JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

пластические %МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

	Структура и свойства		Сырье и вспомогательные материалы	
\$	Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам и проектирование полимерных композитов с разными типами структур. <i>И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова</i>	3	 Модификация поверхности стеклянных микросфер комплексом поли-N-винилпирролидона с частицами кобальта. А.Е. Михайлюк, А.С. Озерин, И.А. Новаков 	28
\diamond	Исследование реологических и физико-механических		Анализ и методы расчетов	
	свойств эпоксидных систем с отвердителями разной природы. 3.Г. Сакошев, А.Н. Блазнов	7	 Многофункциональный анализ параметров тканой армирующей структуры по функциональным свойствам элементарной периодической ячейки 	
\diamond	Структура, составы и создание теплопроводных композиционных материалов на основе полиуретана и молифицированных частиц карбила кремния.		композитного материала. С.В. Ершов, В.Б. Кузнецов, Е.Н. Никифорова, И.А. Суворов, Н.Б. Козлова, Е.Н. Калинин	31
	п мәдарыдарованыя көтің каронда кромиял Т.А. Шалыгина, М.С. Руденко, И.Д. Симонов-Емельянов	10	 Экспресс-метод обнаружения дефектов у половолоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой 	
\diamond	Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами.		Д.Н. Матвеев, И.Л. Борисов, К.А. Кутузов, В.П. Василевский	35
	С.В. Полунин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, Н.И. Лукашов, И.Е. Мжачих, И.А. Крючков	14	Переработка	
\$	Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов. <i>Н.В. Костромина,</i> <i>Ю.В. Олихова, С.С. Малаховский</i> ,		 Композиционные материалы на основе фурановых аминопластов и наполнителя, полученных из возобновляемого сырья. Д.В. Токарев, Я.В. Катария, В.П. Кашпарова, В.А. Клушин, Н.В. Смирнова 	40
	И.Ю. Горбунова	17	 Влияние различных модификаторов на свойства вторицного полизтицена 	
^	Синтез и технология		подходы к рециклингу пластмасс. М.Д. Рагушина, В.В. Битт, Е.В. Калугина	42
V	переработки плавких сополи(уретан-имидов)		Применение	
	из образованных ими растворов и расплавов. А.Л. Диденко, А.Г. Иванов, В.Е. Смирнова, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, Д.А. Кузнецов, Л.А. Мягкова, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, В.В. Кудрявиев	20	 Гидрогели поливинилового спирта и их применение в индустрии детских товаров. А.Н. Полетаева, Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова, А.Д. Зубарева, Г.М. Коваленко 	46
\$	Оптимизация процесса получения ионообменника на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера. <i>Т.М. Наибова, Ф.В. Юсубов,</i> <i>Ф.А. Амиров, К.Г. Аббасова</i>	25	 Мононити из суперконструкционных термоплавких полимеров для переработки методами плетения и ткачества. Н.Л. Корнилова, Д.А. Мирошниченко, Т.Ю. Карева, И.В. Мусов. 	
			А.Л. Слонов, С.Ю. Хаширова	50

1

2022

9-10

входит в базу данных RSCI

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

д.х.н., академик АН
Узбекистана С.Ш. Рашидова
д.х.н., академик НАН
Азербайджана Р.Г. Ризаев
д.т.н. В.И. Соколов
д.х.н., проф., академик РАН
П.А. Стороженко
д.т.н. А.Н. Трофимов
д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова
д.х.н., проф. А.Е. Чалых
д.х.н., к.В. Ширшин
д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига М.С. Буренко А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901 Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ" Подписано в печать 20.11.2022 г. Формат 60х90/8 Печать цифровая Заказ 886 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/

Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам и проектирование полимерных композитов с разными типами структур

Technological classification of dispersed fillers by size and design of polymer composites with different types of structures

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, К.И. ХАРЛАМОВА

I.D. SIMONOV-EMELYANOV, K.I. KHARLAMOVA

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

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia kharlamki@gmail.com

В работе приводятся данные по определению маслоемкости и олигомероемкости дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с разными размерами частиц (от 50 нм до 250 мкм).

Показано, что по данным маслоемкости и олигомероемкости можно провести полную технологическую классификацию дисперсных частиц по размерам и использовать ее для создания ДНПКМ с заданным составом, типом и параметрами структуры, а также комплексом эксплуатационных свойств.

Приведены значения максимального содержания дисперсного наполнителя (параметр ϕ_m) в ДНПКМ для частиц разного размера (от 50 нм до 250 мкм), которые были получены по маслоемкости и олигомероемкости, а также другими методами. Впервые предлагается алгоритм проектирования составов ДНПКМ с разными типами структур по данным масло- и

олигомероемкости дисперсных наполнителей с разными размерами и распределением частичи по размерам.

Методики просты, доступны и эффективны, что позволит решать задачи по созданию ДНПКМ с заданной структурой и комплексом требуемых свойств быстро, надежно и минимальными затратами.

Приведены составы ДНПКМ с разными размерами частиц наполнителей, типами структур, которые охватывают практические весь спектр современных полимерных композитов.

Ключевые слова: маслоемкость, олигомероемкость, дисперсные наполнители, технологическая классификация частиц по размерам, упаковка дисперсных частиц, полимерные композиционные материалы

The paper presents data on the determination of oil capacity and oligomer capacity of dispersed fillers based on silica with different particle sizes (from 50 nm to 250 microns).

It is shown that using the oil absorption and oligomeric capacity data, it is possible to carry out a complete technological classification of dispersed particles by size and use it to create disperse filled polymer composite materials (DFPCM) with a given composition, type and structure parameters, as well as a set of operational properties.

The values of the maximum disperse filler content (parameter φ_m) in DFPCM for particles of different sizes (from 50 nm to 250 microns) obtained by oil and oligomer adsorption and other methods are presented.

For the first time, an algorithm for designing DFPCM compositions with different types of structures based on oil and oligomer capacity data of disperse fillers with different particle sizes and particle size distributions is proposed.

The methods are simple, accessible and effective, which will allow solving problems of creating DFPCM with a given structure and a set of required properties quickly, reliably and with minimum costs.

Compositions of DFPCM with different particle sizes of fillers, types of structures that cover the practical whole spectrum of modern polymer composites are given.

Keywords: oil-adsorption, oligomer-adsorption, dispersed fillers, particle size classification, packing of dispersed particles, polymer composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-3-6

Обобщенная модель и построение структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах позволяет существенно расширить границы применения и широко использовать результаты для анализа и создания инновационных материалов [1–3].

Разработанная нами обобщенная модель дисперсной структуры ДНПКМ [4] объединяет в единое целое построение гетерогенности в свободном пространстве (модель Пригожина – Де Жена) и представление пространства, занимаемое в монолитном материале полимерной матрицей, в виде трех функциональных элементов структуры.

В работе [5] впервые была предложена обобщенная модель структуры в обобщенных и приведенных параметрах и классификация ДНПКМ по структурному принципу: разбавленные (PC), низко-наполненные (HHC), средне-наполненные (CHC) и высоконаполненные (BHC).

Классификация позволяет на количественном уровне (по обобщенному параметру Θ) проектировать для конкретного наполнителя тип структуры и рассчитывать содержание дисперсной фазы ($\phi_{\rm H}$) в ДНПКМ при известной максимальной упаковке ($\phi_{\rm m}$) с учетом формы и размера частиц:

$$\varphi_{\rm H} \approx (1 - \Theta) \, \varphi_{\rm m} \tag{1}$$

где Θ (об. д.) – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами в ДНПКМ.

Тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры определяют комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ [6]. Преимущество данной обобщенной модели ДНПКМ заключается в том, что в ней одновременно учитываются параметры гетерогенной дисперсной фазы (наполнителя) – форма (k_e), размер (d), упаковка частиц ($k_{y\Pi}$), их удельная поверхность ($S_{yД}$) и поверхность раздела (S_{H}) непосредственно в композите, а также распределение полимерной матрицы по объему в виде трех функциональных элементов (обобщенные параметры – Θ , B и M) [4].

Важными экспериментальными параметрами дисперсной фазы для построения монолитной структуры ДНПКМ в этом случае являются плотность упаковки (k_{yn}) и максимальная доля дисперсного наполнителя (параметр φ_m) в композите [7].

Нами разработаны новые экспериментальные методики для определения параметра ϕ_m , которые позволяют получать достоверные данные и надежно проектировать составы ДНПКМ с заданными типами дисперсной структуры и свойствами [8].

Разработанные методики по масло- и олигомероемкости просты в использовании, не требуют существенных затрат и дорогостоящего оборудования, доступны практически во всех условиях использования и позволяют с достаточной для инженерной практики точностью определять технологические параметры порошкообразных (дисперсных) наполнителей любой природы [9, 10].

В настоящей статье представлены экспериментальные данные по определению параметра ϕ_m для дисперсных наполнителей разной природы, структуры, размера и т. д. с помощью новых методик по масло- и олигомероемкости, и технологическая классификация дисперсных частиц по размерам, которая была предложена на основании проведенных экспериментов.

Плотность упаковки крупных дисперсных частиц (с диаметром более ~50 мкм) практически не зависит от их размера (кубическая упаковка – 0,64 об.д. и гексагональная – 0,74 об.д.). При уменьшении размера частиц (менее ~10 мкм) плотность их упаковки снижается, что связано с повышением энергии поверхности частиц, слипанием, агломерацией и формированием рыхлых агломератов из частиц начальных размеров.

В научно-технической литературе и классических работах по коллоидной химии [11] предлагаются различные классификации дисперсных твердых частиц (наполнителей) по размерам. Так, например, в работе [12] В.К. Крыжановский предлагает следующую классификацию дисперсных частиц по размерам:

- 1. Тонкодисперсные до 5 мкм;
- 2. Среднедисперсные до 50 мкм;
- 3. Крупнодисперсные до 500 мкм;
- 4. Зернистые более 500 мкм.

Для данной классификации частиц по размерам были использованы различные технологические характеристики, однако нами впервые предлагается определять их свойства, непосредственно связанные с созданием дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разным типом структуры и обобщенными параметрами, а, следовательно, и свойствами.

Классификация дисперсных частиц по размерам для создания ДНПКМ по плотности упаковки и параметру ϕ_m в научно-технической литературе отсутствует.

В качестве дисперсной фазы были выбраны наполнители одной химической природы (диоксид кремния) с разным размером частиц от 50 нм до 250 мкм различных марок, охватывающие практически весь спектр наполнителей для ДНПКМ: МСП-250 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 200–300 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), МСП-55 (микрошарики стеклянные полнотелые, товарная фракция 40–70 мкм, ООО «ИНОТЭК АКВА», Россия), кварц А (кварц молотый пылевидный марки A с $d_{\rm cp} \approx 25$ мкм, ООО «РГОК», Россия), кварц 20 (кварц молотый пылевидный марки 20, ГК «Минеральные наполнители», Россия), SIKRON SF300 (тонкомолотая кварцевая мука SIKRON марки SF800 с $d_{\rm cp} \approx 10$ мкм, ООО «Кварцверке Ульяновск»), SIKRON SF800 (тонкомолотая кварцевая мука SIKRON марки SF800 с $d_{\rm cp} \approx 2$ мкм, ООО «Кварцверке Ульяновск») и БС-50 (белая сажа марки БС-50 с $d_{\rm cp} \approx 45$ нм, ООО «БСК Содовая компания», Россия).

Частицы диоксида кремния всех марок характеризуются непористой структурой. Узкие фракции для крупных частиц (более 50 мкм) получали методом ситового рассева, а фракционный состав для фракций с мелкими частицами исследовали с помощью лазерного анализатора размера частиц LS 13320 (Beckman Coulter, Inc., США).

Размеры частиц наполнителя были выбраны целенаправленно: крупные, макро-, микро- и наночастицы, охватывающие практически весь диапазон дисперсных наполнителей, используемых для создания ДНПКМ [6].

Учитывая многообразие форм, размеров, состояния поверхности частиц и т.д., параметр ϕ_m для реальных дисперсных наполнителей определяют экспериментально по известным методикам: по насыпной плотности, кривой уплотнения, маслоемкости, олигомероемкости и пористости ДНПКМ (метод трех концентраций) [4].

Для частиц наполнителя разной формы с размером частиц более \sim 50 мкм параметр ϕ_m достаточно просто определить по данным насыпной ($\rho_{\text{нас}}$) и истинной ($\rho_{\text{ист}}$) плотности с использованием ГОСТ 11035.1-93:

$$\varphi_{\rm m} = \rho_{\rm Hac} / p_{\rm ucr} \tag{2}$$

Значение параметра ϕ_m для различных наполнителей также можно оценить по кривой их уплотнения под давлением в области разрушения арочных структур и агломератов [9].

Для дисперсных наполнителей с разными размерами ($d_{\rm cp}$) частиц по кривой их уплотнения под давлением определили параметр $\phi_{\rm m}$. С уменьшением размера частиц максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ снижается, однако для крупных частиц с диаметром 50–250 мкм и более остается постоянным и приближается к кубической упаковке для шаров (~0,60–0,64 об.д.).

В работах [9–10] с использованием ГОСТ 21119.8–75 нами были предложены новые методики определения максимального содержания дисперсного наполнителя ϕ_m по маслоемкости и олигомероемкости. В качестве критерия было рекомендовано использовать минимальный объем жидкости (льняное масло или эпоксидный олигомер марки DER-330), необходимый и достаточный для формирования монолитного шара из дисперсных частиц наполнителя.

При определении масло- и олигомероемкости фиксировали количество льняного масла и олигомера для перевода дисперсных наполнителей в монолитную дисперсную систему в форме шара.

По полученным данным измеряли объемный расход жидкости (льняное масло – $V_{\rm лм}$, олигомер – $V_{\rm on}$) на навеску дисперсных частиц с разным диаметром ($m_{\rm H}$) и рассчитывали масло- (X) и олигомероемкость (Y) в граммах на 100 г. дисперсного наполнителя:

$$X(Y) = \frac{\rho_{\Lambda M} V_{\Lambda M}}{m_{\rm H}} \bullet 100, \qquad (3)$$

где $\rho_{\pi M}$, $\rho_{o\pi}$ – плотность льняного масла (0,98 г/см³) или олигомера (1,16 г/см³).

Зависимости масло- и олигомероемкости наполнителей от диаметра дисперсных и удельной поверхности частиц приведены на рис. 1.

На зависимостях масло- (X) и олигомероемкости (Y) от диаметра дисперсных частиц диоксида кремния можно выделить четыре характерные области (рис. 1):

Область 1 – масло- (X) и олигомероемкость (Y) характеризуются минимальным значением и практически не изменяются с увеличением диаметра крупных частиц – более ~50 мкм;

Область 2 – масло- и олигомероемкость линейно возрастает в ~2 раза при уменьшении диаметра частиц с 50 мкм до 10 мкм;

Область 3 – начинается нелинейный рост масло- и олигомероемкости при уменьшении диаметра частиц с 10 мкм до 3 мкм (переходная область);

Область 4 – резкий рост масло- и олигомероемкости (в ~3 раза) при уменьшении диаметра частиц с 3 мкм до наноразмеров (45 нм).

Полученные данные по формированию дисперсных структур по данным масло- и олигомероемкости для частиц диоксида кремния с разным диаметром (от 50 нм до 250 мкм) и удельной поверхностью (от 0,01 до 50 м²/г) позволили впервые предложить полную технологическую классификацию дисперсных частиц по размерам:

- 1. Наночастицы (HЧ) 1–100 нм;
- 2. Ультрадисперсные частицы (УДЧ) 0,1–1,0 мкм;
- 3. Субмикрочастицы (СМикЧ) 1–3 мкм;
- 4. Микрочастицы (МикЧ) 3–10 мкм;
- 5. Макрочастицы (МакЧ) 10–50 мкм;





Рис. 1. Зависимость и маслоемкости (а) олигомероемкости (б) для наполнителей на основе диоксида кремния разных марок от диаметра и удельной поверхности частиц.





На рис. 2 приведена технологическая классификация дисперсных частиц по размерам, полученная по данным масло- и олигомероемкости, используемая для создания ДНПКМ с разными типами и свойствами. Предлагаемая технологическая классификация (рис. 2) хорошо коррелирует с ранее предложенным делением частиц по размерам, однако дополняет и расширяет ее возможности, и, самое главное, позволяет целенаправленно управлять процессом построения дисперсных структур разных типов и параметров, а также регулировать свойства ДНПКМ.

Построение различных типов структур ДНПКМ с частицами разных размеров базируется на экспериментальном определении параметра их упаковки (параметр ϕ_m).

По данным масло- и олигомероемкости можно рассчитать значение параметра ϕ_m для дисперсных наполнителей по формулам [9–10]:

$$\varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{\scriptscriptstyle JM}}{X \cdot \rho_{\scriptscriptstyle H} + 100 \cdot \rho_{\scriptscriptstyle JM}} [\text{of. д.}], \tag{4}$$

$$\rho_m = \frac{100 \cdot \rho_{0,n}}{Y \cdot \rho_{\rm H} + 100 \cdot \rho_{0,n}} [\text{o6. g.}], \tag{5}$$

в массовых долях – $\varphi_m = \frac{100}{X + 100}, [масс. д.]$ (6)

$$\rho_m = \frac{100}{Y+100}, [масс. д.]$$
(7)

Значение параметра $\phi_{\rm m}$ для дисперсных частиц разного размера можно также определить по известной массе ($m_{\rm H}$) и плотности ($\rho_{\rm H}$) дисперсного наполнителя, а также льняного масла ($m_{\rm лм}$ и $\rho_{\rm лм}$) или олигомера ($m_{\rm ол}$ и $\rho_{\rm ол}$) по формулам [9–10]: в объемных долях

- по олигомероемкости $\phi_m = \frac{m_{\rm H}/\rho_{\rm H}}{m_{\rm H}/\rho_{\rm n} + m_{\rm o,0}/\rho_{\rm o,1}}$ [об. д.] (9)

в массовых долях

в объемных долях –

- по маслоемкости
$$\varphi_m = \frac{1}{m_H + m_{JM}} [\text{масс. д.}];$$
 (10)

по олигомероемкости
$$\phi_m = \frac{1}{m_{\rm H} + m_{\rm o,r}}$$
 [масс. д.]; (11)

В таблице 1 представлены обобщенные данные по значениям параметра ϕ_m , определенным по разным методикам: насыпной плотности, кривой уплотнения, маслоемкости и олигомероемкости для различных дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния (SiO₂) с разными размерами частиц.

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя ϕ_m в ДНПКМ для крупных частиц (~250 мкм), полученные по насыпной плотности, кривой уплотнения, масло- и олигомероемкости, практически не различаются ($\phi_m \approx 0,62$ об.д.). Представленные данные хорошо коррелируют с теоретической кубической упаковкой шарообразных частиц – 0,64 об.д.

Однако при использовании низковязкого льняного масла наблюдается стекание жидкости с поверхности гладких крупных стеклянных сфер марки МСП-250, что приводит к уменьшению значения параметра ϕ_m с 0,62 до 0,55 об.д.

Для макро- (от 10 до 50 мкм) и микрочастиц (от 3 до 10 мкм) значения параметра ϕ_m , определенные по масло- и олигомероемкости, кривой уплотнения практически не отличаются друг от друга (не более ~10%), что позволяет судить о разрушении арочных структур и агломератов из исходных частиц наполнителя при проведении эксперимента.

В случае наночастиц с размерами менее 100 нм наблюдается резкий рост удельной поверхности наполнителя, увеличение маслоемкости и олигомероемкости и снижение параметра ϕ_m до ~0,15 об.д., причем значения параметра ϕ_m по олигомероемкости, маслоемкости и кривой уплотнения практически не различаются.

Значения максимального содержания дисперсного наполнителя, определенные по насыпной плотности для макро-, микро- и

Таблица 1. Значения параметра от для дисперсных наполнителей, полученные разными методами.

Наполнитель	Размер частиц,	ρ _{нас.}	ρист	Значение параметра ϕ_m (об. д.), определенное по различным методикам					
марки	мкм	г/см3	г/см3	ρ _{нac}	кривая уплотнения	маслоемкость	олигомероемкость		
МСП-250	250	1,47	2,45	0,62	0,62	0,55*	0,62		
МСП-55	55	1,37	2,45	0,56	0,61	0,62	0,63		
Кварц А	25	1,23	2,65	0,46	0,54	0,55	0,56		
Кварц 20	20	0,89	2,65	0,46	0,50	0,51	0,51		
SIKRON SF300	10	0,73	2,65	0,28	0,44	0,47	0,45		
SIKRON SF800	2	0,42	2,65	0,16	0,40	0,37	0,39		
БС-50	50 нм	0,23	2,30	0,10	0,16	0,15	0,15		

*Примечание: наблюдается стекание льняного масла с крупных стеклянных частиц наполнителя (d_{cp} = 250 мкм)

наночастиц, не коррелируют с данными, полученными другими методами (таблица 1). Это связано с образованием арочных структур и агломератов из частиц наполнителя, что не позволяет получать достоверные значения параметра ϕ_m .

Из представленных данных следует, что метод определения параметра ϕ_m по насыпной плотности нежелательно использовать для частиц с размером менее ~50 мкм.

Анализ обобщенных данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 1, позволяет описать зависимость параметра ϕ_m , определенного по масло- и олигомероемкости для исследованных наполнителей на основе диоксида кремния с разными размерами частиц, от значений X и Y [10] следующими уравнениями:

- по маслоемкости – $\phi_m = 0.85 \cdot exp(-X/_{45}) + 0.15;$ (12)

- по олигомероемкости – $\varphi_m = 0.75 \cdot exp(-Y/_{60}) + 0.15.$ (13)

Ниже приведены обобщенные значения параметра ϕ_m (об.д.) для твердых наполнителей с разными размерами частиц с близкой к шарообразной формой, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными:

- наночастицы (НЧ) размером 1–100 нм – $\phi_m \approx 0,\!05{-}0,\!20$ об.д.

- ультрадисперсные (УДЧ) размером 0,1-1,0 мкм -

 $\phi_m \approx 0,20{-}0,255$ об.д.

- субмикрочастицы (СМикЧ) размером 1–3 мкм $\phi_m \,{\approx}\, 0{,}255{-}0{,}40$ об.д.

- микрочастицы (МикЧ) размером 3–10 мкм – $\phi_m \approx 0{,}40{-}0{,}45$ об.д.

- макрочастицы (МакЧ) размером 10–50 мкм – $\phi_m \approx 0.45$ –0,60 об.д.

- крупные частицы (КрЧ) размером 50–500 мкм – $\phi_m \approx 0,62$ –0,64 об.д. - зернистые наполнители (ЗН) размером > 500 мкм – $\phi_m \approx 0,64$ об.д.

Технологическая классификация частиц по размерам и параметра ϕ_m позволяют рассчитать обобщенные и приведенные параметры дисперсной структуры ДНПКМ, провести их классификацию по структурному принципу и связать свойства материала с типом и обобщенными и приведенными параметрами структуры с использованием дисперсных частиц различного размера.

В таблице 2 представлены расчетные данные по составам ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC), различными размерами частиц и параметром ϕ_m , рассчитанные по формуле (1), которые охватывают практически весь диапазон современных полимерных композитов и дисперсий на любых полимерных матрицах.

Впервые предлагается алгоритм проектирования составов ДНПКМ с разными типами структур с использованием классификации дисперсных частиц по размерам, которые определены по данным масло- и олигомероемкости дисперсных наполнителей с разными размерами и распределением частиц по размерам [10].

Предложенные методики просты, доступны и эффективны, что позволяет решать задачи по созданию ДНПКМ с заданной структурой и комплексом требуемых свойств быстро, надежно и с минимальными затратами.

Полученные данные по классификации частиц по размерам можно использовать при проектировании составов композиционных материалов с заданным типом дисперсной структуры на металлической и керамической матрице.

Литература

- Кречетов Д.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Структура, обобщенные параметры и реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов // Материаловедение. – 2020. – №9. – С. 38–44.
- Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Наноэффект в эпоксинанокомпозитах // Пластические массы. – 2020. – №11–12. – С. 3–6.
- Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. – 2020. – №9–10. – С. 13–18.
- Симонов-Емельянов И.Д. Учебное пособие. Физико-химические основы построения структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и нанокомпозитов. Москва: МИРЭА – Российский технологический университет. – 2020. – 75 С.
- Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – Т. 1. – С. 8–13.
- Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – T. 54. – №6. – C. 1290–1296.
- Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие). М: Химия, 1981. 736 с.
- Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы. – 2020. – №1–2. – С. 4–7.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И, Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С.18–24.
- Харламова К.И., Дергунова Е.Р, Симонов-Емельянов И.Д. / Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах // Пластические массы. – 2022. – №3–4. – С.21–24.
- Гельфман М.И. Коллоидная химия, 2 изд./ М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстров// Кемерово. 2004. 144 с
- 12. Крыжановский В.К. «Прикладная физика полимерных материалов», С-Пб: издательство СПбГТИ (ТУ). 2001. 261 с.

Таблица 2. Классификация частиц по размерам, тип структуры и содержание наполнителя (ф_н, об.д.) в ДНПКМ с частицами разного размера при различных значениях параметра ф_m.

			Содержание наполнителя ($\phi_{\rm H}$, об. д.) для частиц разных размеров в ДНПКМ с разным типом						
	Deserve		структуры при заданном обобщенном параметре Θ , об.д.						
Частицы	Размер	Параметр	PC	HHC	CHC-1	CHC-2	BHC		
наполнителя	частиц,	φ _m , об.д.	$\Theta = 0,99 - 0,90$	$\Theta = 0,90-0,75$	$\Theta = 0,75-0,45$	$\Theta = 0,45 - 0,20,$	$\Theta = 0,20-0,0,$		
	MKM		об.д.	об.д.	об.д.	об.д.	об.д.		
			при Θ = 0,95 об.д.	при Θ = 0,80 об.д.	при Θ = 0,60 об.д.	при Θ = 0,30 об.д.	при Θ = 0,10 об.д.		
НЧ	0,01-0,1	0,01	0,001	0,002	0,004	0,007	0,009		
УДЧ	0,1-1,0	0,255	0,013	0,051	0,102	0,179	0,230		
СМикЧ	1,0-3,0	0,35	0,02	0,07	0,14	0,25	0,32		
МикЧ	3,0-10	0,45	0,02	0,09	0,18	0,32	0,41		
МакЧ	10-50	0,60	0,03	0,12	0,24	0,42	0,54		
КрЧ	50-500	0,62	0,03	0,12	0,25	0,43	0,56		
ЗH	>500	0,64	0,03	0,13	0,26	0,45	0,58		

УДК 678.01

Исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидных систем с отвердителями разной природы

Study of rheological and physical-mechanical properties of epoxy systems with curing agents of different nature

З.Г. САКОШЕВ, А.Н. БЛАЗНОВ

Z.G. SAKOSHEV, A.N. BLAZNOV

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, Алтайский край, Россия

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk,

Altay region, Russia

blaznov74@mail.ru

Исследованы реологические и физико-механические свойства эпоксидных связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с ангидридными отвердителями ИМТГФА и ХТ-152 Б, а также связующего на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 с аминным отвердителем Этал-450. Жизнеспособность связующих на основе ЭД-20 и ангидридных отвердителей (ИМТГФА, ХТ-152 Б) при температуре 25°С является достаточно высокой. Связующее на основе Этал-370 и Этал-450 необходимо предварительно подогревать перед применением до 40–60°С в связи с большой вязкостью. Наибольшие прочностные характеристики достигнуты для состава на основе ЭД-20 и ХТ-152 Б – 57,3 МПа.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, реологические свойства, динамическая вязкость, жизнеспособность, прочность на растяжение

Rheological and physicomechanical properties of epoxy binders based on ED-20 epoxy resin with isoMTHPA and HT-152B (modified isoMTHPA) anhydride hardeners and of a binder based on Ethal-370 modified epoxy resin with Ethal-450 amine hardener have been studied. The pot life of the binders based on ED-20 and anhydride curing agents (isoMTHPA and HT-152B) at 25°C is quite high. The binders based on Etal-370 and Etal-450 must be preheated before use to 40-60°C due to the high viscosity. The highest strength of 57.3 MPa was achieved for the composite based on ED-20 and HT-152B.

Keywords: epoxy binder, rheology, dynamic viscosity, pot life, tensile strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9

Реологические и физико-механические свойства связующих являются одними из основных характеристик для промышленного изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ). Эпоксидные связующие с давних времен являются лидерами по применению в ПКМ благодаря их хорошей адгезии, высокой коррозионной стойкости и отличным механическим свойствам. Немаловажную роль в процессе отверждения и формирования конечных характеристик композитного материала играют отвердители.

Температурный режим оказывает важнейшее влияние на процесс отверждения и на реологические характеристики эпоксидного связующего. В работах [1, 2] установлено, что с повышением температуры увеличивается степень отверждения связующего и возрастает динамическая вязкость.

Авторы работ [3–6] предложили систему для оценки технологических и эксплуатационных характеристик связующих по следующим параметрам: комплекс физико-химических характеристик; реология; реокинетика; усадка при отверждении; остаточные напряжения.

В работе [7] авторы провели исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидного связующего с ангидридными отвердителями Этал холодного отверждения, в работе [8] – исследование реологических, физико-механических и термомеханических свойств эпоксидных связующих с различными отвердителями.

В настоящей работе для создания эпоксидных связующих были выбраны отвердители горячего отверждения.

Исследовали два эпоксидных связующих на основе ангидридных отвердителей ИМТГФА и ХТ-152 Б [9], а также связующее на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 и аминного отвердителя Этал-450 [10]. В табл. 1 представлены составы и соотношения компонентов в исследуемых эпоксидных связующих.

Таблица 1. Составы эпоксидных связующих.

Связу- ющее	Смола	Отвер- дитель	Уско- ритель	Соотношение смола/отвердитель/ ускоритель, масс. ч.
№1	ЭД-20	ИМТГФА	УП606/2	100/85/1
№2	ЭД-20	ХТ-152 Б	нет	100/85
Nº3	Этал-370	Этал-450	нет	100/25

С целью исследования технологических свойств рассматриваемых связующих определяли динамическую вязкость и её изменение во времени при разных температурах. Измерение динамической вязкости проводили на цифровом ротационном вискозиметре РВЦ-90РИ со скоростью вращения измерительного цилиндра 1,0 об/мин для каждого состава по табл. 1 при температурах 25°С, 40°С и 60°С. Жизнеспособность связующего определяется временем с начала смешения компонентов до потери связующим своих технологических свойств - в нашем случае это способность качественно пропитывать волокнистые наполнители для создания армированных пластиков. Данные о количественном определении жизнеспособности (в отличие от времени гелеобразования) разнятся - в работах [11, 12] говорится, что оптимальный диапазон динамической вязкости для эпоксидно-битумного связующего в изготовлении асфальтов должен составлять 2-3 Па·с. В наших исследованиях показано [7], что для пропитки армирующих ровингов и наполнителей в изготовлении композитов динамическая вязкость связующего не должна превышать 20 Па.с. Поэтому в данной работе под жизнеспособностью будем понимать время от начала смешения компонентов до достижения вязкости 20 Пасс, при которой невозможна качественная пропитка волокон.

Измерение значений динамической вязкости эпоксидных связующих ограничивали 25–30 Па·с, так как при дальнейшем отверждении вязкость возрастет очень быстро, и пропитка волокнистых композитов при такой вязкости невозможна. Результаты измерений динамической вязкости во времени для каждой температуры приведены на рис. 1–3.



Рис. 1. Зависимость динамической вязкости при 25°С для различных эпоксидных связующих: 1 – связующее №1; 2 – связующее №2; 3 – связующее №3.

На рис. 1 представлены результаты измерения динамической вязкости эпоксидных связующих при 25°С. Жизнеспособность связующего №1 составляет более 72 часов, связующего №2 – более 30 часов, связующего №3 – 5,5 часов. Исходные значения динамической вязкости при температуре 25°С связующих №1, №2 и №3 составляют 0,8; 3,0 и 13,7 Па·с, соответственно. Так как связующее на основе Этал-370 и Этал-450 при 25°С имеет достаточно высокую исходную вязкость, его переработка при комнатной температуре является проблематичной. Следовательно, связующее №3 для технологичности переработки рекомендуется предварительно подогревать до температур 40–60°С.



Рис. 2. Зависимость динамической вязкости при 40°С для различных эпоксидных связующих: *1* – связующее №1; *2* – связующее №2; *3* – связующее №3.

На рис. 2 приведены зависимости динамической вязкости связующих при 40°С. Жизнеспособность связующего №1 составляет 25 часов, связующего №2 – 15 часов, связующего №3 – 7,5 часов. Исходная динамическая вязкость при 40°С для эпоксидных связующих №1, №2 и №3 составляет 0,4; 1,1 и 2,1 Па·с, соответственно.

На рис. З представлены зависимости динамической вязкости эпоксидных связующих при 60°С от времени. Установлено, что жизнеспособность связующего №1 составляет не более 3,5 часов, связующего №2 – не более 5 часов, связующего №3 – не более 4 часов. Значение динамической вязкости для исходных связующих №1, №2 и №3 при 60°С составляет 0,3; 0,7 и 0,5 Па·с соответственно.

Таким образом, получены экспериментальные данные изменения динамической вязкости во времени для исследованных

эпоксидных связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем ИМТГФА и ускорителем УП-606/2 (связующее №1), с отвердителем ХТ-152Б (связующее №2) и на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-370 и аминного отвердителя Этал-450 (связующее №3) при температурах 25°С, 40°С и 60°С. Исходные значения динамической вязкости после смешения компонентов снижаются с повышением температуры: при комнатной температуре они составляют 0,8; 3,0 и 13,7 Пас для связующих №1, 2 и 3, а при температуре 60°С составляют 0,3; 0,7 и 0,5 Па.с. Жизнеспособность, определяемая нами как время от начала смешения компонентов связующего до достижения динамической вязкости 20 Па·с, с повышением температуры уменьшается, причем если при комнатной температуре наибольшую жизнеспособность – 72 ч – имеет связующее №1, затем связующее №2 30 ч, и связующее №3 – 5,5 ч, то при повышении температуры переработки до 60°C связующее №1 может перерабатываться не более 3,5 ч (за счет ускорителя полимеризации УП-606/2), связующее №2 – не более 5 ч, а связующее №3 – не более 4 ч.



Рис. 3. Зависимость динамической вязкости при 60°С для различных эпоксидных связующих: *1* – связующее №1; *2* – связующее №2; *3* – связующее №3.

Физико-механические характеристики образцов исследуемых эпоксидных связующих получали методом растяжения по ГОСТ 11262-2017 [13]. Каждый состав эпоксидного связующего отверждали по индивидуальному режиму, который рекомендован производителем (табл. 2) [9, 10].

Таблица 2. Режимы отверждения исследуемых эпоксидных связующих.

Связующее	Предварительный нагрев	Режим отверждения
Nº1	30 мин при 120°С	2 ч при 150°С
Nº2	30 мин при 90°С	2 ч при 120°С
N <u></u> 23	30 мин при 90°С + 1 ч при 120°С	2 ч при 160°С

Для каждой партии связующего было изготовлено по 10 образцов. Прочность при растяжении определяли на разрывной машине P-0,5 при скорости движения захватов 5 мм/мин при комнатной температуре.

Результаты определения прочности при растяжении исследуемых отвержденных образцов связующих представлены в табл. 3. Таблица 3. Значение прочности при растяжении отвержденных образ-

цов исследуемых эпоксидных связующих.

Связующее	Прочность при растяжении, МПа	Деформация*, %
Nº1	49,0	13,3
N <u>∘</u> 2	57,3	16,7
N <u></u> 23	40,7	10,0

Примечание: * Значение деформации определяли как отношение перемещения захватов в разрывной машине к длине рабочей части образца.

Образцы отвержденного эпоксидного связующего №2 на основе ЭД-20 + XT-152 Б показали наиболее высокие значения прочности при растяжении – 57,3 МПа. Среднее значение прочности при растяжении образцов связующего №1 на основе ЭД-20 + ИМТГФА составило 49,0 МПа, а для связующего №3 на основе Этал-370 + Этал-450 – 40,7 МПа.

При испытании образцов определяли значения относительной деформации (табл. 3), которые составили 13,3%, 16,7% и 10% для связующих №1, 2 и 3 соответственно.

Данные, полученные в настоящей работе по реологическим свойствам и прочности эпоксидных связующих и полимеров, необходимы для разработки технологии создания армированных полимерных композиционных материалов с комплексом требуемых свойств.

Исследования выполнены при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Работа выполнена в рамках госзадания на тему «Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты», № госрегистрации 121061500030-3.

- Косарев А.В., Студенцов В.Н. / Структурная модель изменения вязкости в процессе отверждения олигомерной смолы ЭД-20 // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 3–5.
- Студенцов В.Н. / Кинетика отверждения термореактивных смол и изменение их вязкости в процессе отверждения // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 24–26.
- Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. / Физико-химические свойства эпоксидных олигомеров с лапроксидами для создания низковязких связующих // Тонкие химические технологии. – 2020. – Т. 15. – №3. – С. 47–57.
- Nagornaya Y.A., Trofimov D.A., Shalgunov S.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Sokolov V.I. / Rheological Characteristics of Epoxy Oligomers with Laproxide and Laprolate Reactive Diluents // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol.14. – No.1. – P. 21–28.

- Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Пластические массы. – 2022. – №1–2. – С. 16–19.
- Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // Пластические массы. – 2022. – №3–4. – С. 34–37.
- Атясова Е.В., Блазнов А.Н., Самойленко В.В., Бычин Н.В., Фирсов В.В., Журковский М.Е., Сакошев З.Г. / Исследование реологических и физико-механических свойств связующих с отвердителями Этал // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №10. – С. 11–16.
- Сакошев З.Г., Блазнов А.Н., Чащилов Д.В., Бычин Н.В., Фирсов В.В. / Исследование реологических, физико-механических и термомеханических свойств эпоксидных связующих с разными отвердителями // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №8. – С. 15–20.
- Сайт «ХИМЭКС Лимитед» [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.chimexltd.com/, свободный. – Загл. с экрана.
- Эпоксидные материалы «ЭПИТАЛ» [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.epital.ru/, свободный. – Загл. с экрана.
- Peiliang Cong, Weihua Luo, Peijun Xu. et al. / Chemical and physical properties of hot mixing epoxy asphalt binders // Construction and Building Materials. – 2019. – V.198. – P. 1–9.
- Gallagher K. P., Vermilion D. R. / Thermosetting asphalt having continuous phase polymer // Pat. USA 5604274. – 1997.
- ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.

Структура, составы и создание теплопроводных композиционных материалов на основе полиуретана и модифицированных частиц карбида кремния

Structure, composition, and preparation of thermal conductive composite materials based on polyurethane and modified silicon carbide particles

Т.А. ШАЛЫГИНА¹, М.С. РУДЕНКО¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ² Т.А. SHALYGINA¹, M.S. RUDENKO¹, I.D. SIMONOV-EMELYANOV²

¹ СибГУ науки и технологии им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия ² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

² MIREA – Russian Technological University, Institute of fine chemical technologies, Moscow, Russia

В настоящей работе впервые приведены данные по зависимости теплопроводности ДНПКМ от обобщенных параметров и типа структуры, согласно классификации (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), на примере системы полиуретан + модифицированные частицы карбида кремния.

Получены новые модифицированные плазмохимическим методом частицы карбида кремния с уникальным строением и высокой удельной поверхностью, а также определены основные их характеристики, необходимые для расчета составов, обобщенных параметров и определения типа дисперсной структуры ДНПКМ.

Установлены основные закономерности, описывающие связь коэффициента теплопроводности (λ_{пкм}) с обобщенным параметром Θ, типом структуры ДНПКМ и морфологией поверхности частиц SiC. Впервые показан вклад удельной поверхности дисперсных частиц SiC (S_{BET} – от 3 до 45 м²/г) в теплопроводность дисперсных систем.

Ключевые слова: композиционные полимерные материалы, структура, теплопроводность, удельная поверхность, граница раздела фаз, модель, обобщенные параметры структуры

This paper presents the first data on the dependence of thermal conductivity of DFPCM on generalized parameters and type of structure, according to the classification (dilute – low filled – medium filled – high filled systems), using the system of polyure than + modified silicon carbide particles as an example.

New plasma-modified silicon carbide particles with a unique structure and high specific surface area have been obtained, and their main characteristics necessary for calculating the compositions, generalized parameters, and determining the type of disperse structure of DFPCM have been determined.

The main regularities are established that describe the relationship between the thermal conductivity coefficient (λ_{pcm}) and the generalized parameter Θ , the type of structure of the DFPCM, and the surface morphology of SiC particles. For the first time, the contribution of the specific surface area of dispersed SiC particles (S_{BET} – from 3 to 45 m²/g) to the thermal conductivity of disperse systems is shown.

Keywords: composite polymer materials, structure, thermal conductivity, specific surface area, phase boundary, model, generalized structure parameters

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-10-13

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) широко используются при создании новых материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств. Многоуровневое построение структуры ДНПКМ определяет их технологические и эксплуатационные свойства. Организация структуры происходит в технологических процессах получения полимерного материала и переработки его в изделие заданной формы, конфигурации и типоразмера [1].

Проявления функциональных свойств ДНПКМ обусловлены комплексом технологических и эксплуатационных свойств исходных компонентов, типом и параметрами гетерогенной гетерофазной структуры, а также формированием границы раздела фаз [2]. В настоящее время для описания структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) разработана обобщенная модель дисперсной структуры, которая объединяет в единое целое построение гетерогенности в пространстве (модель Шкловского – Де Жена) и представление свободного пространства, занимаемое в монолитном материале полимерной матрицей, в виде трех функциональных элементов структуры – Θ , *В* и *М* (модель Симонова-Емельянова).

Такой подход позволил провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу: разбавленные (PC), низко-наполненные (HHC), средне-наполненные (CHC-1 и CHC-2) и высоконаполненные (BHC) – и связать тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры с комплексом физико-механических, электрофизических и других характеристик [3–5].

Для ДНПКМ вопросы связи теплофизических характеристик с составом, типом и параметрами структуры ДНПКМ, построением квазинепрерывных теплопроводящих путей из частиц наполнителя с различной морфологией поверхности в объеме полимерной матрицы практически не рассматривались.

В настоящей статье впервые приводятся данные о теплопроводности гетерогенных гетерофазных систем с разными типами дисперсной структуры на основе полиуретановой матрицы (ПУ) и дисперсных частиц карбида кремния (SiC) с достаточно высокой теплопроводностью, декорированной поверхностью и развитой границей раздела фаз.

Теплопроводность полиуретановой матрицы и ДНПКМ с разными типами и параметрами структур определяли на дифференциальном сканирующим калориметре с температурной модуляцией теплового потока (ТМДСК) DSC25 производства ТА Instruments (США), согласно ГОСТ Р 57830-2017.

ДНПКМ получали путем смешения исходных компонентов полиуретана (А + Б) и модифицированных частиц SiC, механического диспергирования, вакуумирования, а процесс полимеризации осуществляли по выбранной температурной программе (4 часа при 80°C). Методом контактного формования с использованием технологической оснастки получали образцы с толщиной 0,7 мм.

Для создания ДНПКМ с разными типами структур использовали полиуретан заливочного типа на основе є-поликапролактона (компонент А) и ароматического диизоцианата (компонент Б) марки MP5510, производства компании Diaplex (компании Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Япония).

В качестве теплопроводящего наполнителя был выбран карбид кремния, модифицированный плазмохимическим методом. Для получения дисперсных систем с различными типами структур были использованы микрочастицы SiC (фракция F800), характеризующиеся размером частиц от 6 до 10 мкм, согласно ГОСТ 26327-84 (СТ СЭВ 4169-83), ПКФ «Цвет» (Россия). Специально для изменения морфологии, удельной поверхности, химического состава и структуры поверхности частиц SiC был использован плазмохимический способ модификации дисперсного наполнителя с использованием плазмотрона комплекса плазменного напыления марки F4 (Швейцария) [6].

При плазмохимической модификации частиц SiC в качестве плазмообразующего и дополнительного газа использовали аргон (Ar) и водород (H) соответственно. Основными процессами, протекающими при плазмохимической модификации частиц карбида кремния, являются сублимация атомов кремния с поверхности частиц SiC, которая протекает при заданных условиях обработки, а также конденсация, нуклеация и коалесценция.

Протекание данных процессов внутри реактора при направленном изменении условий модификации приводит к образованию на поверхности частиц SiC кремниевых нанструктур в виде наночастиц или нановолокон. В результате получен новый вид дисперсного карбида кремния с высокоразвитой поверхностью и новым химическим составом.

На рис. 1 представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии исходных частиц SiC и модифицированных при различном соотношении Ar/H. Как видно из рис. 1, на поверхности модифицированных частиц SiC сформированы наноструктуры в виде наночастиц и нановолокон (рис. 1, б-в). Диаметр наночастиц составляет от 30 до 60 нм, нановолокна характеризуются диаметром около ~50 нм и длиной около ~300–400 нм. В среднем отношение длины к диаметру нановолокон составляет l/d = 6-8.

Впервые получены частицы SiC с разным составом и декорированной поверхностью кремниевыми наноструктурами (SiC_{Ar}, SiC_{H1} и SiC_{H2}), которые не только увеличивают площадь поверхности, а также могут оказывать армирующий эффект при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ).

Для построения всех возможных типов дисперсных структур в ДНПКМ на различных полимерных матрицах необходимо экспериментально определить плотность упаковки (k_{yn}) и максимальное содержание дисперсного наполнителя – параметр ϕ_{m} .

Упаковку (параметр ϕ_m) исходных частиц SiC и модифицированных плазмохимической обработкой определяли по значению маслоемкости [7].

В таблице 1 приведены характеристики исходных частиц SiC и после их модификации плазмохимической обработкой. В результате плазмохимической модификации получены новые уникальные частицы карбида кремния с высокоразвитой поверхностью с удельной поверхностью (S_{BET}) и объемом пор ($V_{\text{пор}}$) в ~15 и ~7,5 раз выше исходных частиц соответственно. Одновременно модификация поверхности частиц приводит к увеличению их эквивалентно-го диаметра с 8 до 28 мкм.



Рис. 1. Микрофотографии частиц SiC, модифицированных при различном соотношении плазмообразующего и дополнительного газов: Ar (a), Ar + H1 (б) и Ar + H2 (в).

Установлено [7], что с увеличением размера частиц значение маслоемкости должно снижаться и параметр ϕ_m возрастать. Однако уникальность новых модифицированных частиц карбида кремния заключается в высокоразвитой поверхности, что приводит к повышению маслоемкости и снижению плотности упаковки при увеличении эквивалентного диаметра частиц.

За счет плазмохимической модификации, приводящей к декорированию поверхности частиц SiC углеродной оболочкой и кремниевыми наноструктурами (наночастицами или нановолокнами), возрастает удельная поверхность $S_{\rm BET}$ в 15 раз (с 3 до 45 м²/г), что приводит к увеличению поверхности наполнителя в ДНПКМ в ~ 8 раз. Можно предположить, что в результате увеличения поверхности модифицированных частиц SiC увеличится площадь передачи тепла через межфазные границы и возрастет эффективность теплопроводности ДНПКМ.

Представленные характеристики дисперсных наполнителей позволяют провести классификацию и проектировать составы ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и свойствами [4, 5].

Предложенная нами обобщенная модель дисперсной структуры ДНПКМ одновременно учитывает параметры гетерогенной дисперсной фазы (наполнителя), поверхность наполнителя ($S_{\rm H}$) непосредственно в композите, а также распределение свободного пространства, занимаемое полимерной матрицей – обобщенные параметры – Θ , B и M.

Тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры определяют комплекс теплофизических характеристик ДНПКМ, а классификация позволяет на количественном уровне (по обобщенному параметру Θ) проектировать для конкретного наполнителя и полимерной матрицы тип структуры.

Содержание дисперсной фазы ($\phi_{\rm H}$) при известной максимальной упаковке ($\phi_{\rm m}$) для каждого типа дисперсной структуры (PC, HHC, CHC-1, CHC-2 и BHC) можно рассчитать как:

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

где Θ , об.д. – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами в ДНПКМ.

На рис. 2 приведены зависимости содержания ($\phi_{\rm H}$) SiC с разной морфологией поверхности и параметром $\phi_{\rm m}$ от обобщенного

Ta	аблица	1.	Характе	ристики	лиспе	осных	наполнит	елей н	а основе	SiC.

		Характеристики модифицированных частиц SiC										
Частицы	d your	a = 7/22.63	$S_{\rm BET}$, м ² /г	$V_{\rm пор}$, см ³ /г	Соста	ав частиц	, ат.%	Маслоемкость,	Упаковка частиц			
	$a_{\rm cp}$, мкм	$\rho_{\rm H}$, 17 cm ³			Si	С	0	г/100 г	φ _m , об.д.			
SiC _{исх}	8,03	1,26	3	0,04	44	53	3	150	0,39			
SiC _{Ar}	10,64	0,68	15	0,07	37	54	9	250	0,28			
SiC _{H1}	17,49	0,59	38,8	0,14	38	48	14	330	0,23			
iC _{H2}	28,58	0,48	45	0,16	36	44	20	370	0,21			

параметра Θ для разных типов дисперсной структуры ДНПКМ. С увеличением удельной поверхности частиц SiC параметр φ_m наполнителя уменьшается, что оказывает существенное влияние на формирование структуры ДНПКМ, изменение ее типа, параметров и содержание дисперсной фазы.

Таким образом, не только размер частиц влияет на их упаковку, а также оказывает влияние строение и структура поверхности наполнителя.

По приведенным зависимостям (рис. 2) можно определить составы практически всех возможных ДНПКМ с частицами исходного и модифицированного карбида кремния в разных полимерных матрицах, включая полиуретановую матрицу (ПУ).



Рис. 2. Зависимость содержания наполнителя $\phi_{\rm H}$ в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для частиц: $1 - {\rm Sic}_{\rm Hcx}$ с $\phi_{\rm m} = 0,39$ об. д., $2 - {\rm SiC}_{\rm Ar}$ с $\phi_{\rm m} = 0,28$ об. д., $3 - {\rm SiC}_{\rm H1}$ с $\phi_{\rm m} = 0,23$ об. д. н $4 - {\rm SiC}_{\rm H2}$ с $\phi_{\rm m} = 0,21$ об.д.

В таблице 2 приведены расчетные данные по обобщенным параметрам, типам структуры и составам ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных частиц SiC с разными значениями параметра ϕ_m , об.д.

Теплопроводность ($\lambda_{пкм}$) ДНПКМ для системы ПУ + SiC рассчитывали по модифицированной формуле Оделевского (2), предполагающей, что частицы дисперсной фазы равномерно распределены по всему объёму и касаются друг друга при критической концентрации $\phi_{kp} \approx \phi_m$ и модели Кондорского – Оделевского (3), учитывающей наличие агломератов и неравномерность распределения частиц наполнителя:

$$\lambda_{_{\mathcal{K}\mathcal{M}}} = \lambda_1 \left[1 + \frac{\varphi / \varphi_{_{\text{max}}}}{\left(1 - \varphi / \varphi_{_{\text{max}}} \right) / 3 + \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1)} \right]$$
(2)

$$\lambda_{\kappa M} = A + \sqrt{A^2 + \lambda_1 \lambda_2 / 2} \tag{3}$$

где $\lambda_{пкм}$, λ_1 и λ_2 – теплопроводность ДНПКМ, полимерной матрицы и дисперсной фазы (твёрдой); $A = [(2 - 3\varphi)\lambda_1 + (3\varphi - 1)\lambda_2]/4$.

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к матрице и дисперсной фазе ДНПКМ.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента теплопроводности ДНПКМ от содержания теплопроводного карбида кремния с разным размером частиц и параметром ϕ_m , рассчитанного по уравнениям 2 и 3, при $\lambda_1 = 0.24$ BT/(м·K) и $\lambda_2 = 270$ BT/(м·K).

Теоретические данные по λ_{пкм} для ДНПКМ с исходными и модифицированными частицами карбида кремния, рассчитанные по уравнениям 2 и 3, практически совпадают.



Рис. 3. Зависимость расчетного значения λ_{nKM} для ДНПКМ от содержания исходного (1) и модифицированного (2–4) карбида кремния с разным параметром ϕ_m : $\phi_{m1} > \phi_{m2} > \phi_{m3} > \phi_{m4} : 2 - SiC_{Ar}$; 3 - SiC_{H1} и 4 - SiC_{H2}.

Строение и развитость поверхности частиц SiC существенно влияют на теплопроводность. Так впервые показано (рис. 3), что при увеличении поверхности наполнителя, при незначительном возрастании эквивалентного диаметра частиц (с 8 до 28 мкм), происходит снижение параметра ϕ_m (с 0,39 до 0,21 об.д.), рост площади передачи тепловых потоков и повышение теплопроводности ДНПКМ до ~10 раз.

Однако приведенные зависимости $\lambda_{пкм} = f(\varphi_H)$ не позволяют оценить влияние обобщенных параметров и типа дисперсной структуры на теплопроводность ДНПКМ на основе ПУ + SiC.

Впервые были проведены исследования теплофизических свойств ДНПКМ с различными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) и построены зависимости коэффициента теплопроводности ($\lambda_{пкм}$) при комнатной температуре от обобщенного параметра Θ с учетом морфологии поверхности частиц SiC (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности (λ) от обобщенного параметра Θ для ДНПКМ на основе ПУ и частиц SiC: $1 - \Pi Y + SiC_{ucx}, 2 - \Pi Y + SiC_{AT}, 3 - \Pi Y + SiC_{H1}, 4 - \Pi Y + SiC_{H2}.$

В области разбавленных (РС, до $\Theta \ge 0.90$ об. д) и низко-наполненных систем (ННС, до $\Theta \ge 0.75$ об. д. наблюдается незначительное увеличение $\lambda_{\text{пкм}}$ (не более 7–12%).

При введении в ПУ модифицированных частиц SiC_{H2} значение $\lambda_{пкм}$ ДНПКМ увеличивается по сравнению с исходными частицами с 0,27 до 0,31 Вт/(м·К), что составляет не более 12%.

Таблица 2. Тип структуры и содержание наполнителя (q_н, об.д.) в ДНПКМ на основе ПУ и частиц SiC с разными значениями параметра q_m.

	Обобщенный	Содержание SiC (ϕ_{H} , об. д.) с разным значением параметра ϕ_{m} , об. д.						
тип структуры ЛНПКМ	параметр	SiC _{H2}	SiC _{H1}	SiC _{Ar}	SiC _{ucx}			
динки	Θ, об. д.	$\phi_{\rm m} = 0,21$	$\phi_{\rm m} = 0,23$	$\phi_{m} = 0,28$	$\phi_{\rm m} = 0,39$			
PC	0,99–0,90	0,002-0,021	0,002-0,023	0,003-0,028	0,004-0,039			
HHC	0,90-0,75	0,021-0,052	0,023-0,058	0,028-0,07	0,039–0,097			
CHC-1	0,75–0,45	0,052-0,12	0,058-0,13	0,07-0,15	0,097–0,21			
CHC-2	0,45–0,20	0,12-0,17	0,13-0,19	0,15-0,22	0,21-0,31			
BHC	0,20–0,00	0,17–0,21	0,19–0,23	0,22–0,28	0,31–0,39			

В области средне-наполненных систем (СНС-1, с 0,75 $\geq \Theta \geq$ 0,45 об.д.) наблюдается переход к трехмерной объемной решетке, и при формировании в объеме квазинепрерывной теплопроводящей структуры из частиц SiC происходит резкий рост теплопроводности – в ~ 2,5–3 раза, причем значение $\lambda_{\rm пKM}$ возрастает для системы ПУ + SiC_{H2} до 0,92 Вт/(м·К) по сравнению с исходными частицами SiC_{исх} (0,72 Вт/м·К) – 20–25%.

Для CHC-2 (с 0,45 $\geq \Theta \geq$ 0,20 об.д.) достигается построение непрерывных теплопроводящих путей за счет совершенствования трехмерной тетраэдрической решетки, наблюдается возрастание $\lambda_{\rm пкм}$ до ~1,01 Вт/(м·К).

В области высоконаполненных систем (ВНС, с 0,20 $\ge \Theta \ge 0,0$ об.д.) для ДНПКМ на основе ПУ + SiC_{H2} достигается максимальное значение $\lambda_{\Pi KM} - 1,03 \text{ ВT/(M·K)}$, а для ДНПКМ на основе ПУ + SiC_{исх} - 0,82 Вт/(м·K).

Впервые получены данные о теплопроводности ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры, которые описаны в терминах обобщенных параметров и учитывают размер, форму, упаковку, состояние и строение поверхности частиц дисперсного наполнителя, на примере теплопроводного карбида кремния.

На рис. 5 приведены расчетная и экспериментальная зависимости $\lambda_{пкм}$ для системы ПУ + SiC_{H2} от содержания наполнителя, на которых указан тип дисперсной структуры ДНПКМ.



Рис. 5. Зависимость расчетного (1) и экспериментального (2) значения $\lambda_{пкм}$ для ДНПКМ от содержания модифицированных теплопроводных частиц SiC_{H2}

Как видно, в области PC, HHC и CHC-1 наблюдается хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных по $\lambda_{пкм}$. Однако, в области средне-наполненных систем CHC-2 с $0,45 \ge \Theta \ge 0,20$ об. д. ДНПКМ характеризуются формированием в объеме структуры из дисперсных частиц квазинепрерывных и теплопроводящих путей, что приводит к росту $\lambda_{пкм}$ и расхождению расчетных и экспериментальных данных. Замедление роста $\lambda_{пкм}$ в области ВНС может быть связано с возрастанием пористости в таких дисперсных системах.

Представляло интерес оценить влияние удельной поверхности дисперсных частиц исходного и модифицированного карбида кремния на теплопроводность ДНПКМ со структурой СНС-1 при $\Theta \approx 0.45$ об. д. (рис. 6)

Увеличение удельной поверхности дисперсного наполнителя оказывает влияние на протяженность границы раздела фаз, и ее вклад в теплофизические свойства интеллектуальных ДНПКМ возрастает. Так, с увеличением S_{BET} с 3 до 45 м²/г наблюдается увеличение $\lambda_{\text{пкм}}$ на ~ 50 %.

В настоящей работе представлены данные по комплексу технологических характеристик новых дисперсных наполнителей, рассчитаны обобщенные параметры, определены типы структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), согласно классификации, и составы ДНПКМ на основе полиуретана и модифицированных частиц SiC.

Впервые приведены зависимости коэффициента теплопроводности систем на основе ПУ + SiC от обобщенных параметров для разных типов дисперсных структур. Показано, что резкий рост (~ в 2–3 раза) теплопроводности наблюдается для ДНПКМ в области CHC-1 с $0.75 \ge \Theta \ge 0.45$ об.д.



Рис. 6. Зависимость $\lambda_{пкм}$ системы ПУ + SiC от удельной поверхности исходных SiC_{исх} и модифицированных частиц карбида кремния – SiC_{AD} SiC_{H1} и SiC_{H2}.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\lambda_{пкм}$ показало, что более эффективное увеличение теплопроводности ДНПКМ наблюдается при введении в полиуретан модифицированных частиц SiC_{H2}, декорированных углеродной оболочкой и кремниевыми нановолокнами по плазмохимической технологии.

Установлено, что увеличение удельной поверхности модифицированных частиц SiC с 3 до 45 м²/г приводит к повышению теплопроводности на ~50% в результате увеличения площади теплопередачи на межфазных границах полимер-наполнитель.

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

- Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью //Пластические массы. – 2020 – №9–10. – С. 13–18.
- Shalygina, T.A. Influence of the Filler Particles' Surface Morphology on the Polyurethane Matrix's Structure Formation in the Composite / T.A. Shalygina, M.S. Rudenko, I.V. Nemtsev, V.A. Parfenov, S.Y. Voronina, I.D. Simonov-Emelyanov and P.E. Borisova // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 3864.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №3. – С. 37.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020, №1, С. 8–13
- Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы 2020, №1–2, С. 4–7.
- Шалыгина Т.А., Руденко М.С., Немцев И.В., Парфенов В.А., Воронина С.Ю. Плазмохимический способ модификации карбида кремния для получения частиц с управляемой морфологией поверхности // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. № 4. С. 15–19.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. / Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022 №3 С.18–24.

Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами Investigation of the properties of epoxy polymers modified with thermoplastics

С.В. ПОЛУНИН¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹, М.Л. КЕРБЕР¹, Н.И. ЛУКАШОВ¹, И.Е. МЖАЧИХ¹, И.А. КРЮЧКОВ²

S.V. POLUNIN¹, I.YU. GORBUNOVA¹, M.L. KERBER¹, N.I. LUKASHOV¹, I.E. MZHACHIKH¹, I.A. KRYUCHKOV²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

² Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики

им. Н.Л. Духова» (ВНИИА им. Н.Л. Духова), Москва, Россия

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia

(Wendeleev Oniversity of Chennear Teenhology), Woscow, Russia

² Federal State Unitary Enterprise Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA), Moscow, Russia

giy161@yandex.ru

Исследованы свойства эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфонами и полиэфирсульфонами, методом динамического механического анализа и дилатометрии. Модифицированные системы имеют пониженный модуль упругости, что связано со снижением конечной степени отверждения в присутствии термопластов. Полученные системы эпоксидная смола – термопласт имеют относительно высокую температуру стеклования и повышенный уровень остаточных напряжений по сравнению с отвержденной ЭД-20.

Ключевые слова: эпоксидная смола, термопласты, динамический механический анализ, дилатометрия, коэффициент линейного термического расширения

The properties of epoxy polymers modified with polysulfones and polyethersulfones have been studied by dynamic mechanical analysis and dilatometry. Modified systems have a reduced modulus of elasticity, which is probably due to a decrease in the final degree of cure in presence of the thermoplastics. The resulting epoxy resin-thermoplastic systems have a relatively high glass transition temperature and a higher level of residual stresses compared to neat cured ED-20.

Keywords: epoxy resin, thermoplastics, dynamic mechanical analysis, dilatometry, coefficient of linear thermal expansion

2500

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-14-16

Эпоксидные смолы часто модифицируют термопластами, такими как полисульфоны, с целью улучшения свойств, например, повышения температуры стеклования полученных материалов, что значительно расширяет применение изделий на основе эпоксидных смол в различных конструкциях [1]. Влияние термопластичного модификатора на температуру стеклования отвержденной эпоксидной смолы неоднозначно и зависит от особенностей протекания процесса отверждения [2]. Если термопластичный модификатор выделяется в процессе отверждения в отдельную фазу и при этом имеет меньшую температуру стеклования, чем чистая отвержденная смола, то это приводит к снижению теплостойкости конечного изделия [3]. Возможен вариант, когда система эпоксидная смола - термопласт остается гомогенной даже после отверждения, тогда теплостойкость такой системы может повышаться ввиду повышенной температуры стеклования самого термопластичного модификатора [4].

Целью данной работы является исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфонами.

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20, термопластичные модификаторы: полисульфон марки ПСК-1, кардовый сополимер полисульфона марки ПСФФ-70К, полиэфирсульфоны марок Ultrason E 2010 (ПЭС_{гр.}) и Ultrason E 2020 P SR (ПЭС_{п.}). Термопластичные модификаторы в количестве 15 массовых частей (м.ч.) смешивали с эпоксидным олигомером (100 м.ч.) в течение 2 часов, затем к полученным связующим добавляли отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) в количестве

14

30 (м.ч.) на 100 м.ч. ЭД-20, отверждение проводили при 180°С в течение 8 ч.



Исследовали свойства полученных модифицированных эпоксидных полимеров методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе NETZSCH DMA Gabo Eplexor при скорости нагрева 2°С/мин, частоте 1 Гц по трехточечной схеме нагружения, а также методом дилатометрии на приборе DIL 402 Expedis со скоростью нагрева 3°С/мин.



На рис. 1 представлены зависимости изменения модуля накопления от температуры, полученные методом ДМА.

Модуль накопления в системах ЭД-20 с термопластами снижается относительно чистой отвержденной эпоксидной смолы, что, вероятно, связано с пониженным модулем упругости самих термопластичных модификаторов и снижением предельной степени отверждения эпоксиаминного связующего ввиду замедления процесса отверждения в присутствии термопластов в реакционной системе. Более подробную информацию может дать модуль накоплений выше температуры стеклования, тогда его следует называть модулем высокоэластичности. На рис. 2 показана зависимость модуля высокоэластичности от температуры.



Рис. 2. Зависимость модуля высокоэластичности от температуры: I - ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); $4 - ЭД-20+ПЭС_{\rm гр.}$ (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20+ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

Повышение его значений во всех исследуемых системах свидетельствует о доотверждении полученных образцов, а, поскольку модуль высокоэластичности связан с плотностью сшивки соотношением (1), то в действительности плотность сшивки снижается во всех исследуемых модифицированных системах, кроме образца, содержащего ПСК-1 (кривая 2).

$$G'_{\infty} = \rho RT/M_0, \tag{1}$$

где G'_{∞} – модуль высокоэластичности, ρ – плотность сшивки, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M_0 – молекулярная масса между сшивками,

На рис. З изображены зависимости тангенса угла механических потерь от температуры.



Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: *1* – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); *2* – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *3* – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *4* – ЭД-20 + ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{п.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПЭС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПУС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПУС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ПУС_{П.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); *5* – ЭД-20 + ЦА м.] + ДАДФС (30 м.ч.); *4* – 4 м.] + ДАДФС (30 м.ч.); *4* – 4 м.]

На графике видно, что системы с ПСК-1 (кривая 2) и с гранулированным ПЭС (кривая 4) имеют две температуры стеклования, что свидетельствует о разделении фаз в процессе отверждения. Первую температуру стеклования следует отнести к фазе термопласта, содержащего реактопласт, а вторую температуру стеклования – к фазе реактопласта, содержащего термопласт, ввиду чего вторая температура стеклования ($T_{\rm cr.2}$) у системы с ПСК-1 повышается (табл. 1). Первая температура стеклования ($T_{\rm cr.1}$) снижается в системе с ПЭС, по-видимому, из-за того, что эпоксидная смола оказывает на ПЭС пластифицирующее действие. В системах с одной температурой стеклования температура стеклования увеличивается по сравнению с чистой отвержденной ЭД-20.

В работе определяли максимальную высоту пика тангенса угла механических потерь $(tan\delta_{max})$ и ширину середины пика (ΔT) . Пик тангенса характеризует подвижность системы в высокоэластическом состоянии, и в системах, содержащих ПЭС и ПСК-1, оказывается ниже, чем у ЭД-20, что, вероятно, связано с жесткостью самих термопластов в высокоэластическом состоянии. Ширина середины пика в исследованных образцах изменяется незначительно и качественно указывает на релаксационную микронеоднородность диссипативного процесса стеклования [5]. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что все термопластичные модификаторы и отвердитель распределены в эпоксидной смоле равномерно.

При проведении дилатометрического анализа (ДЛТА) фиксировали изменение относительной деформации от температуры, как показано на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость относительной деформации от температуры: I - ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 - ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 - ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 - ЭД-20+ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 - ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

По полученным кривым определяли среднюю температуру стеклования исследуемых систем в точке пересечения касательных, проведенных к прямолинейным участкам. Если от относительной деформации взять первую производную по температуре, то получится коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), зависимость которого от температуры представлена на рис. 5.

Таблица 1. Результаты динамического механического анализа.

Образец	<i>Т</i> _{ст.1} , оС	<i>Т</i> _{ст.2} , оС	Δ <i>T</i> , •C	<i>G</i> '∞, МПа	tan δ_{max}
ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.)	-	201,5	17,8	44,4	0,858
ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	181,2	215,5	18,1	44,7	0,756
ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	_	212,2	18,7	34,4	0,900
ЭД-20 + ПЭС(гр.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	184,0	199,0	16,7	26,3	0,733
ЭД-20 + ПЭС(п.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	_	207,5	15,8	35,8	0,961

При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние кривая КЛТР должна резко изменять высоту, и по точке перегиба определяется средняя температура стеклования системы. На практике КЛТР в точке около температуры стеклования резко снижается в виду релаксации внутренних напряжений в образцах после отверждения [6], причем в системах с термопластами это снижение более выражено по сравнению с чистой отвержденной ЭД-20. Вероятно, в присутствии термопласта повышается уровень остаточных напряжений в образцах, вызванных реакцией отверждения.

На рис. 6 показано, что при повторном нагревании, например, в системе с порошковым ПЭС, резкое снижение КЛТР, вызванное релаксацией, исчезает.



Рис. 5. Зависимость коэффициента линейного термического расширения от температуры: 1 - ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 - ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 - ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 - ЭД-20 + ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 - ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).



Рис. 6. Зависимость коэффициента линейного термического расширения от температуры для системы ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.): *1* – первичное испытание; *2* – повторное испытание.

Релаксация внутренних напряжений, возникающая в процессе отверждения, важна в технологии получения и переработки композиционных материалов, особенно при применении полимерных композитов в интегральных конструкциях ввиду того, что КЛТР у полимеров и у армирующих наполнителей может различаться на несколько порядков. Данные по температуре стеклования, полученные дилатометрией, хорошо коррелируют с данными ДМА (табл. 2). Таблица 2. Результаты дилатометрического анализа.

Образец	<i>Т</i> длта, °С	Т _{КЛТР} , °С
ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.)	192,6	198,5
ЭД-20 + ПСК-1(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	197,6	209,3
ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	200,2	204,4
ЭД-20 + ПЭС(гр.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	188,1	195,6
ЭД-20 + ПЭС(п.) (15 м.ч.) + ДАДФС(30 м.ч.)	194,0	201,4

Из таблицы 2 видно, что средняя температура стеклования увеличивается в системах с полисульфонами по сравнению с чистой ЭД-20, кроме системы с гранулированным ПЭС, что мы связываем со снижением степени отверждения в присутствии данного термопласта.

На основании проведенных исследований установлено, что при модификации ЭД-20 термопластами снижается модуль упругости конечных продуктов, что связано с недоотверждением связующих в присутствии термопластичных модификаторов. Все исследуемые системы доотверждаются при повышенных температурах. Средняя температура стеклования в модифицированных системах возрастает по сравнению с немодифицированными, однако увеличиваются остаточные напряжения, что не наблюдается при повторном испытании. Разработанные связующие предполагается использовать для производства армированных пластиков для конструкций, в которых требуется повышенная температура эксплуатации.

- Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinskiy A.P., Solodilov V.I., Shapagin A.V., Korokhin R.A., Budylin N.Yu., Kireinov A.V. & Gorbatkina Yu.A. Effect of Polyethersulfone on the Properties of Epoxy Resin and Wound Unidirectional Glass Fiber Reinforced Plastics Based on It. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2021. Vol. 85. P. 876–880.
- Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part I: rheological and thermomechanical characteristics. Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatin D.V., Gorbatkina Yu.A. // Polymer Bulletin. 2021. Vol. 78. N. 11. P. 1573–1584.
- Исследование свойств связующих на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных полисульфонами / С.В. Полунин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, И.А. Крючков // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. — Т. 2. — ИПХФ РАН Черноголовка, 2022. С. 141.
- Wang, J., Liu, R., & Jian, X. Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends. Handbook of Epoxy Blends. 2017. 429–458.
- Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Релаксационные процессы в супрамолекулярной структуре поливиниловый спирт-йод-йодид калия. // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 3. С. 311–317.
- Старцев О.В., Литвинов А.А., Старцев В.О., Кротов А.С. Релаксация коэффициента линейного термического расширения базальтопластиков и их компонентов // Вестник Югорского государственного университета. 2009. В. 2 (13). С. 80–86.

Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов

Development of epoxy binders modified with heat-resistant thermoplastics to create reinforced composite materials

H.B. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, С.С. МАЛАХОВСКИЙ, И.Ю. ГОРБУНОВА N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, S.S. MALAKHOVSKII, I.YU. GORBUNOVA

> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia kostromina.n.v@muctr.ru

Разработаны связующие на основе смеси эпоксидных олигомеров, модифицированные полиарилсульфонами, с регулируемыми деформационно-прочностными свойствами. С использованием ступенчатого режима отверждения получены стеклопластики и микропластики с повышенной прочностью при растяжении.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, модификация, полиарилсульфоны, деформационно-прочностные свойства.

Binders based on a mixture of epoxy oligomers modified with polyarylsulfones with controlled deformation-strength properties have been developed. Using the stepwise curing mode, fiberglass and microplastics with increased tensile strength were obtained.

Keywords: epoxy oligomers, modification, polyarylsulfones, deformation-strength properties.

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-17-19

Введение

Научно-технический прогресс авиационной и космической промышленности в значительной степени связан с производством и широким применением новых эффективных полимерных конструкционных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств. В связи с этим вопросы разработки новых и модернизации уже известных рецептур связующих для композиционных материалов актуальны всегда – область применения полимерных композиционных материалов расширяется, и повышаются требования, предъявляемые к готовым изделиям. Наряду с синтезом новых видов полимеров и модифицированием их волокнистыми и дисперсными наполнителями для улучшения эксплуатационных характеристик широкое развитие получают полимер-полимерные конструкционные материалы с заданной фазовой структурой и фазовым составом, которые определяют весь комплекс их физико-механических, релаксационных, реологических, теплофизических свойств [1-3].

Главный предмет исследований – свойства термореактивных связующих и материалы на их основе. Цель работы – повышение качества и эффективности применения композиционных материалов для авиастроения путем управления структурообразованием методами физико-химической и структурной модификации.

Материалы на основе эпоксидных олигомеров являются важными техническими материалами и в настоящее время составляют основу для изготовления изделий из композиционных материалов. Использование модификаторов позволяет целенаправленно изменять структуру эпоксидных связующих, которая во многом и определяет деформационно-прочностные характеристики. Традиционные методы модификации таких полимеров (введение пластификаторов, применение эластичных эпоксидных олигомеров, а также отвердителей, придающих гибкость отвержденным полимерам) с образованием однородных структурных систем не позволяют получать конструкционные полимерные материалы с необходимыми физическими свойствами вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости. В работах [4–8] показано, что хороших результатов можно достичь добавлением термостойких термопластов к эпоксидным олигомерам. Интенсивные разработки в этой области привели к появлению новых полиматричных материалов [8, 9].

Таким образом, можно сделать заключение о целесообразности использования метода структурной модификации для регулирования и упорядочения структуры полимерных связующих композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксидные олигомеры ЭД-20 и ЭД-22, взятые в отношении 60 на 40 масс. частей. В качестве отвердителя использовали продукт конденсации анилина с формалином: 4,4-диаминодифенилметан – ароматический амин, содержащий четыре реакционоспособных аминногруппы:



Выбор данного отвердителя обусловлен хорошей совместимостью с эпоксидными олигомерами, высокой теплостойкостью и продолжительной жизнеспособностью приготовленной композиции.

Армированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают хорошей адгезией к углеродным волокнам, высокими деформационно-прочностными характеристиками, теплостойкостью, низкой усадкой. При создании армированных материалов перспективным является использование в качестве модификаторов полисульфонов и полиарилсульфонов [10, 11]. Эпоксидные олигомеры, модифицированные конструкционными термопластами, отличаются высокой теплостойкостью, химстойкостью, стабильностью механических и диэлектрических свойств при повышенных температурах.



Схема 1.

В качестве модификаторов используются термостойкие линейные полиарилсульфоны ПСФФ-30 и ПСФФ-70 (общая формула показана на схеме 1, где *n* и *m* равны 30 и 70 соответственно).

Улучшение комплекса эксплуатационных свойств эпоксидных связующих при их модификации термостойкими термопластами убедительно показано во многих работах [4–9].

Все композиции готовились в две стадии:

1. Совмещение эпоксидной матрицы с термопластичным модификатором. Перемешивание велось до полной гомогенизации системы.

2. Далее в связующее вводилась смесь активного разбавителя фурфурола с отвердителем. После получения гомогенной системы связующее заливали в формы и отверждали в термошкафу по ступенчатой схеме повышения температуры. Температурный режим приготовления образцов представлен на рис. 1.



Рис. 1. Температурный режим отверждения и охлаждения образцов на основе модифицированного эпоксидного связующего.

Выбранный ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидного связующего и ароматического аминного отвердителя является оптимальным в результате частичной релаксации остаточных напряжений за время продолжительности ступени отверждения.

Деформационно-прочностные свойства образцов оценивали по стандартным методикам. Прочность и относительное удлинение при разрыве определяли при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы для испытания представляли собой лопатки длиной 210±0,5 мм, толщиной 3±0,2 мм. В работе также были использованы образцы стеклопластиков на основе стеклоткани T-25-76 с содержанием связующего 43 масс.% и микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000.

Известно, что добавление термопластичных модификаторов может влиять на температуру стеклования, а, значит, на теплостойкость исследуемых материалов [3]. Температуру стеклования в исследовании определяли термомеханическим методом.

Обсуждение результатов

В качестве критерия для оценки влияния полиарилсульфона на свойства эпоксидных материалов выбраны прочность и относительное удлинение при растяжении образцов армированных композитов. Установлено, что добавление в связующее 15 масс.ч. полиарилсульфона ПСФФ-30 приводит к максимальному (на 18%) повышению прочности при растяжении образцов стеклопластиков (рис. 2).

Снижение прочности при увеличении доли полиарилсульфона может объясняться высокой вязкостью связующего и, как следствие, ухудшением совмещения наполнителя со связующим. Максимальное значение удлинения при растяжении реализуется в случае использования связующего, содержащего 15–20 масс.% полиарилсульфона ПСФФ-30 (рис. 3).

В работе проведена оценка влияния соотношения олигомеров в составе связующего на физико-механические свойства микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000. Микропластики были выбраны как простейшие модели полимерных композиционных материалов, которые достаточно просты и удобны в изготовлении. Изготовление образцов осуществлялось методом пропитки углеродного жгута связующим с дальнейшим отверждением по установленному ступенчатому режиму прессования. На рис. 4 представлено влияние состава связующего на прочность при растяжении микропластиков.



Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении стеклопластиков от состава связующего: *1* – немодифицированное связующее; *2* – связующее содержит 10 масс.% ПСФФ-30; *3* – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; *4* – связующее содержит 17 масс.% ПСФФ-30; *5* – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.



Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при растяжении стеклопластиков от состава связующего: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 10 масс.% ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; 4 – связующее содержит 17 масс.% ПСФФ-30, 5 – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.



Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: *1* – связующие, модифицированное ПСФФ-30; *2* – связующие, модифицированное ПСФФ-70.

Альтернативой полиарилсульфону ПСФФ-30 может служить полиарилсульфон ПСФФ-70. Однако связующие, содержащие ПСФФ-70, имеют относительно высокую вязкость. Когезионная прочность эпоксидного композиционного материала в значительной степени зависит от качества пропитки наполнителя. Однако высокая вязкость связующего может негативно сказываться на свойствах композита, снижая физико-механические характеристики, что может быть обусловлено образованием дефектной структуры.

В результате испытания микропластиков на растяжение установлено, что оптимальное содержание полиарилсульфона ПСФФ-30 в составе связующего лежит в пределах 15–20 масс.% (рис. 5).

При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Как правило, термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпоксидной матрицы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение прочностных характеристик.



Рис. 5. Зависимость относительного удлинения микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: *I* – связующее, модифицированное ПСФФ-30; 2 – связующее, модифицированное ПСФФ-70.

Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс.%. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе. При содержании полиарилсульфона более 20 масс.% снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.

На рис. 6 приведены термомеханические кривые немодифицированных и модифицированных образцов, подвергнутых ступенчатому режиму отверждения. Были изучены композиции, содержащие 15 масс.% и 20 масс.% термопластичного модификатора, и немодифицированное связующее, отверждённое дициандиамидом. Отверждение образцов проводилось по ступенчатому режиму в течении 8 ч. Такой режим отверждения позволяет формироваться сетчатой структуре с меньшим количеством дефектов. Следует отметить, что ступенчатый режим отверждения приводит к образованию густосшитой матрицы, обладающей большой жесткостью. Термомеханические кривые связующего, подвергнутого термообработке, претерпевают определенные изменения. Во всех случаях начало процессов, связанных с появлением сегментальной подвижности цепей, смещается в сторону деформационного скачка, но в зависимости от используемого модификатора эти процессы имеют различный характер.



Рис. 6. Термомеханические кривые модифицированных образцов на основе ЭД-20: *1* – немодифицированное связующее; *2* – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; *3* – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.

В результате проведенных исследований получена достаточно четкая связь между температурой стеклования отвержденных образцов и содержанием модификатора. Из представленных зависимостей видно, что с повышением содержания полиарилсульфона температура стеклования увеличивается: для немодифицированного связующего температура стеклования составляет 109°С; при введении 15 масс.% ПСФФ-30 температура стеклования повышается до 120°С, при введении 20 масс.% ПСФФ-30 температура стеклования составляет 138°С. Это свидетельствует о том, что даже при большом содержании термопласта плотность пространственной сетки связей не снижается. Несмотря на то, что введение модификатора повышает вязкость системы, это не приводит к появлению диффузионных ограничений, которые способствуют снижению плотности сетки химических связей. Можно утверждать, что пластифицирующего действия на отверждаемую композицию полиарилсульфон не оказывает.

Заключение

 Выбран ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 и ЭД-22 с модификаторами и отвердителем 4,4-диаминодифенилметаном для получения образцов с оптимальными физико-механическими свойствами.

2. Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс.%. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе.

3. При содержании полиарилсульфона более 20 масс.% снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.

4. Модификация композиций полиарилсульфоном позволила существенно повысить температуру стеклования и деформационно-прочностные характеристики составов. Разработанные связующие могут быть рекомендованы для изготовления армированных композитов.

- Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Сравнение поведения клеевых соединений, выполненных феноло-каучуковыми и эпоксидными пленочными клеями, при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №3. С. 23–29.
- Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ. 2021. №3 (97). С. 128–136.
- Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилалем // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. №6 (202). С. 32–34.
- Третьяков И.В., Вяткина М.А., Черевинский А.П., Солодилов В.И., Шапагин А.В., Корохин Р.А., Будылин Н.Ю., Кирейнов А.В., Горбаткина Ю.А. Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2021. Т. 85. №8. С. 1132–1136.
- Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Корохин Р.А., Куперман А.М. Свойства намоточных органопластиков на основе эпокси-полисульфоновых матриц и арамидных волокон Армос и Русар // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №2. С. 2–7.
- Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Связующее для углепластиков с повышенной трещиностойкостью // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр. С. 117.
- Гусева М.А., Беседнов К.Л., Ткачук А.И., Хасков М.А. Исследование влияния природы эпоксидных олигомеров на процесс совмещения с термопластичными модификаторами // Механика композиционных материалов и конструкций. 2017. Т. 23. №4. С. 567–578.
- Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Беседнов К.Л., Котова Е.В. Влияние строения полисульфонов на свойства эпоксидных клеевых связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №7. С. 9–16.
- Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Связующие для углепластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластом // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №5. С. 18–22.
- Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10. №1. С. 46–50.
- Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Конгапшев А.А., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2020. Т. Х, №3. С. 56–59.

Сравнительные характеристики продуктов переработки плавких сополи(уретан-имидов) из образованных ими растворов и расплавов

Comparative characteristics of products of processing of fusible copoly(urethane-imides) from the solutions and melts formed by them

А.Л. ДИДЕНКО, А.Г. ИВАНОВ, В.Е. СМИРНОВА, Г.В. ВАГАНОВ, Е.Н. ПОПОВА, Д.А. КУЗНЕЦОВ, Л.А. МЯГКОВА, В.М. СВЕТЛИЧНЫЙ, В.Е. ЮДИН, В.В. КУДРЯВЦЕВ

A.L. DIDENKO, A.G. IVANOV, V.E. SMIRNOVA, G.V. VAGANOV, E.N. POPOVA, D.A. KUZNETSOV, L.A. MYAGKOVA, V.M. SVETLICHNIY, V.E. YUDIN, V.V. KUDRYAVTSEV

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия Institute of Macromolecular Compounds of RAS, Saint-Petersburg, Russia vanilin72@yandex.ru

При формовании из растворов и расплавов мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов) получены самонесущие пленки и толстостенные молдинги (лопатки). Исходные сополи(уретан-имиды) получали на основе алифатических полиэфиров: поли(пропиленгликоля), поли(диэтиленгликольадипината) и поликапролактона, диангидрида 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола и ароматических диаминов: 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)бифенила и 1,4-бис(4'аминофенокси)дифенилсульфона. Образцы пленок и молдингов исследованы методами ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК и механического анализа в статических и динамических (ДМА) условиях эксперимента. Предполагается, что различия в свойствах пленок и молдингов обусловлены возрастанием доли ароматических блоков вследствие микродекструкции полимерных цепей и усилением межфазных взаимодействий полиэфирных и уретанимидных микрофаз (блоков) в полимерных системах при переработке полимеров из расплава методом литья под давлением.

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), полиимид, полиуретан, пленки, молдинги, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА), температура стеклования, кривая растяжения, теплостойкий эластомер, термоэластопласт

Self-supporting films and thick-walled moldings (blades) were obtained from solutions and melts of multiblock (segmental) copoly(urethane-imides). The initial copoly(urethane-imides) were obtained on the basis of aliphatic polyesters: poly(propyleneglycol), poly(diethyleneglycoladipinate) and polycaprolactone, dianhydride of 1,3-bis(3',4-dicarboxyphenoxy) benzene and aromatic diamines: 4,4'-bis-(4"-aminophenoxy)biphenyl and 1,4-bis(4'-aminophenoxy)diphenylsulfone. Samples of films and moldings were studied by IR spectroscopy, TGA, DSC and mechanical analysis under static and dynamic (DMA) experimental conditions. It is assumed that the differences in the properties of films and moldings are due to an increase in the proportion of aromatic blocks due to microdestruction of polymer chains and increased interfacial interactions of polyester and urethanimide microphases (blocks) in polymer systems during the processing of polymers from the melt by injection molding.

Keywords: copoly(urethane-imide), polyimide, polyurethane, films, moldings, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), glass transition temperature, tensile curve, heat-resistant elastomer, thermoplastic elastomer

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-20-24

Введение

На основе полиимидов разработаны практически все типы технических материалов (покрытия, пленки, пластмассы, волокна, пены и пр.), способные к работе в экстремальных условиях [1, 2]. Наиболее значимыми продуктами модификации полиимидов являются полиамидоимиды [3], мультиблочные (сегментные) сополи(эфир-имиды) [4] и сополи(уретан-имиды) [5]. Сополи(уретан-имиды) в последние годы приобрели самодостаточное значение и нашли применение в качестве эластомеров повышенной теплостойкости и механической прочности [6] и материалов для изготовления первапорационных мембран [7, 8]. Основные методы синтеза сополи(уретан-имидов) приведены в обзоре [9, 10]. Сополи(уретан-имиды) по своей архитектуре относятся к мультиблочным (сегментным) сополимерам [11-14], составленным из несовместимых термодинамически гибких блоков алифатических полиэфиров и жестких блоков ароматических имидов. В некоторых пределах сополи(уретан-имиды) сочетают свойства, характерные для полиуретанов (эластомеров) и термопластов (полиимидов) [15].

20

В результате модификации термопластичных полиимидов звеньями алифатических уретанов получено представительное семейство сополи(уретан-имидов), которые по своим свойствам представляют собой высокотеплостойкие эластомеры [16-22]. Переходы стеклования указанных сополи(уретан-имидов) лежат в области отрицательных по шкале Цельсия температур. На кривых ДМА видны области практической независимости динамического модуля эластичности от температуры. В ряде случаев метод ДМА фиксирует наличие в системах микрообластей, в которых частично совместимы блоки гибкой и жесткой фазы. Полученные сополи-(уретан-имидные) пленки характеризуются высокими значениями удлинения при разрыве. При варьировании в сополимерах различных по протяженности и химическому составу ароматических и алифатических блоков наблюдается изменение вида (хода) кривых растяжения пленок от характерного для эластомеров к близкому для термопластов [13, 14, 16-22].

В последние годы исследователи проявляют интерес к термоэластопластам [23]. По определению, к термоэластопластам относят эластомеры (полимерные соединения или полимерные смеси),



(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(МФДА)

образующие при нагревании расплавы, из которых возможно формовать готовые изделия без спивания полимеров в процессе формования, притом что полученные изделия при температурах эксплуатации обладают свойствами эластомеров и их можно перерабатывать вторично. Задача представленной работы состоит в сопоставлении свойств пленок и молдингов, с тем чтобы выявить, насколько температура и сдвиговые усилия при переработке сополимеров влияют на эластические (вязкоупругие) свойства молдингов. Вопрос о различиях в свойствах продуктов переработки сополи(уретан-имидов) различающимися методами поднимался нами ранее в [16].

Экспериментальная часть Материалы

В синтезах сополиполи(уретан-имидов) использовали полиэфиры: поли(пропиленгликоль) с молекулярной массой 2300 г/моль (далее 2300), и поликапролактон с молекулярной массой 2000 г/моль (далее 2000) и поли(диэтиленгликольадипинат) с молекулярной массой 2500 г/моль (далее 2500); 2,4-толуилендиизоцианат (далее ТДИ), диангидрид 1,3-бис(3',4-диарбоксифенокси)бензола (далее Р); диамины: 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)бифенил (далее ОДФО) 1,4-бис(4'-аминофенокси)дифенилсульфон (далее СОД) и метафенилендиамин (далее МФДА). Растворитель N-метил-2пирролидон (МП) осушали над гидридом кальция и перегоняли.

Синтез сополимеров

Сополи(уретан-имиды) получали по приведенным в работах [13, 14, 16–22] методикам. На схеме 1 приведены структурные формулы и обозначения полученных и исследованных в работе сополи-(уретан-имидов).

Пленочные образцы приготовляли методом полива образовавшегося в процессе синтеза раствора сополи(уретан-имида) в МП на гидрофобизованные стеклянные подложки, высушивали и отверждали нагреванием по ступенчатому режиму до 160°С. Пленки снимали с подложек, погружая в горячую воду. Толщина пленок составляла 60 мкм.

Образцы молдингов (в форме лопаток) получали при переработке пресс-порошков, приготовленных при высаживании полимера из образовавшегося в процессе синтеза раствора сополи(уретанимида) в МП в 50%-ный водный этиловый спирт. Высаженный полимер отфильтровывали и высушивали. Лабораторные блочные образцы сополи(уретан-имидов) приготовляли в виде лопаток, для чего исходный пресс-порошок загружали в микроэкструдер DSM Xplore (Нидерланды) и проводили гомогенизацию расплава в течение 5 мин с целью удаления пузырьков воздуха. Затем расплав Схема 1.

полимера загружали в литьевую машину и осуществляли впрыск расплава в пресс-форму. Образцы лопаток имели характерные размеры: 2 мм в толщину, 4 мм в ширину с длиной рабочей части 20 мм.

Методы исследования

ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Япония) в средней ИК-области (700–4000 см⁻¹) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies, USA) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) снимали на термомикровесах TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 30°С до 800°С при скорости нагрева 10°С/мин в инертной среде (аргон). Вес образцов составлял 2–3 мг.

Температурные переходы стеклования и плавления образцов сополимеров определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 10°С/мин в диапазоне температур от -60°С до 300°С в инертной среде (аргон). Вес образцов 4–5 мг. Применительно к исследуемым сополимерам метод ДСК характеризует процессы плавления микрокристаллической фазы, образованной блоками алифатических полиэфиров.

Температурные зависимости динамических величин – модуля упругости E', модуля потерь E'' и тангенса угла механических потерь tand образцов – были получены методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 С (NETZSCH, Германия). Измерения проводились на частоте 1 Гц, скорость подъема температуры 5°С/мин, амплитуда деформации при испытании пленок в режиме растяжения – 0,1%, образцы молдингов испытаны в режиме двухплечевого изгиба. Температуру стеклования образцов определяли по температуре максимума tand.

Деформационно-прочностные свойства пленок и лопаток (модуль при растяжении, прочность на разрыв и деформацию при разрушении образца) определяли на установке Instron 5943 (США). Испытывались образцы пленок в виде полос шириной 2 мм и длиной рабочей части 25 мм. Размеры лопаток указаны выше. Скорость растяжения образцов в виде пленок и лопаток – 100 мм/мин.

Результаты и обсуждение

Синтезированные поли(уретан-имидные) пленки и молдинги были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии в частотном диапазоне 3500–700 см⁻¹. В качестве примера на рис. 1 представлены ИК-спектры образцов пленок сополи(уретан-имидов) с полипропиленоксидным (2300) и поли(диэтиленгликольадипинатным) (2500) гибкими блоками.



Рис. 1. ИК-спектры пленочных образцов полимеров: кривая *I* – (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО), кривая *2* – (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(МФДА) и кривая *3* – (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД) с гибким полипропиленоксидным *1*, *3* – (2300) и *2* - поли(диэтиленгликольадипинатным) (2500) блоками.



Рис. 3. Кривые ДСК образцов пленки (а) и молдинга (б) сополи(уретанимида) (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО).

В области 3300-3400 см-1 представленных спектров присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям вторичных аминогрупп (уретановый фрагмент). Уширенный характер этих полос указывает на возможное участие этих групп в образовании водородных связей. В диапазоне 3030-3100 см-1 в спектрах присутствуют полосы валентных С-Н колебаний ароматических диаминов и диангидридов. Полосы валентных С-Н колебаний алифатического фрагмента сополи(уретан-имидов) обнаруживаются в области 2850-2970 см-1. Валентные С=О колебания в имидных циклах подтверждаются наличием полос в области 1775-1780 и 1718-1721 см-1, отвечающих асимметричным и симметричным колебаниям, соответственно. Валентные колебания С=О групп в уретановом фрагменте проявляются в виде плеча полосы в области 1690–1705 см-1 для несвязанных водородной связью групп и 1618– 1622 см-1 для связанных С=О групп. Отсутствие полос при 1650-1660 см-1 указывает на отсутствие свободных амидокислотных звеньев в полимерных цепях, а следовательно, на высокую степень имидизации синтезированных поли(уретан-имидов). Полосы средней интенсивности, лежащие в интервалах 1600-1575 см-1 и 1525–1475 см⁻¹, отвечают С–С колебаниям ароматических колец. Широкая полоса с максимумом в области 1100 см⁻¹ соответствует симметричным валентным колебаниям С–О простой эфирной связи алифатического сегмента.

Было интересно проследить влияние на ИК-спектр предыстории образца. На рис. 2 представлены в качестве примера ИК-спектры образца (Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(МФДА) в форме пленки и молдинга. Видно отсутствие существенных отличий в данных спектрах, что указывает на отсутствие изменений химической структуры полимеров в процессе переработки пресс-порошков в жестких условиях. Однако небольшие увеличения относительной интенсивности полос колебаний, главным образом, ароматических колец, уретановых групп и имидных циклов в спектре молдинга наводят на мысль о снижении в случае молдинга относительного содержания алифатических блоков в сравнении с ароматическими блоками.

Сравнение термостойкости образцов пленок и молдингов, приготовленных при переработке одних и тех же исходных сополи-(уретан-имидов), можно сделать по данным табл. 1.

Tac	блица 1	1.	Результаты исследования пленок и молдин	нгов методами ТГА и ДСК.
-----	---------	----	---	--------------------------

	пленки					молдинги			
Сополи(уреган-имид)	τ ₅ , °C	<i>T</i> _m ,°С (1 ск)	ΔH , Дж/г	$T_{\rm g},^{\rm o}$ С (2 ск)	τ ₅ , °C	<i>T</i> _m ,°С (1 ск)	ΔH , Дж/г	<i>T</i> _g ,°С (2 ск)	
(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(СОД)	347	53,7	9,86	-57,6	346			-63,7	
(Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО)	322	47,2	13,00	-65,0	322	-52,3 279,2	7,89 8,9	-62,7 70,3	
(Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(ОДФО)	301	52,6 41,7	6,95 21,92 0,19	-21,16 Т _{кр} -0,7С	325	37,4 42,7 <i>Т</i> _{кр} -14,4С	0,16 24,6 <i>Т</i> _{кр} 24,31	-23,8	
(Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД)	304	48,0 40,9	7,33 1,54	-35,5	332	_	_	-34,0	
(Р-ТДИ-2500-ТДИ-Р)(МФДА)	355	52,6	4,59	-30,8	360	—	-	-29,4	





При сопоставлении значений индексов термостойкости т₅ (температуры, при которой потеря массы образца составляет 5%) видно, что величины индексов τ₅ заметно выше в случае молдингов. Разумно связать этот факт с высказанным выше предположением о превышении в случае молдингов относительного содержания ароматических блоков в сравнении с алифатическими за счет некоторой деструкции при переработке пресс-порошка в молдинг.

а

Из сравнительного анализа результатов, полученных при исследовании образцов пленок и молдингов методом ДСК (табл. 1), следует, что в случае молдингов проявляется тенденция к усилению совместимости алифатических и ароматических блоков (микрофаз) в объеме полимеров. Примером тому служат данные рис. 3. На рис. 3 приводятся результаты исследований пленки и молдинга, полученных на основе сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2300-ТДИ-Р)(ОДФО).

На кривой второго сканирования (рис. 3б) проявляется эффект в области 70,3°С, отвечающий, весьма вероятно, за плавление образовавшейся смешанной алифатико-ароматической фазы.

Сравнительное исследование динамических механических свойств образцов пленок и молдингов указывает на некоторое ослабление эластических свойств полимерных систем в случае молдингов по сравнению с пленками (например, рис. 4, 5).



Рис. 5. Температурные зависимости для образцов сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД) в форме пленки: tgб кривая 1) и E' (кривая 2) и в форме молдинга: tgб (кривая 3) и E' (кривая 4).

На представленных на рис. 4, 5 кривых в случае молдингов наблюдается повышение температур переходов стеклования алифатической и смешанной фаз в плюсовую область и увеличение тангенса угла механических потерь. Полимерная система является более жесткой.

Образцы молдингов демонстрируют типичные для эластомеров деформационно-прочностные свойства (табл. 2) с высокими значениями удлинения при разрыве (сотни %) и сравнительно невысокими значениями модуля упругости (несколько МПа). Однако следует отметить, что несколько более высокие значения модуля упругости, прочности при разрыве и удлинения при разрыве (табл. 2) имеют образцы пленок, которые сформованы непосредственно из растворов сополи(уретан-имидов), полученных в результате поликонденсационного процесса. При сопоставлении деформационно-прочностных свойств молдингов и пленок следует иметь в виду, что, наряду с многими другими факторами, в пленках при формовании имеет место плоскостная ориентация полимерных цепей, тогда как в случае молдингов (пластиков) такая ориентация отсутствует.

Таблица 2. Механические характеристики полученных из поли(уретан-имилов) пленок и моллингов

Сополи(урета	н-имид)	<i>E</i> , МПа	<i>s</i> _p , МПа	<i>e</i> _p , %						
(Р-ТДИ-2500-	Пленка	$6,2 \pm 0,4$	$42,9 \pm 4,9$	1431±82						
ТДИ-Р)(МФДА)	Молдинг	$5,1 \pm 0,3$	$10,8 \pm 1,5$	918±59						
(Р-ТДИ-2000-	Пленка	$145, 1\pm 18, 1$	$25,42 \pm 0,8$	341±31						
ТДИ-Р)(ОДФО)	Молдинг	$131,1\pm 21,6$	$7,55 \pm 0,2$	229±25						
(Р-ТДИ-2000-	Пленка	$35,1\pm 5,8$	$28,15 \pm 0,8$	1020±20						
ТДИ-Р)(СОД)	Молдинг	$29,5\pm7,8$	15,43±0,2	681±0,7						
(Р-ТДИ-2300-	Пленка	$20,9{\pm}0,9$	$9,63 \pm 0,37$	524±25						
ТДИ-Р)(СОД)	Молдинг	$20,9 \pm 0,9$	$9,63 \pm 0,37$	235±13						

Подводя итоги, можно сказать, что исследованные в работе сополи(уретан-имиды) относятся к числу технологичных термоэластопластов. Из проведенного исследования следует, что процессы микродекструкции, имеющие место при переработке сополи-(уретан-имидов) в условиях температурных и сдвиговых нагрузок, последствия которых выявляются в экспериментах с пленками и молдингами с использованием методов ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК и ДМА, необходимо учитывать. Однако упомянутые процессы не являются критическими для проявления исследованными сополи(уретан-имидами) свойств термоэластопластов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794). (We acknowledge funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2020-794))

- M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, and L.A. Laius. Polyimides Thermally Stable Polymers. Consultants Bureau, N.Y., 1987, P. 318.
- K.L. Mittal, Ed., Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1984.
- 3. Коршак В.В. Термостойкие полимеры, 1969, М.: Наука, С. 411.
- P.M. Hergenrother. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/ High Temperature Polymers: an Overviw. High Performance Polymers, V.15, P. 3–45, (2003).
- X. Sang, R. Wang, X. Chen, L. Zhang, M. An, Y. Shen, Advanced Materials Research, 2011, 284–286, 1746. https://doi.org/10.4028/ www.scientific.net/AMR.284-286.1746.
- 6. T. Ueda, S.-I. Inoue, Organic Polymer Materials, 2018, V.8, 11. https://doi.org/10.4236/ojopm.2018.81001.
- A. Jonquieres, R. Clement, P. Lochon, Prog. Polym. Sci, 2002, V. 27, 1803. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00024-2.
- X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, M. Wang, D. Barth, D. Roizard, J.-R. Doillon-Halmenschlager, M. Poncot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquires, Polymer, 2017, V. 131, 56. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.007
- J.-Y. Jeon, & T.-M. Tak, Journal of Applied Polymer Science,1996, 62(5), 763–769. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19961031)62:5<763::aid-app7>3.0.co;2-u.
- M. Zuo, & T. Takeichi, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(17), 3745–3753. https://doi.org/10.1002/ (sici)1099-0518(199712)35:17<3745::aid-pola14>3.0.co;2-d.
- R.M. Gerkin, & B.L. Hilker (2001). Block Copolymers: Segmented. Encyclopedia of Materials: Science and Technology,2001, 730–732. https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00140-6.
- D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. Prog. Polym. Sci. 2007, 32, P. 352.
- A.L. Didenko, V.E. Yudin, V.E. Smirnova, I.V. Gofman, E.N. Popova, V.Yu. Elokhovskii, V.M. Svetlichnyi, Vl.V. Kudryavtsev, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods, and Technologies, 2014, V. 8, http://www.scientific-publications.net, https:// www.scientific-publications.net/ru/article/1000143/(https://www. scientific-publications.net/get/1000002/1401698332577960.pdf).

- A. Didenko, V. Smirnova, G. Vaganov, E. Popova, V. Elokhovskii, O. Toloshko, E. Vasilyeva, D. Kuznetcov, V. Svetlichnyi, V. Yudin, V. Kudryavtsev Materials, Methods and Technologies, 2018, 12, 144–158. https://www.scientific-publications.net/get/1000030/1536243749619408.pdf Materials, Methods & Technologies, 2018, V. 12. https://www.scientific-publications.net/ru/article/1001690/.
- Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение, пер. с англ. яз. СПб.: Профессия, 2018. С. 576.
- A. Didenko, D. Kuznetcov, V. Smirnova, G. Vaganov, A. Ivanov, V. Yudin, V. Kudryavtsev, Nano Hybrids and Composites, 2022, V. 34, P. 23–28. https://doi.org/10.4028/p-rcjpez.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetcov, V.E. Smirnova, E.A. Bogdanov, G.V. Vaganov, A.G. Ivanov, I.A. Kobykhno, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev. Russian Journal Of Applied Chemistry, 2021, V94, #9, P. 1240–1259. https://doi.org/10.1134/S107042722109007X.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetcov, V.E. Smirnova, G.V. Vaganov, A.G. Ivanov, E.N. Popova, V.Y. Elokhovskiy, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, Russian Journal Of Applied Chemistry, 2020, V93, #1, P. 45–56. https://doi.org/10.1134/ S107042722001005X.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetcov, V.E. Smirnova, E.N. Popova, G.V. Vaganov, A.G. Ivanov, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, Russian Chemical Bulletin, 2020, 69(2), 369–377. https:// doi.org/10.1007/s11172-020-2769-8.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetsov, G.V. Vaganov, V.E. Smirnova, E.N. Popova, A.G. Ivanov, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, Polymer Science, Series C, 2020, 62(2), 90–110. https:// doi.org/10.1134/s1811238220020046.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetcov, G.V. Vaganov, V.E. Smirnova, E.N. Popova, A.G. Ivanov, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, Key Engineering Materials, 2020, 869, 280–295. https:// doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.869.280.
- A.L. Didenko, D.A. Kuznetcov, G.V. Vaganov, V.E. Smirnova, E.N. Popova, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, O.V. Tolochko, E.S. Vasilyeva, Russian Chemical Bulletin, 2019, V. 68, #8, 1603–1612. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2599-8.
- Холден Г., Крихедьдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты, СПб.: Профессия, 2011, Перевод с англ. 3-го изд. (Thermoplastic Elastomers) под ред. Смирнова Л.Б. С. 720.

Оптимизация процесса получения ионообменника на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера

Optimization of the process of obtaining an ion exchanger based on a carbamide-phenol-formaldehyde oligomer

Т.М. НАИБОВА¹, Ф.В. ЮСУБОВ², Ф.А. АМИРОВ¹, К.Г. АББАСОВА¹ Т.М. NAIBOVA¹, F.V. YUSUBOV², F.A. AMIROV¹, K.G. ABBASOVA¹

¹ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет, г. Баку, Азербайджан

¹ Azerbaijan State Oil and Industry University (ASOIU), Baku, Azerbaijan

² Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan

abbasova.konul@mail.ru

Нашей основной целью было сульфирование относительно экологически чистого олигомера путем добавления сульфогруппы к бензольному кольцу в олигомере, чтобы получить ионообменное соединение и использовать его для очистки технической воды.

Емкость по динамическому изменению полученного ионобменника составляла 0,74–0,98 мг-экв/г, емкость статического изменения составляла 1,25–3,22 мг-экв/г, объемная плотность находилась в диапазоне 1189–1206 кг/м³.

Изучение оптимальных параметров процесса получения ионобменника (сульфокатионита) на основе карбамид-фенолформальдегидного олигомера проходило путем планирования многофакторного эксперимента. Определены оптимальные значения технологических параметров процесса. Оптимальное значение выходного параметра – 78,13%.

Ключевые слова: фенол-формальдегидный олигомер, карбамид, сульфирование, ионообменник, оптимизация

To obtain an ion exchange compound for process water treatment, a relatively environmentally friendly oligomer was sulfonated by adding a sulfogroup to the benzene ring in the oligomer.

The dynamic change capacity of the obtained ion exchanger was 0.74–0.98 mg-eq/g, the static change capacity was 1.25–3.22 mg-eq/g, the volume density was in the range of 1189–1206 kg/m3.

The study of the optimal parameters of the process of obtaining an ion exchanger (sulfocationite) based on a carbamide-phenolformaldehyde oligomer was carried out by planning a multifactorial experiment.

The optimal value of the output parameter is 78,13%.

Keywords: modified, macromolecule, phenol-formaldehyde oligomers, carbamide, sulphonation, ion exchanger, optimization

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-25-27

Введение

В настоящее время в мире актуальны научно-исследовательские работы, посвященные промышленно значимым олигомерам различного назначения, в том числе направленные на получение, исследование и применение ионобменников [1–5].

Незначительно влияя на степень полимеризации или олигомеризации макромолекул (в присутствии небольшого количества модификатора), можно изменять их состав и показатели с помощью аналогичных превращений. К аналогичным превращениям относится процесс включения в реакцию органических соединений с различными функциональными группами и сульфирование полученной функционализированной макромолекулы.

В реакции превращения способны вступать соединения с гидроксильными, амидными, аминными, метиловыми, карбонильными и др. функциональными группами [6–10].

Ионообменники – это полиэлектролиты, нерастворимые в воде и в органических растворителях. Они состоят из макромолекул с решетчатой структурой и имеют вид тонкого слоя (мембраны) или гранул. Основная характерная особенность ионообменников – наличие в структуре ионной группы. В зависимости от природы ионной группы в ионообменниках в системе может осуществляться процесс анионного или катионного обмена. В этом случае учитывается pH среды [11–12].

Иониты должны обладать высокой скоростью изменения, механической стойкостью и устойчивостью к растворам различной природы, т.е. они должны обладать ионообменными термореактивными свойствами. Катионы сильных кислот, содержащие сульфогруппы, получают аналогичными реакциями превращения олигомеров [13–14].

Цель исследования

Основная цель исследования – устранить жесткость технической воды, используемой при строительстве систем отопления различного назначения, получить новый ионообменник и определить оптимальные параметры этого процесса.

Методика эксперимента

Приготовление ионобменника на основе функционализированного фенол-формальдегидного олигомера проводили в лабораторных условиях по известной методике [15–17].

В лабораторный реактор объемом 250 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, добавляют фенол-формальдегидный олигомер, модифицированный карбамидом, и 95%-ную серную кислоту, нагревают до 140°С. Реактор нагревается до полного плавления олигомера, после плавления олигомера реакционная масса охлаждается до комнатной температуры. В охлажденную реакционную массу сразу вводится 30 мл 37%-ного водного раствора формальдегида (формалин), и после этого реакционная масса переносится на специальную емкость и устанавливается на масляной бане при 110° С в течение двух часов, где проводится процесс отверждения. После отверждения реакционная масса отмывается водой до получения прозрачной отмывочной воды, сушится и измельчается на частицы размером 1–2 мм. Полученный сульфокатионит представляет собой твердое вещество черного цвета, не растворимое в воде и углеводородах.

Для сравнения проводилось сульфирование немодифицированного ФФО вышеуказанным способом. Изучены основные параметры (табл. 1) ионообменников на основе фенол-формальдегидного и карбамид-фенол-формальдегидного олигомера [18].

Таблица 1. Основные параметры ионообменников на основе фенолформальдегидного и карбамид-фенол-формальдегидного олигомера.

Nº	Показатели	Показатели Ионообменник на основе ФФО	
1	Размеры частиц, мм	0,8–2,0	1–2
2	Насыпной вес, г/мл	0,708	0,620
3	Удельный вес, мл/г	8,0	8,8
4	Степень набухания, %	0,5	0,25
5	Статическая обменная емкость, мг-экв/г	1,05–2,12	1,25–3,22
6	Динамическая обменная емкость, мг-экв/г	0,64–0,82	0,74–0,98

Катиониты используются при очистке технической воды в промышленности. Вода из природных источников содержит растворимые и нерастворимые органические и минеральные соединения. Природа этих органических и минеральных соединений зависит от типа источника, почвенно-климатических условий, геологических характеристик и отходов сельскохозяйственного и промышленного производства. Наиболее эффективным методом очистки и умягчения природных и сточных вод является ионообменный метод [19].

Таблица 2.	Результаты	процесса	умягчения	воды.
------------	------------	----------	-----------	-------

Nº	Сульфо-катиониты	Ионооб- менная емкость, г-экв/м ³	Остаточная жесткость воды, мкг-экв /дм ³	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
1	На основе немодифици- рованного ФФО	175,1	16	2,1
2	На основе ФФО, моди- фицированного карбамидом	241,3	20	2,7

Таблица 3. Базовый уровень факторов и степень изменения.

Have concerned	Шкала факторов				
паименование	X1	X2	X3		
Начальный уровень	50	135	2,5		
Предел изменения	10	15	0,5		
Нижний предел изменения	40	120	2		
Верхний предел изменения	60	150	3		

Таблица 4. Матрица планирования и результаты экспериментов.

Ортогональный центрально-композиционный план 2-го порядка для 3-х факторного процесса

Синтез и технология

Жесткие ионы в водах разной природы обычно определяют трилонометрическим методом. Результаты процесса умягчения воды (трилонометрический метод) с общей жесткостью 8,5 мг-экв/л приведены в таблице 2. Для сравнения в тех же условиях был испытан ионообменник на основе немодифицированного фенол-формальдегидного олигомера.

Изучение процесса получения ионобменника на основе функционализированного со-олигомера проводилось методом планирования многофакторных экспериментов. Здесь цель состоит в том, чтобы связать и оптимизировать ключевые параметры, которые влияют на процесс, с помощью математического полинома.

Планирование опытов проводилось на основе полномасштабного экспериментального плана. В результате экспериментов, проведенных в лабораторном реакторе известным методом, была применена матрица планирования [20–23].

В таблице 3 показаны основные уровни факторов и пределы изменения.

Таблица 4 показывает матрицу планирования «полнофакторного эксперимента».

Были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, в результате чего получено следующее уравнение регрессии.

 $Y = 75,601 + 0,956X_1 - 1,748X_{12} - 1,751X_{22} - 1,748X_{32}$

Был проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии:

а) ошибка практики;

б) пригодность коэффициентов уравнения регрессии;

с) адекватность модели исследуемому процессу.

Оптимизация процесса проводилась на основе предложенной математической модели. Определены оптимальные значения технологических величин процесса. Оптимальные значения технологических величин, соответствующие максимальной производительности, получаются следующим образом:

$X_1 = 40$ г, $X_2 = 140$ °С, $X_3 = 2,5$ часа

Эксперименты, проведенные в оптимальных условиях, показывают точность полученных результатов.

Результаты и их обсуждение

Когда на олигомер воздействуют концентрированной серной кислотой, происходит аналогичная реакция превращения с образованием химической связи, в результате чего образуется соответствующий ионнообменник, т.е. стало возможно размещение сульфогруппы в бензольном кольце.

Оптимальные параметры процесса сульфирования были изучены путем планирования многофакторного эксперимента, и было обнаружено, что максимальный выход составлял 78,13%, когда количество олигомера составляло 40 г, температура процесса составляла 140°С, а время процесса соответственно 2,5 часа.

													Вариац	ция распред	еления	
m	w	v		m	W	v	mW	mv	Wv	mWv						
x1	x2	x3		x1	x2	xЗ	x1*x2	x1*x3	x2*x3	x1*x2*x3	x1`=x11-d	x2`=x22-d	x3`=x33-d	У1	Уv	
300	150	3	1	1	1	1	1	1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	75,24	75,3	
40	150	3	2	-1	1	1	-1	-1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	74,17	74,5	
60	120	3	3	1	-1	1	-1	1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	74,86	74,9	
40	120	3	4	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	70,08	71,0	
60	150	2	5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	76,03	76,2	
40	150	2	6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0,2697	0,2697	0,2697	73,22	73,3	
60	120	2	7	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,2697	0,2697	0,2697	74,07	74,2	
40	120	2	8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0,2697	0,2697	0,2697	72,16	72,0	
72,924	135	2,5	9	1,2154	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	78,05	78,1	
31,384	135	2,5	10	-1,215	0	0	0	0	0	0	0,7468972	-0,7303	-0,7303	78,13	77,9	
50	182,31	2,5	11	0	1,2154	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	78,08	78,0	
50	94,152	2,5	12	0	-1,215	0	0	0	0	0	-0,7303	0,7468972	-0,7303	78,09	78,1	
50	135	3,646	13	0	0	1,2154	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	78,09	78,0	
50	135	1,569	14	0	0	-1,215	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	0,74689716	78,09	78,0	
50	135	2,5	15	0	0	0	0	0	0	0	-0,7303	-0,7303	-0,7303	78,09	78,0	

Исходя из статической емкости, а также механической стойкости, можно сказать, что основные показатели сульфокатионита на основе карбамид-фенол-формальдегидного олигомера, содержащего дополнительную амидную группу, выше. Это связано с наличием в новом ионообменнике функциональных групп с различной активностью.

При приготовлении воды для технических целей ионообменники мигрируют вместе с ионами магния и кальция в жесткой воде, т.е. мигрируют в ее активные области до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. В результате умягченная вода экономит около 10% электроэнергии и снижает расходы на обогрев за счет устранения накипи в системах нагревания.

Механизм деминерализации воды методом ионного обмена основан на способности удалять ионы металлов из электролита в эквивалентном количестве ионами ионообменника на основе олигомеров. На скорость процесса влияют следующие факторы: валентность ионов, их загрузка, степени влажности и т.д.

- 1. Энтелис С.Г. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985, 304 с.
- Наибова Т.М. Разработка технологии получения модифицированных фенол-формальдегидных олигомеров и композиций на их основе. //Вестник Азерб. Инженерной Академии. 2012, Том 4, №4, с. 84–93.
- Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимизд. Хим. лит., 1960, 349 с.
- Салдадзе К.М, Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты, 1980, 336 с.
- Наибова Т.М. Фенолформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанамином, бензиламином и бензамидом. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим.наук. 1987, с. 17.
- Ризаев Р.Г., Наибова Т.М., Рагимов А.В. Исследование модификации фенол-формальдегидных олигомеров бензогуанамином. //Докл. АН Азерб. ССР., 1987, Т.XLI, №6, с. 52–56.
- 7. Игитов Ф.Б., Турсунов Л.Т., Назирова Р.А. и др. Новые ионообменные полимеры поликонденсационного типа. «Современные материалы, техника и технологии» научно-практический журнал, 2016, №4, с. 80–88.
- Акимбаева А.М., Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е. Новые ионообменные материалы на основе эпоксиметакрилатов.//Пласт. массы, 2002, №7, с. 29–31.
- Shatirova M.J., Naibova T.M. Synthesis of glycidyl and thioglycidyl ethers of diacetylene series and their us as a modifier of phenol-formaldehide oligomers.//Chemistry and Chemical Technology. 2019, vol. 62, №1, p. 61–69.

- Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Товасаров А.Д. Синтез катионита на основе химически модифицированного бентонита.// Пласт. массы, 2005, №10, с. 27–29.
- Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Сульфирование азотсодержащих фенол-формальдегидных олигомеров. Ж. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. М.: 2011, №8 (31), с. 23–25.
- Наибова Т.М., Абдуллаева И.Г., Аббасова К.Г. Реакции превращения фенол-формальдегидного олигомера. Вестник Азербайджанской Инженерной Академии. Баку: 2013, №2, с. 79–83.
- Naibova T.M., Abbasova K.Q. Synthesis sulfocationites based on modified phenol-formaldehyde oligomers. International Scientific Journal Theoretical & Applied Science, Philadelphia, USA, №9 (77), 2019, p. 176–178.
- 14. Браун Д., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976, 436 с.
- 15. Амиров Ф.А., Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Мамедова А.А. Химическая технология высокомолекулярных соединений (Синтез и исследование высокомолекулярных соединений). Баку: Наука и образование, 2019, 120 с.
- Наибова Т.М., Аббасова К.Г. Изучение ионообменных высокомолекулярных соединений. Баку, Уч. пособие, АГНА, 2011, 115 с.
- Амиров Ф.А., Наибова Т.М., Аббасова К.Г., Салаев М.Р. Области применения экологически чистых ионообменников. International Conference on "Reconstruction and recovery in post-conflict situations – RRPCS", February 25–26, 2021, Baku/ Azerbaijan.
- Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев, ВШ, 1973, 225 с.
- Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. // Под. ред. М.М.Сенявина. М.: Наука, 1980, 180 с.
- 20. Юсубов Ф.Б., Дж.И. Мирзаи, Ч.Ш. Ибрагимов, Ф.А. Гашимов. Планирование эксперимента процесса каталитического превращения этилена на высококремнеземном цеолите, Вопросы химии и химической технологии. Украина, 2008, №3, стр. 37–39.
- Юсубов Ф.В. Математическое моделирование и оптимизация химических технологических процессов, Баку, АГНА, 2015, 598 с.
- Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. «Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии», Учеб. пособие для химико-технологических вузов, М.: Высшая школа, 1978, 319 с.

Модификация поверхности стеклянных микросфер комплексом поли-N-винилпирролидона с частицами кобальта

Modification of the surface of glass microspheres by a complex of poly-N-vinylpyrrolidone with cobalt particles

A.E. МИХАЙЛЮК¹, A.C. ОЗЕРИН², И.А. НОВАКОВ³ A.E. MIKHAILYUK¹, A.S. OZERIN², I.A. NOVAKOV³

¹ Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
 ² Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
 ¹ The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia
 ² Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia
 Alla.bagi@mail.ru

Изучено влияние поли-N-винилпирролидона на размерные характеристики, морфологию, состав частиц, полученных восстановлением ионов кобальта в водных растворах, и распределение частиц по поверхности стеклянных микросфер. Восстановление ионов кобальта в отсутствие поли-N-винилпирролидона приводит к образованию частиц размером 200 нм на поверхности стеклянных микросфер. Использование поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы размером от 30 до 300 нм, при этом наблюдается более локальное размещение частиц на поверхности стеклянных микросфер. Получаемые частицы представляют собой смесь металлического кобальта и оксидов кобальта.

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, ионы кобальта, наночастицы, стеклянные микросферы

The effect of poly-N-vinylpyrrolidone on the size characteristics, morphology, composition of particles obtained by the reduction of cobalt ions in aqueous solutions, and the distribution of particles over the surface of glass microspheres has been studied. The reduction of cobalt ions in the absence of poly-N-vinylpyrrolidone leads to the formation of particles with a size of 200 nm on the surface of glass microspheres. The use of poly-N-vinylpyrrolidone made it possible to obtain particles ranging in size from 30 to 300 nm, with a more localized distribution of particles on the surface of glass microspheres. The resulting particles are a mixture of metallic cobalt and cobalt oxides.

Keywords: poly-N-vinylpyrrolidone, cobalt ions, nanoparticles, glass microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-28-30

Получению и исследованию свойств композитов на основе полимеров и наноразмерных частиц кобальта уделяется большое внимание, что связано с широкими возможностями их применения [1]. Использование водорастворимых полимеров в процессе восстановления ионов кобальта приводит к получению наноразмерных частиц. Однако природа водорастворимого полимера влияет не только на размер частиц, но и на их физическую (например, агрегация) и химическую (окисление, гидролиз) устойчивость [2]. В работе [2] было показано, что большей стабильностью обладают частицы кобальта, полученные восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона.

В процессе получения частиц металлов добавление в реакционную массу наполнителя (носитель) может привести к адсорбции частиц на поверхности носителя, то есть модификации его поверхности [3, 4]. Стеклянные микросферы были выбраны в качестве носителя за их возможность обеспечивать высокую прочность, низкое водопоглощение, малую теплопроводность, высокую химическую стойкость [5, 6]. Модифицированные стеклянные микросферы представляют собой перспективный наполнитель для новых конструкционных материалов. Хорошая адгезия полых стеклянных микросфер к полимерным связующим позволяет создавать композиты на их основе с уникальным комплексом свойств [7, 8].

Поэтому целью работы являлось проведение модификации поверхности стеклянных микросфер кобальтсодержащими частицами, полученными восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона.

Экспериментальная часть

В работе использовали поли-N-винилпирролидон (молекулярная масса 360 000, Sigma-Aldrich), CoSO4 \times 7H2O (99%, Sigma-

Aldrich), NaBH₄ (99%, Sigma-Aldrich), полые алюмосиликатные микросферы фракционным составом 20–100 мкм и толщиной стенки 5–10% от диаметра.

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

Восстановление ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона или без него проводили при комнатной температуре, внося 2,5 мл свежеприготовленного раствора боргидрида натрия концентрацией 0,1 моль/л в интенсивно перемешивающийся раствор объёмом 25 мл, содержащий 0,002 осново-моль/л полимера, 0,005 моль/л сульфата кобальта и 0,1 г стеклянных микросфер. После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения водорода. Полученный осадок, содержащий модифицированные микросферы, отделяли от растворителя декантацией, высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток.

Изучение формы, состава и определение размеров частиц, полученных на поверхности стеклянных микросфер, проводили с использованием растрового электронного микроскопа Versa 3D DualBeam (FEI, США) в режиме низкого вакуума.

Обсуждение результатов

Для сравнительного анализа процесса модификации поверхности стеклянных микросфер кобальтсодержащими частицами, получаемыми восстановлением ионов кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона или без него, предварительно были изучены исходные стеклянные микросферы методом растровой

Сырьё и вспомогательные материалы

электронной микроскопии (рис. 1). Размер микросфер составляет 10–140 мкм, на поверхности присутствуют углубления размером 0,5–3,0 мкм. В процессе восстановления ионов кобальта могут образовываться не только металлические частицы кобальта, но и частицы оксидов и гидроксидов кобальта. Для анализа химического состава образующихся частиц на поверхности микросфер был определен поверхностный состав представленных микросфер до модификации, на рис. 2 даны усредненные показатели в точках 1–4.



Рис. 1. СЭМ-изображения стеклянных микросфер.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	
СК	1.25	2.08	7.16	37.52	
ОК	50.24	62.85	1937.61	8.1	
NaK	0.92	0.8	53.38	15.09	
AIK	22.86	16.96	2921.32	4.41	
SiK	23.5	16.75	2532.35	5.45	
КК	0.56	0.29	50.2	17.25	
TiK	0.66	0.28	44.93	19.35	

Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер.

Модификация стеклянных микросфер восстановлением ионов кобальта в водном растворе производилась двумя способами: в смеси микросфер и сульфата кобальта (рис. 3, 4) и смеси микросфер, сульфата кобальта и поли-N-винилпирролидона (рис. 5, 6). Предполагалось, что применение поли-N-винилпирролидона будет способствовать более равномерному распределению частиц кобальта по поверхности микросфер и получению более мелких частиц металла.



Рис. 3. СЭМ-изображения стеклянных микросфер с частицами кобальта.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
СК	14.7	25.06	140.33	12.23	ок	52.3	66.27	2375.2	7.78
ОК	40.5	51.84	1503.59	8.57	NaK	1.16	1.02	68.57	15.39
NaK	1.72	1.53	65.04	16.47	MgK	0.88	0.73	95.86	9.7
AIK	3.15	2.39	310.22	8.35	AK	18.29	13.74	2445.42	4.93
SIK	12.83	9.36	1513.42	5.56	SIK	22.52	16.25	2757.03	5.34
SK	0.91	0.58	101.34	12.91	КК	1.49	0.77	150.59	10.64
КК	0.47	0.24	47.24	17.11	TiK	0.56	0.24	42.76	19.47
СаК	0.31	0.16	27.6	26.24	FeK	0.64	0.23	27.63	24.02
FeK	0.62	0.23	26.73	27.91	CoK	2.18	0.75	79.93	13.55
CoK	24.8	8.62	872.53	2.92		В	точке	2	

в точке 1

Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер с частицами кобальта.

Без применения полимера были получены частицы кобальта размером около 200 нм, которые находятся в виде агрегатов. Форма индивидуальной частицы напоминает «снежинку» (рис. 3). Анализируя состав полученных частиц, можно сделать вывод о том, что кобальт максимально находится в агрегатах (рис. 4, точка 1), а также равномерно «распылен» по поверхности всей микросферы (рис. 4, точка 2).

Частицы, полученные восстановлением ионов кобальта в водном растворе поли-N-винилпирролидона, имеют форму «снежинки» размером 30–300 нм и находятся в виде агрегатов, но большего размера, чем в случае получения частиц без полимера (рис. 3, 5). Анализируя состав полученных частиц, можно сделать вывод о том, что кобальт содержится в основном в агрегатах, а часть поверхности остается неизменной, и присутствие кобальта там не определяется (рис. 6, точка 2).



Рис. 5. СЭМ-изображения стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
ОК	49.01	63.77	2091.58	7.7	ок	52.34	65.38	2367.95	7.63
NaK	1.07	0.97	56.21	15.5	AIK	24.16	17.9	3361.06	4.26
AIK	21.01	16.21	2551.71	4.97	SiK	23.5	16.72	2703.47	5.49
SiK	22.56	16.72	2431.48	5.61			TOURO	2	
кк	0.55	0.29	50.26	17.29		E	10460	2	
СаК	5.81	2.05	193.99	6.42					

в точке 1

Рис. 6. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона.

Анализ элементного состава частиц, полученных на поверхности микросфер, позволяет сделать предположение о том, что восстановление проходит в основном с образованием металлического кобальта. Наличие кислорода в элементном составе (до 50% масс) объясняется химическим составом микросфер. Таким образом, процесс модификации поверхности полых алюмосиликатных микросфер частицами кобальта в отсутствии поли-N-винилпирролидона приводит к получению звездоподобных наноразмерных частиц, распределенных по поверхности носителя. Применение поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы меньшего размера. При этом распределение таких частиц по поверхности носителя принимает более локальный характер, появляются крупные агрегаты частиц, что является результатом образования комплекса между несколькими частицами и макромолекулой полимера.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 122020100282-6.

- Khusnuriyalova A.F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G., Yakhvarov D. . Preparation of cobalt nanoparticles // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 30. P. 3023–3047. https://doi. org/10.1002/ejic.202100367.
- Озерин А.С. Получение наноразмерных частиц кобальта в присутствии водорастворимых полимеров / А.С. Озерин, А.Е. Михайлюк, Ф.С. Радченко, И.А. Новаков // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95, №1. – С. 82–86. https://doi.org/10.31857/ S0044461822010108.
- Михайлюк А.Е. Разработка эластомерных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков, модифицированных высокодисперсными частицами металлов [Текст]: дис. канд. техн. наук: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения. – Волгоград. – 2014. – 140 с.
- Пат. 2602129 С1 РФ. Способ получения модифицированных металлами наполнителей для резин Петрюк И.П., Михайлюк А.Е., Новаков И.А., Каблов В.Ф. – Заявл. 16.07.2015; опубл. 10.11.2016.
- Плешков Л.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимодействии геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств / Л.В. Плешков, А.Н. Трофимов, А.В. Байков, А.А. Смирнов // Пластические массы. – 2021. №1–2. – С. 33–37. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37.
- Казимиренко Ю.А. Влияние структурной неоднородности полых стеклянных микросфер на физико-химические процессы формирования материалов и покрытий / Ю.А. Казимиренко // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – Т. 6. – №7 (26). – С. 20–25. https://doi.org/10.15587/2312-8372.2015.55479.
- Чан В.К. Композиционные материалы на основе смеси полипропилена и полиолефинового эластомера, наполненные полыми стеклянными микросферами / В.К. Чан, В.С. Осипчик, Н.М. Чалая // Успехи химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 7 (230). – С. 117–119.
- Пат. 2551433С1 РФ. Катализаторы. Сандее А.Я., Терорде Р.Й. А.М. – Заявл. 28.04.2011; опубл. 27.05.2015.

Многофункциональный анализ параметров тканой армирующей структуры по функциональным свойствам элементарной периодической ячейки композитного материала

Multifunctional analysis of the parameters of a woven reinforcing structure based on the functional properties of a periodic unit cell of a composite material

С.В. ЕРШОВ, В.Б. КУЗНЕЦОВ, Е.Н. НИКИФОРОВА, И.А. СУВОРОВ, Н.Б. КОЗЛОВА, Е.Н. КАЛИНИН S.V. ERSHOV, V.B. KUZNETSOV, E.N. NIKIFOROVA, I.A. SUVOROV, N.B. KOZLOVA, E.N. KALININ

Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russia enkalini@gmail.com

Исследования параметров армирующей структуры в форме тканого полотна полимерного композитного материала проведены методами численных технологий с целью определения геометрических и упруго-вязких параметров элементарной периодической ячейки наполнителя, регулярно повторяющейся в его архитектуре.

Полученные результаты использованы при разработке компьютерной системы для проектирования и вычисления функциональных параметров элементарной ячейки армирующей тканой структуры полимерного композита.

Созданные численные образы поверхности текстильной армирующей структуры дали возможность внести корректировки результатов модельных решений, повышающие точность программного решения задачи по многофункциональному исследованию параметров наполнителя с целью выделения функциональных свойств элементарной периодической ячейки тканой структуры полимерного композита.

Ключевые слова: полимерный композитный материал, армирующая текстильная структура, параметрическая линзовидная, геометрическая модель структуры переплетения, 3D-модель структуры ткани, твердотельное моделирование, управляющие переменные

Investigations of the parameters of the reinforcing structure in the form of a woven fabric of a polymer composite material were carried out by numerical technologies in order to determine the geometric and elastic-viscous parameters of the elementary periodic cell of the filler, which is regularly repeated in its architecture.

The results obtained were used in the development of a computer system for designing and calculating the functional parameters of the unit cell of a reinforcing woven structure of a polymer composite.

The created numerical images of the surface of the textile reinforcing structure made it possible to make adjustments to the results of model solutions that increase the accuracy of the software solution of the problem of multifunctional study of the filler parameters in order to highlight the functional properties of the unit periodic cell of the woven structure of the polymer composite.

Keywords: polymer composite material, reinforcing textile structure, parametric lenticular, geometric models of weave structure, 3D-model of fabric structure, solid modeling, control variables

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-31-34

Основная часть

В виде объекта исследования была принята наиболее распространённая в производстве углеродная ткань HP-P195C (рис. 1) полотняного переплетения.

Таблица 1. Техническая спецификация углеродной ткани НР-Р195С.

Масса образца 10×20 см, г	3,4±5%
Тип пряжи в основе – карбон	3K 200
Толщина, мм	0,28±5%
Линейная плотность, г/см	1,8±2%
Тип переплетения, HT-fibre	3K 200

Лабораторный образец композитного материала с углеродной армирующей структурой изготовлен с использованием метода вакуумной инфузии. Время пропитки армирующей структуры эпоксидной смолой для однослойного образца композита составило 14 минут 6 секунд 09 миллисекунд. Полученные образцы углеродного материала были подготовлены для получения микроскопических фотоизображений (рис. 2).



Рис. 1. Образец углеродной ткани HP-P195C.



Рис. 2. Микроскопическое изображение полученного образца среза однослойного композитного материала на основе армирующей структуры – углеродной ткани и матрицы – эпоксидной смолы.

На микроскопическом изображении представлен результат пропитки тканой армирующей структуры, пустоты, образовавшиеся в пространстве между нитями, показывающие меру их заполнения вязкой матрицей – эпоксидной смолой. Полученные данные использованы для создания имитационной модели результата пропитки армирующей волокнистой структуры на основе метода конечного объёма.

При моделировании процесса заполнения вязкой матрицей капиллярно-пористой полимерной армирующей структуры использован метод конечного объема (МКО) системы Solidworks – метод представления и оценки дифференциальных уравнений в частных производных в форме алгебраических уравнений, описывающих физические законы сохранения. Метод конечного объема даёт возможность оценить точные выражения для усреднённых значений решения по некоторому заданному объему и использует эти данные для построения приближённых решений в пределах ячеек сетки [3].

При использовании метода выбирается некоторая замкнутая область течения жидкости на примере матрицы композита, для которой производится определение полей макроскопических величин (например, скорости, гидравлического давления), описывающих состояние среды во времени и удовлетворяющих заданным математически сформулированным физическим законам.

Например, для заданной величины φ в каждой точке O(*x*, *y*, *z*, *t*) пространства, окруженной некоторым замкнутым конечным объемом, в момент времени *t* существует следующая зависимость: общее количество величины φ в объеме может изменяться за счет следующих факторов:

- перемещение количества этой величины через поверхность, ограничивающую контрольный объем – поток;

ПО



Рис. 3. Алгоритм, обеспечивающий взаимосвязь между заданной глобальной управляющей и величинами соответствующих переменных со свойствами двунаправленности.

 генерирование некоторого количества величины ф внутри контрольного объема – сток.

Таким образом, при постановке задачи с применением МКО используется физическая интерпретация исследуемой величины

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla * (U_{\varphi}) - \nabla * (D_{\varphi} \nabla_{\varphi}) + \varphi = S_{\varphi}$$

где: $\partial \phi / \partial t$ – скорость изменения некоторой физической величины ϕ ; ϕ – реактивное слагаемое в абстрактном законе сохранения физической величины ϕ ;

 $\nabla * (U_{\varphi})$ – конвективное слагаемое в абстрактном законе сохранения физической величины φ ;

 $\nabla * (D_{\varphi} \nabla_{\varphi}) - диффузное слагаемое в абстрактном законе сохранения физической величины ;$

 S_{φ} – источниковое слагаемое в абстрактном законе сохранения физической величины φ .

С целью реализации возможности оптимизации топологии структурных параметров геометрической модели могут быть использованы глобальные управляющие переменные, объединяющие заданные размеры модели посредством системы математических уравнений с использованием возможностей в системе Solidworks инженерного модуля Flow Simulation для параметрического моделирования гидродинамики потока на основе метода конечного объема (Finite Volume). Модуль позволяет на этапе проектирования системы прогнозировать величины параметров жидкой фазы в синтезируемом объекте.

Глобальные управляющие переменные обеспечивают процедуры управления уравнениями и параметрами измерений, располагая свойством двунаправленности, обеспечивающим взаимосвязь между заданной глобальной переменной и величинами соответствующих переменных в соответствии с разработанным нами алгоритмом [1] (рис. 3).

Для математического описания моделируемой тканой армирующей структуры полимерного композита на данном этапе нами была использована параметрическая модель с линзовидным поперечным сечением нити [2].



Рис. 4. Параметрическая 3D-модель двумерной элементарной ячейки тканой армирующей структуры

Модель тканой ячейки с линзовидным поперечным сечением нити имеет более точное математическое описание и соответствие реальной тканой структуре, поэтому через данные уравнения можно получить математическое описание для других видов моделей армирующих структур [5]. Системы уравнений для линзовидной геометрической модели, использованные в настоящей работе, имеют вид [1]:

$$p_{1} = (l_{2} - D_{2}\theta_{2})\cos\theta_{2} + D_{2}\sin\theta_{2};$$

$$p_{2} = (l_{1} - D_{1}\theta_{1})\sin\theta_{1}(1 - \cos\theta_{1});$$

$$D_{1} = 2R_{2} + b_{1};$$

$$a_{2} = 2d_{2} + \sin\theta_{1};$$

$$b_{2} = 2d_{2} + \cos\theta_{1};$$

$$e_{2} = \frac{a_{1}}{b_{1}};$$

$$\text{Isin}\phi \mathbb{I}_{1} = \mathbb{I}_{2}e\mathbb{I}_{1}/(1 + e_{1}\mathbb{I}_{2});$$

$$h_{1} + h_{2} = b_{1} + b_{2};$$

$$l_{2} = D_{1}\theta_{1}.$$
(1)

где h_1 , h_2 – высота нитей основы и утка; a_1 , b_1 – высота линзовидного сечения нити/ширина линзовидного сечения нити;

D – сумма диаметров нитей основы и утка; d_1, d_2 – диаметры нитей основы и утка соответственно; p_1, p_2 – расстояние между нитями основы и уточной нити соответственно; l_1, l_2 – длины нитей основы и утка; θ_1, θ_2 – углы плетения нитей основы и утка, e – степень смятия нити. Индексы '1' и '2' в приведенных выше переменных относятся к деформации основы и утка соответственно [6].

По геометрическим параметрам материала, полученного в ходе реального эксперимента, были синтезированы 3D-модели в системе Solidworks (рис. 4). В качестве основных параметров использовались высота нитей основы и утка; высота линзовидного сечения нити/ширина линзовидного сечения нити; сумма диаметров нитей основы и утка; диаметры нитей основы и утка соответственно; расстояние между нитями основы и уточной нити соответственно; длины нитей основы и утка; углы плетения нитей основы и утка, степень смятия нити. Применение метода геометрического моделирования с использованием глобальных управляющих переменных позволяет изменять параметры модели применительно к конкретно решаемой задаче путем варьирования значений одной или нескольких управляющих переменных, получать подробную информацию о структуре ткани и оценить погрешность 3D-модели параметров тканой структуры после ее наработки на ткацком станке.



Рис. 5. Проекции твердотельной 3D-модели элементарной ячейки армирующей структуры в элементарном объеме системы Solidworks.

При исследовании движения потока вязкой матрицы в капиллярно-пористой тканой армирующей структуре элементарная ячейка была помещена в четырёхугольную призму, и с двух сторон созданы «заглушки», представляющие собой виртуальные объекты, имитирующие поток матрицы (подачу эпоксидной смолы) и создание внутреннего гидравлического давления. На входном потоке матрица, равная 0,01 м/с, а на выходном сечении задавалось давление окружающей среды, равное 800 КПа. Для фиксирования потока задан параметр реальной стенки.

В качестве входных данных выбран внутренний тип моделируемой задачи в виде нестационарного во времени потока, обтекающего твердое тело.

Для получения более точных результатов вычислений использована функция «Адаптация сетки», обеспечивающая дробление ячеек сетки таким образом, чтобы общее количество ячеек увеличивалось до достижения заданного разрешения. Flow Simulation автоматически выполняет адаптацию параметров сетки в вычислительном процессе.

При конструировании имитационной модели процесса пропитки углеродной тканой армирующей структуры эпоксидной смолой RIMR 426 Hexion использованы её параметры: плотность – 1180 кг/м³, динамическая вязкость – 0,5 Па·с.

При этом учтены как внешние параметры, определяющие гидродинамику вязкой матрицы, так и проницаемость армирующей капиллярно-пористой структуры волокнистого материала. Для численного воспроизведения свойств проницаемости углеродного материала – прохождения эпоксидной смолы через капиллярнопористую структуру углеродной ткани в разделе «Пористая среда» – нами была смоделирована виртуальная структура с заданными фильтрующими параметрами, дающая возможность прохождения жидкости через виртуальные поры элементарной ячейки наполнителя с создаваемыми гидравлическими сопротивлениями.

По визуализации результатов моделирования можно сделать вывод о скорости заполнения эпоксидной смолой внешних и внутренних областей армирующей структуры (рис. 6). Визуализация поля скоростей движения полимерной матрицы указывает на необходимость интенсификации процесса ее распределения во внутренних областях армирующего наполнителя.



Рис. 6. Визуализация динамики скорости потока вязкой матрицы в модели элементарной ячейки капиллярно-пористой армирующей структуры.

Выводы

Полученные системные в Solidworks цветные (здесь чёрно-белые на рис. 6) диаграммы позволяют визуально охарактеризовать динамику изменения скорости, траектории потоков вязкой матрицы в капиллярно-пористой армирующей структуре.

Визуально потоковая скорость матрицы по краям анализируемого образца, представляющего элементарную периодическую ячейку, численно может быть оценена как меньшая по величине, чем в его центре, где заполняемость армирующей структуры матрицей – эпоксидной смолой – происходит более интенсивно.

Результаты моделирования процесса пропитки углеродной волокнистой структуры вязкой матрицей дают возможность использовать разработанную трехмерную параметрическую модель в широком спектре задач прогнозирования заданных выходных параметров проектируемого изделия – препрега – на примере сложных геометрических структур как основы полимерного композитного материала. Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ по проекту 20-43-370007 р_а_Ивановская область: «Развитие научных основ прогнозирования функциональных и конструкционных параметров синтезируемых полимерных волокнистых композитных систем».

- Ершов С.В., Суворов И.А., Кузнецов В.Б., Никифорова Е.Н., Калинин Е.Н. Синтез 3D-модели тканой армирующей структуры текстильного композита средствами методологии численного объектно-ориентированного моделирования. Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021, № 1 (391). С. 114–119.
- Суворов И.А., Ершов С.В., Кузнецов В.Б. Разработка параметрической 3D-модели тканой армирующей структуры полимерного композиционного материала: сборник Всероссийской (с международным участием) молодежной научнотехнической конференции ПОИСК-2019. 2019. С. 310–312.
- Суворов И.А., Ершов С.В., Кузнецов В.Б., Калинин Е.Н. Создание параметрической 3D-модели тканой армирующей структуры композиционного материала: сборник XXII Международный научно-практический форум SMARTEX. 2019. С. 194–198.
- 4. Кожевников С.О., Кузнецов В.Б., Малов М.С. Анализ технических возможностей SolidWorks при моделировании движения жидкости в устройствах для механоактивации коллоидных систем. Качество продукции: контроль, управление, повышение, планирование: сборник научных трудов 5-й Междунар. молодеж. науч.-практ. конф. в 2-х томах, Т.1., Юго-Зап. гос. ун-т., Курск: Из-во ЗАО «Университетская книга», 2018. С. 335–341.
- 5. Chen X. Modelling and predicting textile behavior 2010. C. 25–29.
- Vassiliadis S. Mechanical Analysis of Woven Fabrics: The State of the Art // Advances in Modern Woven Fabrics Technology – 2011. C. 41–61.

Экспресс-метод обнаружения дефектов у половолоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой Express method for detecting defects in polysulfone hollow fiber membranes with different porous structures

Д.Н. МАТВЕЕВ, И.Л. БОРИСОВ, К.А. КУТУЗОВ, В.П. ВАСИЛЕВСКИЙ D.N. MATVEEV, I.L. BORISOV, К.А. КИТИZOV, V.P. VASILEVSKY

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia d matveev@ips.ac.ru

Предложен новый метод электропорометрии, позволяющий непрерывно исследовать протяженные участки половолоконной мембраны. Были получены образцы половолоконных мембран из полисульфона с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой. Данные мембраны были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца половолоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. У данных половолоконных мембран предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии. Была обнаружена связь размера обнаруживаемого дефекта с величиной сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Показано, что предложенный метод может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры половолоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Ключевые слова: экспресс-метод, пористая структура, электрические поля высокой напряженности, полимерные половолоконные мембраны

A new method of electroprometry has been proposed that allows continuous investigation of extended sections of a hollow fiber membrane. Samples of polysulfone hollow fiber membranes with different porous structures were obtained: finger-shaped and spongy. These membranes were examined on a laboratory electroprometric apparatus with continuous scanning along the length of the hollow fiber membrane sample at a high voltage of 15 kV. Defects were detected in these hollow fiber membranes by the proposed method of electroporometry, the nature of which was then investigated using scanning electron microscopy. A correlation was found between the size of the detected defect and the magnitude of the corona discharge current signal: the larger the defect, the greater the absolute value of the current. It is shown that the proposed method can be effectively used as an express method to study the homogeneity of the porous structure of hollow fiber membranes in extended areas with geometrical localization of possible defects.

Keywords: express method, porous structure, polymer hollow fiber membranes, high-intensity electric fields

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-35-39

Введение

Пористые мембраны активно применяются в таких процессах, как микро-, ультра-, нанофильтрация, контакторы газ-жидкость и др. [1–3]. Также они необходимы в качестве подложек для формования композиционных мембран с тонким разделительным слоем [4]. Современное мембранное газоразделение основано на полимерных половолоконных мембранах. Это позволяет достигать высоких плотностей упаковки мембраны в газоразделительном модуле (более 10000 м²/м³), создавать многомодульные стационарные и малогабаритные передвижные мембранные разделительные установки [5–7].

Эффективность технологии газоразделения существенно зависит от селективности и производительности полого волокна. Для получения композиционных половолоконных мембран с тонким разделительным слоем требуются высокопроницаемые подложки с контролируемой пористой структурой. Оптимизация такой пористой структуры невозможна без быстрого и надежного метода характеризации размеров транспортных пор мембраны.

Среди методов характеризации мембран можно выделить микроскопию (СЭМ, ПЭМ, АСМ и др.), физические методы определения размера пор мембраны и распределения пор по размерам и методы, основанные на анализе значений проницаемости и задерживания растворов эталонных молекул или частиц [8]. Физические методы для определения размера пор и распределения пор по размерам хорошо известны: микроскопия, точка пузырька и потоковая порометрия, порометрия по принципу взаимного вытеснения жидкостей, ртутная порозиметрия, равновесная сорбция паров, вытеснение жидкости газом (пермпорометрия), анализ термограмм жидкость/твердое тело при фазовом переходе жидкости в порах мембраны (термопорометрия) [9]. Методы, измеряющие задерживание молекул калибрантов мембраной, предоставляют информацию о структурных свойствах мембраны на основе моделей, основанных на представлениях о форме пор и закономерностях массопереноса через пористую среду.

Указанные выше способы характеризации мембраны относятся к разрушающим образец методам исследования. Поэтому актуальной задачей мембранной науки и технологии является создание нового экспресс-метода неразрушающего контроля пористой структуры мембран половолоконной геометрии. В работе [10] была показана принципиальная возможность использования неоднородного электрического поля высокой напряженности для неразрушающего контроля однородности пористой структуры плоских и половолоконных полимерных мембран с геометрической локализацией обнаруживаемых дефектов. Однако важной практической и фундаментальной проблемой при формовании пористых половолоконных мембран является исследование пористой структуры и обнаружение «дефектов» или крупных пор по длине мембраны. Известные методы порометрии не могут решить эту проблему. Целью данной работы является реализация разрабатываемого метода в режиме непрерывного сканирования

Анализ и методы расчёта

сформованной мембраны по всей длине с выявлением проблемных участков для их более детального исследования по прицельно отобранным образцам с использованием методики, разработанной в работе [10]. Для лучшей демонстрации возможности использования данного экспресс-метода исследовались мембраны с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой.

Экспериментальная часть

Для формования половолоконных мембран с различной пористой структурой были использованы формовочные растворы со следующим компонентным составом: полисульфон (ПСФ, BASF Ultrason[®] S 6010) в качестве мембранообразующего полимера, N-метил-2-пирролидон (НМП, AcrosOrganics, 99% extrapure) в качестве растворителя и дистиллированная вода в качестве добавки нерастворителя. Для приготовления формовочных растворов ПСФ и дистиллированную воду помещали в термостатируемый реактор и перемешивали со скоростью 150 об/мин при комнатной температуре. Затем добавляли НМП, увеличивали скорость перемешивания до 500 об/мин и перемешивали 24 ч при комнатной температуре (концентрация компонентов ПСФ/НМП/вода – 26%/70,2%/3,8%).

Образцы половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой получали методом инверсии фаз в варианте формования полого волокна с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при этом сформованное полое волокно, пройдя по приемным роликам через осадительные ванны с водой, наматывалось на приемный барабан [11]. В работе использовалась фильера с внешним/внутренним диаметрами 0,8/0,5 мм. Образцы половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой получали методом инверсии фаз с подачей различных внутренних осадителей (дистиллированная вода или смесь изопропанол/вода (50/50)) внутрь жидкого капилляра полимерного раствора для образования внутреннего канала.

Поперечные сколы половолоконных мембран были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропаноле и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя Cressington 108 auto Sputter Coater (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере (~ 0,01 мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съёмке микрофотографий составляло 15 кВ.

На рис. 1 показана измерительная часть установки, позволяющей непрерывно исследовать протяженные участки половолоконной мембраны. Основу измерительной части составляет система из двух подвижных роликов 1 и 3, обеспечивающих плотное огибание исследуемой мембраной конического ручья неподвижного полуролика 5 с имеющимся в его верхней части тонким каналом с коронирующим электродом. Ток в цепи измерительного электрода контролируется микроамперметром. Кинематически устройство сблокировано с блоком намотки установки получения половолоконных мембраны [12], обеспечивающим управляемую смотку сухой мембраны с катушки хранения на сухой приемный барабан установки.

Количественные параметры электрического поля измерительной части установки выбирались из соображений эффективной и стабильной работы устройства в стандартных условиях. При этом понималось, что параметры окружающей среды не будут изменяться в широких пределах, однако эти возможные изменения учитывались. Коронный разряд формировался системой «иглаплоскость» с отрицательным коронирующим острием. Известно, что для такой системы пробойная напряженность электрического поля для сухого воздуха составляет около 20 кВ/см [12]. Из конструктивных соображений межэлектродное расстояние было выбрано равным 3 см. Таким образом, предельное напряжение искрового разряда для выбранного межэлектродного расстояния составляет около 60 кВ. Рабочее напряжение устройства выбиралось из соображений безопасности возникновения искрового разряда, стабильного зажигания короны и возможности надежного контроля тока коронного разряда. Было установлено, что таким напряжением является 15 кВ, что в четыре раза меньше напряжения пробоя. Контролируемым параметром в предлагаемой схеме является ток коронного разряда, величина которого сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны. Здесь следует отметить, что при этом важно не абсолютное, а относительное значение тока по сравнению с током на неповрежденном участке исследуемой мембраны, другими словами отношение сигнал/шум, которое при изменении параметров собственно, коронного разряда меняться не будет.





Рис. 1. Измерительная часть установки для непрерывного сканирования по длине образца половолоконной мембраны. 1, 3 – вращающиеся ролики; 2 – дисковый измерительный электрод; 4 – микроамперметр; 5 – неподвижный полуролик с коронирующим электродом; 6 – половолоконная мембрана; 7 – коронирующий электрод; ИВН – источник высокого напряжения стабилизированный.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены СЭМ изображения поперечного сечения половолоконных мембран, полученных при различных внутренних осадителях. Видно, что мембраны имеют асимметричную структуру с двумя тонкими селективными слоями и промежуточным слоем с различной структурой: слой пронизан пальцевидными макровоидами, когда использовалась дистиллированная вода в качестве внутреннего осадителя, и губчатая структура, когда использовался раствор изопропанол/вода (50/50). Таким образом, варьируя жесткость внутреннего осадителя, можно получать половолоконные мембраны из ПСФ с различной пористой структурой: структуру с пальцевидными макропустотами при использовании жесткого внутреннего осадителя (дистиллированной воды) и губчатую структуру в случае использования более мягкого осадителя (раствора изопропанол/вода (50/50)).

Таблица 1. Геометрические параметры половолоконных ПСФ мембран с различной пористой структурой.

Внутренний осадитель	<i>D</i> _{внеш} , мм	$D_{\rm внут}$, мм	<i>d</i> , мм
Дист. вода	0,72	0,44	0,14
Изопропанол/вода (50/50)	0,66	0,41	0,13

Из изображений СЭМ были оценены средние значения геометрических параметров волокна, таких как внешний и внутренний диаметр ($D_{\text{внеш}}$ и $D_{\text{внут}}$), толщина стенки волокна d(таблица 1). Внешний диаметр половолоконной мембраны, полученной с использованием в качестве внутреннего осадителя дистиллированной воды, составил 0,72 мм, в случае изопропанол/ вода (50/50) – 0,41 мм, толщина стенки волокна при этом составила 0,14 мм и 0,13 мм, соответственно.



Рис. 2. СЭМ изображения поперечного сечения половолоконных мембран из ПСФ, полученных с использованием различных внутренних осадителей: а) дистиллированная вода – структура с пальцевидными макропустотами; б) изопропанол/вода (50/50) – губчатая структура.



Рис. 3. Зависимость тока коронного разряда от координаты измерения дефектного фрагмента половолоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами. Наличие дефекта/дефектов на координатах 152,6–153 см.

Были исследованы по 100 метров половолоконной мембраны из ПСФ с различной структурой (рис. 2). На рис. 3 приведен фрагмент результатов непрерывного измерения тока коронного разряда в зависимости от координаты измерения по длине половолоконной мембраны (второй метр от момента начала формования полого волокна). Можно заметить, что на координатах 152,6-153 см на половолоконной мембране наблюдается дефект или серия дефектов, о чем свидетельствует резкое увеличение значения тока. Средний ток разряда для полученной бездефектной половолоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами, как видим из рис. 3, составляет около 9 мкА. В то же время величина тока коронного разряда, который сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны, достигает значения до 24 мкА. Отношение сигнал/шум, таким образом, составляет 2,7, что, в свою очередь, позволяет нам предполагать наличие дефекта на данном участке половолоконной мембраны и отобрать его для дальнейшего исследования данного дефекта с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Дальнейшее непрерывное сканирование оставшейся длины образца половолоконной мембраны дефектов не выявило. Таким образом, непрерывное сканирование по длине образца половолоконной мембраны позволило определить только один дефект (на координатах 152,6-153 см от момента начала формования полого волокна) на 100-метровом участке половолоконной мембраны из ПСФ со структурой с пальцевидными макропустотами.

На рис. 4 а и б приведены фрагменты результатов непрерывного измерения тока коронного разряда в зависимости от координаты измерения по длине половолоконной мембраны с губчатой структурой (четвертый и седьмой метры от момента начала формования полого волокна). В данном случае также можно заметить, что на координатах 317,1 и 673,5 см на половолоконной мембране наблюдаются дефекты. Средний ток разряда для полученной без-

Таблица 2. СЭМ снимки обнаруженных дефектов у половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой.

Структура половолоконной мембраны из ПСФ	Координата от начала формования, см	Снимок СЭМ
Пальцеобразная	152,6–153,0	
Губчатая	317,1	300 мкм
Губчатая	673,5	300 MIKM

дефектной половолоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой составляет около 5 мкА. Значение данной величины ниже, чем для половолоконной мембраны из ПСФ с пальцевидной структурой (9 мкА), что, по-видимому, может быть связано с меньшим средним размером пор или меньшим показателем пористости полученных в данной работе мембран из ПСФ с губчатой структурой. Величина тока коронного разряда, который сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны, составляет 32 и 45 мкА. Следовательно, соотношение сигнал/шум составляет 6,4 и 9 для координат 317,1 и 673,5 см соответственно. В данном случае уровень сигнала выше как по абсолютному значению, так и относительно шума, чем в случае обнаруженного дефекта у половолоконной мембраны из ПСФ с пальцевидной структурой (рис. 3), что позволяет нам предположить, что дефекты, обнаруженные на координатах 317,1 и 673,5 см, больше по своим геометрическим размерам. Данные участки половолоконной мембраны из ПСФ были отобраны для дальнейшего исследования дефектов с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Дальнейшее непрерывное сканирование оставшейся длины образца половолоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой дефектов не выявило. Таким образом, непрерывное сканирование по длине образца половолоконной мембраны позволило определить два дефекта (на координатах 317,1 и 673,5 см от момента начала формования полого волокна) на 100-метровом участке половолоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой.



Рис. 4. Зависимость тока коронного разряда от координаты измерения дефектных фрагментов половолоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой. Наличие дефекта на координатах а) 317,1 см, б) 673,5 см.

Для исследования природы обнаруженных дефектов (рис. 3 и рис. 4 а, б) были использован метод сканирующей электронной микроскопии. Для этого из общей длины половолоконной мембраны были изъяты участки с дефектом. Длина данных участков составляла 2 см (с отступом по 1 см с каждой стороны от дефекта, так, чтобы обнаруженный дефект находился в середине данного участка). В таблице 2 представлены СЭМ снимки обнаруженных дефектов (рис. 3 и рис. 4 а,б) у половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой. Как видим из таблицы 2, в случае половолоконной мембраны из ПСФ с пальцеобразной структурой наблюдается серия периодических отверстий, которые как бы выстроены в одну линию. Это объясняет ширину пика на рис. 3, которая составляет примерно 3 мм. Эта ширина пика согласует и определяет длину данной полосы из дефектов, которую из снимков СЭМ также можно определить примерно в 3 мм. Величина наблюдаемых дефектов составляет 20-30 мкм. Данные дефекты, вероятно, могли быть нанесены половолоконной мембране из-за наличия микроскопического инородного предмета, соринки, в кольцевом отверстии фильеры, которая затем, возможно, потоком полимерного раствора была вынесена из самой фильеры. Это также объясняет то, что дефект возник в самом начале процесса формования половолоконной мембраны (на втором метре). В случае половолоконной мембраны из ПСФ с губчатой структурой, как можно видеть из таблицы 2, наблюдаются точечные дефекты, что хорошо соотносится с рис. 4 а и б, где наблюдаются довольно узкие пики. На координате 317,1 см наблюдаются 2 дефекта, величина которых составляет 35 и 40 мкм, а расстояние между ними -50 мкм, что соизмеримо с величиной самих дефектов. На координате 673,5 см наблюдается одиночный крупный дефект, величина которого составляет 180 мкм. Возможно, данные дефекты образовались на выходе волокна из фильеры, возможно, в процессе движения по приемным роликам или намотки на приемный барабан. Стоит также отметить, что наблюдается связь размера обнаруживаемого дефекта с величиной (уровнем) сигнала тока коронного разряда: чем больше дефект, тем больше абсолютное значение тока. Таким образом, результаты, полученные предложенным в работе методом электропорометрии, коррелируют с данными, которые получены с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран.

Выводы

Таким образом, был продемонстрирован метод электропорометрии, позволяющий непрерывно исследовать протяженные участки половолоконной мембраны. Были подобраны количественные параметры электрического поля измерительной части установки из соображений эффективной и стабильной работы устройства в стандартных условиях. Новый метод электропорометрии был реализован на образцах половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой Данные мембраны были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца половолоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. Длина каждого образца половолоконной мембраны с различной пористой структурой составляла 100 метров. У данных половолоконных мембран предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением СЭМ. Установлено, что результаты, полученные предложенным методом электропорометрии, коррелируют с полученными результатами с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран. Поэтому метод электропорометрии может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры половолоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.

- Zhang Y., Fu Q., Algal fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes and control strategies: A review (2018). Separation and Purification Technology, 203, 193-208.
- Malakhov A.O., Bazhenov S.D., Vasilevsky V.P., Borisov I.L., Ovcharova A.A., Bildyukevich A.V., Volkov V.V., Giorno L., Volkov A.V., Thin-film composite hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor (2019). Separation and Purification Technology, 219, 64-73.
- Matveev D., Vasilevsky V., Volkov V., Plisko T., Shustikov A., Volkov A., Bildyukevich A., Fabrication of ultrafiltration membranes from non-toxic solvent dimethylsulfoxide: Benchmarking of commercially available acrylonitrile co-polymers (2022). Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (1), 107061.
- Jhaveri J. H., Murthy Z.V.P., A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes (2016). Desalination, 379, 137–154.

- Peng N., Widjojo N., Sukitpaneenit P., Teoh M. M., Lipscomb G.G., Chung T.S., Lai J.-Y., Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future (2012). Progress in Polymer Science, 37(10), 1401–1424.
- Kirsch V.A., Bazhenov S.D., Numerical simulation of solute removal from a cross-flow past a row of parallel hollow-fiber membranes (2020). Separation and Purification Technology, 242, 116834.
- Kirsh V.A., Bazhenov S.D., Towards simulation of gas separation modules based on hollow fiber membranes (2020). Journal of Physics: Conference Series, 1696, 012041.
- Nakao S. Determination of pore size and pore size distribution (1994). Journal of Membrane Science, 96 (1-2), 131–165.
- 9. Zhao C., Zhou X., Yue Y. Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods (2000). Desalination, 129 (2), 107–123.

- Matveev D.N., Borisov I.L., Vasilevsky V.P., New Express Method of Non-Destructive Controlling of the Porous Structure of Asymmetric Membranes (2021). Key Engineering Materials, 899, 456–462.
- Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П. Влияние постфильерной вытяжки на морфологию половолоконных мембран из полисульфона (2020). Мембраны и Мембранные Технологии, 10 (6), 373–379.
- 12. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. 2-е изд. М.: Наука, (1992) 536 с. ISBN 5-02014615-3.

Композиционные материалы на основе фурановых аминопластов и наполнителя, полученных из возобновляемого сырья

Composite based on furan aminoplastics and filler obtained from renewable raw materials

Д.В. ТОКАРЕВ, Я.В. КАТАРИЯ, В.П. КАШПАРОВА, В.А. КЛУШИН, Н.В. СМИРНОВА D.V. TOKAREV, Y.V. KATARIA, V.P. KASHPAROVA, V.A. KLUSHIN, N.V. SMIRNOVA

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russia victorxtf@yandex.ru

Получены композиты на основе отходов производства 5-гидроксиметилфурфурола – «гуминов» и меламина или карбамида (в качестве сшивающего агента) с древесной мукой (в качестве наполнителя, 70% масс.). Проведены исследования физико-механических свойств материалов с различным содержанием меламина или карбамида, которые показали, что композиты гумины:меламин (2,5:1) и гумины:карбамид (2:1) имеют предел прочности 150 и 165 МПа соответственно и не уступают по этому показателю аналогичным композитам на основе меламино- и карбамидо-формальдегидных смол.

Ключевые слова: гумины, меламин, карбамид, аминопласты, композиты, физико-механические свойства

Composites based on waste products from the production of 5-hydroxymethylfurfural - "humins" and melamine or urea (as a cross-linking agent) with wood flour (as a filler, 70% by weight) were obtained. Studies of the physical and mechanical properties of materials with different contents of melamine or urea have been carried out, which have shown that the composites humins: melamine (2,5:1) and humins:urea (2:1) have a tensile strength of 150 and 165 MPa, respectively, similar to composites based on melamine and urea-formaldehyde resins.

Keywords: humins, melamine, urea, amino plastics, composites, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-40-41

Введение

За последние годы возросло осознание значительного влияния антропогенных процессов на изменение климата, главным образом, связанных со сжиганием ископаемого топлива. Экологические проблемы и глобальное потепление вызвали значительный интерес к использованию природных возобновляемых материалов для производства новых продуктов и сокращения антропогенных выбросов углекислого газа [1-4]. В связи с этим возрастает интерес к полимерам на основе возобновляемого сырья растительного происхождения. В этом отношении фурановые полимеры, получаемые с использованием 5-гидроксиметилфурфурола и других фурановых мономеров, являются достойной альтернативой полимерам, получаемым из ископаемого сырья [5-7]. С точки зрения прочности, жесткости, долговечности, технологичности композиционные материалы зачастую более привлекательны, чем чистые полимеры. В настоящее время самыми распространенными матрицами, используемыми для изготовления полимерных композитов, являются термореактивные смолы, получаемые в основном из нефтехимических продуктов, например, фенолов и формальдегида. Растущая озабоченность по поводу экологических проблем привела к усилению тенденции к созданию «зеленых» композитов на основе фурансодержащих полимерных матриц и растительных наполнителей, отличающихся широкой доступностью, низкой стоимостью, экологичностью и устойчивостью [8-10].

Ранее нами были получены фурансодержащие полимеры, аналогичные карбамидо- и меламино-формальдегидным смолам на основе 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и меламина или карбамида: 5-ГМФ-меламин (HmfMe) и 5-ГМФ-карбамид (HmfCarb). Эти полимеры показали высокую термо- и огнестойкость. Однако представляло интерес получение подобных полимеров не только на основе 5-ГМФ высокой чистоты, который относительно дорог, но и с использованием более дешевого 5-ГМФ-сырца (85%), а особенно отходов его синтеза – гуминовых смол. Гуминовые смолы представляют собой фурансодержащие олигомеры, имеющие различные функциональные группы, в том числе гидроксильные и

альдегидные [5, 11]. Поэтому следовало ожидать, что эти смолы так же будут реагировать с меламином и карбамидом, как со сшивающими агентами с образованием трехмерных структур, обладающих качествами, не уступающими полимерам на основе чистого 5-ГМФ. Задачей данного исследования было получение композитов на основе гуминовых олигомеров, меламина (HumMe) и карбамида (HumCarb), с использованием наполнителя растительного происхождения (древесная мука).

Экспериментальная часть

Фурановые полимеры были получены путем плавления смеси карбамида (или меламина) и гуминовых олигомеров. В ступку помещали фурановый компонент и азотсодержащий сшивающий агент (меламин или карбамид) в массовых соотношениях 1:1; 2:1; 3:1. Компоненты тщательно перемешивали в течение 15–20 мин. Готовые смеси переносили в керамические формы, нагревали в термошкафу и выдерживали при заданной температуре в течение одного часа. Выход полимера составлял 80–90%. Полученные аминопласты представляют собой твердые мезо-пористые темно-коричневые массы.

Композиты на основе гуминов и азотсодержащих соединений (меламина, карбамида) и наполнителей получали по следующей методике. Навеску гуминов (1–3 г) растворяли в 5–10 мл ацетона и смешивали с древесной мукой в количестве 70% масс (от общей массы композита). Далее смесь сушили в течение 2 часов при температуре 80°С, охлаждали до комнатной температуры и смешивали с соответствующим количеством азотсодержащего агента (меламин, карбамид), соблюдая те же соотношения, что и при получении полимеров (1:1; 2:1; 3:1). Компаунд помещали в пресс-форму и прессовали изделие при температуре 180°С и давлении 10 МПа в течение 20 мин.

Исследование механических свойств образцов композитов проводилось на универсальной испытательной машине РЭМ 20 (Метротест, Россия). Образец (цилиндр h = 20 мм, r = 12 мм) помещался между двумя плитами машины с датчиком для измерения усилия сжатия. Испытание проводилось со скоростью 10 мм/мин

до разрушения. Разрушение определялось на основании внезапного падения приложенной сжимающей нагрузки.

Результаты и обсуждение

Были успешно получены полимеры на основе гуминовых олигомеров и меламина (HumMe) и карбамида (HumCarb). В чистом виде полимеры представляют собой хрупкие пены, аналогичные по внешнему виду и свойствам полимерам 5-ГМФ-меламин (HmfMe) и 5-ГМФ-карбамид (HmfCarb). Поэтому для создания прочных конструкционных материалов необходимо изготавливать композиты с наполнителями. Одним из самых доступных и недорогих растительных наполнителей для изготовления пресс-материалов является древесная мука. Отпрессованные композиты на основе гуминовой смолы, меламина (карбамида) и древесной муки HumMe/Wp (Wp – Wood powder) имеют вид темно-коричневых цилиндров (рис. 1а).



Рис. 1. Фотография композита HumMe/Wp; (б) разрушающее напряжение для композитов, изготовленных при различных массовых соотношениях гумины:меламин (карбамид) (содержание древесной муки 70% масс).



Рис. 2. Зависимость нагрузки на образец композита от деформации при массовых соотношениях гумины:меламин (карбамид): 1) 1:1; 2) 1,5:1; 3) 2:1; 4) 2,5:1; 5) 3:1. a) HumMe/Wp, б) HumCarb/Wp. Содержание древесной муки 70% масс.

Для более точной оценки влияния содержания меламина или карбамида в компаунде на прочность композитов, кроме заявленных соотношений гуминовая смола : меламин (карбамид) (1:1, 2:1,

3:1), дополнительно были исследованы материалы с соотношением 1,5:1, 2,5:1. Наибольшую прочность (165 МПа) показали композиты с добавлением карбамида при соотношении гумины:карбамид 2:1 (рис. 16). Данные материалы по прочности не уступают используемым в промышленности карбамидо- и меламино-формальдегидным композитам (например, древесностружечные плиты, предел прочности 140 МПа). При дальнейшем увеличении содержания меламина и карбамида прочность композитов снижается, по-видимому, вследствие накопления в системе непрореагировавшего азотсодержащего компонента.

По виду зависимости нагрузки от деформации образцов композитов (рис. 2) можно сделать вывод, что материалы разрушаются как прочные неэластичные сшитые полимеры, прочность которых возрастает до соотношения 2,5:1.

Выводы

Разработаны составы и исследованы свойства композиционных материалов на основе гуминовой смолы, азотсодержащих сшивающих агентов (меламин, карбамид) и наполнителя растительного происхождения. Показано, что композиты на основе гумино-карбамидного или гумино-меламинового полимера, наполненные древесной мукой, обладают прочностными характеристиками (предел прочности на сжатие 150 и 165 МПа соответственно), не уступающими таковым для аналогичных карбамидо- и меламино-формальдегидных композитов (древесностружечные плиты, предел прочности 140 МПа) и способны быть экологически безопасной альтернативой токсичным фенопластам.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00177).

- Hou Q. et al. Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural //Green Chemistry. 2021. V. 23, N.1. P. 119–231.
- Zhao X. et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future //Energy & Environmental Science. 2017. V. 10, N. 9. P. 1885–1910.
- Klushin V.A. et al. Technological aspects of fructose conversion to high-purity 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical // Russian Journal of Organic Chemistry. 2016. V. 52, N.6. P. 767–771.
- Клушин В.А. и др. Оптимизация процесса дегидратации углеводов до 5-гидроксиметилфурфурола в двухфазной системе //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2016. №4 (192). С. 110–114.
- Kashparova V.P. et al. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass //Russian Chemical Reviews. 2021. V. 90, N.6. P. 750.
- Kucherov F.A. et al. Chemical transformations of biomass-derived C6-furanic platform chemicals for sustainable energy research, materials science, and synthetic building blocks //ACS sustainable chemistry & engineering. 2018. V. 6, N.7. P. 8064–8092.
- Galkin K.I., Ananikov V.P. Intermolecular Diels-Alder Cycloadditions of Furfural-Based Chemicals from Renewable Resources: A Focus on the Regio-and Diastereoselectivity in the Reaction with Alkenes //International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22, N.21. P. 11856.
- Tumolva T. et al. Evaluating the carbon storage potential of furan resin-based green composites //Proceedings of the 17th international conference on composite materials, Edinburgh, UK. 2009. P. 27–31.
- Ali A. et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review //Journal of Industrial Textiles. 2018. V. 47, N.8. P. 2153–2183.
- Mak K., Fam A. Fatigue Performance of Furfuryl Alcohol Resin Fiber-Reinforced Polymer for Structural Rehabilitation //Journal of Composites for Construction. 2020. V. 24, N.3. P. 04020012.
- Shen H., Shan H., Liu L. Evolution process and controlled synthesis of humins with 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as model molecule //ChemSusChem. 2020. V. 13, N.3. P. 513–519.

Влияние различных модификаторов на свойства вторичного полиэтилена, подходы к рециклингу пластмасс

Influence of various modifiers on the properties of recycled polyethylene, approaches to plastic recycling

> М.Д. РАГУШИНА^{1, 2}, В.В. БИТТ¹, Е.В. КАЛУГИНА¹ M.D. RAGUSHINA^{1, 2}, V.V. BITT¹, E.V. KALUGINA¹

> > ¹ ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия ² ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА», Москва. Россия ¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia ² MIREA — Russian Technological University Kalugina@polyplastic.ru

В статье представлены результаты исследовательской работы, проведенной специалистами ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» по модификации вторичных полиэтиленов малыми добавками различной химической природы. Приведены результаты оценки вязкости и физико-механических свойств полученных материалов, а также реологические кривые. Приведены данные по введению антиоксидантов во вторичные материалы для повышения термостабильности после рециклинга. Показано, что применение выбранных модификаторов позволяет повышать или понижать вязкость материала, при этом прочностные свойства практически неизменны. Показана возможность рециклинга сшитых полиэтиленов, приведены данные по вязкости и физико-механическим свойствам полученного регранулята, которые близки к свойствам экструзионных марок.

Ключевые слова: модификаторы вязкости, вторичный полиэтилен, рециклинг РЕХ-а

The article presents the results of the research carried out by the specialists of POLYPLASTIC Group LLC on the modification of recycled polyethylene with small amount of various chemical additives. The results of the evaluation of the viscosity, physical and mechanical properties of the obtained materials, as well as rheological curves, are presented. Data on the introduction of antioxidants into recycled materials to improve thermal stability after recycling are presented. The use of this modifiers makes it possible to increase or decrease the viscosity of the material, while the strength properties are practically unchanged. The possibility of cross-linked polyethylene recycling is shown, data on the viscosity and physical and mechanical properties of the obtained granulate are given, which are close to the properties of extrusion grades.

Keywords: viscosity modifiers, recycled polyethylene, PEX-a recycling

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-42-45

Законодательство в промышленно развитых странах включает требования, касающиеся снижения отходов и их переработки (рециклинга) для всех категорий материалов. Особое внимание уделяется упаковочным материалам, материалам для автомобилестроения, электроники и строительства. Например, предполагается, что повторное использование и/или рециклинг после утилизации транспортного средства должен составлять до 85-90 масс.% автомобиля. Вторичные пластики в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, должны соответствовать тем же требованиям, что и исходный первичный материал, т.е. миграция примесей должна быть минимальна. Это подразумевает, что должна быть известна предыстория вторички, либо материал должен быть специально очищен в технологическом процессе переработки. Оказалось, что процессы высокотемпературной очистки расплава полимера бутылок из ПЭТ или ПЭВП позволяют удалить примеси в такой степени, что материалы можно вновь использовать для пищевой упаковки [1]. Рассмотрим основные различия между первичными и вторичными материалами.

Отличие свойств данных материалов обусловлено множеством факторов. Предварительная деструкция за счет старения/окисления приводит к химическим изменениям (содержание карбонильных групп, гидропероксидов, концентрация двойных связей, центры инициирования для дальнейшего окисления), к изменению молекулярной массы (деструкция, разветвление, сшивка), к изменению реологии расплава и механических свойств, переменности состава. Так как вторичное сырье является смесью, то его свойства также зависят от типа/сорта входящих полимеров, метода синтеза/ катализатора, несовместимости (разделения фаз), входящих добавок, предварительной деструкции и переменности состава.

На свойства вторичного сырья также влияет наличие посторонних инородных примесей, в качестве которых выступают: другие полимеры, следы металлов (катализируют автоокисление!), контактная среда, неорганические примеси, органические примеси и продукты их разложения (чернила, краски, адгезивы и др.) [2].

Неоднородность по составу и остаточные примеси во вторичке есть всегда, даже если материал был тщательно рассортирован, сепарирован и очищен [3–5].

Очевидно, что уже на первом сроке эксплуатации материалов в изделиях в полимерах протекают различные деструкционные реакции в результате механохимических, химических, фотоокислительных процессов. В результате в макромолекуле образуются дефектные фрагменты: алкильные, алкоксильные, алкил- и ацилпероксидные и другие группы. В полиолефинах деструкционные реакции окисления протекают по классическому радикально-цепному механизму через образование гидропероксидов. В результате деструкции происходит разветвление и сшивание макромолекул. Реакции диспропорционирования и деполимеризации приводят к образованию низкомолекулярных продуктов. При деструкции поликонденсационных полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.) молекулярная масса в основном снижается за счет гидролитических реакций. Структурная неоднородность повышается с увеличением срока эксплуатации материалов в изделиях и обычно зависит от условий эксплуатации. Окисленные олефиновые структуры, образованные в результате длительной эксплуатации, например, деталей из ПЭ или ПП, с большей вероятностью подвержены деструкционным реакциям, чем исходный первичный полимер [5]. Кроме того, следует учитывать, что смешение вторички с первичным полимером при рециклинге может привести к инициированию деструкционных реакций в первичном полимере.

Кроме того, следует учитывать, что вторичные материалы, даже в случае тщательной очистки и отмывки, всегда содержат микропримеси и другие инородные материалы. Источниками этих микропримесей могут быть в том числе и продукты превращения антиоксидантов, введенных в первичный полимер. Например, в результате реакции фенольных антиоксидантов с гидропероксидами образуются окрашенные продукты реакции хиноидного типа, а в результате реакции гидропероксидов и фосфитов образуются фосфаты. Соли – продукты превращения НАLS (пространственно затрудненных аминов) – не растворимы в полимерах и могут выступать в качестве нуклеаторов в кристаллизующихся полимерах и/или оказывать влияние на реологию расплава. Обычно израсходование стабилизаторов приводит к недостаточной защите полимера при вторичном применении.

Даже в первичных полимерах примеси остатков катализаторов могут оказывать негативное действие на качество готового продукта и поведение материала при переработке и эксплуатации в изделиях [5]. Особенно это проявляется при вторичной переработке смесей полимеров разных марок, как показано авторами на примере ПЭ. Негативное влияние также могут оказывать металлические примеси из наполнителей, антипиренов, пигментов, а также загрязняющих сред, контактирующих с полимером при эксплуатации. Часто эти продукты являются крайне вредными для полимера из-за термической нестабильности, приводят к снижению механических свойств.

Крайне негативно влияет на качество вторички загрязнение инородными полимерами, т.к. большинство полимеров несовместимы. Например, примеси ПВХ в полиолефинах снижают их термостабильность, и наоборот, примеси ПЭ в бутылочных марках ПВХ затрудняют его переработку в изделия и т. п.

Работая со вторичкой, нужно понимать, что исходные первичные полимеры всегда содержат различные добавки. При этом во вторичных материалах эти добавки при взаимодействии между собой могут проявлять совершенно противоположные эффекты – синергизма и антагонизма.

Улучшения качества вторичных материалов можно добиться путем повторной (дополнительной) стабилизации или специальной модификации [1, 6]. Подходы к стабилизации вторички принципиально не отличаются от стабилизации первичного материала и должны учитывать условия эксплуатации конечного продукта. Основная разница заключается только в увеличении дозировок добавок и соотношении синергических смесей, например, фенол/ фосфит. В специально разработанных смесях для рециклинга обычно преобладает содержание вторичного антиоксиданта. Опыт вторичной переработки различных видов изделий представлен в табл. 1 [2].

Таблица 1. Справочные данные: исследование материалов и их повторной стабилизации.

Тип полимерного материала	Источник – изделие	Новое применение
ПП	Пленки	Пленки
ПП	Ящики	Ящики, трубы
ПЭНП/ЛПЭНП	Пленки	Пленки, трубы
ПЭВП	Ящики	Ящики
ПЭВП	Контейнеры	Контейнеры
ПЭВП	Мусорные баки	Мусорные баки
ПЭВП	Бутылки	Мусорные баки
Смеси пластмасс	Упаковка	Профили

По данным авторов, на примере смесей ПЭНП/ПЭВП (70%/30%) [2] без добавления стабилизаторов длительная термостабильность

трубы при 110°C составила 52 дня, а с комплексной системой из фенола/фосфита и HALS – 97 дней, дополнительная добавка антацида увеличила стойкость к старению до 116 суток.

Анализ научно-технической информации показывает, что практически все термопласты можно подвергать многократному рециклингу при грамотном подборе малых добавок для торможения деструкционных процессов. Важно понимать, для какого вида изделия следует использовать вторичный регранулят. Ниже приведем несколько примеров изменения свойств вторички путем модификации малыми добавками.

При введении модификаторов вязкости различной химической природы можно заметно понизить или повысить ПТР регранулята ПЭВП. На примере регранулята (канистры/флаконы), различающегося ПТР, показано влияние добавки МВ-1 (производные бисмалеимида) на вязкость и физико-механические свойства композиции.

> Влияние добавки MB-1 на ПТР (ГОСТ11645-73)



≡ σрт(+3% MB-1), МПа П = σрт, МПа

Рис. 1. Влияние добавки МВ-1 на вязкость и физико-механические свойства регранулятов ПЭВП (№1 и №2, различающихся ПТР).

		Физико-механические свойства						
	ПТР _{5мин} /ПТР _{20мин} (при 250°С, 5 кг, 2 мм, г/10 мин)	Предел текучести при растяжении (МПа) / Относительное удлинение при пределе текучести (%)	Прочность при растяжении (МПа) / Относительное удлинение при разрыве (%)	Изгибающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Шарпи с надрезом,		
		растяжение		изгиб		кДж/м²		
ПЭВП	1,67/1,49 = 1,12	29/8,5	18/56	21	862	15		
(50/50) ПЭВП/РЕХ-а	0,42/0,40 = 1,05	33/11	20/34	20	851	19		
(40/60) ПЭВП/РЕХ-а	0,51/0,45 = 1,13	31/10	18/40	21	861	18		
(30/70) ПЭВП/РЕХ-а	0,40/0,34 = 1,18	32/10	18/36	20	818	19		
(10/90) ПЭВП/РЕХ-а	0,21/0,18 = 1,17	31/11	19/34	20	810	29		
PEX-a (100)	0,16/0,15 = 1,07	34/12	20/31	19	760	21		





≡ ПТР (+5% МВ-2) г/10 мин

Ш ПТР г/10 мин

Влияние добавки MB-2 на модуль упругости при растяжении (ГОСТ 34370-2017)



■ орт(+5% MB-2), МПа = орт, МПа

Рис. 2. Влияние добавки МВ-2 на вязкость и физико-механические свойства регранулятов ПЭВП (№1 и №2, различающихся ПТР).

Важно отметить, что добавка одновременно с понижением ПТР заметно увеличивает эластичность композиции, практически не изменяя прочностные свойства.

На рис. 2 представлен пример действия модификатора вязкости другой химической природы – MB-2 (полиолефиновый эластомер) – на свойства тех же регранулятов ПЭВП.

Добавка полиолефинового эластомера эластифицирует расплав, повышая ПТР, но не оказывает заметного влияния на прочностные свойства регранулята.





Судя по характеру реологических кривых (рис. 3), заметный эффект действия добавки, повышающей вязкость расплава, наблюдается при низких скоростях сдвига (0,02–1,28 с⁻¹), реализуемых, например, при экструзии трубы. При более высоких скоростях сдвига действие добавок нивелируется.





Рис. 4. Влияние добавок различных антиоксидантов на термостабильность регранулята №2 ПЭВП.

Как было сказано выше, практически любая вторичка при рециклинге требует повышения термостабильности. На рис. 4 представлены данные оценки термостабильности по времени окислительной индукции регранулята №2 ПЭВП (ПТР=1,6 г/10 мин) без



дополнительной стабилизации и с добавками различных антиоксидантов.

Приведенные результаты показывают эффективность различных стабилизирующих добавок при рециклинге ПЭВП.

Бытует ошибочное мнение о невозможности рециклинга сшитых ПЭ, например, РЕХа. Судя по данным ДСК (рис. 5), при нагревании в диапазоне температур 60–150°С РЕХа характеризуется широким пиком плавления (температура плавления по пику 132°С), при охлаждении полимер кристаллизуется в диапазоне температур 77–120°С (пик кристаллизации при 112°С), при повторном нагреве плавление и кристаллизация происходят в том же температурном интервале, и так многократно...

Поэтому дробленку РЕХа можно экструдировать так же, как и другие термопласты. В табл. 2 представлены характеристики композиций, полученных методом компаундирования 100% дробленки РЕХа и смеси дробленки РЕХа с ПЭВП.

Время окислительной индукции композиций составило 15–20 мин при 200°С.

Опытными работами показана возможность вторичной переработки сшитого ПЭ РЕХ-а. Полученный из него регранулят имеет свойства, близкие к материалам экструзионных марок. Полученный регранулят нельзя использовать для изготовления трубы, но целесообразно применять в неответственных изделиях товарнобытового назначения, как и большинство рециклизованных полимеров.

- А.В. Фомцов. Новые эффективные термостабилизаторы вторичного ПЭТ /Полимерные материалы (2021), декабрь, №12, с. 24–25.
- Х. Цвайфель, Р.Д. Майер, М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: Профессия, 2010.
- Хаген Ханель, Ахим Рот. Обеспечение термостабильности пластика в его «второй жизни» /Полимерные материалы /(2021) октябрь/Kunstoffe (2021), с. 2–5.
- Б.В. Набер. Старый пластик и море. Проблемы производства, потребления и рециклинга пластмасс. Часть 2 /Полимерные материалы/(2021) февраль №2, с. 30–37.
- 5. Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986, 256 с.
- И.Х. Мингалимов. Новые возможности вторичной переработки пластмасс /Полимерные материалы (2021) май, с. 38–42.

Гидрогели поливинилового спирта и их применение в индустрии детских товаров Polyvinyl alcohol hydrogels and their application in the baby products industry

А.Н. ПОЛЕТАЕВА, Е.С. БОКОВА, Н.В. ЕВСЮКОВА, А.Д. ЗУБАРЕВА, Г.М. КОВАЛЕНКО A.N. POLETAEVA, E.S. BOKOVA, N.V. EVSYUKOVA, A. D. ZUBAREVA, G.M. KOVALENKO

> Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия Kosygin Russian State University (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia gregoryi84@mail.ru

В работе получена базовая композиция на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексов свойств и увеличенным сроком эксплуатации.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, гидрогели, сшивающие агенты, индустрия детства

A basic composition based on polyvinyl alcohol hydrogel was obtained to create a plastic mass of the "Slime" type with the required set of properties and an extended service life.

Keywords: polyvinyl alcohol, hydrogels, crosslinkers, childhood industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-46-49

Уникальные свойства полимерных гидрогелей хорошо известны и широко используются в различных областях, таких как медицина, биотехнология, пищевая промышленность и др. В последнее время такого рода полимерные системы вызывают к себе повышенный научно-практический интерес в связи с возможностью их применения в производстве развивающих изделий детского ассортимента.

К таким изделиям относят пластичные массы (массы для лепки), известные как пластилин, массы для моделирования, кинетический песок, полимерная глина, воздушный пластилин, а также популярные игрушки «антистресс» («Слаймы/Slime», «Лизуны» и «Hand Gum»).

Благодаря своей тактильной органолептике, обусловленной выраженной высокоэластичностью и пластичностью, такие изделия, помимо развития интеллекта, объемного и пространственного мышления у подрастающего поколения, имеют терапевтический эффект и могут быть использованы в качестве тренажеров для разработки моторики и двигательных функций, восстановления кровообращения и нормального обмена веществ в период реабилитации после травм и/или операционного вмешательства, а также средств для стабилизации эмоционального состояния и медитации.

По данным маркетинговых исследований, на рынке товаров пластичные массы представлены производителями из Китая, Беларуси и России. Отечественные компании, такие как ООО «СИЛЬВЕРТОЙЗ», ООО «Дельта», ООО «ОПТ СМАЙЛ», ООО «МКИ» и другие производят и реализуют данные продукты в сравнительно малых объемах. Кроме того, они не раскрывают полной информации о компонентах рецепта, указывая на маркировке лишь общие наименования компонентов готовой композиции (вода, полимер, пластификатор, сшивающий агент, консервант, краситель, ароматизатор и др.).

Исходя из области применения пластичных масс типа «Слайм», «Лизун», «Напd Gum» в качестве основного полимерного сырья и всех компонентов рецепта для их производства необходимо использование экологически безвредных веществ, соответствующих требованиям в области безопасности (требования гигиенической безопасности игрушек в соответствии с техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности игрушек» (ТР ТС 008/2011) токсиколого-гигиеническим, микробиологическим, санитарно-химическим и органолептическим показателям [1].

Исходя из функциональных свойств пластичных масс рассматриваемого назначения, которые обусловлены способностью полимера к гелеобразованию, а также проявлению в процессе эксплуатации высокоэластических и пластических деформаций, определенный интерес представляют композиции на основе поливинилового спирта (ПВС), который отвечает всем вышеперечисленным требованиям, в том числе в части безопасного применения в индустрии детских товаров [2].

Известно, что перечисленные свойства ПВС, и, прежде всего, его способность к растворению в воде и образованию гидрогелей, определяются составом и строением полимера, которые закладываются в процессе его получения [3].

Основным способом получения ПВС являются реакции полимераналогичных превращений, например, взаимодействие раствора едкого натра с раствором поливинилацетата в метиловом спирте, в результате чего происходит омыление ацетатных групп. Последующая обработка, включающая в себя отделение выпавшего в осадок ПВС от жидкой фазы, промывку его водой и сушку, приводит к получению порошкообразного полимера, который представляет собой сополимер, содержащий как гидроксильные (омыленные), так и часть остаточных ацетатных групп [3]. При этом степень омыления можно регулировать, получая полностью гидролизованный ПВС (98% омыленных групп), ПВС с переходной степенью омыления и частично гидролизованный ПВС [3].

По своему строению поливиниловый спирт – линейный термопластичный полимер с невысокой степенью разветвленности, степень кристалличности которого составляет от 45 до 70 [4].

В зависимости от глубины реакции полимераналогичных превращений может быть получен ПВС с различной молекулярной массой: олигомерный (4000–10000); низкомолекулярный 10000–45000; средней массы 45000–150000; высокомолекулярный 150000–500000 [4].

Растворимость полимера в воде, главным образом, определяется содержанием остаточных ацетатных групп. Так, ПВС, содержащий менее 3% остаточных ацетатных групп, растворяется только при повышении температуры до 90–95°С. При увеличении содержания остаточных ацетатный групп до 10%, температура растворения снижается до 65°С. При содержании ацетатных групп от 15% до 30% полимер растворяется в холодной воде. При содержании более 35% ацетатных групп, полимер теряет растворимость в воде, но растворим в водно-метанольной смеси [4].

Являясь полярным жесткоцепным полимером, ПВС требует пластификации. Пластификатором первого рода для ПВС является вода, в качестве пластификатора второго рода чаще всего используют глицерин [4]. Поливиниловый спирт относится к полимерам, способным образовывать гидрогель [4].

Сегодня существует несколько определений понятия «гидрогель» с позиций реологии, физики и коллоидной химии, по совокупности которых гидрогелями называют сшитые полимерные сетки синтетических и природных полимеров, способные к набуханию в жидкостях, при этом количество впитываемой жидкости может составлять от 20 до 99 масс.%. Гидрогели, содержащие более 95% воды, принято называть суперабсорбентами [5, 6].

Различают гидрогели 1-го рода или химические, образованные сеткой ковалентных поперечных связей (химически стабильны, не обратимые) и гидрогели 2-го рода или физические, сетка которых может быть стабилизирована как ионными, так и водородными связями (обратимые). Гидрогели второго рода могут быть разрушены при изменении ионной силы, pH, температуры [7].

Получение химических гидрогелей ПВС в воде можно осуществить различными способами, например, нагреванием до 160–240°С или с использованием сшивающих агентов, таких как глутаральдегид, формальдегид, ацетальдегид, соединения бора и др. [4].

Так, при добавлении к водному раствору ПВС тетрабората натрия, вследствие образования межмолекулярного хелатного соединения при взаимодействии гидроксильных групп полимера (примерно 15–20%) с борат–ионами, образуется гидрогель (рис. 1).



Рис. 1. Реакция взаимодействия ПВС с тетраборатом натрия [4].

Вышеизложенные теоретические аспекты, определяющие основные особенности поведения и переработки поливинилового спирта, были положены в основу настоящей работы, целью которой являлась разработка базовой композиции на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексом свойств и увеличенным сроком годности.

При выборе ингредиентов композиции исходили из следующих положений: разрабатываемая композиция должна обеспечивать готовой пластичной массе требуемую вязкость, упругость, прочность, отсутствие преждевременного старения, характеризующегося фазовым разделением гидрогеля, а также микробиологическую устойчивость на протяжении всего срока годности.

В качестве исходного полимерного сырья в работе использовали: ПВС 05-88 – низкомолекулярный, со степенью омыления 87,7±1,0 и ПВС 20-98 – высокомолекулярный, полностью гидролизованный, со степенью омыления 98,4±0,4 (табл. 1). Оба полимера представляли собой крупнодисперсные порошки белого цвета.

Показатель	ПВС 05-88	ПВС 20-98
Молекулярная масса	27000-32000	112000-120000
Вязкость, мПа·с	$5,5 \pm 0,5$	$20 \pm 1,5$
Степень омыления, %	$87,7 \pm 1,0$	$98,4 \pm 0,4$
рН 4%-го водного раствора в дистиллированной воде	4,5–7	4,5–7

Таблица 1. Характеристики марок ПВС, взятых для исследования.

В качестве пластификатора ПВС использовали глицерин (ГОСТ 6824-96) – универсальный, безопасный компонент, широко применяемый в пищевой, косметической и полимерной промышленности.

В качестве сшивающего агента для получения геля использовали 10%-ный водный раствор тетраборнокислого натрия (тетраборат натрия десятиводный) (ГОСТ 4199-76), разрешенный к применению для производства экологически безопасной продукции.

При приготовлении растворов для предотвращения появления микробиологических процессов, химической и физической деструкции использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72) и консервант на основе феноксиэтанола (Россия), разрешенный к применению в медицине и косметологии.

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 или 0,73 мм при $T = 20\pm0.5^{\circ}$ С, используя для расчета уравнение Марка-Куна-Хувинка.

Вязкость гидрогеля определяли на ротационном вискозиметре REOTEST 2 в диапазоне логарифма скоростей сдвига от 0,176 до 0,908 при $T = 20\pm0,5^{\circ}$ С. Для определения pH композиций использовали цифровой pH-метр 98108 для вязких жидкостей.

Для определения стабильности пластичных масс и установления их сроков годности в работе использовали методику ускоренного старения при T = 36-40°C и методику естественного старения при хранении в нормальных условиях ($T = 21\pm0,5$ °C). Стабильность систем оценивали визуально по расслоению, помутнению, тактильному изменению вязкости, пластичности, появлению неприятного запаха и плесени.

Поведение гидрогелей в процессе эксплуатации оценивали органолептическими методами, такими как тактильный контроль поведения при физическом воздействии (разминании в руках).

В ходе эксперимента была определена средняя молекулярная масса ПВС исследуемых марок, которая составила для ПВС 05-88 – 28500, для ПВС 20-98 – 115000, а также отработаны температурно-временные параметры процесса растворения ПВС.

Для получения растворов ПВС в воду, нагретую до 50°С, при постоянном перемешивании, помещали навеску полимера. Затем температуру поднимали до 90°С для высокомолекулярной марки и до 65°С для низкомолекулярной, процесс вели до полного растворения ПВС.

На основании теоретических знаний и обзора розничного ассортимента пластичных масс (информации о составе на маркировке) был разработан рецепт композиции и отработана технология получения на ее основе пластичной массы типа «Слайм».

На основании рекомендаций производителя полимера по верхнему пределу его растворимости в воде были проварьированы концентрации растворов: для ПВС 05-88 от 10 до 25% с шагом варьирования 5%; для ПВС 20–98 от 4 до 6% с шагом 1%.

Среднее количество глицерина было выбрано согласно пластификатороемкости полимера. Его содержание в композиции составило 2; 3; 4% на 100% смеси. Количество тетрабората натрия выбирали экспериментально, и оно составило 1; 1,5; 2%.

Пластичную массу получали согласно следующей методике. В раствор ПВС при постоянном перемешивании последовательно вводили глицерин и тетраборат натрия, продолжая процесс перемешивания до получения гидрогеля. Готовый продукт помещали в герметичную емкость.

На этапах приготовления растворов ПВС и пластичных масс проводили постоянный контроль pH, который в случае растворов ПВС оставался постоянным (pH = 6,8) и соответствовал данным производителей полимеров. Определяемый у готовых гидрогелей pH имел значение 7,3, что соответствует pH кожи человека и не должно вызывать прилипания массы к рукам и раздражений на коже. Показатель pH также был использован для контроля стабильности системы и оценки срока годности гидрогелей.

В таблице 2 приведены составы композиций для получения гидрогелей из раствора ПВС марки 05-88.

Образцы с 1 по 18 обладали низкой вязкостью, отсутствием упругости и повышенной липкостью, что, вероятнее всего, связано с недостаточной концентрацией раствора полимера.

Образцы 21, 24, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 36 из-за большого процентного содержания сшивающего агента представляли собой плотный сверхупругий гель, не способный к течению. Масса при разминании не обладала необходимой эластичностью.

Образцы 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 34 на основании визуальных и органолептических методов контроля соответствовали функциональным задачам гидрогелей. Они обладали пластичностью, умеренной упругостью, отсутствием липкости. Общим для этих образцов является закономерность соотношения между концентрацией раствора полимера и количеством сшивающего агента без явно выраженного влияния содержания пластификатора.

Так, для раствора ПВС 20%-ной концентрации требуемое для достижения желаемого качества гидрогеля количество сшивающего агента составляет 1–1,5%, тогда как для раствора ПВС 25%-ной концентрации введение 1,5% тетрабората натрия оказывается излишним, независимо от содержания в композиции глицерина.

Образцы 19, 20, 22, 23, 25, 26, 28, 31, 34, удовлетворяющие поставленной задаче, были заложены на хранение в условиях

Габлица 2. Состан	з композиций для	получения	гидрогелей на	основе П	IBC 05-88.
-------------------	------------------	-----------	---------------	----------	------------

Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент	Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент
1	10	2	1	19	20	2	1
2	10	2	1,5	20	20	2	1,5
3	10	2	2	21	20	2	2
4	10	3	1	22	20	3	1
5	10	3	1,5	23	20	3	1,5
6	10	3	2	24	20	3	2
7	10	4	1	25	20	4	1
8	10	4	1,5	26	20	4	1,5
9	10	4	2	27	20	4	2
10	15	2	1	28	25	2	1
11	15	2	1,5	29	25	2	1,5
12	15	2	2	30	25	2	2
13	15	3	1	31	25	3	1
14	15	3	1,5	32	25	3	1,5
15	15	3	2	33	25	3	2
16	15	4	1	34	25	4	1
17	15	4	1,5	35	25	4	1,5
18	15	4	2	36	25	4	2

Таблица 3. Состав композиций для получения гидрогелей на основе ПВС 20-98.

Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент	Образец	ПВС %	Глицерин	Сшивающий агент
1	4	2	1	16	5	4	1
2	4	2	1,5	17	5	4	1,5
3	4	2	2	18	5	4	2
4	4	3	1	19	6	2	1
5	4	3	1,5	20	6	2	1,5
6	4	3	2	21	6	2	2
7	4	4	1	22	6	3	1
8	4	4	1,5	23	6	3	1,5
9	4	4	2	24	6	3	2
10	5	2	1	25	6	4	1
11	5	2	1,5	26	6	4	1,5
12	5	2	2	27	6	4	2
13	5	3	1				
14	5	3	1,5				
15	5	3	2				

ускоренного старения и в стандартных условиях с каждодневным контролем pH, вязкости и визуальным осмотром на предмет возможного появления порчи микроорганизмами.

В результате мониторинга основных показателей гидрогелей через 6 месяцев при хранении в стандартных условиях и 3 месяца хранения в условиях ускоренного старения началась астабилизация практически всех пластичных систем и потеря их функциональных свойств. Процесс астабилизации проявлялся фазовым разделением гидрогелей, изменением их вязкости и налипанием на поверхности.

В таблице 3 приведены составы композиций для получения гидрогелей из раствора ПВС марки 20-98.

Образцы 1–9 не проявляли требуемых свойств, обладали низкой вязкостью и повышенной липкостью.

Образцы 10, 11, 12, обладая достаточной вязкостью, оставались липкими, при этом проявляли низкую пластичность, что, вероятнее всего, связано с малым содержанием глицерина.

Образцы 19–27 из-за высокой концентрации ПВС (6%) представляли собой сильновязкие и упругие системы при всех вариантах варьирования содержания в композиции пластификатора и сшивающего агента.

Образцы 16, 17, 18 из-за большого процентного содержания пластификатора обладали низкой вязкостью и излишней адгезией к кожным покровам уже на стадии приготовления композиции.

Образцы 13, 14, 15, на основании визуальных и органолептических методов контроля, соответствовали требуемым результатам и были отобраны для закладки на хранение в условиях, аналогичных для композиций на основе ПВС 0588.

На протяжении мониторинга, в течение 9 месяцев при ускоренном старении и 18 месяцев при хранении в стандартных условиях, гидрогели сохраняли однородность, отсутствие эффекта налипания к рукам, отсутствие помутнения и визуальных признаков микробиологической порчи, а образец 13 – стабильность динамической вязкости (рис. 2) и неизменность pH, значение которого на момент закладки и после окончания времени мониторинга составило 7,5.



Рис. 2. Зависимость вязкости гидрогеля на основе ПВС 20-98 от скорости сдвига: 1 – свежеприготовленная композиция; 2 – композиция через 3 месяца после закладки на хранение в условиях ускоренного старения; 3 – композиция через 9 месяцев после закладки на хранение в условиях ускоренного старения.

Таким образом, в работе теоретически обоснована и разработана базовая композиция на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания пластичной массы типа «Слайм» с требуемым комплексом свойств и сроком годности до 18 месяцев без микробиологической порчи.

Показано, что комплекс свойств разработанной пластичной массы, ее безопасность по ТР ТС 008/2011, стабильность в течение всего срока годности достигаются за счет использования в качестве основного полимерного сырья высокомолекулярного полностью омыленного водорастворимого ПВС, сшитого тетраборатом натрия и пластифицированного глицерином, взятыми в определённых соотношениях для обеспечения постоянной вязкости и пластичности, а также сохранения рН на уровне 7–8 на протяжении всего срока эксплуатации готового изделия.

Дальнейшая работа будет направлена на расширение ассортимента пластичных масс, в том числе на создание сухих полимерных композиций для самостоятельного создания изделия («сделай сам») типа «Слайм» или пластилин.

- Технический регламент Таможенного союза «О безопасности игрушек ТР ТС 008/2011»: принят: комиссией Таможенного союза: утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года N 798 // Официальный сайт: https://docs.cntd. ru/document/902303210.
- ГОСТ 25779-90. Игрушки.Общие требования безопасности и методы контроля.

- Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные/ С.Н. Ушаков, Из-во АН СССР, – М.: 1960. 553 с.
- Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры/ А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко – Л.: Химия, 1979. С 40–41.
- Моргачева, А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала. М.: – 2018 г.// Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. С. 13.
- Гусев, И.В. Разработка высокоструктурированных гидрогелевых депо-материалов для направленной доставки лекарственных препаратов. М.: – 2015 г. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. С. 15–17.
- Папков С.П., Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 252 с.
- Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. М.: Издательство Юрайт, 2016. 287 с. Серия: Профессиональное образование.

Мононити из суперконструкционных термоплавких полимеров для переработки методами плетения и ткачества Monofilaments made of superengineering hot-melt polymers for processing by braiding and weaving methods

Н.Л. КОРНИЛОВА¹, Д.А. МИРОШНИЧЕНКО¹, Т.Ю. КАРЕВА¹, И.В. МУСОВ², А.Л. СЛОНОВ², С.Ю. ХАШИРОВА²
N.L. KORNILOVA¹, D.A. MIROSHNICHENKO¹, T.YU. KAREVA¹, I.V. MUSOV², A.L. SLONOV², S.YU. KHASHIROVA²

> ¹ Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия ² Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия ¹ Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russia ² Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nal'chik, Russia nkorn@ivgpu.com, pti@ivgpu.com

В статье рассмотрены основные физико-механические характеристики мононитей из суперконструкционных полимеров, влияющие на определение их пригодности к переработке различными текстильными технологиями.

Проведено сравнение этих показателей с показателями мононитей из полиэтилена высокой плотности, успешно используемыми при создании тканных структур как однослойного, так и многослойного строения. Выявлены основные ограничения по использованию полимерных нитей в технологиях ткачества и плетения.

Ключевые слова: суперконструкционные полимеры, полифениленсульфон, полиэфирэфиркетон, мононить, техническое плетение, 3D ткачество

The article discusses the main physical and mechanical characteristics of monofilaments made of superengineering polymers, which affect their suitability for processing by various textile technologies. These characteristics have been compared with those of high-density polyethylene monofilaments, which are successfully used in the creation of both single-layer and multilayer woven structures. The main limitations on the use of polymer threads in braiding and weaving technologies are revealed.

Keywords: high performance polymers, polyphenylsulfone, polyetheretherketone, monofilament, technical weaving, 3D weaving

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-50-52

В настоящее время активно развивается класс суперконструкционных полимеров, в который входят полиэфирсульфоны, полиэфиримиды, полиэфиркетоны, полифениленсульфиды. Основное применение материалов этого типа ориентировано на космическую и авиационную индустрии, а также на производство уникальной спецтехники [1]. Полимеры данного класса могут сохранять высокие показатели значений механических характеристик в заданном интервале рабочих температур, обеспечивать хорошую теплостойкость и пониженное водопоглощение, а также имеют высокую огне- и химическую стойкость [2]. Известно, что суперконструкционные полимеры выпускаются, в том числе, в форме мононити различной толщины, намотанной на бобину. В связи с этим возможно получение полых и многослойных структур, а также объёмных изделий с использованием текстильных технологий: технического плетения и 3D ткачества.

Цель настоящей работы заключается в определении параметров нитей из суперконструкционных полимеров и их пригодности к переработке текстильными технологиями.

Для исследований были использованы мононити из двух видов суперкострукционных полимеров, изготовленные на оборудовании Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета (г. Нальчик): поли-эфирэфиркетона (ПЭЭК) и полифениленсульфона (ПФСн).

Мононити с различными диаметрами на основе ПЭЭК и ПФСн были получены методом экструзии на двухшнековом микроэкструдере TwinScrew 10 (*L/D* = 20) фирмы TwinTech (Великобритания) при максимальной температуре экструзии 370°С для ПЭЭК и 360°С для ПФСн. Для получения нитей были взяты материалы с различными показателями текучести расплава (ПТР), которая является величиной, обратной вязкости расплава: ПЭЭК 239х с ПТР 30 г/10 мин, ПЭЭК 281х с ПТР 2,4 г/10 мин и промышленный ПЭЭК фирмы Victrex (Великобритания) марки 450 Р с ПТР 8 г/10 мин; также использовали синтезированный ПФСн с ПТР 64,8 г/10 мин (274а) и 35,4 г/10 мин (237а), а также промышленная марка ПФСн Radel 5800 NT фирмы Solvay (Бельгия) с ПТР 11 г/10 мин.

Для сравнения физико-механических характеристик были использованы мононити из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) производства Taian Longqi Plastics, г. Тайань, Китай, которые успешно используются в текстильных технологиях и позволяют создавать ткани как однослойного, так и многослойного строения.

Характеристики исследуемых образцов нитей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики	исследуемых	образцов	монофиламенов
---------------------------	-------------	----------	---------------

№ образца	Название материала	ПТР, г/10 мин	Диаметр сечения, мкм
1	ПЭЭК 239х	30	400
2	ПЭЭК 281х	2.4	380
3	ПЭЭК 281х	2,4	900
4	ПФСн 274а		380
5	ПФСн 274а	64,8	600
6	ПФСн 274а		900
7	ПФСн 237а	35,4	400
8	ПФСн – R	11	950
9	ПЭЭК – V	8	950
10	ПЭВП		300
11	ПЭВП		400

Важнейшим показателем нитей является их прочность, которая характеризуется такими физико-механическими свойствами как

Таблица 2. Физико-механические свойства монофиламентов.

Nº	Исследуемые образцы Название	Диаметр сечения, мкм	Разрывная нагрузка, Н	Разрывное напряжение, МПа	Удлинение, %	Гибкость, мм
1	ПЭЭК 239х	400	17,15	428,7	191,95	41
2	ПЭЭК 281х	380	11,9	329,6	132,7	40
3	ПЭЭК 281х	900	69,35	342,5	8,15	46
4	ПФСн 274а	380	13,3	368,4	70,05	43
5	ПФСн 274а	600	23,2	257,8	55,9	45
6	ПФСн 274а	900	39,6	195,5	65,6	45
7	ПФСн 237а	400	13,45	336,2	97,15	43
8	ПФСн – R	950	37,86	167,8	13,95	43
9	ПЭЭК – V	950	62,15	275,4	43,53	41
10	ПЭВП	300	43,3	1 924,4	173,6	34
11	ПЭВП	400	45,9	1 147,5	232,8	29

разрывная нагрузка и удлинение до разрыва [3–5]. Определение этих показателей осуществляли по ГОСТ 6611.2-73.

Кроме того, мононити должны быть способны огибать направляющие органы текстильных машин без разрушения нити и ухудшения свойств. Этот фактор также необходимо учитывать для прогнозирования их поведения при значительном изгибе. Значения свойств гибкости определяли по методу плоской петли, сущность которого описана в ГОСТ Р 55826-2013 и ГОСТ 28790-90. При этом наиболее гибким является образец, значение гибкости которого близко к 1. Результаты испытаний образцов представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что мононить из ПЭЭК с ПТР 30 г/10 мин (образец №1) характеризуется более высокими разрывной нагрузкой и относительным удлинением, чем ПЭЭК с ПТР 2,4 г/10 мин (образец №2), при том, что нити имеют близкие диаметры сечения. Известно, что для получения качественного волокна расплав должен иметь оптимальную вязкость. Возможно, при низком ПТР процесс формования волокна более затруднен, что приводит к невысоким механическим показателям.

Увеличение диаметра нити, полученного из ПЭЭК 281х (образец 3) до 900 мкм закономерно приводит к повышению разрывной нагрузки, однако разрывное напряжение практически не меняется. При этом наблюдается значительное снижение относительного удлинения при разрыве, что может быть связано с увеличением количества включений и дефектов, содержащихся в нити большего диаметра, которые инициируют разрушение. Образец нити №9, полученный на основе промышленной марки ПЭЭК, имеет более низкую прочность, но более высокое относительное удлинение при разрыве.

Из таблицы 2 также видно, что, в отличие от ПЭЭК, с увеличением диаметра нити из ПФСн происходит снижение разрывного напряжения, однако удлинение изменяется незначительно (образцы №4–6). Нить из промышленного ПФСн имеет близкую к образцу №6 прочность, но значительно уступает по удлинению.

Видно, что промышленные нити на основе ПЭВП имеют на порядок более высокую прочность и гибкость по сравнению с нитями из суперконструкционных пластиков (табл. 2). Известно, что для промышленных волокон используется метод ориентации и многократного вытягивания волокна с полной или частичной релаксацией, в результате чего разрывная прочность может повышаться в 2–3 раза [6]. По-видимому, данные волокна имеют достаточно высокую степень вытяжки и ориентации, благодаря чему достигаются высокие механические свойства, несмотря на то, что суперконструкционные полимеры имеют значительно более высокую прочность при стандартных испытаниях [7, 8].

На рис. 1 представлено сравнение физико-механических образцов нитей с диаметром поперечного сечения ~ 400 мкм.

Из рис. 1 видно, что наибольшую нагрузку и удлинение до разрыва имеют первый и второй образцы, при этом гибкость материала недостаточна. Самым гибким из рассматриваемых образцов является образец №5, однако он имеет самые низкие показатели по удлинению и нагрузке до разрыва.

На рис. 2 представлено сравнение физико-механических свойств образцов нитей, имеющих диаметр поперечного сечения от 900 до 1000 мкм. Как видно из рисунка, при увеличении толщины нити значительно повышаются показатели разрывной нагрузки и снижаются показатели удлинения до разрыва. При этом гибкость ухудшается (значения показателя увеличиваются), но незначительно.



Рис. 1. Физико-механические свойства нитей диаметром ~400 мкм из различных полимеров.





На рис. 3 представлено сравнение физико-механических свойств нитей из ПЭЭК (образца №1) и из ПФСн (образца №7), имеющих диаметр поперечного сечения 400 мкм, с образцами №10 и 11 из полиэтилена высокой плотности, имеющими диаметр поперечного сечения 300 и 400 мкм соответственно.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что для применения в текстильных технологиях больше подходит образец №1, сочетающий в себе способность выдерживать большую нагрузку и удлинение до разрыва и имеющий показатель гибкости на среднем уровне.

Для более детального изучения свойств нитей в различные моменты тканеобразования и плетения необходимо измерение физико-механических свойств в динамических условиях выработки изделия по ткацким технологиям.



Рис. 3. Физико-механические свойства нитей из различных полимеров.

Выводы

Показана принципиальная возможность получения волокон различного диаметра из суперконструкционных полимеров. Исследованы физико-механические свойства мононитей из суперконструкционных материалов, определяющие их пригодность к переработке текстильными технологиями. Результаты исследования показывают, что основными ограничениями по использованию полимерных нитей в технологиях ткачества и плетения являются их высокая хрупкость и недостаточная гибкость. Для получения высоких механических свойств нитей необходимо осуществлять процесс ориентационной вытяжки и проводить термическую обработку для релаксации напряжений и снижения дефектности.

- Евразийский химический рынок. Новые полимеры: полифениленсульфид // Международный деловой журнал. 2008. Т. 39. №3. С. 14–21.
- Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие: настоящее и будущее. // Труды ВИАМ. 2013. №11. С. 7.
- Кукин Г.Н. Текстильное материаловедение (текстильные полотна и изделия). – М.: Легпромбытиздат, 1992
- Сергеев В.Т. Разработка структуры и технологии изготовления многослойной комбинированной ткани из углеродных и кварцевых нитей. Дис. канд. техн. наук. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2014.
- Черняева О.Е., Карева Т.Ю. Сравнительное исследование напряженности и конструктивно-заправочной линии нитей основы в процессе выработки баллистической ткани на станке СТБ и DORNIER// Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2010. – №1. – с. 50–54.
- Папков С. П. Теоретические основы производства химических волокон. – М., 1990.
- A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova, A.L. Slonov, Zh.I. Kurdanova, A.S. Shabaev, A.A. Khashirov A.K. Mikitaev. Development of technology of polysulfone production for 3D printing. High Performance Polymers, 29(6), (2017) 724–729.
- A.A. Zhansitov, A.L. Slonov, R.A. Shetov, A.E. Baikaziev, K.T. Shakhmurzova, Zh.I. Kurdanova, S.Yu. Khashirova, Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing, Fibre Chemistry. 49-6 (2018) 414.