethylmethacrylate

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-47-50

Введение

В последние годы стали весьма востребованы миниатюрные устройства (микрофлюидные чипы и/или картриджи) для молекулярной диагностики [1, 2, 3]. Количественная полимеразная цепная реакция в реальном времени (ПЦР-РВ) является наиболее распространенным методом молекулярной диагностики. Эта реакция проходит при повышенной температуре, при этом важно сохранить герметичность микроструктур, чтобы избежать испарения реагентов.

Ранее в ИАП РАН была разработана технология герметизации микрочипов путем введения клея в технологический зазор между канализированной (содержащей микроструктуры - каналы, реакционные камеры и т.п.) и защитной пластинами за счет действия капиллярных сил [4, 5]. Особенностью клеевого соединения является наличие между деталями клеевого слоя, который в случае микрочипа является частью стенки его реакционной камеры и контактирует с реакционной смесью, поэтому проверка влияния клея на реализуемую в микрочипе реакцию является необходимой. Проведение ПЦР в микрочипе также предполагает воздействие на клеевое соединение динамических нагрузок, вызванных многократным циклическим (от 25 до 50 циклов) нагреванием и охлаждением от 60 до 95°C, поэтому качество герметизации микрочипов также необходимо проверять. При изготовлении микрочипов из полиметилметакрилата (ПММА) нами успешно применялся акрилатный фотоотверждаемый клей средней вязкости Permabond® UV630 (Engineering Adhesives) производства Великобритании [6]. Нами было установлено, что Permabond® UV630 не ингибирует ПЦР-РВ [7]. Задачей данной работы является исследование применимости отечественных аналогов клея Permabond® UV630 - однокомпонентных фотоотверждаемых акрилатных клеев фирм SM Chemie и ООО «Мастикс» для герметизации полимерных микрочипов, предназначенных для ПЦР-РВ.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования были выбраны однокомпонентные фотоотверждаемые акрилатные клеевые составы российского происхождения: - клей SM Chemie 301 (SM Chemie) разработан для склеивания оргстекла (ПММА), имеет адгезию к поликарбонату (ПК), его вязкость (90–170 сПз), предел прочности на разрыв (20 МПа) и удлинение при разрыве (280%) сопоставимы с характеристиками применяемого нами в настоящее время для герметизации микрочипов зарубежного аналога Permabond[®] UV630 (соответственно 200–300 сПз, 14 МПа и 110%) [8];

- клей SM Chemie 700 (SM Chemie) характеризуется низкой вязкостью (16–20 сПз), разработан для аппаратов для запаивания швов, используемых при производстве упаковки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), подходит для работы со стеклом. Характеристики прочности клеевого соединения производителем не указаны, а удлинение при разрыве составляет 400% [9];

- клей MastixUV (ООО «Мастикс») представляет собой смесь акриловых и метакриловых эфиров спиртов C7–C16 (до 80%) с добавками загустителя (до 5%) и фотоинициатора (до 1%) (ТУ 2257-024-90192380-2012), разработан для склеивания стекла со стеклом, пластиком, металлом, деревом и т.п. Характеристики прочности клеевого соединения и удлинение при разрыве производителем не указаны [10].

В качестве конструкционных материалов были использованы следующие марки ПММА (г. Дзержинск):

- пластифицированный блочный полимер метилметакрилата ТОСП® (ГОСТ 17622–72, ТУ 2216-271-05757593–2001);

- непластифицированный блочный полимер метилметакрилата ТОСН (ГОСТ 17622–72, ТУ 2216-271-05757593–2001);

- экструзионный пластичный акриловый полимер ACRYMA®72* (ТУ 2216-030-55856863–2004).

Образцы клеевых соединений (каждый образец состоял из двух пластин ПММА размером 24×24 мм, толщиной 1 мм) и микрочипы изготавливали путем ввода клея в технологический зазор между соединяемыми деталями и последующего отверждения при помощи ртутной лампы ДРШ-250 в течение 20 мин по описанной в [5] методике.

* Перед использованием пластины ПММА ACRYMA[®]72 отжигали при температуре 80°С не менее двух часов. Качество образцов клеевых соединений проверяли путем выдерживания в условиях температурного режима проведения ПЦР (термоциклирования): предварительный прогрев до 95°С в течение 5 мин; затем 40 циклов нагрева-охлаждения (с 95 до 60°С с продолжительностью 20 и 60 сек соответственно). Температурный режим обеспечивали термоциклером SwiftMaxPro (ESCO, Сингапур). Качество соединительного шва клеевого соединения оценивали визуально. Критерием работоспособности клеевого соединения является сохранение его качества, т.е. сохранение целостности (отсутствие разрушений), прозрачности и однородности клеевого шва (отсутствие признаков старения) после термоциклирования.

Основное требование к герметичности микрочипов для ПЦР состоит в сохранении объема введенной в реакционные камеры жидкости в процессе термоциклирования. Качество герметизации микрочипов проверяли гравиметрическим методом, описанным в [4]. Микрочип считался герметичным и выдержавшим испытание, если убыль его массы после термоциклирования по отношению к массе введенной в реакционную камеру жидкости (с учетом поправки на влагопоглощение) не превышала 5%.

Герметичность микрочипов также контролировали путем подачи в реакционные камеры избыточного давления воздуха 3 атм (0,3 МПа) и выдерживания под давлением в течение 1 часа. Образец считался герметичным, если за это время не происходило разгерметизации микрочипа и резкого снижения давления.

Образцы для исследования влияния компонентов клея на ПЦР-РВ изготавливали путем дозирования капель неотвержденного клея лабораторным дозатором на фторопластовую подложку и последующим их отверждением при помощи ртутной лампы ДРШ-250 в течение 20 мин. Затем выдерживали отвержденные образцы не менее недели при комнатной температуре для удаления летучих соединений. И далее отбирали отвержденные кусочки клея в виде шаровых сегментов массой 3,0±0,5 мг. После чего каждый образец отвержденного клея помещали в пробирки емкостью 0,2 мл и добавляли 25 мкл готовой смеси для ПЦР-РВ. Среднюю величину порогового цикла (Ct) определяли с применением программного обеспечения прибора АНК-32 (ИАП РАН) по трем-пяти пробиркам. Увеличение порогового цикла на одну единицу соответствует двукратному уменьшению производительности реакции, поэтому при разности +1,0 и более между Ct в пробирках с образцами материалов и в пробирках без добавок считалось, что материал ингибирует реакцию.

Массу измеряли на аналитических весах САРТОГОСМ СЕ224-С специального класса точности (ГОСТ Р 53228). Предел допускаемой погрешности в измеряемом интервале взвешивания составлял ± 0,5 мг.

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что образцы клеевых соединений из ПММА различных марок, изготовленные с помощью клеевых составов SM Chemie 301, SM Chemie 700 и MastixUV (пары ACRYMA®72/ACRYMA®72, TOCП®/TOCП®, TOCH/TOCH), сохранили работоспособность после термоциклирования – признаков старения и разрушения в области их клеевых швов не замечено.

Для проверки на герметичность при избыточном давлении были изготовлены многокамерные микрочипы, описанные ранее в [5] (материал канализированной и защитной пластин – ПММА ТОСН, глубина микроструктур 300 мкм, площадь соединения деталей составляла 11 см²).

Для проверки на герметичность гравиметрическим методом при помощи выбранных клеев были герметизированы трехслойные микрочипы следующей конструкции (рис. 1): нижний слой – пластина ПММА ТОСП® размером 60×24 мм, толщиной 1 мм. Средний слой – пластина ПММА ТОСП® размером 60×24 мм, толщиной 1 мм, в которой просверлено три сквозных отверстия диаметром 8 мм. Верхний (защитный) слой состоит из трех пластин ПММА АСRYMA®72 размером 13×13 мм, толщиной 1 мм, в каждой из которых просверлено два отверстия диаметром 1 мм (для ввода пробы). Площадь клеевого соединения деталей между нижней и средней пластинами равна 13 см², а между средней и верхними пластинами – 3 см².

Рис. 1. Трехкамерный микрочип для проверки на герметичность гравиметрическим методом.

Согласно расчету по уравнению состояния реальных газов, при нагревании герметично заклеенных микрочипов (не заполненных жидкостью) от 20 до 95°С происходит увеличение давления воздуха в реакционных камерах до 1,3 атм (0,13 МПа). Реальный микрочип работает в условиях расширения жидкости в реакционной камере, поэтому клеевое соединение может испытывать повышенные нагрузки. Увеличение объема жидкости может проходить по различным схемам с принципиально разным влиянием на состояние клеевого слоя и границ раздела (клеевой слой/поверхностный слой полимера). В частности, увеличение объема жидкости может приводить к уходу ее части во входной и выходной каналы практически без деформации полимерного материала чипа и клеевой прослойки.

Другой из вариантов – равномерное увеличение размеров жидкости во всех направлениях. Самый критичный для клеевого соединения вариант – увеличение объема пробы исключительно в вертикальной плоскости и без деформации элементов (канализированная и защитная пластины) полимерного чипа. При такой схеме произойдет максимальное из всех возможных продольное растяжение клеевого слоя. Собственно схема деформации чипа при температурном расширении жидкости требует отдельного изучения и выходит за рамки нашей статьи. В данной работе оценка деформации клеевого слоя выполнена при выборе самого негативного варианта, приводящего к максимальному его растяжению.

Реакционную смесь для ПЦР-РВ можно приближенно представить водоподобной жидкостью. Из множества физических характеристик будет использован только объемный температурный коэффициент расширения. Его принимаем равным соответствующему значению для воды. Этот коэффициент зависит от температуры. В частности, для диапазона 20-40°С он равен 3,02·10-4 К-1, для 60-80°С имеет большее значение, а именно - 5,87·10-4 К-1. При расчете объемного расширения слоя жидкости надо учесть изменение коэффициента объемного расширения при увеличении температуры. Линейная аппроксимация температурной зависимости объемного коэффициента расширения воды [11] имеет вид: $(1,33 + 0,070 \cdot T) \cdot 10^{-4}$, где *T* – температура в градусах Цельсия. Достоверность аппроксимации очень высокая (коэффициент детерминации превышает 0,997). Тогда при изменении температуры от 60 до 95°С относительное увеличение объема водоподобной жидкости составит около 2,4%.

Поскольку средняя толщина клеевого слоя микрочипов, изготовленных из различных марок ПММА, при введении клея в технологический зазор между деталями за счет капиллярных сил колеблется от 19 до 75 мкм [5], для расчета можно принять среднюю толщину клеевого слоя 50 мкм. Если глубина реакционной камеры 300 мкм, то в рассматриваемом случае ее увеличение по высоте примерно равно 7,2 мкм. Таким образом, относительное растяжение клеевого слоя составит 14,4%. Если глубина камеры составляет 1000 мкм (описанные выше трехкамерные чипы, рис. 1), а клеевая прослойка присутствует в верхней и в нижней части реакционной камеры для соединения канализированной пластины с защитной и нижней пластинами, и увеличение объема жидкости осуществляется только за счет расширения камеры в вертикальной плоскости, то на слои клея 50 мкм (верхний и нижний) приходится суммарное абсолютное удлинение 24 мкм или 24% по отношению к суммарной толщине клеевых слоев. По сравнению с указанными производителями с предельно допустимыми относительными удлинениями 280% (SM Chemie 301) и 400% (SM Chemie 700), рассчитанные значения многократно меньше. При других схемах расширения реакционной смеси удлинение клеевого слоя будет еще меньшим.

Таблица 1	I. Результаты п	проверки на герметичность	микрочипов из ПММА*	, герметизированных п	ри помощи отечеств	енных клеев SM С	hemie
301, SM C	hemie 700 и Ма	astixUV (гравиметрический	і метод).				

Mo	Среднее значение массы введенной	Оценка убыли массы воды посл	Varazona				
<u>⊐</u> ₩ <u></u>	в чип дистиллированной воды, мг	МΓ	%	комментарии			
		Чипы, склеенные клеем SM 3	01				
1	$197,3 \pm 0,3 \ (n=3)$	$2,4 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	герметично			
2	$200,0 \pm 0,3 \ (n = 3)$	$2,4 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	герметично			
3	$196,7 \pm 0,3 \ (n=3)$	$3,1 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	герметично			
		Чипы, склеенные клеем SM 7	00				
4	$190,9 \pm 0,3 \ (n=3)$	$3,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	герметично			
5	$192,8 \pm 0,3 \ (n=3)$	$2,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	герметично			
6	$190,9 \pm 0,3 \ (n=3)$	$2,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	герметично			
		Чипы, склеенные клеем Mastix	UV				
7	$200,9 \pm 0,3 \ (n=3)$	$3,1 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	герметично			
8	$196,2 \pm 0,3 \ (n=3)$	$3,1 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	герметично			
9	$196,0 \pm 0,3 \ (n=3)$	$2,0 \pm 0,2$	$1,0\pm0,1$	герметично			
* К	* Конструкционные материалы микрочипов – ПММА ТОСП® и ПММА АСRYMA®72; площадь клеевого соединения						

ТОСП®/ ТОСП® равна 13 см²; площадь клеевого соединения ТОСП®/ ACRYMA®72 равна 3 см².

** Оценка изменения массы чипа (до и после термоциклирования) на основе усредненных по пяти-семи измерениям значений.

Однако режим термоциклирования при проведении ПЦР предполагает воздействие на клеевое соединение динамических нагрузок. Для таких условий принято полагать, что неразрушающими являются нагрузки, не превышающие 1–2% от предельно допустимых [12]. Таким образом, можно принять, что при эксплуатации микрочипов с клеями SM Chemie допустимыми являются нагрузки, не превышающие 6–8%. Поскольку расчетные значения удлинения при разрыве превышают оценочные для клеев SM Chemie, а характеристики клея MastixUV не указаны производителем, необходимо провести экспериментальную проверку качества герметизации микрочипов.

Микрочипы, герметизированные клеевыми составами SM Chemie 301 (один чип) и SM Chemie 700 (один чип), прошли проверку на герметичность в условиях статических нагрузок – выдержали избыточное давление 3 атм (0,3 МПа) в течение 1 часа. Для проведения испытаний на герметичность гравиметрическим методом было изготовлено по три микрочипа с использованием каждого клея. По итогам испытаний все микрочипы были признаны герметичными (таблица 1). Таким образом, все исследуемые клеевые составы MastixUV, SM Chemie 301, SM Chemie 700 подходят для склеивания микрочипов из ПММА марок ТОСП® и ACRYMA®72.

Однако дальнейшие исследования показали, что клей MastixUV нельзя рекомендовать для герметизации чипов для ПЦР-РВ, поскольку клей полностью ингибирует данную реакцию (таблица 2). Повторные эксперименты с образцами клея меньшей массы $(1,0 \pm 0,5)$ мг и, соответственно, имеющими меньший объем и

площадь, с которой компоненты клея могут переходить в раствор, также подтвердили, что клей MastixUV ингибирует ПЦР.

Результаты опытов по проверке влияния компонентов клеев SM Chemie 301 и SM Chemie 301 на ПЦР-РВ представлены в таблице 3. Разница ΔCt находится в пределах погрешности определения порогового цикла, следовательно, они не оказывают влияния на реакцию. Поэтому клеи SM Chemie 301 и SM Chemie 700 можно рекомендовать для герметизации микрочипов, предназначенных для полимеразной цепной реакции.

Таким образом, и по механическим свойствам, и по отсутствию эффекта влияния на полимеразную цепную реакцию, отечественные клеи SM Chemie 301 и SM Chemie 700 подходят для герметизации микрофлюидных чипов для ПЦР-РВ, изготовленных из ПММА. Клей MastixUV пригоден для герметизации микрочипов из ПММА, работающих в условиях термоциклирования, однако его нельзя рекомендовать для изготовления предназначенных для ПЦР микрочипов, поскольку он ингибирует данную реакцию.

Заключение

В работе показано, что, помимо декларированных производителем адгезионных свойств, клей SM Chemie 700 подходит для склеивания экструзионного и блочного (литого) ПММА. Механические свойства клеев SM Chemie 301, SM Chemie 700 и Mastix-UV позволяют клеевым соединениям (ТОСП®/ТОСП® и ТОСП®/ ACRYMA®72) микрочипов из ПММА работать в условиях динамических нагрузок, вызванных многократным циклическим (от 25 до 50 циклов) нагреванием и охлаждением от 60°С до 95°С при

Таблица 2. Влияние добавленных отвержде	енных образцов клея MastixUV	и на ПЦР-РВ при различных :	концентрациях ДНК-мишени.
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. .	· · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

	,,	· F / / ·	T , F		1	· · · · · · ·	r 1	
Длительность хранения		$Ct_{\rm X}$,	<i>Сt</i> _х , цикл ПЦР-РВ		<i>Сt</i> ₀ , цикл ПЦР-РВ		ΛCt	THE DR
образцов	клея	(ПЦР-сме	сь с образцами клея)	(ПЦР-см	месь без об	разцов клея)	ΔCl	, цикл пці -і Б
	масса образцов $(3,0\pm0,2)$ мг при добавлении ДНК мишени 8000 копий / мкл							
10 суток (1,5 недели)			> 50 (<i>n</i> = 3)	$25,3 \pm 0,1 \ (n = 5)$		полностью ингибирует		
	масса образцов $(1,0\pm0,1)$ мг при добавлении ДНК мишени 8000 копий / мкл							
8 суток (1 неделя)		27,	$0 \pm 0,1 \ (n=4)$	$25,5 \pm 0,1 \ (n = 5)$		+1,7 ингибирует		
- Таблица 3. Влияние добавленных отвержденных образцов клея SM Chemie на ПЦР-РВ при различных концентрациях ДНК-мишени.								
Илой	Длительнос	ельность хранения Сt _x , цикл ПЦР-РІ		-PB <i>Сt</i> ₀ , цикл ПЦР-РВ			ΔCt ,	

Илой	длительность хранения	C_{i_X} , цикл пці - і D	C_{i0} , цикл пці -1 D	$\Delta C i,$			
КЛСИ	образцов клея	(ПЦР-смесь с образцами клея) (ПЦР-смесь без образцов кле		цикл ПЦР-РВ			
при концентрации 8000 копий/мкл							
SM Chamia201	2 недели	$25,4 \pm 0,1 \ (n = 5)$		0,0			
Sivi Chenneson	5 месяцев	$25,3 \pm 0,2 \ (n = 5)$	$25,4 \pm 0,2$	-0,2			
	2 недели	$25,5 \pm 0,1 \ (n = 5)$	(n=5)	+0,1			
SM Chemie/00	5 месяцев	$25,5 \pm 0,1 \ (n = 5)$	(n – 5)	+0,1			
		при концентрации 80 копий/мк	Л				
SM Chamia201	3 недели	$32,0\pm 0,1~(n=3)$		+0,1			
SM Chemie301	5 месяцев	$32,1\pm 0,2 \ (n=3)$	32,1±0,2	0,0			
SM Chemie700	Знедели	$32,5 \pm 0,2 \ (n=3)$	(n=4)	-0,4			
	5 месяцев	$32,0\pm0,2~(n=3)$		+0,1			

проведении полимеразной цепной реакции. По одному микрочипу из пластин ПММА (ТОСН/ТОСН), герметизированному клеем SM Chemie 301 и клеем SM Chemie 700 соответственно, прошли проверку на герметичность в условиях статических нагрузок – выдержали избыточное давление 3 атм (0,3 МПа) в течение часа.

Установлено, что отвержденные образцы клеев SM Chemie 301 и SM Chemie 700 не оказывают негативного влияния на ПЦР-РВ, в то время как образцы клея MastixUV при таких же условиях ингибируют эту реакцию.

Таким образом, отечественные фотоотверждаемые акрилатные клеи SM Chemie 301 и SM Chemie 700 можно рекомендовать в качестве альтернативы импортному клею Permabond® UV630 для герметизации микрочипов из ПММА, предназначенных для проведения количественной полимеразной цепной реакции в реальном времени.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00761-22-00, тема «Микрофлюидные устройства с интегрированными функциональными микро- и наноразмерными структурами для биологических и медицинских исследований», шифр FFZM-2022-0012.

- Harpaldas H., Arumugam S., Campillo Rodriguez C., Kumar B.A., Shi V., Sia S.K. Point-of-care diagnostics: recent developments in a pandemic age // Lab on a Chip. – 2021. – Vol. 21, No23. – P. 4517–4548. – DOI: 10.1039/d1lc00627d.
- Yang J., Brooks C., Estes M., Hurth C., Zenhausern F. An integratable microfluidic cartridge for forensic swab samples lysis // Forensic Science International: Genetics. 2014. Vol. 8. P. 147–158. DOI: 10.1016/j.fsigen.2013.08.012.
- Chen D., Mauk M., Qiu X. et al. An integrated, self-contained microfluidic cassette for isolation, amplification, and detection of nucleic acids // Biomedical Microdevices. – 2010. – Vol. 12, No4. – P. 705–719. – DOI: 10.1007/s10544-010-9423-4.
- Лукашенко Т.А., Тупик А.Н., Рудницкая Г.Е., Буляница А.Л., Цымбалов А.И., Евстрапов А.А. Способы спекания, склеивания и химической сварки растворителем при изготовлении полимерных и полимер-стеклянных микрочиповых устройств // Научное приборостроение. – 2016. – Т. 26, No2. – С. 64–74. – DOI: 10.18358/np-26-2-i6474.

- Лукашенко Т.А., Зубик А.Н., Буляница А.Л., Евстрапов А.А. Особенности неразъемного клеевого соединения деталей микрофлюидных устройств из полиметилметакрилата // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – No11. – С. 23–28. – DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-11-23-28.
- Permabond UV630 клей, отверждаемый УФ-облучением / ООО «Пермабонд Рус». [Москва, 2007–2022]. URL: https:// permabond.ru/catalog/uf/Permabond-UV630.htm (дата обращения: 03.06.2022).
- Тупик А.Н., Рудницкая Г.Е., Лукашенко Т.А., Евстрапов А.А. Исследование влияния материала микрофлюидного чипа на полимеразную цепную реакцию // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, No9. – С. 1574–1580. – DOI: 10.21883/ JTF.2020.09.49692.436-19
- Mastix Клей для стекла UV однокомпонентный, фотоотверждаемый / ООО «Мастикс». [МО, г. Щелково, 2022]. URL: http://mastiks.ru/catalog/klei-i-germetiki/klej-dlya-stekla-uv-odnokomponentnyj-fotootverzhdaemyj (дата обращения: 03.06.2022).
- SM 301 УФ клей SM Chemie для оргстекла / ООО «СМ ХЕМИ». [Москва, 2022]. URL: https://smchemie.ru/SMChemie301 (дата обращения: 03.06.2022).
- SM 700 УФ клей SM Chemie для ПЭТ / ООО «СМ ХЕМИ». [Москва, 2022]. URL: https://smchemie.ru/SMChemie700 (дата обращения: 03.06.2022).
- Расширительные баки для отопления расчет объема воды при нагревании / ООО «Веста регионы». [Москва, 2022]. URL: https://valtec.ru/document/article/rasshiritelnye_baki.html (дата обращения: 03.06.2022).
- 12. Вильнав Ж.Ж. Клеевые соединения. М.: Техносфера, 2007. 384 с.

Исследование роста эластичности в газовых полиэтиленовых трубах при длительном старении

Investigation of the growth of elasticity in gas polyethylene pipes during long-term aging

А.Г. ДЕМЕНТЬЕВА¹, А.В. КУЗНЕЦОВ², Е.В. ВЕСЕЛОВА³, В.Э. ПОТАПОВ³, В.В. КОВРИГА¹ А.G. DEMENTIEVA¹, A.V. KUZNETSOV², E.V. VESELOVA³, V.E. POTAPOV³, V.V. KOVRIGA¹

¹ ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия
 ² ОАО «ГИПРОНИИГАЗ», Москва, Россия
 ³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
 ¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia
 ² GIPRONIIGAZ, Moscow, Russia
 ³ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia
 anna.dementeva@polyplastic.ru

Обнаружен факт увеличения эластичности полиэтиленовых газопроводов в процессе длительного старения. Предположительно увеличение эластичности связано с накоплением в стенке полиэтиленовой трубы меркаптанов, находящихся в природном газе. Показано, что конкретный механизм повышения эластичности в процессе длительной эксплуатации состоит в создании условий для развития вторичного шейкообразования.

Ключевые слова: полиэтиленовые трубы, меркаптаны в природном газе, естественная кратность вытяжки, относительное удлинение

The fact of increasing the elasticity of polyethylene gas pipelines in the process of long-term aging has been found. resumably, the increase in elasticity is due to the accumulation of mercaptans present in natural gas in the wall of the polyethylene pipe. It is shown that a specific mechanism for increasing elasticity during long-term operation consists in creating conditions for the development of secondary necking.

Keywords: plastic pipes, mercaptans in natural gas, natural extension ratio, relative elongation

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-51-52

Согласно нормативам ГАЗПРОМ, после того, как полиэтиленовая труба газопровода эксплуатировалась 40 лет, она должна быть продиагностирована для определения остаточного ресурса работы. Обычно при изучении потери ресурса изучают изменение механических и физико-химических свойств и свариваемости.

Типовой схемой изменения механических свойств является увеличение хрупкости и снижение относительного удлинения. Однако такая картина, как показал эксперимент, наблюдается не всегда. В данной статье описывается ситуация противоположная – когда материал труб после длительного срока эксплуатации (более 30 лет) не снижает относительное удлинение, а наоборот, увеличивает его.

Объектом исследования были трубы, выпущенные по ТУ 6-19-051-538-85 [1]. По исследуемым трубам мы располагаем данными о механических свойствах как на момент заложения в траншею, так и в настоящее время. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

В качестве основных причин увеличения относительного удлинения рассматривается накопление в материале соединений, которые являются примесями в транспортируемом газе.

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов полиэтиленовых труб 110 мм ПВП тип «Т», выполненных в октябре 1988 г.

	•		1 .	1.2	,	1
No Cu	Предел текучести _{т.} МПа*		Относительное удлинение, ξ , %*		Плотность, г/см ³	
Jvo oop.	Образца	Средний	Образца	Средний	Образца	Средний
			Трубный об	бразец №1		
1	25,20		842		0,959	
2	20,80		706] [0,958	
3	25,30	24,18	842	819	0,958	0,958
4	25,40		838		0,958	
5	24,20		866		0,957	
			Трубный об	бразец №2		
1	23,90		935		0,958	
2	22,60		699]	0,957	
3	21,30	22,06	805	824	0,957	0,957
4	20,50		1000		0,958	
5	22,00		680] [0,957	
			Трубный об	бразец №3		
1	21,6		986		0,958	
2	24,2		850] [0,958	
3	22,9	22,76	1032	980	0,957	0,957
4	21,8		1022		0,957	
5	23,3		1010		0,957	
Примеча	ние. *Скорость де	еформирования обра	азцов – 50 мм/мин.	· · ·		

Таблица 2. Результаты механических испытаний образцов полиэтиленовых труб 110 мм ПВП тип «Т», выполненных в августе 2022 г.

Mark	Предел теку	чести от, МПа*	Относительное удлинение ξ, %**		Плотность, г/см ³	
JNº oop.	Образца	Средний	Образца	Средний	Образца	Средний
	·		Трубный обр	азец №1		
1	19,77		> 1113		0,961	
2	20,62		> 1113		0,962	0,963
3	19,98	20,32	> 1113	> 1113	0,965	
4	19,92		> 1113			
5	21,30		> 1113			
	·		Трубный обр	азец №2		
1	19,98		> 1113		0,959	
2	19,66		> 1113		0,963	0,961
3	20,63	20,10	> 1113	1084	0,962	
4	20,25		968			
5	19,95		> 1113			
			Трубный обр	азец №3		
1	20,92		> 1113		0,957	
2	20,31		> 1113		0,961	0,960
3	18,93	20,26	> 1113	> 1113	0,959	
4	19,52]	> 1113			
5	21,63		> 1113			
Примеча	ание. * Температур	а воздуха при испыта	аниях составила 24°С.	скорость деформиров	ания образцов – 50	мм/мин.

11римечание. Температура воздуха при испытаниях составила 24 С, скорость деформирования образцов – 50 мм/м
 ** За базу для расчета ξ принята длина рабочей части образца (параллельной части), равная 60 мм.

Наиболее характерными примесями в природном газе являются серосодержащие соединения – меркаптаны. Наличие в исследуемых трубах меркаптанов легко подтверждается органолептически при изготовлении образцов, поскольку меркаптаны выделяются со специфическим запахом в окружающий воздух сразу после начала механической обработки трубы. Таким образом, факт наличия в композиции меркаптанов подтверждается экспериментально.

Основные виды серосодержащих компонентов (меркаптанов) и хроматографический метод определения их концентрации в составе природного газа приведены в [2].

Исходя из наличия меркаптанов в природном газе, а также учитывая способность метана к диффузии через стенку полиэтиленовой трубы с установленным нормативом газовых потерь, интересно было выяснить вопрос – находится ли меркаптан в составе стенки полиэтиленовой трубы в виде продуктов, проникших в процессе диффузии, или существует химически присоединенная меркаптан-содержащая структура природного газа. Для этого были выполнены определения элементного состава образцов газовых труб, которые приведены в таблице 3.

Таблица	3.	Результаты	элементного	анализа	образцов	газовых	поли-
этиленов	ых	труб.					

050000	Элементный анализ*								
Ооразец	%С	%Н	%N	%S					
Nº57-3	84,93	14,19	0	0					
№58-2	85,21	14,14	0	0					
№59-4	85,31	14,15	0	0					
№60-3	95,27	14,08	0	0					
№61-1	85,07	13,83	0	0					
№62-3	84,89	13,72	0	0					
*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП									
РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках									
Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.									

Как видно из приведенных данных, во всех исследованных образцах отсутствуют химически присоединенные соединения серы. Таким образом, находящиеся в составе стенки полиэтиленовой трубы меркаптаны являются продуктами диффузионного проникновения.

Наличие в материале стенки трубы меркаптанов, проникших в материал вследствие диффузии вместе с природным газом, показывает, что, возможно, имеет место пластификация меркаптанами полукристаллического полиэтилена. Наличие пластификации подтверждается данными по величинам предела текучести, определенных до начала и после 30-летней эксплуатации. Как видно из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, во всех случаях после длительной эксплуатации величина предела текучести понижается приблизительно на 10%.

Представляло интерес проанализировать, как изменяется при этом показатель, связанный с возникновением естественной кратности вытяжки. Естественная кратность вытяжки была исследована на образцах в виде двойной лопатки. При этом было показано, что первоначальное шейкообразование возникает при величинах естественной кратности вытяжки «1» для ПЭ – 4,3–4,5, затем материал продолжает деформироваться и возникает вторичная вытяжка при значениях естественной кратности вытяжки «2» около 7. Ранее было показано, что естественная кратность вытяжки может развиваться одна за другой и иметь разные значения [3]. На рис. 1 представлены две зоны естественной кратности вытяжки, зона 1 – первичная вытяжка, зона 2 – вторичная с большим показателем естественной кратности вытяжки.

Рис. 1. Пример образования вторичной шейки на полимерной трубе.

Показано, что конкретный механизм повышения эластичности в процессе длительной эксплуатации состоит в создании условий для развития вторичного шейкообразования.

Следует учитывать, что поскольку содержание меркаптанов в природном газе различается между регионами, то диагностику потери ресурса газовыми трубами необходимо проводить с учетом районов эксплуатации.

- ТУ 6-19-051-538-85 Трубы из полиэтилена низкого давления для газопроводов. Технические условия.
- 2. ГОСТ Р 53367-2009 Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом.
- Колбая В.Г., Коврига В.В., Пятин И.Н. Анализ зоны пластического разрушения при двухосном растяжении полимерных труб из сшитого и термопластичного полиэтилена. Пластические массы, 2018, №1–2, с. 39–43.