

2012
12

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

*Пластические
массы*

ИЗДАЕТСЯ с 1931 года

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей!			
◇ К 100-летию Кирилла Максимовича Салдадзе. <i>В.В. Коврига, Г.К. Салдадзе</i>	3	Анализ и методы расчета	
◇ Памяти профессора К.М. Салдадзе (1912-1992). <i>В.Д. Копылова Т.В. Меквабишвили</i>	4	◇ Температурный фактор размерных параметров наночастиц. <i>А.А. Рыскулов, В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик</i>	42
Промышленные обзоры		Сырье и вспомогательные материалы	
◇ ОАО "САЯНСКИМПЛАСТ" - ведущий производитель ПВХ. <i>Р.Г. Мубаракوف, Ю.А. Трезгер</i>	7	◇ Влияние гидроксидов алюминия и магния на свойства ПВХ-пластиков. <i>Д.Л. Фомин, Р.Я. Дебердеев</i>	47
Структура и свойства		◇ Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе фторкаучука СКФ-26 в присутствии серы. <i>Н.А. Щербина, С.Я. Пичхидзе</i>	50
◇ Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена. <i>И.И. Салахов, Н.П. Борейко, А.З. Батыршин, М.В. Шуйский, Е.В. Темникова, М.Г. Фатыхов</i>	9	◇ Особенности термической деструкции переосажденных полибутадиенов под влиянием смеси фуллеренов группы C ₅₀ -C ₉₂ . <i>А.В. Чичварин, Т.И. Игуменова</i>	52
◇ О влиянии гамма-радиации на физико-механические свойства стеклопластиков на основе термопластичных матриц. <i>И.Н. Штефан, В.А. Лесничая, С.Р. Аллаяров, Ю.Н. Смирнов</i>	12	Экология	
◇ Износостойкость антифрикционных композиций линейного полиэтилена при ускоренных и натуральных климатических испытаниях. <i>В.П. Гордиенко, В.Г. Сальников</i>	16	◇ Влияние ультрафиолетового света и температуры на деградацию композитного полипропилена. <i>И.Н. Гоготов, С.Х. Баразов</i>	55
◇ Изучение процессов релаксации напряжения в шитом полиэтилене. <i>С.В. Шаляпин, И.В. Гвоздев, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	19	Переработка	
Синтез и технология	24	◇ Разработка конструкции экструзионной двухканальной головки для изготовления облицовочных стеновых панелей под воздействием ультразвука. <i>А.А. Панов, Г.Е. Заиков*, А.К. Панов</i>	58
◇ Полиорганозфир-полисилоксаны. <i>Д.О. Анашкин, И.М. Райгородский, В.М. Копылов</i>	35	Информация	
◇ Синтез и методы очистки олигооксипропилен-фумаратов. <i>П.А. Бондаренко, Т.В. Руденчик, Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко</i>	38	◇ Шестые Эмануэлевские чтения - 2012. <i>Г.Е. Заиков, Л.А. Зимица</i>	62
◇ Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения. <i>А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Л.Ю. Керефова, Р.В. Лукожеев</i>	38	Памяти Владимира Александровича Точина	64

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:

<http://polyplastic.ru/press/plastic-masses>

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения), бумажный вариант с подписями авторов и их координатами для связи высылается в адрес редакции обычной почтой.

СТАТЬИ РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР д.х.н., проф. Н.И. Прокопов	к.т.н. Т.И. Андреева инженер	д.х.н., проф. М.Л. Кербер д.х.н., проф.	д.х.н., проф. член-кор. РАН П.А. Стороженко
ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР д.т.н., проф. В.В. Коврига	П.А. Астахов к.т.н. В.А. Брагинский	В.Н. Кулезнев д.т.н., проф. А.А. Кульков	д.х.н., проф. Ю.А. Трегер к.т.н.
ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА д.т.н., проф. В.В. Абрамов	д.т.н. Х.Х. Гильманов д.т.н., проф. Г.С. Головкин	к.х.н. Э.А. Майер д.х.н., проф. А.К. Микитаев	к.т.н. А.Н. Трофимов к.т.н. О.Б. Ушакова
д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов	д.х.н., проф. В.В. Гузеев к.т.н. М.И. Горилковский	к.т.н. Р.Г. Мубараков д.х.н., проф., академик РАН	к.т.н. Л.В. Чурсова д.х.н., проф. А.Е. Чалых
ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ инженер Я.Я. Микельсон	д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев д.х.н., проф. Г.С. Дьяконов	д.х.н., проф. И.А. Новаков д.х.н., проф. Б.М. Прудсков	д.х.н., проф. В.А. Шершнеф д.х.н. К.В. Ширшин
	д.т.н., проф. Э.Л. Калинин к.т.н. М.Л. Кацевман	Г.К. Салдадзе д.т.н. В.И. Соколов	д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

О.И. Абрамушкина
Т.А. Восторгова
А.В. Коврига
А.А. Ольхов

ISSN 0544-2901

Набрано в ЗАО НП "Пластические массы"

Отпечатано в типографии ОАО "Издательский дом "Красная звезда"

123007, г. Москва Хорошевское шоссе, 38 тел.:(495) 941-21-20

№ заказа 4512

Тираж 500 экз.

Адрес редакции: 125319, Москва, ул. 8 Марта, 13 - 82. (только для переписки!)

plast.journal@rambler.ru +7(917)562-34-99 Татьяна Александровна Восторгова

<http://polyplastic.ru/press/plastic-masses>

ЗАО НП "Пластические массы", 2012



К 100-летию Кирилла Максимовича Салдадзе

В.В. КОВРИГА, Г.К. САЛДАДЗЕ

2 декабря 2012 года исполнилось 100 лет со дня рождения видного советского ученого – одного из основателей советской школы научных специалистов в области химии и технологии ионообменных полимерных материалов, профессора, доктора химических наук, лауреата Государственной премии СССР Кирилла Максимовича Салдадзе.

Свою научную деятельность он начал в 1935 году после окончания Грузинского Политехнического института, являясь с 1936 года аспирантом кафедры общей химической технологии МХТИ им. Д.И. Менделеева.

В 1939 году К.М. Салдадзе присвоена ученая степень кандидата технических наук. В ноябре того же года он был призван в армию, где прослужил до конца 1945 года.

В 1941 году закончил военное училище в звании военного инженера 3 ранга.

Участвуя в обороне Москвы, в ноябре 1941 года изобрел новый боеприпас БГС: зажигательную смесь для снаряжения противотанковых средств и ранцевых огнеметов. Эта смесь применялась в войсках уже в декабре 1941 года, а в 1942 году поступила на вооружение армии. За это изобретение К.М. Салдадзе был награжден Орденом Красной Звезды.

В 1941-43 годах К.М. Салдадзе в должности начхима моторострелковой дивизии принимал участие в боях на Западном Фронте, за что получил второй Орден Красной Звезды.

Награжден медалями: "За оборону Москвы" и "За победу над Германией".

В 1945 году К.М. Салдадзе впервые в СССР получил обессоленную воду с применением ионообменников.

В 1946 году К.М. Салдадзе стал руководителем лаборатории в НИИ химических реактивов (ИРЕА), где в рамках советского атомного проекта впервые применил сорбционные технологии и ионообменные материалы для получения особо чистых соединений урана и бериллия, а также для извлечения радиоактивных элементов из природных вод.

С этого времени вся научная, производственная и организаторская деятельность К.М. Салдадзе связана с ионообменными материалами. Сейчас трудно представить развитие химии ионообменных материалов и ионообменной технологии без его участия.

В 1953 году по инициативе и при непосредственном участии К.М. Салдадзе в НИИПМ (Научно-исследовательский институт пластических масс) была создана лаборатория ионообменных смол, из которой впоследствии выросли два научных отдела в Москве, три научных филиала НИИПМ (в Нижнем Тагиле, Черкассах, Батуми) и институт в городе Кемерово (Кемеровский НИИ химической промышленности). В этой лаборатории под руководством К.М. Салдадзе были развернуты систематические исследования теоретических и прикладных вопросов, связанных с синтезом и применением ионообменных смол и мембран. В эти годы, несмотря на концентрацию усилий в решении конкретных практических задач, К.М. Салдадзе закладывает теоретические основы научного

направления в химии высокомолекулярных соединений, связанного с развитием ионообменных материалов. Им была установлена корреляция химической и термической стойкости ионообменных смол с количеством растворимых фракций в полимере, стадийность и механизм процесс деструкции ионообменных смол.

На основе кинетических исследований были предложены методы прогнозирования оптимальных условий применения ионитов в различных процессах при повышенных температурах и разработаны теоретические предпосылки к созданию термостойких ионообменников непосредственно для нужд ядерной техники и промышленности органического синтеза.

Возможности применения ионообменных материалов для решения конкретных задач в значительной степени определяются совокупностью их физико-химических, физико-механических и кинетических свойств. Именно совокупность этих свойств определяет эксплуатационные возможности ионитов. Этому вопросу К.М. Салдадзе всегда уделял много внимания. Им, совместно с учениками, разработаны многочисленные методики по определению свойств ионообменных материалов, многие из которых вошли в ГОСТ на испытание ионитов, стали классическими.

Результаты этих работ были обобщены в монографии "Ионообменные высокомолекулярные соединения", которая вышла в 1960 году и стала настольной книгой для специалистов.

В 1961 году К.М. Салдадзе защитил докторскую диссертацию, а в 1964 году ему было присвоено ученое звание профессора.

В эти же годы наиболее ярко проявился организаторский талант К.М. Салдадзе, который внес большой вклад в организацию и создание промышленности ионообменных материалов и ионообменной технологии. С 1958 по 1963 годы, являясь в СССР Главным химиком по проблеме ионитов, К.М. Салдадзе осуществлял научное и организационное руководство производством сырья: производством дивинилбензола на Кемеровском заводе "Карболит", созданием производства первых полимеризационных смол, а также созданием технологии производства чистых ионитов "ядерного класса" на Кемеровском ПО "Азот".

За успехи в создании промышленности ионообменных смол К.М. Салдадзе в 1982 году присуждена Государственная премия СССР.

В начале 70-х годов им была предложена классификация ИОС как высокомолекулярных химически активных полимеров, при контакте которых с растворами помимо ионного обмена происходят сопутствующие процессы - молекулярная сорбция, комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы, образование осадков.

Особенно плодотворными оказались исследования процессов комплексообразования, начатые в начале 70-х годов совместно с учениками.

В этих работах было установлено, что депротонированная форма большинства ионитов при контакте с ионами переходных металлов выполняет функцию своеобразного лиганда, полимерная природа и трехмерная структура которого обуславливают специфику комплексообразования с его участием. Тем самым было впервые открыто новое научное направление в координационной химии – комплексообразование с трехмерными полигандами и новый, перспективный путь модифицирования ионитов ионами переходных металлов. Закомплексованные иониты обладают рядом специфических свойств, расширяющих области применения ионообменных материалов, в частности, в качестве электрононоообменников и, что особенно перспективно, – в качестве катализаторов, сочетающих достоинства гомогенных комплексных катализаторов с технологичностью гетерогенных.

Результаты этих работ были обобщены в монографии "Комплексообразующие иониты", написанной в 1980 году совместно с В.Д.Копыловой-Валовой.

Особое место в научной деятельности К.М.Салдадзе занимают работы, связанные с развитием мембранных методов разделения смесей. Под его руководством еще в 60-х годах были разработаны первые ионообменные мембраны. В результате было организовано производство высококачественных гетерогенных мембран. На основе глубоких исследований физико-химических и электрохимических свойств ионообменных мембран и мембранных процессов были определены пути применения ионообменных мембран в химической технологии, главным образом, для опреснения соленых вод и получения питьевой воды.

К.М.Салдадзе и его учениками разработана безреагентная электромембранная технология опреснения соленых вод с применением ионообменных мембран. Для широкого внедрения указанной технологии НИИПМ совместно с КБ Тамбовского машиностроительного завода были разработаны электроионитные аппараты типа "Родник", на основе которых созданы электроопреснительные установки ЭОУ-НИИПМ, которые стали серийно выпускаться и функционировать в различных зонах СССР в 1978 году. Затем были созданы мощные электроионитные аппараты "Родник-21" производительностью 20 м³/час.

Многолетние исследования, проводимые под руководством К.М.Салдадзе, позволили создать мембранно-сорбционную технологию глубокого обессоливания воды, которая необходима в теплоэнергетике и химической промышленности.

В последние годы жизни К.М.Салдадзе работал над созданием бор- и бромселективных сорбентов и над созданием обратноосмотических мембран на основе термостойких полимеров.

Два сборника трудов под редакцией К.М.Салдадзе – "Ионообменные мембраны в электродиализе" и "Химически активные полимеры" – сыграли большую роль в становлении и росте специалистов в области ионообменных процессов.

Многогранная научная и практическая деятельность К.М.Салдадзе нашла свое отражение в многочисленных трудах: в 452-х научных публикациях, 72-х изобретениях, 12-ти патентах.

К.М.Салдадзе постоянно вел большую организационную работу в Научном Совете по хроматографии АН СССР, был заместителем председателя Комиссии по мембранным процессам и членом Комиссии по рациональному использованию природных ресурсов ГКНТ СССР, членом Государственной экспертной комиссии Госплана СССР.

К.М. Салдадзе также постоянно вел большую воспитательную работу, являясь лектором Общества Знания и Всесоюзного химического общества им Д.И.Менделеева. Курсы лекций, прочитанные им в ряде ВУЗов, способствовали привлечению молодых специалистов к изучению ионообменной технологии. Среди учеников К.М.Салдадзе 6 докторов и 26 кандидатов наук.

С большим уважением и любовью относились к Кириллу Максимовичу Салдадзе сотрудники коллективов, в которых он работал, его многочисленные ученики и иностранные коллеги.

Проходят годы, но основные направления, разработанные им в теории и осуществленные на практике в области ионообменных материалов, по-прежнему актуальны, а его научное наследие успешно развивается, что вызывает искреннее уважение научного сообщества.

Памяти профессора К.М. Салдадзе (1912-1992)

В.Д. КОПЫЛОВА Т.В. МЕКВАБИШВИЛИ

Профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки и техники СССР Кирилл Максимович Салдадзе родился 2 декабря 1912 года в г. Кутаиси (бывшая столица Имеретинского царства). По рассказам самого К.М. Салдадзе, его настоящая фамилия Садрадзе, и род Садрадзе происходит из Гурии. Гурия не только один из красивейших уголков Грузии на берегу Черного моря, но и территория, где не ступала нога многочисленных завоевателей, нашествия которых продолжались веками. Там живет самобытный народ.

Гурийцам свойственны шустрость, смешленность, инициативность, стремление, впрочем как и всем грузинам, к свободе, образованию, науке, создать что-то новое, весомое. Нестановочно среди гурийцев много известных политиков, ученых, деятелей искусства и культуры.

После окончания средней школы К.М. Салдадзе поступает в Грузинский политехнический институт, который успешно заканчивает в 1935 г. Еще студентом Кирилл Максимович проявлял большой интерес к исследовательской работе и в

1936 г. поступает в аспирантуру МХТИ им. Д.И. Менделеева, а в 1939 защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук.

В ноябре этого же года К.М. Салдадзе был призван в ряды Красной армии, где прослужил до ноября 1945 года. В период Великой отечественной войны он находился в действующей армии, сражаясь на Западном фронте и под Москвой. Занимая в годы войны командные должности, К.М. Салдадзе не оставляет и научно-изобретательскую деятельность. Его вклад в обороноспособность страны отмечен двумя орденами Красной звезды, орденом Отечественной войны и 6-ю медалями.

С 1946 г. и до середины 1953 г. К.М.Салдадзе работает в НИИ реактивов и химически чистых веществ (ИРЕА), а со второй половины 1953 г. и до конца своих дней – в НИИ пластмасс (НИИПМ), вначале в должности начальника лаборатории, а затем отдела химических свойств ионообменных материалов. Ещё в пятидесятые годы по инициативе К.М.Салдадзе была создана группа ученых, которая занималась синтезом, разработкой технологии производства ионообменных материалов и их применением. В дальнейшем вся научная, производственная и организаторская деятельность К.М.Салдадзе связана с ионообменными материалами. Теперь трудно представить развитие химии ионообменных материалов и ионообменной технологии без его участия. Им было установлено, что ионообменные материалы являются конгломератом химически неоднородных полимеров дефектной трехмерной структуры как содержащих, так и не содержащих ионогенные группы, растворимых фракций низкомолекулярными соединениями различного химического состава. В процессе получения ионообменных материалов соотношение указанных составных частей обычно непостоянно, что приводит к значительным колебаниям физико-химических свойств ионитов, их реакционной способности. Уже в начале 50-х годов К.М. Салдадзе была установлена корреляция химической и термической стабильности определенного типа ионита с количеством растворимых фракций и побочных продуктов в полимере, стадийность и механизм окислительной деструкции, необходимость тщательной отмычки ионита от растворимых фракций при его использовании для получения чистых и сверх чистых веществ.

В 1953-1954 гг. по инициативе и при непосредственном участии К.М.Салдадзе в НИИПМ была создана лаборатория ионообменных смол, из которой впоследствии выросли четыре отдела (включая Нижне-Тагильский и Черкасский) и институт в г.Кемерово (Кемеровский НИИ химической промышленности). В этот же период под руководством К.М.Салдадзе начинаются систематические исследования теоретических и прикладных вопросов, связанных с синтезом и применением ионообменных смол и мембран. Впервые К.М. Салдадзе и его ученики экспериментально доказали, что при контакте химически- активных полимеров с растворами проходит не только ионный обмен, но и другие сопутствующие или вторичные процессы. В частности, ионный обмен, как правило, сопровождается молекулярной сорбцией. Часто ему сопутствует комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы, образование осадков. В зависимости от удельного веса того или иного процесса, химически активные полимеры трехмерной структуры выполняют функцию ионита (превалирует ионный обмен), комплексита (превалирует процесс комплексообразования), редоксита (основной вклад в разделение вносят окислительно-восстановительные процессы). Указанная классификация химически активных полимеров была предложена в 70-х годах и в последствии она уточнена в работах его учеников

Наряду с проведением научно-исследовательских работ, К.М.Салдадзе вместе с А.Б. Пашковым внес большой вклад в организацию и создание промышленности ионообменных материалов и ионообменных технологий. С 1958 по 1963 г, являясь первым Главным химиком по проблеме ионитов в нашей стране, К.М.Салдадзе осуществлял научное и организационное руководство в производстве сырья и последующей переработке его в ионообменные материалы. Это позволило разработать многие промышленные процессы с применением ионообменной технологии без помощи иностранных фирм и закупки лицензий и оборудования. Внедрение ионообменных материалов в водоподготовке вызвало подлинную научно-техническую революцию для получения глубоко обессоленной и высокоомной воды. Разработка большого ассортимента ионитов способствовало развитию в нашей стране хроматографических методов разделения смесей веществ для их анализа и исследования. Этому особенно способствовала организация в 1953 году комиссии, а затем Научного Совета АН СССР по хроматографии, ученым секретарем которого несколько лет был К.М.Салдадзе.

Наибольшее влияние на воспроизводимость свойств ионообменных материалов, гетерогенность их структуры оказывает чистота исходных реагентов. Так, в 70-х годах работами учеников К.М. Салдадзе (Г.К. Салдадзе, Ц.С. Курцхалия) было показано, что гетерогенность структуры ионитов полистирольного типа в значительной степени определяется природой и чистотой дивинильного соединения, а неравноценность функциональных групп зависит не только от структуры исходного сополимера, но и в значительной степени от числа полимер-аналогичных превращений на стадии получения ионита. Им, совместно с сотрудниками, разработаны многочисленные методики по определению свойств ионообменных материалов, многие из которых вошли в ГОСТ на испытания ионитов, стали классическими. Так, в 1952 г К.М. Салдадзе была опубликована первая в мире работа по изучению термостойкости ионитов, в которой он, используя метод академика Н.С. Курнакова, обнаружил многостадийность процессов деструкции ионообменных материалов при динамическом нагреве на воздухе. Впоследствии на основе этой работы К.М. Салдадзе и Н.Г. Полянским было развито целое научное направление в изучении термодеструкции ионитов. Исследования в этом направлении легли в основу десяти кандидатских и двух докторских диссертаций. Этими учеными были развиты современные представления о механизме и кинетике многочисленных реакций, сопровождающих нагревание ионообменных материалов в различных средах. Впервые было установлено, что реакции электрофильного и нуклеофильного замещения функциональных групп ионитов катализируются водородными и гидроксильными ионами и обнаружена закономерная связь между каталитической активностью ионитов в реакциях органического синтеза и устойчивостью при нагреве. Впервые К.М. Салдадзе было показано, что ионообменные материалы – это высокомолекулярные химически активные полимеры, при контакте которых с растворами проходят не только ионный обмен, но и

другие сопутствующие или вторичные процессы. Особенно плодотворным оказалось исследование процесса комплексообразования с участием ионитов. В 70-х годах был подробно исследован его учениками эффект комплексообразования и была защищена по этому направлению одна докторская диссертация (В.Д. Копылова) и пять кандидатских (Т.В. Меквабишвили, В.Б. Каргман, Г.Д. Асамбадзе, Г.В. Муромцева, Л.П. Карапетян). В настоящее время учениками К.М. Салдадзе показано, что закомплексованные формы ионитов особенно перспективны как модели биокатализаторов. Изучая свойства ионообменных материалов, К.М. Салдадзе значительное внимание уделяет описанию процессов, проходящих на ионитах. Им было изучено влияние свойств обменивающихся ионов, состава раствора на ионообмен, его селективность, проверены уравнения, используемые для описания изотермического обмена, подтверждена применимость для этой цели уравнения академика Г.П. Никольского, а также предложено уравнение для описания зависимостей между обменной способностью и разбавлением раствора с учетом объема набухшего ионита и валентности обменивающихся ионов. Особое место в научной деятельности К.М. Салдадзе за последние годы занимали работы, связанные с развитием мембранных методов разделения смесей. К.М. Салдадзе и его сотрудниками (Э.М. Балавадзе, М.С. Городневым, Т.Н. Каторовой, С.Н. Гвоздевой, В.Г. Степановым) разработана безреагентная электрообменная технология опреснения соленых вод с применением ионообменных мембран. Для широкого внедрения указанной технологии НИИПМ совместно с КБ Тамбовского машиностроительного завода были разработаны электроионитные аппараты типа "Родник", на основе которых созданы электроопреснительные установки ЭОУ НИИПМ, которые с 1978 г. выпускаются серийно и функционируют в различных зонах страны, обеспечивая 0,5 млн. человек, проживающих в безводных и маловодных районах страны высококачественной питьевой водой с ежегодным эффектом 5 млн. рублей.

Особое место в научно производственной деятельности К.М. Салдадзе занимали работы, связанные с развитием мембранных технологий опреснения воды. Под его руководством были созданы гетерогенные мембраны и организовано их промышленное производство на Щекинском химкомбинате. Используя эти мембраны, в НИИПМ был создан электроопреснительный безреагентный аппарат <Родник-1>. После испытания аппарата в природных условиях совместно с КБ Тамбовского химкомбината была разработана электроопреснительная установка ЭОУ-НИИПМ также под названием <Родник>. Серийный выпуск установок разной производительности был начат в 1978 г., и они использовались для обеспечения населенных пунктов безводных и маловодных районов водой хозяйственно-бытового назначения. По инициативе и с непосредственным участием К.М. Салдадзе в г. Батуми была создана научно-техническая база, затем Батумский филиал НИИПМ, с целью изучения и ресурсного испытания в натуральных условиях (морская вода), не только ионообменных материалов, но и различных видов и марок пластмасс. Особенно важным являлось научное направление по испытанию долговечности указанных материалов. Нельзя не отметить важную роль при создании Батумского филиала профессора, доктора технических наук В.В. Ковриги, в то время заместителя директора, а затем генерального дирек-

тора НИИПластмас, курировавшего работы отдела К.М. Салдадзе в г. Москве. Под руководством К.М. Салдадзе и В.В. Ковриги с сотрудниками велись работы по изучению и испытанию по осмотической стабильности и долговечности различных полимеров. Ныне на базе Батумского филиала НПО "Пластмассы" создан Грузинский институт мембранной технологии. Директором этого института является ученик К.М. Салдадзе – Раул Гоциридзе.

Дальнейшее развитие научного направления комплексообразующих ионитов нашлось в работах Т.В. Меквабишвили совместно с Е.Л. Гефтером, В.Д. Копыловой, Л.М. Ключевой, Н.Л. Лукьяновой, В.П. Цанава, Т.С. Абхазава, А.М. Киладзе, А.И. Вулих, Н.А. Хачапуридзе, Н.В. Шельдетова и др.

Изучение закономерностей сорбции и десорбции ионов различных металлов на комплексообразующих ионитах, выявление областей их использования дало импульс новым поискам по направлению – синтез, свойства и применение комплексообразующих ионитов.

Проведенные исследования явились научной основой разработанных и внедренных в практике технологических процессов и схем:

1. очистка от никеля и сульфатно-аммиачных марганцевых электролитов на Зестафонском заводе ферросплавов для получения марганца особой чистоты;
2. очистка винных материалов от ионов железа, кальция, магния на и катионитами КФ-1 и КФ-11 на Маяковском виннокамбинате;
3. создание Cu , Ni -, Mn - и Zn - содержащих ионитных микроудобрений пролонгированного действия;
4. умягчение воды с использованием макросетчатых карбоксильных катионитов;
5. очистка сточных вод предприятий кабельной промышленности от меди.

Наложено производство фосфорсодержащих катионитов КФ-1 и КФ-11 с производительностью 10 т в год. Было установлено, что на основе катионита КФ_1 с 8% ДВБ (дивинилбензол) получается самая лучшая биполярная мембрана МБ-3.

Были изданы две монографии:

В.Д. Копылова, Т.В. Меквабишвили, Е.Л. Гефтер "Фосфорсодержащие иониты" из-во ВГУ 1992 г.

Т.В. Меквабишвили, Е.Л. Гефтер "Экология и ионообменные материалы", г. Москва, 1996г. НИИТЭХИМ, 195с.

За достижения в области создания отрасли промышленности и применения ионообменных материалов, разработку и внедрение электроопреснительных установок К.М. Салдадзе был награжден орденом Знак почета, медалями ВДНХ, медалью "За доблестный труд", являлся лауреатом Государственной премии СССР (1978 г.).

К.М. Салдадзе воспитал большую плеяду высококвалифицированных научных сотрудников, специалистов-производственников. Результаты его работ отражены в статьях (их более 400), патентах и авторских свидетельствах (более 200) и двух монографиях и сборниках:

Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения.

Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы)

Кирилл Максимович Салдадзе был жизнерадостным человеком, хорошим семьянином, целеустремленным ученым,

обладающим отличной научной интуицией; хорошим организатором, всегда решающим поставленные перед ним задачи. Таким он остался в памяти его учеников, сотрудников и всех тех, кому посчастливилось с ним встретиться.

Литература

1. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения - М; Госхимиздат. 1960, 335с.

2. Химически активные полимеры (ХАП). Сборник под редакцией профессора К.М.Салдадзе, Изд-во "Химия", Л.1969, 346 с.

3. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. "Комплексообразующие иониты" (комплекситы)- М; Химия, 1980-336с.

4. Ионообменные мембраны в электродиализе. Сборник под редакцией профессора К.М.Салдадзе. Изд-во "Химия", Л.1970, 288с.

От редакции.

В этом номере мы публикуем промышленный обзор, посвященный крупнейшему производителю поливинилхлорида на территории России, выпускающему около 40% российского ПВХ.



Производственное объединение ОАО "САЯНСКХИМПЛАСТ" - ведущий производитель ПВХ

Р.Г. МУБАРАКОВ, Ю.А. ТРЕГЕР

Ключевые слова: винилхлорид, хлор, поливинилхлорид, каустическая сода.

ОАО "Саянскхимпласт" (Иркутская область) было образовано в 1998 году на базе производственных объектов АО "Саянскхимпром" и представляет собой комплекс крупнотоннажных производств хлорорганического профиля, связанных в единый производственный цикл с использованием сырьевых, энергетических ресурсов и всех промежуточных и побочных продуктов.

Предприятия ОАО "Саянскхимпласт" производят: поливинилхлорид суспензионный (ПВХ), соду каустическую,

"Саянскхимпласт" является самым крупным производителем поливинилхлорида в России, обеспечивая до 40% от общего объема его выработки.

ОАО "Саянскхимпласт" – это современная, динамично развивающаяся компания, один из лидеров химического комплекса России. На протяжении последних лет предприятие постоянно увеличивает выпуск товарной продукции, активно занимается модернизацией и рассматривает возможности строительства новых производственных мощностей.

В 1968 году Министерством Химической промышленности СССР начато строительство Зиминского химического комбината, в последующем ставшим ОАО "Саянскхимпром", а с 2001 г – ОАО "Саянскхимпласт". Предприятие строилось на компенсационной основе с использованием технологий и оборудования ведущих фирм Германии, США, Англии.

Саянск стал последней комсомольской ударной стройкой Сибири. В 1985 ему присвоен статус города.

В 1982 году пущено производство винилхлорида мощностью 270 тысяч тонн на оборудовании компании "УДЕ" (Германия).

В июне 1983 года получены первые тонны суспензионного поливинилхлорида на производстве мощностью 250 тыс. т.

В 1985 году Зиминский химзавод первым в СССР начинает поставки ПВХ на экспорт.

В 1987 г. ПВХ, производимый на предприятии, первым в СССР проходит аттестацию на Государственный Знак Качества. В этом же году строится установка для производства отбеливающего средства "Белизна" мощностью до 10 миллионов бутылок в год.

1988 г. Зиминский химический завод переименован в Саянское производственное объединение "Химпром" в составе трех заводов: "Полимер", "Каустик" и Ремонтно-механический.

С 1991 года начинается создание производств по переработке ПВХ, строится установка для производства линолеума мощностью 1,5 миллиона квадратных метров в год, для производства кабельного пластика мощностью 14 000 тонн в год. Ведется работа по созданию новых установок для переработки ПВХ в готовые изделия.

В 2002 г. начат промышленный выпуск обувных пластикутов. Освоен выпуск новой марки ПВХ-С - 5868 ПЖ.

В 2004 г. на "Саянскхимпласте" принята концепция развития компании на среднесрочную и долгосрочную перспективу, разработанная специалистами ведущих отраслевых, академических и проектных институтов.

В этом же году, в октябре введен в эксплуатацию цех по производству профильно-погонажных изделий: стеновых панелей, гофротруб, кабель-каналов и аксессуаров к ним.

В 2003 г. ОАО "Саянскхимпласт" приступил к конверсии ртутного электролиза хлора на мембранную технологию. Начаты строительные-монтажные работы по проекту реконструкции холодильно-компрессорного отделения производства винилхлорида. С 1 июня 2006 г. остановлен ртутный электролиз. За 27 лет его работы на ОАО "Саянскхимпласт" было произведено 2 млн.633 тыс.т. каустика, 2 млн.300 тыс.т.

хлора. А 3 августа – получены первые тонны хлора мембранным методом.

В 2005 г. создано дочернее предприятие НИИЦ "Синтез", занимающееся решением научно-технических и технико-экономических задач, связанных с модернизацией и развитием действующих и созданием новых химических производств, введена в эксплуатацию линия расфасовки и бесподдонного пакетирования поливинилхлорида производства немецкой фирмы "Мёллерс Maschinenfabrik" с производительностью 600 тонн в сутки. Начаты подготовительные работы на первоочередных объектах развития инфраструктуры газоперерабатывающего комплекса в рамках реализации регионального газового проекта, закончены строительные-монтажные работы на одном из объектов мембранного электролиза - солеруднике.

2008 г. – получена 4-хмиллионная тонна смолы ПВХ, 3-миллионная тонна каустической соды. Начат выпуск негорючих кабельных пластикутов.

2009 г. На участке профильно-погонажных изделий производства пластмасс начат выпуск оконных и дверных откосов. Эксперты Ассоциации по сертификации "Русский Регистр" ресертифицировали действующую на ОАО "Саянскхимпласт" комплексную систему менеджмента на основе стандартов менеджмента промышленной безопасности и охраны труда по OHSAS 18001:2007, системы менеджмента качества

Таблица 1. Технические требования на поливинилхлорид суспензионный Саянский (торговая марка "СИБВИНИЛ").

Наименование показателей	Марка			Метод испытаний
	СИ -70	СИ-67	СИ-64	
1. Внешний вид: цвет	Однородный порошок белого цвета			ГОСТ 14332-78
2. Количество загрязнений и посторонних веществ, шт., не более	6	6	6	ISO 1265:2007
3. Значение «К»	70±1	66-68	64±1	ГОСТ 14040-82
4. Насыпная плотность, г/см ³	0,48-0,54	0,54-0,60	0,53-0,59	ISO 60:1977
5. Остаток после просева на сите с сеткой:				
1 № 0315, %, не более	0,1	0,1	0,1	ISO 4610:2001
2 № 0063, %, не менее	95	95	95	
6. Масса поглощения пластификатора, г на 100 г поливинилхлорида, не менее	25	20	-	ISO 4608:1998
7. Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	0,3	0,3	ISO 1269:2006
8. Сыпучесть, с, не более	15	15	15	ГОСТ 25139-93
9. Массовая доля винилхлорида, млн ⁻¹ , не более	0,5	0,5	1	ГОСТ 25737-91
10. Термостабильность пленки при 160°C, мин, не менее	45	45	-	по п. 5.2 ТУ

Таблица 2. Показатели суспензионного поливинилхлорида по ГОСТу 14332-78.

Наименование показателей	Норма для марки и сорта			Метод испытаний
	ПВХ-С-5868-ПЖ			
	высший сорт	1 сорт	ПВХ-С-4700-Ж	
1. Внешний вид: цвет	Однородный порошок белого цвета			ГОСТ 14332-78
2. Количество загрязнений и посторонних веществ, шт., не более	10	20	40	ГОСТ 14332-78
3. Значение «К»	58-60	58-60	47-50	ГОСТ 14332-78
4. Насыпная плотность, г/см ³	0,50-0,60	0,50-0,60	не нормируют	ГОСТ 14332-78
5. Остаток после просева на сите с сеткой:				
1 № 0315, %, не более	не норм.	не норм.	не норм.	ГОСТ 14332-78
2 № 0063, %, не менее	90	85	не норм.	
6. Масса поглощения пластификатора, г на 100 г поливинилхлорида, не менее	17	15	не норм.	ГОСТ 14332-78
7. Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	0,5	0,5	ГОСТ 14332-78
8. Сыпучесть, с, не более	14	не норм.	не норм.	ГОСТ 14332-78
9. Массовая доля винилхлорида, млн ⁻¹ , не более	5	10	10	ГОСТ 14332-78
10. Термостабильность пленки при 160°C, мин, не менее	10	10	не норм.	ГОСТ 14332-78

по международному стандарту ИСО 9001:2008 и российскому ГОСТ Р ИСО 9001-2008, системы экологического менеджмента по ИСО 14001:2004. По итогам проверки предприятию выданы сертификаты соответствия сроком на 3 года.

Сегодня САЯНСКИМПЛАСТ представляет собой комплекс крупнотоннажных производств хлорорганического профиля, связанных в единый производственный цикл с использованием сырьевых, энергетических ресурсов и всех промежуточных и побочных продуктов. "Саянскимпласт" является самым крупным производителем поливинилхлорида в России, обеспечивая до 40% от общего объема его выработки.

Продукция предприятия хорошо известна на отечественном и международном рынках. ОАО "Саянскимпласт" первым среди родственных предприятий СССР начал поставки ПВХ на экспорт еще в 1985 году. Объем экспорта составил 15 % от объемов производства. Продукция поставлялась в 25

государств Восточной и Западной Европы, Азии, Ближнего Востока и Африки. В 90-х годах ОАО "Саянскимпласт" поставлял на экспорт уже до 85 % производимого ПВХ.

ОАО "Саянскимпласт" входит в 400 крупнейших компаний России и занимает 21-е место среди 100 крупнейших химических компаний страны по объемам реализации продукции.

В таблице 1 приведены показатели качества ПВХ.

Для сравнения в таблице 2 приведены данные по тем же показателям суспензионного поливинилхлорида по ГОСТу 14332-78.

Как видно из сопоставления данных по свойствам, продукты торговой марки СИБВИНИЛ существенно превосходят ГОСТовские показатели.

Предприятие сформулировало свою техническую политику на перспективу: приоритет получают направления, связанные с развитием перспективных технологий хлорорганического синтеза.

УДК 678

Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена

И.И. САЛАХОВ, Н.П. БОРЕЙКО, А.З. БАТЫРШИН, М.В. ШУЙСКИЙ, Е.В. ТЕМНИКОВА, М.Г. ФАТЫХОВ

ОАО "Нижнекамскнефтехим"
NadyrshinaSA@nknh.ru

Представлены результаты работы по исследованию влияния кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства гомополипропилена. Показано, что применение данного нуклеатора на стадии экструзии позволяет получать полипропилен с высокими упруго-прочностными характеристиками. Улучшение физико-механических свойств модифицированного кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты полимера сопровождается ростом степени кристалличности полипропилена.

Ключевые слова: полипропилен, физико-механические свойства, теплофизические характеристики, кристалличность.

The effect of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid calcium salt on physical - mechanical properties of a homopolypropylene was investigated & the results are presented in the work. Using this nucleating agent in extrusion stage provides propylene with high strength properties. This improvement of physical - mechanical properties of the polymer modified with 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid calcium salt is accompanied with crystallinity growth of crystallization rate in polypropylene.

Keywords: polypropylene, physical-mechanical properties, thermal characteristics, crystallinity.

В настоящее время большое внимание уделяется производству специальных марок ПП с повышенной ударопрочностью для химической и автомобильной отрасли, в частности, для индустрии пластиковой тары и упаковки. Высокие значения физико-механических показателей, таких как "Модуль упругости при изгибе", "Прочность при разрыве", позволяют получать изделия, обладающие превосходной стойкостью к растрескиванию. Одним из способов улучшения фи-

зико-механических свойств полиолефинов является их модификация различными нуклеаторами. Физическая и химическая природа нуклеирующих агентов может быть довольно разнообразной. Типичными среди них являются органические (бензоат натрия, бензоат калия, пигменты, производные фосфата натрия, нуклеаторы на основе сорбитола) и неорганические (тальк, карбонат кальция, кварц, каолин) вещества [1]. Последние не отличаются высокой нуклеирующей спо-

собностью, но по экономическим соображениям неорганические добавки часто применяют для увеличения прочности и жесткости полипропилена. Наиболее широкое распространение в промышленности полиолефинов получили нуклеаторы органического типа, в частности, натриевая соль бензойной кислоты, позволяющая улучшить физико-механические свойства [2]. В последнее время на рынке встречаются высокоэффективные органические нуклеаторы, такие как производные дибензилиденсорбитола, соединения, содержащие амидные группы и т.д. [3–5].

Настоящая работа посвящена исследованию модификации полипропилена нуклеатором на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты. Коммерческое название продукта компании "Milliken Chemical" "Hyperform HPN-20E".

Результаты и обсуждение результатов

Исходные образцы полипропилена синтезированы в присутствии титан-магниевого каталитической системы. Полимеризацию пропилен проводили в среде жидкого мономера на автоматизированной установке автоклавного типа (объем реактора 5 дм³). Температура полимеризации пропилен составила 70°C, давление реакционной системы – 3,0 МПа. Для получения полипропилена с заданным ПТР использовали водород. Степень изотактичности ПП составила = 96,5 % масс. Полимер перед применением заправили смесью фенольного антиоксиданта и фосфитного термостабилизатора, а также антицидом стеаратом кальция для нейтрализации побочных реакций. Далее в полученный исходный образец в разных количествах вводили нуклеатор "Hyperform HPN-20E" и смешивали на лабораторном двухшнековом экструдере "Thermo Scientific". Условия процесса экструзии были следующими: температура расплава по зонам от бункера к головке составила [205-205-205-205-210-210-215-215-220-220]°C; скорость вращения шнеков – 150 об/мин.

Определение показателя текучести расплава полимера проводили на экструзионном пластометре фирмы Ray-Ran в соответствии с ASTM 1238 при температуре 230°C и постоянной нагрузке 2,16 кг. Теплофизические характеристики исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии согласно методике ASTM E 794 [6] на приборе NETZSCH-DSC-204F1-Phoenix в атмосфере аргона. Ударная вязкость по Изоду определялась согласно ASTM D 256. Модуль упругости при изгибе определялся согласно ASTM D790, предел текучести при растяжении и относительное удлинение при пределе текучести – согласно методике ASTM D 638.

Варьирование содержания 1,2-циклогександикарбоната кальция в полимере в пределах от 0 до 0,1% масс. к изменению показателя текучести расплава не приводило, для всех образцов ПП значение ПТР составило 24 г/10 мин.

На рисунках 1–4 приведены результаты испытаний образцов полипропилена, содержащих в своем составе кальцие-

вую соль 1,2-циклогександикарбоновой кислоты. Повышение дозировки нуклеатора, приводит к росту показателей "Модуль упругости при изгибе" и "Предел текучести при растяжении" (Рисунки 1–2). Увеличение содержания нуклеатора с 0 до 0,05 % масс. в ПП вызывает монотонное увеличение модуля упругости и предела текучести с 1520 до 1830 МПа. При дальнейшем повышении дозировки модифицирующей добавки модуль упругости повышается незначительно до 1850–1870 МПа. Аналогичное изменение наблюдается для предела текучести при растяжении: при увеличении содержания нуклеатора в ПП данный показатель монотонно возрастает с 35 до 38 МПа с выходом на плато. Напротив, показатели "Ударная вязкость по Изоду (при 23°C)" и "Относительное удлинение при пределе текучести" для образцов, заправленных нуклеатором "Hyperform HPN-20E", незначительно снижаются (Рисунки 3–4). Так, например, если в контрольном образце полипропилена значения ударной вязкости и относительного удлинения составили 36 Дж/м и 10 %, то при содержании 0,050 % масс. нуклеирующего агента в ПП – 33 Дж/м и 8 %, соответственно.

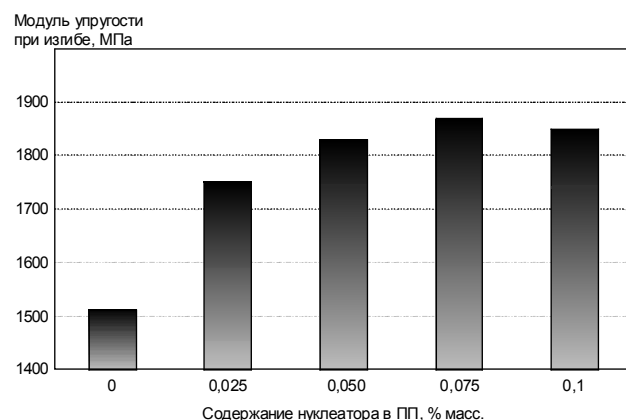


Рис. 1. Влияние содержания нуклеатора на модуль упругости при изгибе полипропилена.

Исследование теплофизических характеристик ПП с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии позволило установить, что с увеличением содержания нуклеатора "Hyperform HPN-20E" наблюдается изменение параметров процесса кристаллизации, что выражается в повышении температуры кристаллизации из расплава полимера (таблица 1), а также более высокими значениями степени кристалличности. Так, если в контрольном образце значение X_c составило 39,5 %, то при введении нуклеирующего агента в количестве 0,050 % масс. – 47,1 %. Известно [7], что полипропилен при кристаллизации из расплава образует морфологические структуры сферолитного типа. Любые изменения в морфологии полипропилена приводят к изменению положения температурных переходов (плавления, кристаллиза-

Таблица 1. Теплофизические характеристики образцов полипропилена, модифицированных "Hyperform HPN-20E".

№ п/п	Дозировка нуклеатора в ПП, % масс.	Температура плавления ($T_{пл}$), °C	Температура кристаллизации ($T_{кр}$), °C	Кристалличность, % (X_c)	Тепловой эффект плавления, Дж/г
1	0	172,2	112,0	39,5	-82,6
2	0,025	172,3	119,7	46,0	-95,8
3	0,050	172,3	120,6	47,1	-98,5
4	0,075	171,4	121,1	45,0	-93,4
5	0,1	170,3	122,0	46,2	-96,6

ции). Хорошо видно, что температура плавления практически не изменяется с ростом содержания нуклеирующего агента. Это обусловлено тем, что данная добавка, приводящая к увеличению зародышей кристаллизации, не оказывает влияния на микроструктуру ($T_{пл}$ на одном уровне), а изменяет лишь надмолекулярную структуру полипропилена. Это подтверждается и тем фактом, что на термограммах ДСК присутствует лишь один фазовый переход плавления. Необходимо отметить, что одновременно с ростом степени кристалличности происходит упорядочение надмолекулярных структур ПП, что проявляется на кривых ДСК в увеличении теплового эффекта плавления при постоянном интервале плавления (Рисунки 5а,б).

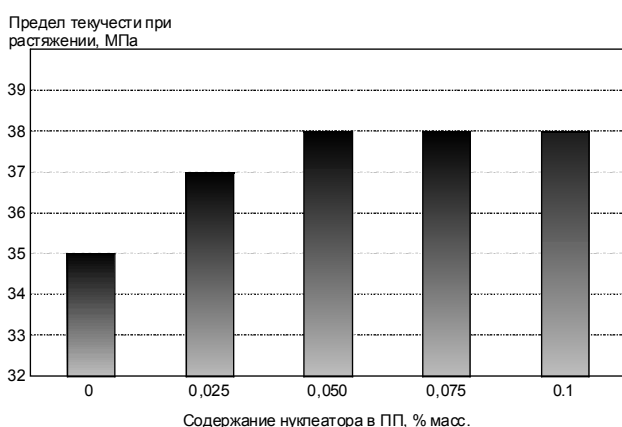


Рис. 2. Влияние содержания нуклеатора на предел текучести при растяжении полипропилена.

Таким образом, становится очевидно, что механизм модифицирующего влияния солей органических кислот состоит в увеличении степени кристалличности и образовании микросферолитной надмолекулярной структуры в изделиях. При этом температурные переходы (плавление, кристаллизация), которые определяются движением отдельных элементов и надмолекулярной структуры, позволяют выявлять и анализировать структуру полимеров.

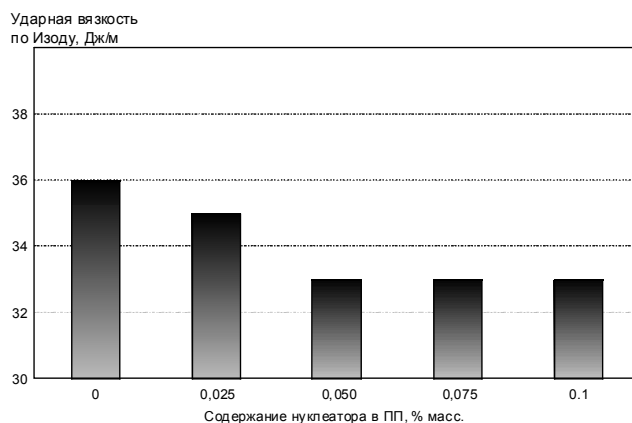


Рис. 3. Влияние содержания нуклеатора на ударную вязкость по Изоду (при 23 °С) полипропилена.

Изменение надмолекулярной структуры образцов ПП под влиянием искусственных зародышей структурообразования проявляется в изменении прочности, твердости, жесткости и прочих свойств полимера [8]. Это также подтвердилось полученными результатами в настоящей работе. Образцы мо-

дифицированного нуклеатором гомополимера, имеющие повышенную степень кристалличности, характеризуются улучшенными прочностными показателями.

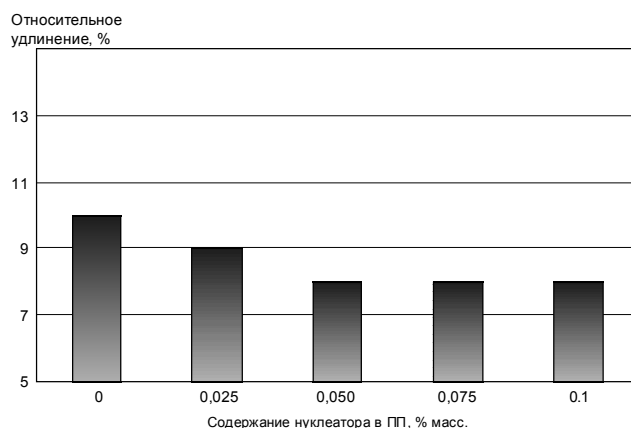


Рис. 4. Влияние содержания нуклеатора на относительное удлинение при пределе текучести полипропилена.

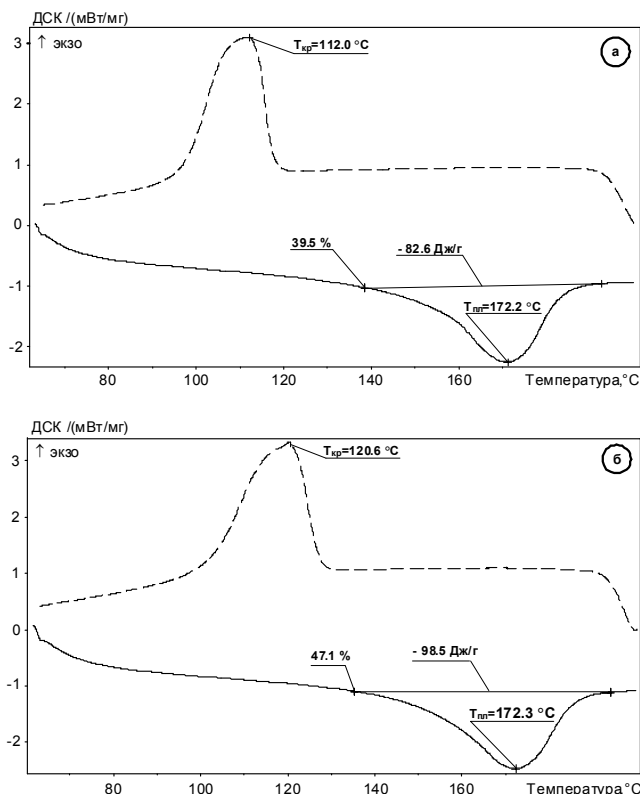


Рис. 5 а,б. Кривые ДСК образцов полипропилена: а - контрольный образец (без нуклеатора); б - модифицированный образец (содержание нуклеатора 0,05 % масс.). Пунктирная линия - охлаждение, сплошная линия - нагревание образцов.

С точки зрения переработки нуклеированного полипропилена и получения из него изделий можно выделить два положительных эффекта: повышение температуры кристаллизации и X_c , обеспечивающее более быстрое затвердевание расплава, что позволяет сократить время цикла литья под давлением со всеми вытекающими из этого коммерческими

преимуществами, и уменьшение среднего размера сфероидов, приводящее к улучшению физико-механических, а в ряде случаев оптических свойств полимера [9].

В производстве полипропилена ОАО "НКНХ" проведены опытно-промышленные испытания с нуклеатором "Hyperform HPN-20E", результаты которых подтвердили лабораторные исследования. Показатели "Модуль упругости при изгибе" и "Предел текучести при растяжении" для промышленных образцов ПП, заправленных нуклеирующим агентом "Hyperform HPN-20E", возросли на 20 % и 10 %, соответственно. Отмечено снижение ударной вязкости по Изоду при 23°C на 3–5 %, однако при отрицательных температурах (минус 20 и 40°C), напротив, наблюдалась тенденция к повышению данного показателя на 5–10 %, по сравнению с контрольными партиями, не содержащими нуклеатор.

Таким образом, модификация гомополипропилена кальциевой солью 1,2-циклогександикарбоновой кислоты приводит к увеличению степени кристалличности и температуры кристаллизации полипропилена. Изменение теплофизических характеристик ПП при повышении содержания нуклеатора сопровождается улучшением модуля упругости при изгибе и предела текучести при растяжении, ударная вязкость по Изоду при 23 °C и относительное удлинение при пределе текучести незначительно снижаются. Высокие значения модуля

упругости и предела текучести для гомополипропилена с ПТР = 24 г/10 мин достигаются при концентрациях нуклеатора 0,05 % масс.

Литература

1. Иванов А.Н., Калугина Е.В. / К вопросу о нуклеировании полипропилена // Пластические массы. 2007. №1. С. 11-15.
2. Jang G.-S., Cho W.-J., Ha C.-S., Kim H.-K/. Coll. Polym. Sci. (2002), 280. P.424-431;
3. Nogales A., Mitchel G.R. Macromolecules 36 (2003). P.4898-4906.
4. Wei-Min Hou, Gang Liu, Jian-Jun Zhou, Xia Gao, Yan Li, Lin Li, Shi Zheng, Zhong Xin, Li-Qun Zhao. Coll. Polym. Sci. (2006). 285. P.11-17.
5. Bloomhofer M., Ganzleben S., Hanft D., Schimidt H.W., Kristiansen M., Smith P., Stoll K., Malder D., Hoffman K. Macromolecules 38 (2005). P.3688-3695.
6. ASTM E 794. Standart Test Method for Melting and crystallization temperatures by thermal analysis.
7. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. 1968. 552 с.
8. Иванов Д.В. Фридман М.Л. Полипропилен. 1974. 272 с.
9. Гликштерн М.В. Нуклеирующие добавки для аморфно-кристаллических полимеров // Пластикс. 2004. №4. С. 38-42.

УДК 541.15: 543.43

О влиянии гамма-радиации на физико-механические свойства стеклопластиков на основе термопластичных матриц

И.Н. ШТЕФАН, В.А. ЛЕСНИЧАЯ, С.Р. АЛЛАЯРОВ, Ю.Н. СМЕРНОВ

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Московская обл., Черноголовка
Usmirmov@icp.ac.ru

Исследованы модифицирующие эффекты полимерных аппретирующих добавок и гамма-радиации на упруго-прочностные и релаксационно-диссипативные свойства однослойных стеклопластиков на основе ПЭ - и ПА-матриц. Показано, что эта комбинация способствует снижению остаточных внутренних напряжений на границе раздела фаз, усилению адгезионного взаимодействия между поверхностью армирующих стекловолокон и полимерной термопластичной матрицей и, соответственно, упрочнению полимерных композиционных материалов, особенно, в случае ПЭ - матрицы.

Ключевые слова: армированные стеклопластики, термопластичные матрицы, модификация, гамма - облучение, граница раздела, остаточные внутренние напряжения, полимерные аппреты.

The modifying effects of appret polymer additions and of gamma - radiation on elastic-strengthening and relaxation-dissipative properties of mono-layer GPGs based on PE and PA matrices was investigated. It has been shown that this combination help to reduce residual internal stresses on the interphase boundary, to intensify adhesive interaction between the reinforcing glass fibers surface and polymer thermoplastic matrix and to strengthen the polymer composite materials, especially, in the PE-matrix.

Keywords: reinforced glass plastics, thermoplastic matrix, modification, gamma-radiation, interphase boundary, residual internal stresses, polymer apprets.

Введение

Известно [1–3], что прочностные свойства термопластичных полимеров и ПКМ на их основе, подвергнутых радиации, в основном, могут определяться следующими радиационно-химическими процессами:

- 1 – сшивкой полимерных цепей;
- 2 – деструкцией полимерных цепей матрицы;

- 3 – прививкой полимерных цепей матрицы к поверхности армирующих волокон;
- 4 – деструкцией армирующих волокон.

Результаты многочисленных исследований гамма-облучения полимеров показали, что все их условно можно разделить на два класса [1, 2]: структурирующиеся или деструктирующиеся. Примером структурирующегося полимера может

служить ПЭ, а разрушающегося – ПП. Считается [1], что характер их поведения под действием радиации обусловлен их химическим строением на молекулярном уровне.

Ранее [4, 5] было показано, что при γ -облучении однослойных микростеклопластиков (МСП) на основе ПЭ-матрицы малыми дозами гамма-радиации наблюдается упрочнение как стеклокомпозита, так и самой матрицы. При этом предполагалось, что упрочнение МСП связано с образованием при облучении химических связей не только между различными макромолекулами матрицы (радиационное структурирование матрицы), но и между матрицей и поверхностью армирующих стекловолокон (СВ). В связи с этим представлялось интересным использование для модификации поверхности СВ комбинированного воздействия аппретирующих полимерных добавок [6], с последующим гамма-облучением. Их можно рассматривать в качестве эффективных передатчиков или обрывателей радикальной цепочки по отношению к полимерной матрице или поверхности стекловолокон.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния полимерных аппретов на изменения физико-механических свойств МСП при облучении гамма-радиацией.

Методика эксперимента

В качестве армирующего материала использовали стеклоткань, выпускаемую ПО "Стекловолокно" (г. Полоцк, Белоруссия) Э-180 в присутствии прямого заводского замасливателя (Э-180зам.). В качестве матрицы использовали: 100 мкм пленку из ПЭ высокого давления (марки 108-82, ТУ 6-05-1627-78, Казанского ПО "Оргсинтез") и пленку из полиамида 6 (марки ПК-4 А, ТУ 87-73-69).

В качестве полимерного аппрета использовались добавки поливинилового спирта (ПВС) и синтетического каучука СКН-8 (сополимера бутадиена с 8% акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами (M_n - 3100)). ПВС-аппрет наносили из водного, а СКН-8-аппрет из толуольного растворов. Для изготовления образцов один слой аппретированной армирующей стеклоткани совмещали с двумя слоями исходной пленки (метод пленочной технологии [7]) при нагревании до 230°C в расплаве под давлением 2.5 МПа). Образцы МСП для испытаний вырубались профильным ножом в виде лопаточек из однослойных препрегов и в виде полосок: 10x120x0.1 - 0.2, вырезанных из исходной полимерной пленки.

Радиолиз образцов гамма-лучами ^{60}Co проводили на воздухе при комнатной температуре на установке "Гамма-100". Мощность дозы облучения $3.1 \cdot 10^{-3}$ кГр/сек. За процессом радиолиза ПКМ и исходной полимерной пленки следили по изменению физико-механических показателей: прочности при разрыве (σ_p) и модулю упругости (E_p) при растяжении (далее – блок упруго-прочностных свойств), а также разрывной деформации (ϵ_p) и работы разрушения (W_p) (далее – блок релаксационно-диссипативных свойств), которые определяли на универсальной испытательной машине Zwick TC-FR 010 TH.

Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние дозы гамма-облучения на физико-механические свойства МСП на основе полярной – ПА и неполярной – ПЭ матриц и аппретированной полимерными добавками: полярной – ПВС и неполярной – СКН-8 армирующей стеклоткани Э-180зам, изготовленной с использованием заводского замасливателя прямого типа, содержащего

комплекс полярных и неполярных компонентов. Использованы четыре состава композиций:

№ 1 Э-180зам + СКН-8 (2мас.%) + ПЭ

№ 2 Э-180зам + ПВС (2 мас.%) + ПЭ

№ 3 Э-180зам + СКН-8 (2 мас.%) + ПА

№4 Э-180зам + ПВС (2 мас %) + ПА

1. Физико-механические свойства гамма-облученного МСП состава № 1.

На рисунке 1 (а, б, в, г) приведены зависимости значений физико-механических показателей от дозы гамма-облучения для МСП на основе композиции № 1. Из рисунков 1 а б видно, что на начальных стадиях радиолиза при дозах ~25 кГр наблюдается резкий спад упруго-прочностных свойств, достигающий минимума при ~120 кГр, с последующим их ростом в области ~300 кГр до исходных величин, что свидетельствует о выходе радиационной устойчивости этой системы на исходный уровень.

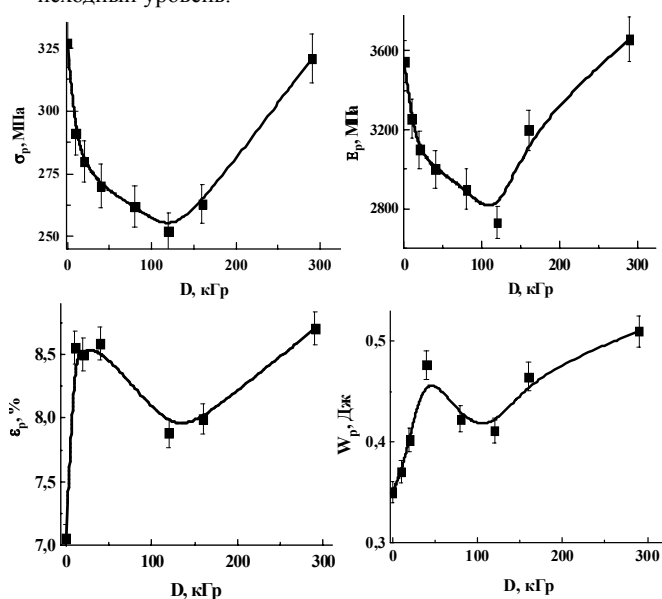


Рис. 1. Зависимость упруго-прочностных и релаксационно-диссипативных характеристик МСП на основе состава № 1: Э-180зам. + СКН-8 (2%) + ПЭ от дозы гамма-облучения.

Зависимости релаксационно-диссипативных свойств от дозы облучения носят более сложный характер (рис. 1 в г). На начальном этапе радиолиза наблюдается их резкий рост, с достижением максимума в области 25–40 кГр, затем прохождение через минимум при ~120 кГр и последующий непрерывный их рост, вплоть до предельной дозы. При дозе 300 кГр значения релаксационно-диссипативных показателей заметно превосходят их первоначальный уровень. Прирост значений деформации составляет 25 %, а работы разрушения – 46 %. Эти результаты позволяют заключить, что в случае МСП на основе ПЭ-матрицы и стеклоткани Э-180зам, аппретированной каучуком, при небольших или умеренных дозах гамма-радиации происходит существенная модификация (эластификация) полимерной матрицы и композита в целом.

2. Физико-механические свойства гамма-облученного МСП состава №2

Как видно из рисунка 2 а б для МСП состава № 2 при малых дозах радиации также наблюдается резкий спад значений упруго-прочностных показателей МСП, вплоть до минимума

~20 кГр. Затем их значения проходят через максимум в области 55–60 кГр, а далее падают до конечной используемой дозы – 160 кГр. Значения релаксационно-диссипативных показателей наоборот проходят через максимум в районе ~20 кГр, затем через минимум при ~ 100 кГр и далее растут вплоть до конечной дозы – 160 кГр, при этом существенно превышая исходные значения. Прирост значений деформации составил 15 %, а работы разрушения – 25 %.

Таким образом, и в случае полярного аппрета ПВХ наблюдается умеренная радиационная эластификация МПС и ПЭ-матрицы при небольших дозах, сопровождающаяся потерей упруго-прочностных характеристик.

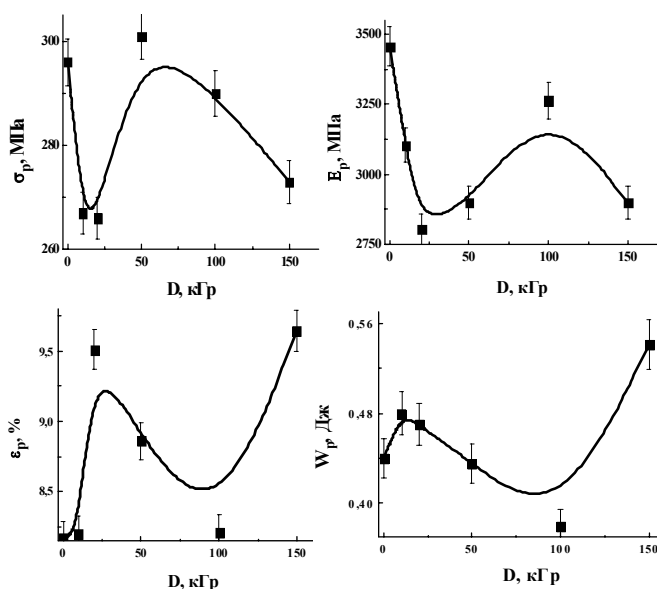


Рис. 2. Зависимость физико-механических характеристик МСП состава №2: Э-180зам.+ПВС(2%)+ПЭ от дозы гамма-облучения.

3. Физико-механические свойства гамма-облученного МСП состава №3.

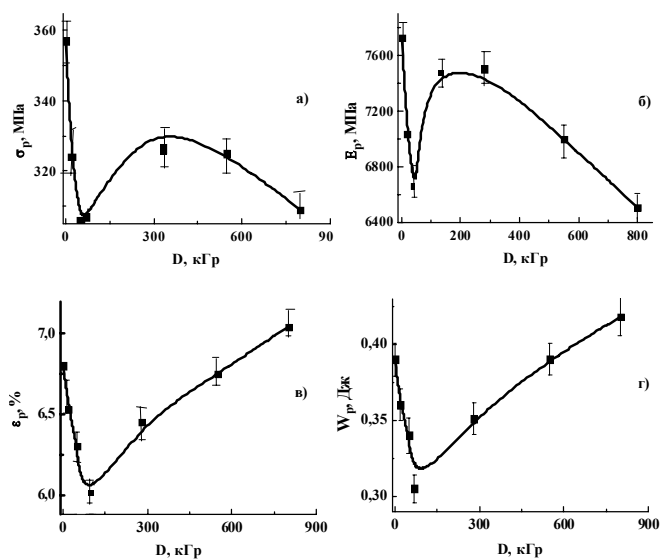


Рис. 3. Зависимость физико-механических характеристик МСП на основе композиции № 3: Э-180зам. + СКН -8 (2%) + ПА от дозы γ -облучения.

Как видно из рисунка Забвг и в случае композиции состава № 3 упруго-прочностные показатели МПС при малых дозах радиации резко понижаются, достигая минимума при ~ 50 кГр, а после проходят через максимум в области 250–300 кГр. При этом значения этих показателей не достигают их исходных значений. Значения релаксационно-диссипативных показателей в начале радиолита заметно падают, достигая минимума ~70 кГр, а затем существенно растут вплоть до 800 кГр, несколько превышая исходные значения. Этот результат указывает на незначительную (10–15 %) эластификацию МСП и ПА-матрицы при аппретировании волокон армирующей стеклоткани неполярным каучуком СКН-8.

4. Физико-механические свойства гамма-облученного МСП состава №4

Как видно из рисунка 4абвг с ростом дозы гамма- радиации для композиции этого состава значения всех четырех физико-механических показателей существенно возрастают и проходят через единственный максимум: для упруго-прочностных при 55–60 кГр (рис.4аб), а релаксационно-диссипативных свойств при 20–40 кГр (рис. 4вг). Прирост значений показателей в максимуме составляет: прочности при растяжении – 20 %; модуля упругости – 10 %; деформации при растяжении – 15 % и работы разрушения – 25 %.

Таким образом, в отличие от системы на основе ПЭ- матрицы облучение гамма-радиацией МСП на основе ПА-матрицы приводит к заметному росту всех физико-механических показателей при относительно малых дозах радиации (20–60 кГр). Очевидно, что под их действием происходит полная (по всем физико-механическим показателям) позитивная модификация ПА - матрицы.

Сопоставительный анализ рисунков 1–4 позволяет установить следующее. Для первых трех составов МСП на начальной стадии процесса радиолита (0–20 кГр) наблюдается резкий спад упруго-прочностных свойств. Необходимо отметить, что это явление характерно для облучения многих составов МСП [8]. Оно связывается с влиянием на процесс радиолита остаточных внутренних напряжений (ОВН), прежде всего термического типа, вызванных разницей коэффициентов термического расширения полимерной матрицы и армирующих СВ в МСП [9, 10]. При этом, очевидно, что малые дозы гамма-радиации должны разрушать в МСП, в первую очередь, напряженные микрообласти полимерной матрицы, прилегающие непосредственно к поверхности СВ [5, 8, 11]. При дальнейшем нарастании дозы радиации, с этим процессом начинает конкурировать процесс структурирования полимерной матрицы, т.е. протекание реакции радикальной межцепной сшивки. Этот процесс, при дальнейшем росте дозы гамма-радиации обуславливает появление в области 700–900 кГр максимума физико-механических свойств МСП, на основе ПЭ- и ПА-матриц [9]. Далее начинает доминировать процесс вторичной деструкции, приводящий к полной деградации полимерных матриц МСП (достижение нулевой прочности) в пределах доз 1400–1600 кГр.

Обращают на себя внимание особенности радиолита МСП на основе композиции № 4. В отличие от составов № 1–3, для этой композиции в области малых доз γ -радиации не наблюдается начальных спадов значений ни одного из физико-механических показателей. В настоящее время объяснить это трудно. Возможно, причиной этого явления могут служить результаты, приведенные в таблице 1. В ней представлены

величины физико-механических показателей для композиций: исходной Э-180зам + ПА (пункт 1), модифицированной 2 мас.% раствором ПВС (пункт 2), а затем облученной дозой в 50 кГр (пункт 3). Обращает на себя внимание, что при нанесении на стеклоткань Э-180зам в качестве полимерного аппрета 2 мас.% добавки ПВС (пункт 2) происходит снижение всех четырех физико-механических показателей по сравнению с исходным составом (пункт 1).

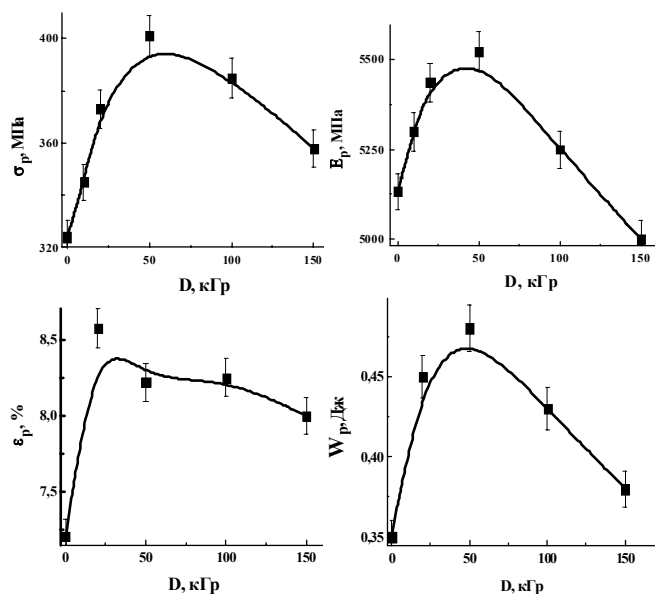


Рис. 4. Зависимость физико-механических характеристик МСП состава №4: Э-180зам.+ПВС(2%)+ПА от дозы гамма-облучения.

При облучении МСП этого состава дозой 50 кГр (пункт 3) наблюдается прирост значений всех показателей до величин, характерных для исходной композиции. Эти результаты означают, что небольшие дозы радиации возвращают свойства ПА-матрицы в первоначальное состояние. Дополнительное аппретирование поверхности СВ добавками СКН-8 и ПВС играет незначительную роль в отношении прочности МСП для этой полимерной матрицы.

Таблица 1. Физико-механические свойства МСП на основе ПА-матрицы

	Состав МСП	D, кГр	*σ _p , МПа	**E _p , ГПа	ε _p , %	W _p , КДж/м ²
1	Э-180зам + ПА	0	406±19	5.22	8.00	0.44
2	Э-180зам + ПВС (2 мас. %) + ПА	0	324 ±14	5.13	7.21	0.35
3	Э-180зам + ПВС (2 мас.%) + ПА	50	401±22	5.52	8.22	0.45

* значения прочности при растяжении определяли с разбросом 4 – 6 %

** модуля упругости – 5-8 %.

Таким образом, результаты исследований указывают на то, что базовая система Э-180зам + ПА не требует дополнительной модификации поверхности армирующих стекловолокон.

В случае полиэтиленовой матрицы, с низкой адгезионной прочностью, обе поверхностно модифицирующие добавки проявляют существенный эластифицирующий эффект, регулируемый гамма-радиацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы №8 проекта ОХНМ РАН.

Литература

1. Чарлзби А. Ядерные излучения в полимерах, М.: Изд-во иностранной лит. 1962. С.195.
2. Доул М.// Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978. С259, С.270.
3. Иванов В.С.// Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988, С.241.
4. Смирнов Ю.Н., Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Белов Г.П., Новикова Е.В., Барелко В.В. Влияние поверхностной обработки армирующей стеклоткани на прочностные свойства стеклопластиков на основе термопластичных матриц. IV. Радиационная обработка // Пластмассы. 2004. № 9. С. 8-10.
5. Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Белов Г.П., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Никельс Д.Е. Влияние облучения на прочностные свойства стеклопластиков на основе полиэтиленовой матрицы // Химия высоких энергий. 2005. Т.39. № 5. С.343-347.
6. Штефан И.Н., Арбузов А.А., Лесничая В.А., Мурадян В.Е., Смирнов Ю.Н. Исследование влияния полимерных аппретов на физико-механические свойства стеклопластиков на основе термопластичных матриц // Пластмассы. 2011. послано в печать.
7. Головкин Г.С. // Пласт.массы. 1984. № 12. С.23-26.
8. Смирнов Ю.Н., Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Лесничая В.А., Белов Г.П. Исследование процессов радиолитиза полиэтилена и полиэтиленовой матрицы в стеклопластиках. Пластмассы, 2008. № 2. С.14-18.
9. Смирнов Ю.Н., Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Лесничая В.А., Белов Г.П., Диксон Д.А. Особенности радиационной устойчивости полимерных композитов на основе термопластичных матриц.// ХВЭ, 2009.Т.43.№6, С.505-511.
10. Ю.А. Ольхов, Ю.Н. Смирнов, С.Р. Аллаяров, О.М. Ольхова, В.В. Барелко, В.А. Лесничая, Т.Г. Сорина. Радиационное модифицирование аморфно-кристаллических армированных термопластов. I. Полиамид-6 // Пластмассы. 2006. №2. С.16-23.
11. Ю.А. Ольхов, С.Р. Аллаяров, Ю.Н.Смирнов, О.М. Ольхова, Г.П. Белов, Л.Д. Кисперт, Ж.С. Трешер, Д.Е. Никелс. Влияние гамма радиации на молекулярно-топологическую структуру полиэтиленовой матрицы стеклопластика // Химия высоких энергий, 2007, Т.41, № 6, С488-495.

Износостойкость антифрикционных композиций линейного полиэтилена при ускоренных и натуральных климатических испытаниях

В.П. ГОРДИЕНКО, В.Г. САЛЬНИКОВ

Российская академия наук, ФГБУН Институт природно-технических систем
ipts_ran@rambler.ru

Показано, что старение антифрикционных композиций линейного полиэтилена при ускоренных и натуральных климатических испытаниях с различной эффективностью и направленностью влияют на износостойкость исследуемых материалов. Проведено временное соответствие изменения износостойкости полиэтилена и его антифрикционных композиций в процессе старения при ускоренных и натуральных климатических испытаниях.

Ключевые слова: полиэтилен, антифрикционные композиции, износостойкость, климатические испытания, временное соответствие.

It is shown that aging of anti-friction compositions of linear polyethylene under accelerated and natural climatic testing affect the wear resistance of the materials under study with various efficiency and directivity. Temporary line change of polyethylene wear resistance and antifriction compositions when aging under accelerated and natural climatic testing is traced.

Keywords: polyethylene, anti-friction compositions, wear resistance, climatic testing, temporary line.

Повышенная температура, солнечное облучение, окисление кислородом воздуха, действие влаги – факторы приводящие к старению полимерных материалов и ухудшению их свойств. Старение изделий из полимерных материалов значительно сокращает срок их эксплуатации. Несмотря на то, что к данному времени в области старения полимеров накоплен достаточный экспериментальный материал [1–7], в ряде случаев прогнозирование их свойств во времени носит неоднозначный характер. В особенности это относится к временному сопоставлению старения полимерных материалов при ускоренных и натуральных климатических испытаниях.

Длительное старение полимерных материалов в естественных климатических условиях показывает достоверные данные об изменении их свойств во времени. Ускоренные климатические испытания полимерных материалов в аппаратах искусственной погоды значительно сокращают время старения этих материалов, однако "коэффициенты эквивалентности" носят ограниченный характер, так как пригодны только для конкретного материала и определенных условий естественного и искусственного старения. Такие ограничения в первую очередь связаны с тем, что временное соответствие старения при ускоренных и натуральных климатических испытаниях определяется по какому-то одному свойству полимерного материала. Так, в одной из первых работ по данному вопросу [8] было установлено, что старение исходного полиэтилена и его композиций наполненных сажей в течении 100 часов в везерометре (Тип X-1-A, США) эквивалентно приблизительно одному году экспонирования в природных условиях (север Нью-Джерси, США). Причём этот вывод был сделан только на основании определения хрупкости полимерных материалов при температуре 248 К.

Дальнейшие исследования старения исходного и наполненного сажей полиэтилена в естественных и искусственных условиях показали [9], что температура хрупкости полимерных материалов находится в зависимости от количества, типа и степени дисперсности введенной в полиэтилен сажи. Детальный анализ результатов старения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в работе [7] показал, что при УФ-облучении (лампа ПРК-4) относительное удлинение при раз-

рыве образцов полимера имеет значение менее 10% после 75–77 часов облучения. Аналогичный эффект для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) достигается при УФ-облучении в течении 110–120 часов. При этом разрушающее напряжение при растяжении ПЭВП падает до 5 МПа после 75 часов УФ-облучения и старения в естественных условиях: 2-х месяцев в жарком климате или 3-х месяцев в холодном климате. Для снижения разрушающего напряжения при разрыве ПЭНП до такой же величины необходимо более 100 часов УФ-облучения или атмосферного старения около 4-х месяцев в жарком климате или 5,5 месяцев в холодном климате [7].

Приведенные выше данные говорят о том, что для достоверного временного сопоставления старения при ускоренных и натуральных климатических испытаниях как минимум необходима более обобщенная характеристика полимера, включающая в себя несколько различных свойств материала. К такой характеристике по-видимому можно отнести износостойкость полимерных материалов. Как было показано ранее [10–12], износостойкость термопластичных материалов, к которым относится и полиэтилен, находится в зависимости от коэффициента трения, твердости, разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

В данной работе сделана попытка сопоставить по времени изменение износостойкости полиэтилена и его антифрикционных композиций при их старении в естественных и искусственных условиях.

В качестве объекта исследования служил линейный полиэтилен (ПЭ) с молекулярной массой $9.5 \cdot 10^4$, степенью кристалличности 54%. В виде антифрикционной добавки был использован дисульфид молибдена (MoS_2) марки ДМИ-7 (ТУ 48-19-133-90). Размер частиц исходного MoS_2 (исх) составлял 3–10 мкм. Методом ультразвукового диспергирования была получена фракция с размером частиц 0,2–0,5 мкм. Осаждением из газовой фазы была получена фракция MoS_2 (нано) с размером частиц 10–50 нм. Композиции ПЭ содержали 2,0 об.% дисульфида молибдена, который вводился в расплав полимера. Образцы для исследования были получены методом горячего прессования под давлением 35 МПа в течении 20 мин.

Естественное старение образцов ПЭ проводилось в теплом влажном климате в течение 1 года (г. Сочи). Метеорологические данные в период климатического старения образцов ПЭ приведены в работе [13]. Искусственное старение образцов ПЭ проводилось в везерометре типа АИПСТ-2-4-2. В камере аппарата для испытания пластмасс на светотермостойкость поддерживался следующий режим: температура 363 ± 5 К; облучение 4-мя ртутно-кварцевыми лампами типа ДРТ-400; через каждые 17 минут орошение водой в течение 3 минут.

Износостойкость образцов ПЭ исследовали на машине для испытания материалов на трение и износ МИ-1М. Контролем служил стальной диск (твердость по Роквеллу HRA = 80). Определение износостойкости проводилось при удельной нагрузке на образцы полиэтилена 12,4 МПа и скорости вращения стального диска 7 об/с. Фиксировался весовой износ (I) после 10 километров пути трения, что соответствует установившемуся режиму истирания образцов ПЭ по стали [12].

Для сравнения эффективности и достоверности различных параметров старения композиций ПЭ в работе также была определена продолжительность естественного и искусственного старения до наступления хрупкости полученных материалов ($\tau_{хр}$) – время, когда относительное удлинение при разрыве испытываемых на старение образцов ПЭ составляет менее 10% от величины относительного удлинения при разрыве исходного материала [14]. Эта характеристика является наиболее чувствительной к процессу старения термопластичных материалов. [6]. Для определения степени пространственного структурирования (сшивания макромолекул) ПЭ и количества привитого полимера на поверхности частиц MoS_2 [14] определяли содержание гель-фракции ПЭ методом экстракции свободных макромолекул и частиц MoS_2 кипящим

толуолом с последующим сжиганием сухого остатка при температуре 873 К.

На рисунке 1 показано изменение износостойкости после 10 км пути трения исходного ПЭ и содержащего по 2 об.% различных фракций MoS_2 в зависимости от времени старения при ускоренных и натуральных климатических испытаниях.

Видно, что износостойкость образцов ПЭ, не подвергавшихся процессу старения ($t = 0$) находится в сильной зависимости от присутствия в полимере антифрикционной добавки различной степени дисперсности [12]. После 10 км пути трения наименьшим износом обладают образцы ПЭ, содержащего 2 об.% MoS_2 (нано): в 3.4 раза меньше, чем износ исходного полимера. Механизм такого явления детально изложен в работе [12].

Естественное и искусственное старение с различной эффективностью и направленностью влияют на износостойкость исследуемых образцов ПЭ (рис. 1). Детальный анализ временного соответствия износостойкости образцов ПЭ при естественном и искусственном старении также показал зависимость этого параметра от наличия и дисперсности антифрикционной добавки. Старение исходного ПЭ в естественных условиях в течении 1 года соответствует 70–75 часам пребывания полимера в везерометре. Для полимера, содержащего 2 об.% MoS_2 (исх) такое же соотношение по износу материала достигается при 90–100 часов искусственного старения, а для ПЭ с 2 об.% MoS_2 (дисп) необходимо уже около 120 часов жесткого режима в аппарате для испытания пластмасс на светотермостойкость. Наибольшее время (140–150 часов) старения в искусственных условиях необходимо ПЭ, содержащему 2 об.% MoS_2 (нано), чтобы сравняться по износостойкости с материалом, который находился в условиях естественного старения в течении 1 года. При этом, если для

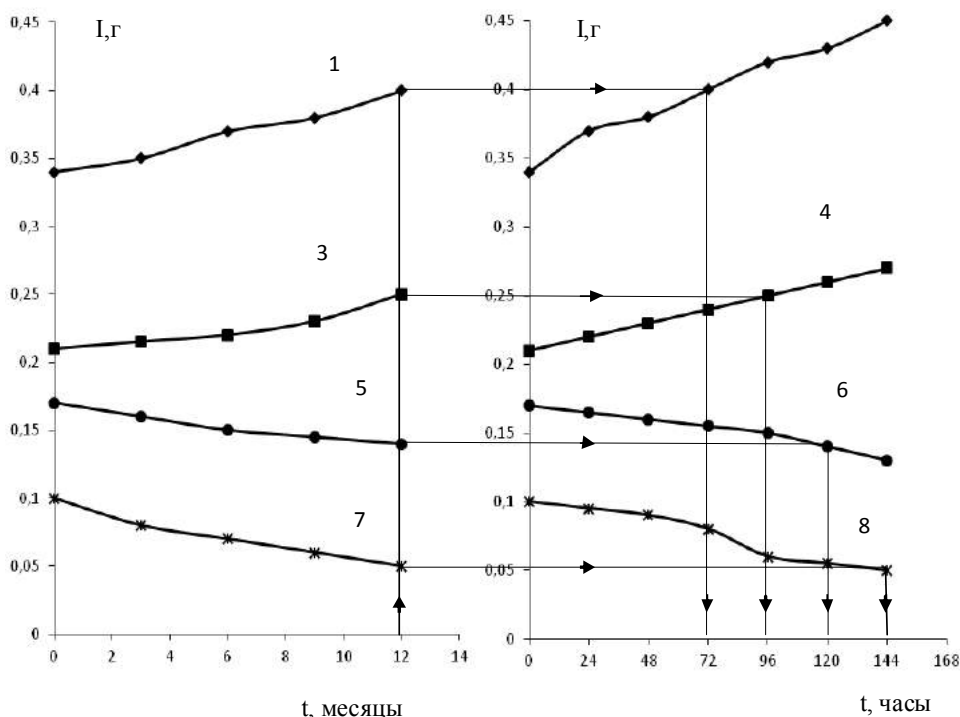


Рис. 1. Изменение износостойкости (I) исходного ПЭ (1, 2) и содержащего 2 об.% MoS_2 (исх) (3, 4), MoS_2 (дисп) (5, 6), MoS_2 (нано) (7, 8) в зависимости от времени (t) старения в естественных (1, 3, 5, 7) и искусственных (2, 4, 6, 8) условиях.

исходного ПЭ и содержащего 2 об.% MoS_2 (исх) происходит увеличение износа в процессе естественного и искусственного старения, то для ПЭ с 2 об.% MoS_2 (дисп, нано) наблюдается противоположный эффект (рис.1). Такое изменение временного соответствия между старением исследуемых образцов ПЭ при ускоренных и натуральных климатических испытаниях обусловлено, главным образом, стабильностью структуры и свойств материалов к воздействию УФ-излучения [14]. Наиболее высоким уровнем стабильности к УФ-облучению обладает композиция ПЭ, содержащая 2 об.% MoS_2 (нано). В связи с этим необходимо наиболее длительное пребывание указанного выше материала в везерометре (140–150 часов) для того, чтобы величина его истирания по стали сравнялась с величиной его износа после старения в течении 1 года в естественных условиях. Для исходного ПЭ времени старения в искусственных условиях достаточно 70–75 часов, чтобы износ этого материала был таким же, как после старения в естественных условиях в течение 1 года, т.е. в 2 раза меньше, чем для ПЭ с 2 об.% MoS_2 (нано).

Таблица 1. Время достижения хрупкости ($\tau_{\text{хр}}$) образцов ПЭ, содержание гель-фракции (G) и количество привитого полимера на частицах MoS_2 (P) при старении материалов в естественных и искусственных условиях.

Образцы	$\tau_{\text{хр}}$		Естественное старение (12 месяцев)		Искусственное старение (120 часов)	
	Естественное старение	Искусственное старение	G, %	P, %	G, %	P, %
	месяцы	часы				
ПЭ	≈ 6	61	5	0	9	0
ПЭ+2об.% MoS_2 (исх)	≈ 9	77	7	0	12	3
ПЭ+2об.% MoS_2 (дисп)	≈ 12	214	14	11	18	25
ПЭ+2об.% MoS_2 (нано)	≈ 12	412	21	18	28	34

Для сравнения влияния старения на исследуемые материалы в естественных и искусственных условиях в таблице приведено необходимое время, для достижения их хрупкости. Данные таблицы только качественно подтверждают результаты, полученные при испытании материалов на износостойкость после старения в естественных и искусственных условиях.

Видно, что хрупкость образцов ПЭ наступает после существенно различающегося по времени старения, как в естественных, так и искусственных условиях. Наиболее устойчивый к старению ПЭ, содержащий 2 об.% MoS_2 (нано), наименее устойчивый – исходный полимер. Такое сильное различие во времени, необходимом для достижения хрупкости образцов ПЭ в процессе их старения (в особенности в искусственных условиях), объясняется главным образом изменением структуры полимерных материалов под воздействием УФ-излучения [14]. Как видно из таблицы, процесс старения образцов ПЭ сопровождается пространственным структурированием макромолекул (гелеобразованием) и прививкой полимера на частицах MoS_2 . Наиболее эффективно эти процессы происходят для системы ПЭ- MoS_2 (нано) при старении образцов в искусственных условиях. Такое существенное изменение молекулярной структуры ($G = 18,28\%$; $P = 25,34\%$), в основном под влиянием УФ-облучения в процессе старения

в искусственных условиях образцов ПЭ, содержащего 2 об.% MoS_2 (дисп,нано), приводит к увеличению времени, необходимому для достижения хрупкости этих материалов, в 3–6 раз большому, чем для такого же эффекта в исходном полимере и содержащем 2 об.% MoS_2 (исх). Следует так же заметить, что влияние старения в искусственных условиях на сшивание макромолекул ПЭ и их прививку к поверхности частиц MoS_2 более эффективно, чем влияние на эти параметры старения в естественных условиях (табл.1). Так, различие в гелеобразовании составляет 4–7%, а прививка макромолекул в 1,9–2,3 раза выше в системах ПЭ+ MoS_2 (дисп, нано) при старении в естественных условиях в течение 1 года и 120 часов в искусственных условиях. Такое положение вероятнее всего объясняется различием в интенсивности УФ-излучения при ускоренных и натуральных климатических испытаниях полимерных образцов.

Исходя из вышеизложенного, временное соответствие при старении в естественных и искусственных условиях образцов ПЭ, содержащих антифрикционную добавку, по определению износостойкости более достоверно, чем по определению хрупкости материалов. По-видимому, при выборе параметров старения полимерных материалов для определения "коэффициентов эквивалентности" при сопоставлении времени старения этих материалов в естественных и искусственных условиях кроме вышеперечисленных условий необходимо учитывать целевое назначение материала.

Результаты данной работы следует использовать для определения временного соответствия при старении изделий из антифрикционных полимерных материалов в естественных и искусственных условиях.

Литература

1. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М.Б. Неймана. М.: Наука, 1964. - 331 с.
2. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. А.С. Кузьминского. М.: Химия, 1968. - 320 с.
3. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. - 676 с.
4. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. - 344 с.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1982. - 356 с.
6. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. - 224 с.
7. Кирилова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. Л.: Химия, 1988. - 240 с.
8. Walder V.T., Clake W.J., Decoste J.B., Howard J.B. Weathering Studies on Polyethylene// Industry Engineering and Chemistry Science. - 1950. - V.42. - №11. - P. 2330-2325.
9. Howard J.B., Gilroy H.M. Natural and Artificial Weathering of Polyethylene Plastics// Polymer Engineering and Science. - 1969. - V.9. - №4. - P. 286-294.
10. Ратнер С.Б., Фарберова И.И., Радюкевич О.В., Лурье Е.Г. Связь износа с другими механическими свойствами пластмасс // Пластические массы. - 1963. - №7. - С. 38-42.
11. Фарберова И.И., Ратнер С.Б. Влияние наполнения и пластификации на износостойкость пластмасс // Пластические массы. - 1967. - №4. - С. 38-42.
12. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Исследование износостойкости линейного полиэтилена, содержащего дисульфид молибдена различной степени дисперсности // Пластические массы. - 2010. - №11. - С. 45-48.

13. Гордиенко В.П., Подлесный Р.В., Сичкарь Т.Г. Влияние климатического старения на свойства наполненного полиэпоксида // Пластические массы. - 2008. - №6. - С. 14-17.

14. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Позитивное влияние агрессивных факторов на структуру и свойства термопластичных материалов, содержащих высокодисперсные добавки неорганической природы // Пластические массы. - 2010. - №5. - С. 25-32.

УДК 678.01

Изучение процессов релаксации напряжения в сшитом полиэтилене

С.В. ШАЛЯПИН*, И.В. ГВОЗДЕВ**, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ*

* Кафедра Химии и технологии переработки пластических масс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова
** НТЦ "Пластик", группа "Полипластик", Москва

В работе представлены результаты испытаний релаксации напряжений в сшитом полиэтилене при различных условиях. С применением ядер релаксации для описания экспериментальных данных определен механизм релаксационного процесса, получены зависимости напряжений и модуля упругости во времени при различных температурах и деформациях.

Ключевые слова: сшитый полиэтилен, релаксация напряжений, ядра релаксации, релаксационный модуль

Важным элементом трубопровода является соединительная деталь (фитинг), позволяющая осуществить соединение труб между собой, переход на другой вид труб или присоединение, например, к запорной арматуре. Для многослойных полимерных армированных труб широко используемой соединительной деталью является компрессионный металлический фитинг, обеспечивающий крепление и герметичность за счет напряжений в стенке трубы, возникающих при обжатии стенки трубы между внутренней частью (втулка или ниппель) и наружной частью (гильзой).

В полимерных материалах во времени протекают процессы релаксации напряжений [1], скорость которых увеличивается с повышением температуры и в процессе длительной эксплуатации может привести к потере герметичности соединения труба-фитинг. В связи с этим, при проектировании фитинга и прогнозировании срока службы соединения необходимо иметь данные о релаксации напряжений во времени при различных температурах.

В данной работе было изучено термомеханическое поведение пероксидно-сшитого полиэтилена (PE-Xa), который является основой многослойных армированных труб типа Джи-Пекс-АМТ, производства группы "Полипластик".

В качестве образцов использовали лопатки типа 1 по ГОСТ 11262, вырезанных из трубы со степенью сшивки 85 %. Испытания на релаксацию напряжений при постоянной деформации растяжения проводили на приборе Tensile creep tester MOD 1598 производства фирмы ИРТ, Германия, обеспечивающем высокую точность при поддержании заданной температуры ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), измерении удлинения ($\pm 0,05$ мм) и силы ($\pm 2,5$ Н).

Для описания процессов релаксации напряжения и ползучести предложены различные варианты ядер в соответст-

вующем уравнении Больцмана-Вольтерры (1) [2]. Ядра содержат три или четыре параметра, причем, как правило, имеют дробную степень времени, так как, только в этом случае возможно описание экспериментальных данных по релаксации напряжения с хорошим приближением. Анализ существующих ядер показал, что при надлежащем выборе параметров они с достаточной точностью передают ход релаксационных процессов, однако физический смысл этих параметров не всегда ясен.

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \right] \quad (1)$$

где σ – напряжение, σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент задания деформации; $T(\tau)$ – ядро релаксации, τ – текущее время, которое изменяется от 0 до t ; t – конечное время.

В данной работе для изучения механизма релаксации применяли ядра, подход к получению которых основан на рассмотрении термодинамических функций и их изменений в ходе релаксационного процесса [3]. Предполагается, что процесс релаксации напряжения происходит в результате взаимодействия или диффузии кинетических единиц – релаксаторов. Релаксаторами могут быть различные атомные группы, повторяющиеся звенья, крупные фрагменты и сегменты макромолекул, а также микрополости, концентраторы напряжения и т.д. Релаксаторы могут, взаимодействуя друг с другом, сливаться, перестраиваться и диффундировать в полимерном материале в процессе релаксации, образуя такую структуру, которая способствует снижению напряжения. Таким образом, полимерный материал рассматривают как состоящий из частиц двух типов – релаксаторов и нерелаксаторов,

причем в момент задания деформации подавляющая часть материала состоит из релаксаторов, взаимодействующих между собой с образованием нерелаксирующего материала. Возникновение двух видов частиц и их диффузия приводят к производству энтропии системы. Ядра релаксации получены при допущении, что движущей силой процесса является производство энтропии системы, которая возрастает в процессе релаксации напряжения до максимального значения [2, 3]. С учетом этого, было получено ядро (2) в уравнении Больцмана-Вольтерры, которое представляет собой функцию следующего вида [2, 3, 4, 5]:

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m} \left[\frac{1}{\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (2)$$

где $m = m^* \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau$

где m^* – общее число частиц (число релаксаторов и нерелаксаторов в единице объема); α – доля релаксаторов от общего числа частиц; k_B – константа Больцмана; S_0 – начальная энтропия системы, T^* – переменная часть ядра, описываемая выражением в квадратных скобках, τ – время.

Для установления зависимости α от τ для кинетического механизма релаксации решают кинетическое уравнение $dc/d\tau = kC^n$:

$$\alpha = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{k^* \tau}{\beta}\right)^\beta} \quad (3)$$

где $k^* = kC_0^{n-1}$; $\beta = 1/(n-1)$; k – константа скорости реакции; C_0 – начальная концентрация релаксаторов любого типа (принято, что концентрации равны для разных типов релаксаторов); n – порядок реакции.

Для получения ядра (4) релаксации при кинетическом механизме, выражение (3) необходимо подставить в выражение (2) с учетом того, что к моменту окончания развития деформации доля релаксаторов составит не 1, а меньшую величину $1 - \alpha_0$ [4, 5]:

$$T_1(\tau) = -A_1 \left[\frac{1}{(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right] \\ m_1 = m_1^* \int_0^\infty T_1^*(\tau) d\tau; \quad \alpha = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta}, \quad A_1 = \frac{S_0}{k_B m_1} \quad (4)$$

где m_1^* – количество релаксаторов в полимере, которые взаимодействуют друг с другом в ходе релаксационного процесса, T_1^* – переменная часть ядра, описываемая выражением в квадратных скобках.

Таким образом, ядро для кинетического механизма релаксации (4) содержит четыре параметра: A_1 , k^* , β и α_0 .

Рассматривая диффузионный механизм релаксации, принимают, что доля нерелаксаторов $1 - \alpha$ определяется соотношением (5) [4, 5]:

$$(1 - \alpha) = a\tau^{b/2} \quad (5)$$

где $0 < b < 1$; a – константа.

В случае, если $b = 1$, соотношение (5) соответствует фиковской диффузии:

$$1 - \alpha = \frac{4}{l} \left(\frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6)$$

где l – размер образца; D – коэффициент диффузии, т.е.

$$a = \frac{4}{l} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2}$$

Подставляя соотношение (5) в (2) получаем ядро релаксации при диффузионном механизме [4,5]:

$$T_2(\tau) = -A_2 \left[\frac{1}{a\tau^\gamma \ln a\tau^\gamma + (1 - a\tau^\gamma) \ln(1 - a\tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right] \quad (7)$$

$$m_2 = m_2^* \int_0^\infty T_2^*(\tau) d\tau, \quad A_2 = \frac{S_0}{k_B m_2}, \quad \gamma = b/2$$

где m_2^* – количество диффундирующих релаксаторов в материале в процессе релаксации напряжения; T_1^* – переменная часть ядра, описываемая выражением в квадратных скобках

Таким образом, ядро для диффузионного механизма релаксации (7) содержит четыре параметра: A_2 , γ и a .

Подставляя выражения для ядер релаксации (4) и (7) в уравнение Больцмана получаем:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_2} \int_0^t T_2^*(\tau) d\tau \quad (9)$$

Ядро $T_1(\tau)$ хорошо описывает процессы релаксации напряжений в линейной области механического поведения, когда параметры материала не зависят от напряжения или деформации. Однако полимеры, как правило, проявляют нелинейное механическое поведение. В этом случае параметры ядер релаксации будут зависеть от напряжения или начальной деформации.

Для аппроксимации кривых при нелинейном механическом поведении использовали модифицированное ядро $T_1(\tau)$, в котором доля релаксаторов α определяется выражением (10) с учетом зависимости константы скорости от температуры и деформации [4, 5]:

$$\alpha = \frac{1}{\left[1 + \frac{k^* \exp\left(\frac{\delta E_p \varepsilon_0}{RT}\right) \tau}{\beta} \right]^\beta} \quad (10)$$

где E_p – релаксирующий модуль, ε_0 – постоянная деформация, δ – флуктуационный объем полимера, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов и аппроксимации полученных зависимостей релаксации напряжения по уравнению Больцмана-Вольтерры (1) с учетом функции ядер релаксации (4) и (7) использовали компьютерную программу, разработанную в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН. Она позволяет определить параметры ядер релаксации, оценить величины начальных и квазиравновесных напряжений,

охарактеризовать физический механизм релаксационных процессов, т.е., определить, является ли он диффузионным или кинетическим. Процедура аппроксимации и алгоритм вычислений описан в работах [4, 5].

На первом этапе аппроксимировали кривые, полученных при заданной деформации 7% и температурах 50°, 65°, 80° и 95°С. Полученные релаксационные кривые в логарифмических координатах представлены на рисунках 1. Результаты расчета параметров ядер релаксации в таблице 1. Коэффициент корреляции r при использовании ядра $T_1(\tau)$ равен 0.997, в то время как при использовании ядра $T_2(\tau)r = 0.974$, т.е. ядро $T_1(\tau)$ лучше передает ход релаксационного процесса, а механизм релаксации напряжения является кинетическим. Следовательно, лимитирующей стадией процесса релаксации напряжения в данном случае является взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующий материал. Величина k^* , пропорциональная константе скорости взаимодействия релаксаторов k , при всех температурах одинакова и равна 0.01 мин^{-1} . Порядок реакции $n = 6$, т.е. при взаимодействии релаксаторов участвует сразу 6 единиц. Величина A , пропорциональная количеству неоднородностей (релаксаторов) в материале, возрастает с ростом температуры.

Таблица 1. Расчетные параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

T, °C	Ядро $T_1(\tau)$						
	Деформация, $\epsilon_0, \%$	$k^*, \text{мин}^{-1}$	r	$A, \text{Дж}\cdot\text{кг}\cdot\text{град}/\text{м}^3$	n	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_{\infty}, \text{МПа}$
50	7	0.01	0.997	$1.07 \cdot 10^{25}$	6	7.97	5.39
65		0.01	0.997	$1.45 \cdot 10^{25}$	6	6.43	4.65
80		0.01	0.997	$1.89 \cdot 10^{25}$	6	5.10	3.76
95		0.01	0.997	$2.44 \cdot 10^{25}$	6	4.15	3.13

T, °C	Ядро $T_2(\tau)$						
	Деформация, $\epsilon_0, \%$	γ	r	$A, \text{Дж}\cdot\text{кг}\cdot\text{град}/\text{м}^3$	a	$\sigma_0, \text{МПа}$	$\sigma_{\infty}, \text{МПа}$
50	7	0.5	0.974	$4.14 \cdot 10^{24}$	0.0403	6.67	5.53
65		0.5	0.974	$5.80 \cdot 10^{24}$	0.0403	5.53	4.74
80		0.5	0.974	$7.60 \cdot 10^{24}$	0.0403	4.42	3.83
95		0.5	0.974	$9.97 \cdot 10^{24}$	0.0403	3.63	3.19

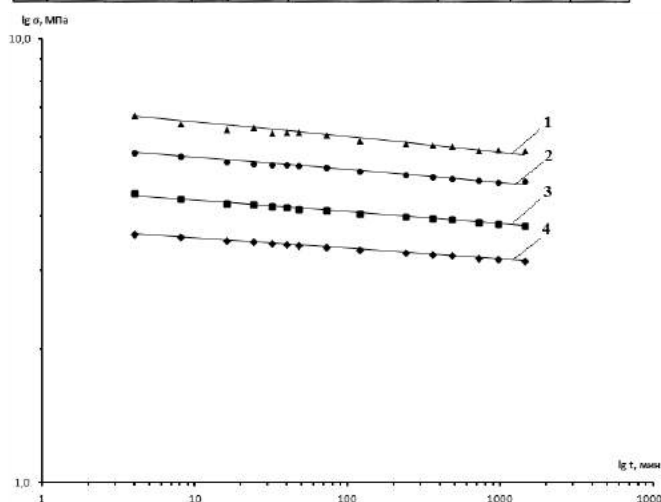


Рис. 1. Семейство кривых релаксации напряжения в РЕ-Ха при деформации 7% и температуре 50°С (1), 65°С (2), 80°С (3) и 95°С (4).

Наибольшее значение для оценки свойств материала имеют величины начального σ_0 и квазиравновесного σ_{∞} напря-

жений. В интервале температуры от 50 до 95°С они сохраняют достаточно большие значения, что позволяет прогнозировать механическую работоспособность материала (рис. 2).

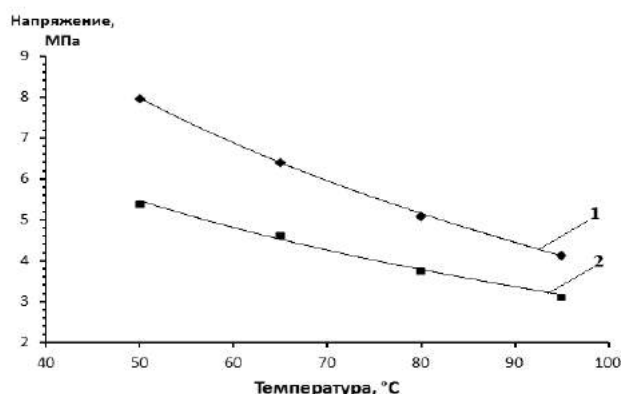


Рис. 2. Зависимости начального σ_0 (1) и квазиравновесного σ_{∞} (2) напряжений от температуры при деформации 7% в РЕ-Ха.

Для общепринятой оценки длительной работоспособности материала был применен принцип температурно-временной суперпозиции или аналогии (ТВА) [6]. Для этого кривые релаксации были перестроены в зависимости релаксационного модуля от времени при различных температурах. Модуль определяли из выражения $E = \sigma/\epsilon$, где σ – напряжение в текущий момент времени, ϵ – заданная деформация образца.

Согласно принципу ТВА кривые релаксации напряжения или модуля, построенные при различных экспериментальных температурах, могут быть сдвинуты в горизонтальном направлении вдоль оси логарифма времени $\log t$ с получением обобщенной кривой. Естественно, что чем выше температура эксперимента, тем больше величина фактора сдвига a_T . Для теплоустойких полимеров температурная зависимость фактора сдвига во всей области стеклообразного состояния может быть описана соотношением:

$$\log a_T = C(T - T_0)^n \quad (11)$$

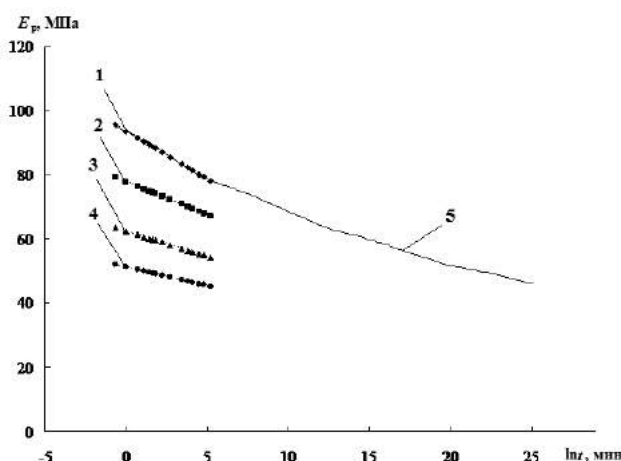


Рис. 3. Зависимости релаксационного модуля РЕ-Ха от времени при температуре 50°С (1), 65°С (2), 80°С (3), 95°С (4) и обобщенная кривая релаксационного модуля (5).

Обобщенная кривая релаксационного модуля, полученная с использованием компьютерной программы лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН, представлена на рисунке 3, а зависимость фактора сдвига от температуры на

рисунке 4, которая описывается уравнением $\ln a_T = 0.511(T - T_0)$. Полученная обобщенная кривая позволяет прогнозировать релаксационное поведение материала на длительные времена и определять время сохранения заданного напряжения (или модуля).

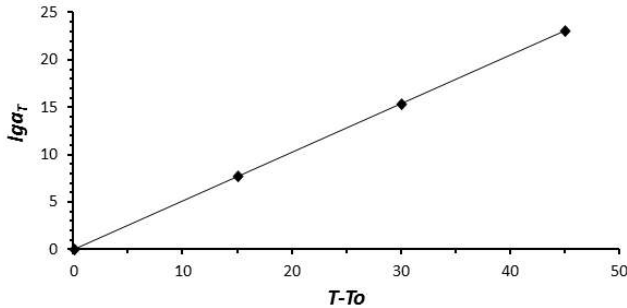


Рис. 4. Зависимость фактора сдвига (lga_T) от разности температур ($T - T_0$).

На втором этапе аппроксимировали кривые полученные при температуре 95°C и различных деформациях. На рисунке 5 представлены логарифмические зависимости релаксационных модулей. Зависимости модулей упругости от времени с ростом деформации смещаются в область меньших значений, что указывает на нелинейное механическое поведение.

В таблице 2 и на рисунке 6 результаты расчета начального и квазиравновесных напряжений аппроксимированных кривых. На рисунке 7 представлена зависимость квазиравновесного модуля для РЕ-Ха при различных деформациях и температуре 95°C. Как видно, зависимость также не линейна, а экспериментальные данные лучше всего описываются степенным уравнением $y = 5.962x^{-0.739}$ с коэффициентом корреляции 0,9992.

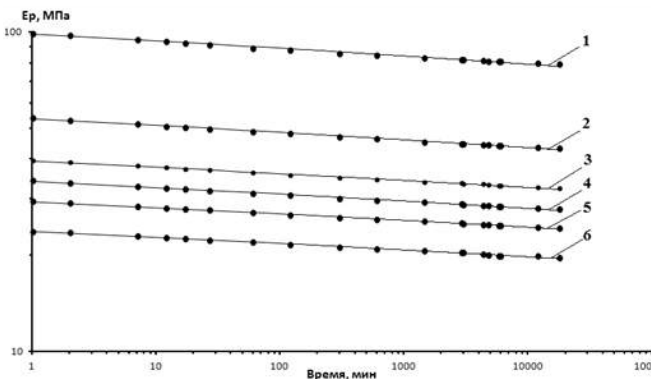


Рис. 5. Зависимости релаксационных модулей РЕ-Ха при температуре 95°C от времени релаксации при деформации 3% (1), 7% (2), 10% (3), 12% (4), 15% (5) и 20% (6).

Таблица 2. Расчетные значения начальных и квазиравновесных напряжений в РЕ-Ха при температуре 95°C.

Деформация, %	Напряжение σ_0 , МПа	Напряжение σ_∞ , МПа	Коэффициент корреляции r	Спад напряжения $\Delta\sigma$, %
3	3.057	2.380	0.993	22,0
7	3.935	3.033	0.990	23,2
10	4.129	3.245	0.985	21,4
12	4.300	3.351	0.982	22,1
15	4.636	3.659	0.992	21,1
20	4.990	3.942	0.993	21,0

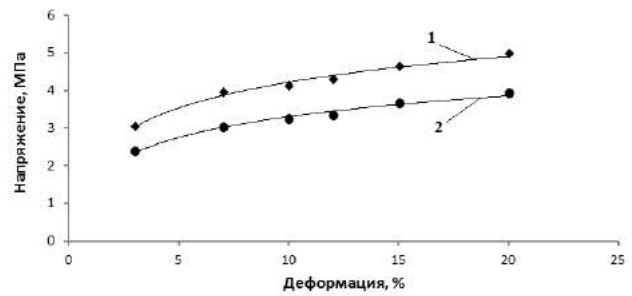


Рис. 6. Зависимости начального σ_0 (1) и квазиравновесного σ_∞ (2) напряжений в РЕ-Ха от деформации при температуре 95°C.

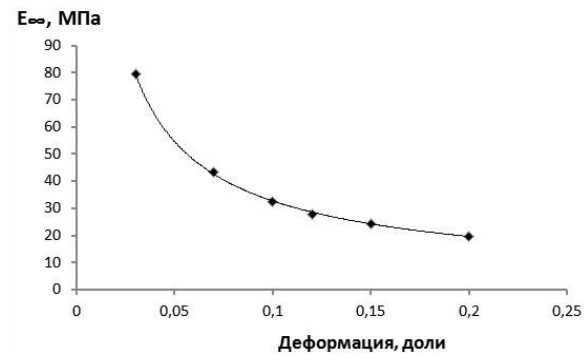


Рис. 7. Зависимость квазиравновесного модуля РЕ-Ха от деформации при температуре 95°C.

Из таблицы 2 и рисунка 6 видно, что по истечению сколько угодно длительного времени материал сохраняет жесткость и в нем отрелаксирует около 22% от начального заданного напряжения, причем в независимости от заданной деформации. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения компрессионных фитингов для соединения многослойных армированных труб с внутренним слоем из сшитого полиэтилена.

Рассмотрим в качестве примера многослойные армированные трубы Джи-Пекс АМТ типа 50, 90 и 125 с внутренним слоем из пероксидно-сшитого полиэтилена и внутренним диаметром 40, 70 и 100 мм, производства группы Полипластик. Примем, что труба эксплуатируется при постоянном рабочем давлении 1 МПа и температуре 95°C в течение 10 лет. При расчете фитинга из условия обеспечения герметичности соединения можно воспользоваться следующей зависимостью [7]:

$$L = K p_r d_0 \tag{12}$$

где L – дли рабочей части фитинга, т.е. длина обжатия стенки трубы в фитинге, p_r – давление разгерметизации соединения, в нашем случае рабочее давление, d_0 – внутренний диаметр трубы, K – коэффициент, зависящий от свойств материала, из которого изготовлен внутренний слой трубы:

$$K = \frac{3\alpha}{E} \frac{\lambda^2}{(1 - \lambda^3)} \tag{13}$$

где $\lambda = 1 - \epsilon$, ϵ – степень сжатия (деформация) внутреннего слоя, E – модуль сжатия при заданной деформации, в нашем случае необходимо использовать квазиравновесный релаксационный модуль при заданной температуре, α – коэффициент, зависящий от твердости материала по Шору, который для сшитого полиэтилена при температуре 95°C можно принять равным 3.

Поскольку квазиравновесный модуль имеет зависимость от деформации, описываемую уравнением $E = 5.962\varepsilon^{-0.739}$, то, с учетом вышеизложенного и ряда преобразований, выражение (13) можно записать следующим образом:

$$K = \frac{1.509\varepsilon^{0.739}(1-\varepsilon)^2}{1-(1-\varepsilon)^3} \quad (14)$$

Таким образом, коэффициент K , как и квазиравновесный модуль имеет степенную зависимость от деформации. Данная зависимость представлена на рисунке 8.

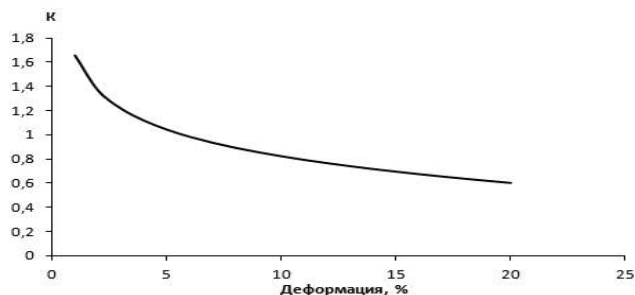


Рис. 8. Зависимость коэффициента K для РЕ-Ха от деформации при температуре 95°C.

Подставляя выражение (14) в (12), рассчитаем для каждого типа трубы рабочую часть фитинга в зависимости от различной степени деформации трубы в фитинге с округлением до ближайшего целого значения. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3. Расчетные значения рабочей длины фитинга при различных степенях деформации

Деформация ξ , %	K	Длина рабочей части фитинга L , мм		
		Тип трубы		
		50	90	125
		Внутренний диаметр d_0 , мм		
		40	70	100
1	1,658	67	117	166
2	1,369	57	84	121
3	1,219	50	75	108
5	1,044	43	64	92
7	0,935	39	58	83
10	0,823	34	51	73
15	0,696	29	43	62
20	0,603	25	37	54

Таким образом, в результате эксперимента было установлено, что механизм процесса релаксации напряжения в пероксидно-сшитом полиэтилене кинетический, а лимитирующей стадией процесса является взаимодействие релаксаторов и переход их в нерелаксирующий материал. Квазиравновесное напряжение в широком интервале температур и деформаций сохраняет достаточно большие значения, что позволяет сделать вывод о механической работоспособности материала при длительной эксплуатации.

Кроме того, результаты свидетельствуют о возможности применения компрессионных фитингов для многослойных армированных труб с внутренним слоем из пероксидно-сшитого полиэтилена с самоуплотнением по внутреннему слою для обеспечения герметичности соединения труб на протяжении длительного срока эксплуатации. Полученные зависимости квазиравновесных релаксационных модулей можно использовать при проектировании фитингов разной длины для труб различного диаметра.

Установлено, что с увеличением степени обжатия стенки трубы в фитинге можно снизить длину рабочей части, т.е. снизить материалоемкость фитинга, время и трудозатраты на его монтаж, что существенно сказывается на стоимости соединения. Однако при расчете рабочей части необходимо также принимать во внимания условия обеспечения прочности соединения при осевом срыве, а для армированных труб еще и прочность заделки армирующих элементов в фитинге.

Литература

1. Г.М. Баргенов. Структура и релаксационные свойства эластомеров. - М.: "Химия", 1979, - 288 с.;
2. Аскадский А.А. Лекции по физико-химии полимеров. - М: Физический факультет МГУ, 2001. - 224с;
3. Аскадский А.А. Новые возможные типы ядер релаксации. Механика композиционных материалов. 1987. №3. с. 403-409;
4. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. - М.: "Научный Мир", 1999. - 544с.;
5. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. - Cambridge. Cambridge International Science Publishing, 2003. - 711 p.;
6. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. - М.: "Лабиринт", 1994. - 367с.;
7. В.А. Лепетов, Л.Н. Юрцев. Расчеты и конструирование резинотехнических изделий и технологической оснастки. - М.: Истек, 2006. - 418 с.

Полиорганоэфир-полисилоксаны

Д.О. АНАШКИН*, И.М. РАЙГОРОДСКИЙ**, В.М. КОПЫЛОВ*

*Федеральное государственное унитарное предприятие Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", Россия, г. Москва

**ООО "Пента-91", Россия, г. Москва
diano186@yandex.ru

Представлены последние работы в области полиблочных органоэфир-силоксановых сополимеров конденсационного типа. Рассмотрены синтетические и структурные особенности указанных сополимеров, включающих мономерные и олигомерные эфирные и силоксановые фрагменты. Продемонстрированы некоторые новые области использования указанных сополимеров.

Ключевые слова: полиорганоэфир-полисилоксаны, блок-сополимеры, синтез, свойства, применение

Recent works in the field of polyblock organo-ether-siloxane copolymers of condensed type were presented. Synthetic and structural features of these copolymers comprising monomeric and oligomeric ether and siloxane fragments were considered. Some new fields of applications of above-mentioned copolymers were shown.

Keywords: poly-organo-ether-polysiloxanes, block copolymers, the synthesis, properties, application

Полиблочные органоэфир-силоксаны (ПОЭС), в которых органические фрагменты или блоки различной химической природы ковалентно связаны с силоксановыми, являются интересной и важной группой ВМС [1]. Несовместимые силоксановые и органические фрагменты формирует у сополимеров двухфазную морфологию, подтверждаемую двумя температурами стеклования: положительной для органических и отрицательной для силоксановых блоков. Полимерная фаза, которая превалирует в составе ПОЭС, определяет преимущественно его физические свойства, например, такие как механические свойства, термическую устойчивость и проницаемость.

Весьма значимыми в научном и практическом отношении ПОЭС являются сополимеры типа $(A_0B_{Si})_n$ или $(A_0B_{Si}C_0)_n$, $(B_{Si})_n$, где A_0 и C_0 -органоэфирный, B_{Si} -силоксановый блоки, получаемые преимущественно поликонденсационным A_0 методом. Важной особенностью ПОЭС является их способность частично смешиваться с соответствующими гомополимерами. В результате смеси ПОЭС-гомополимер обладают хорошей адгезией на границе раздела фаз, при этом улучшается ударная прочность, эластичность и облегчается переработка из расплава модифицированного полимера.

Интенсивные исследования ПОЭС относятся к середине 70-90-х годов прошлого века [2–4]. Создание указанных сополимеров способствовали решению важных научных и прикладных задач. ПОЭС востребованы в качестве высокоэффективных газопроницаемых и пермпарационных мембран, ПАВ, модификаторов гомополимеров, электротехнических покрытий, склеивающих пленок для триплекса, токопроводящих матриц для источников тока, а также различных материалов медико-биологического назначения [5–7].

Благодаря разработке доступных методов синтеза и наличию силоксанов с различными функциональными группами появились широкие возможности при получении ПОЭС методом поликонденсации. В опубликованном ранее обзоре [8] дан анализ публикаций до 1995 года, в том числе и по полиорганоэфир-полисилоксанам.

Учитывая важность и практическую значимость этой группы силоксаносодержащих блок-сополимеров, нам представлялось полезным обобщить, имеющиеся в литературе новые результаты по синтезу, свойствам и областям использования

ПОЭС с эфирными фрагментами, связанными с силоксановыми блоками. К ПОЭС относятся структуры, включающие органические алифатические или ароматические простые, сложноэфирные и органосилокси группы и блоки.

Полиалкиленоксид-полисилоксаны

Полиалкиленоксидные производные силоксанов известны с 50-х годов прошлого века как эффективные ПАВ для получения пенополиуретанов с контролируемыми размерами пор и регулируемые физико-механическими свойствами. Особенностью полиалкиленоксид-полисилоксанов (ПАО-ПОС) является их способность совмещаться с полярными органическими полимерами и водой благодаря наличию полиоксиалкиленового фрагментов. Такие сополимеры используют в качестве ПАВ для стабилизации и пеногашения в водно-эмульсионных красках, смазках, шампунях и кремах. Большинство работ в этой области – патенты. Авторы монографии [9] описывают синтез и свойства привитых ПАО-ПОС со связями Si-O-C и Si-C между блоками.

При взаимодействии трех групп гидридсилоксанов, строения: I – $[(CH_3)_3SiO]_2SiH$, II – $(CH_3)_3SiO[SiH(CH_3)_2O]_n[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_3$ и III – $(CH_3)_3SiO\{[Si(CH_3)(C_8H_{17})O]_a[SiH(CH_3)_2O]_b\}_n[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_3$, с полиоксиалкиленами, строения: $CH_2=CHCH_2-[OCH_2CH_2]_c-[OCH_2CH(Me)]_dOR$ ($R = C_4H_9, -H, CH_3; c = 0-15, d = 0-27$) в присутствии платинового катализатора образуют полиалкиленоксид-полисилоксаны, которые используются в качестве кремнийорганических (КО) ПАВ. На основе I-ой и III-ей группы ПАО-ПОС получены водные эмульсии, которые стабильны в течение длительного времени. Однако КО ПАВ с длинно цепными и только диметилсил-окси-звеньями II-ой серии не позволяют получить высокостабильные эмульсии при выбранных концентрациях ПАВ и дисперсной фазы из полидиметилсилоксановой жидкости (ПМС-350). Эмульсии органического масла на примере смеси цилиндрического масла "КС-19" – 25 мас. % с КО ПАВ – 5 мас. % не стабильны во времени при использовании всех трех групп КО ПАВ. Для силиконовых масел КО ПАВ в сочетании с органическими ПАВ являются эффективными эмульгаторами и соэмульгаторами при получении эмульсий органических масел [10].

Поверхностное натяжение (σ) представленных выше КО

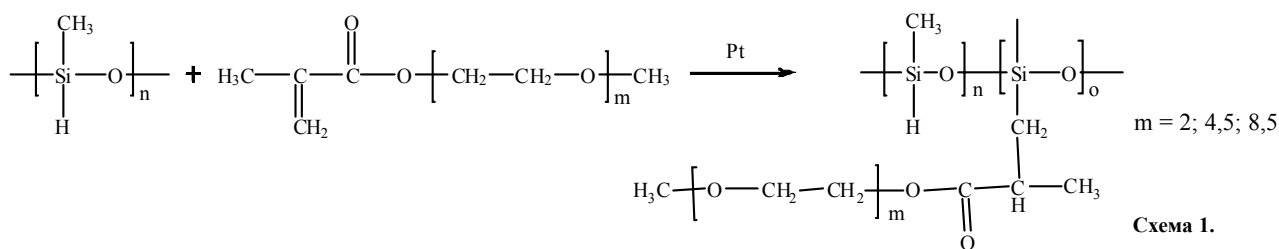


Схема 1.

ПАВ, изменялось от 32.3 мН/м до 20.2 мН/м. В водных растворах они проявляют себя, как очень эффективные ПАВ. Так, в ряде случаев наблюдались более низкие значения σ (19.7 мН/м), чем при использовании органических ПАВ (28.6-30.4 мН/м). Для их растворов в воде и органических растворителях характерно существенное снижение краевого угла смачивания на стекле [11].

Таблица 1. Ионная электропроводность гидрофильных полисилоксанов с мольным соотношением этиленоксид/Li = 20 и термические свойства сополимеров без растворенных в них солей.

m	Электропроводность (См·см ⁻¹) при T		Температура, °C		
	25°C	60°C	стекло- вания	плав- ления	дест- рукции
2	8.75×10^{-6}	4.05×10^{-5}	-68	203	224
4.5	1.59×10^{-5}	1.64×10^{-4}	-66	257	282
8.5	1.15×10^{-4}	8.03×10^{-4}	-68	265	291

ПАО-ПОС сополимеры, полученные реакцией каталитического гидросилилирования олигооксиалкиленов с концевой метакрилатной группой полиметилгидридсилоксанами (схема 1), содержащие растворенный перхлорат лития, представляют интерес в качестве твердого полимерного электролита для литиевых батарей. Введение силоксановых звеньев позволяет добиться существенного снижения кристалличности полиэтилен-оксида и увеличить его ионную про-

димность. Температура размягчения и деструкции сополимеров увеличивается с ростом длины (m) этиленоксидного блока.

Электропроводность образцов (табл.1) с более длинными эфирными фрагментами выше и увеличивается при повышении температуры [12]. Также увеличивается термостойкость и температура плавления таких сополимеров.

Полиэфирарилен-полисилоксаны

Ароматические полиэфирсульфонсилоксаны синтезированы конденсацией бис-(диметиламиносилил)олигодиметилсилоксана с олигомерными бисфенолами различной длины (на основе дифенилолпропана (ДФП), гексафтордиана (ГФД) и дихлордифенилсульфона (ДФС) – Схема 2.

Использование вместо сополимеров на основе ДФП фторированного бисфенола ГФД согласно данным ТГА увеличивает начало температуры их разложения (5%-я потеря массы на воздухе) с 320 до 439°C [13].

Гидролитическая нестабильность связи Si-O-C в полиэфир-силоксанах при высоких температурах сужает область использования таких сополимеров. Проблема гидролитической стабильности может быть решена двумя путями: 1) сведением к минимуму содержания полярных и ионных примесей, которые обычно сопровождают процесс поликонденсации и 2) введением заместителей, стерически затрудняющих нуклеофильную атаку на силоксан. Стерический эффект при метанолизе Si-O-C связи определяли как относительное время убыли половины концентрации этих связей в продукте от

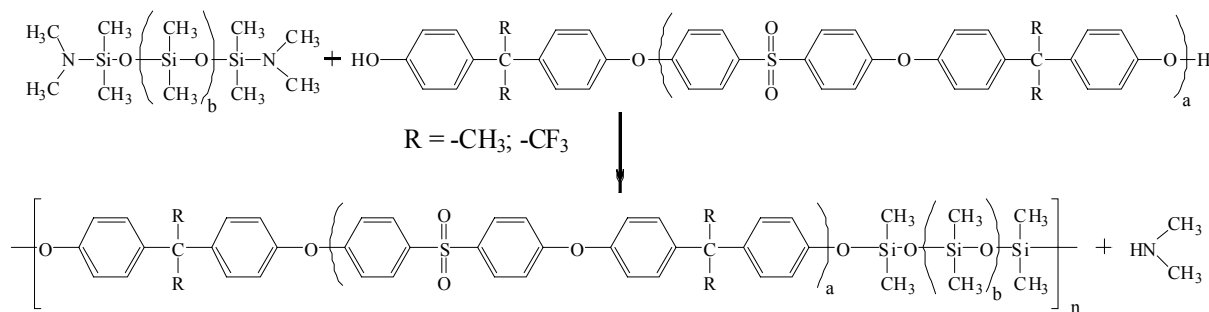


Схема 2.

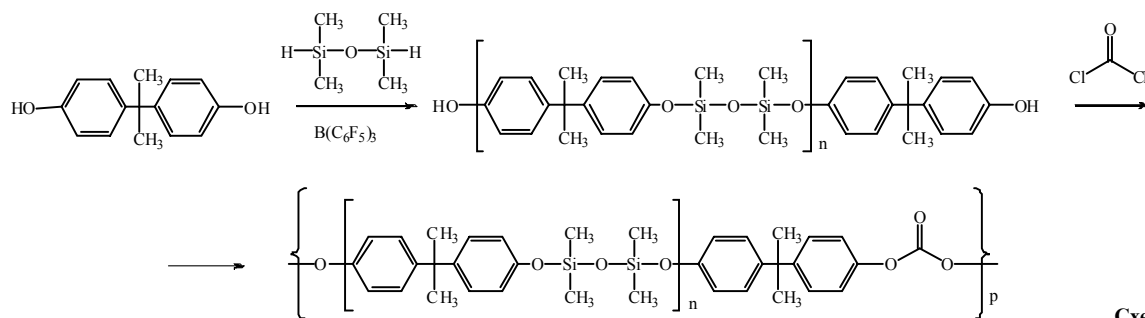
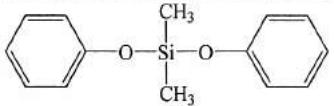
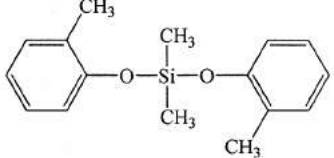
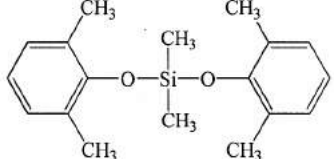
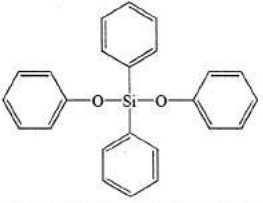
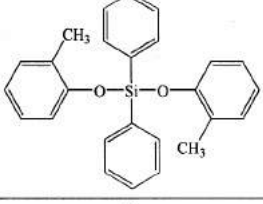
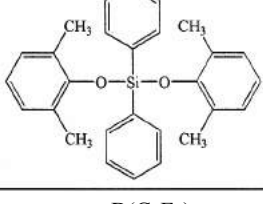


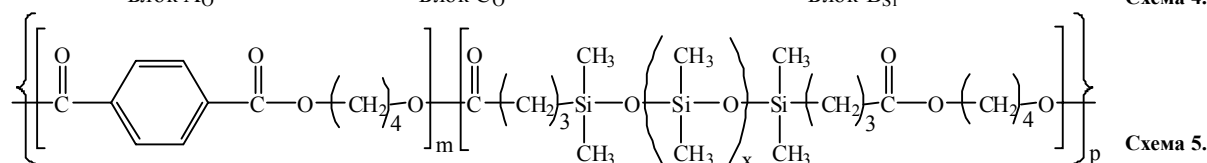
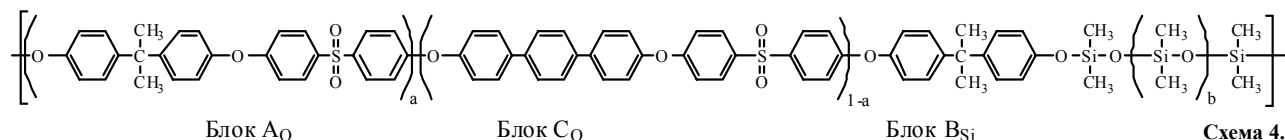
Схема 3.

их начальной величины. Введение объемных заместителей замедляет метанолиз модельных соединений от 4.5 до 1000 раз в зависимости от типа заместителей (табл. 2).

Таблица 2. Относительное время метанолиза силарилорксиэфиров при 25°C.

Вещество	t ½ (часы)
	1
	4.5
	96
	27
	96
	1050

В присутствии $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в качестве катализатора бисфенолы эффективно взаимодействуют с дигидридсилоксанами при нормальной температуре в сухих растворителях (схема 3), образуя сополимеры с высокой молекулярной массой [14].



Новые блок-сополимеры типа $(\text{AOBSiCO})_n$ полиариленэфирсульфон (ПАЭС)-полидиметилсилоксан, строения – см. схему 4, содержащие ~20 % блока CO –62% блока BSi сравнивали по механическим и термическим свойствам с существующими полисульфон-полисилоксанами $(\text{AOBSi})_n$ и полисульфоном Udel®. Введение жестких трифенильных фрагментов в полимерную цепь приводит к существенному росту модуля упругости, а увеличение содержания силоксановых фрагментов к росту термостойкости. По данным ТГА 5%-я потеря массы силоксансодержащего сополимера $(\text{AOBSiCO})_n$ на воздухе с 17 мас. % ПДМС происходит при 349°C, а с 33 мас. % – при 446°C. Сополимер с 17 мас.% ПДМС имел более высокие $E_{\text{упр}} = 1800$ МПа и $T_{\text{ст}} = +196^\circ\text{C}$, чем сополимер A_0C_0 без силоксанового блока, соответственно 1200 МПа и $+170^\circ\text{C}$ [15].

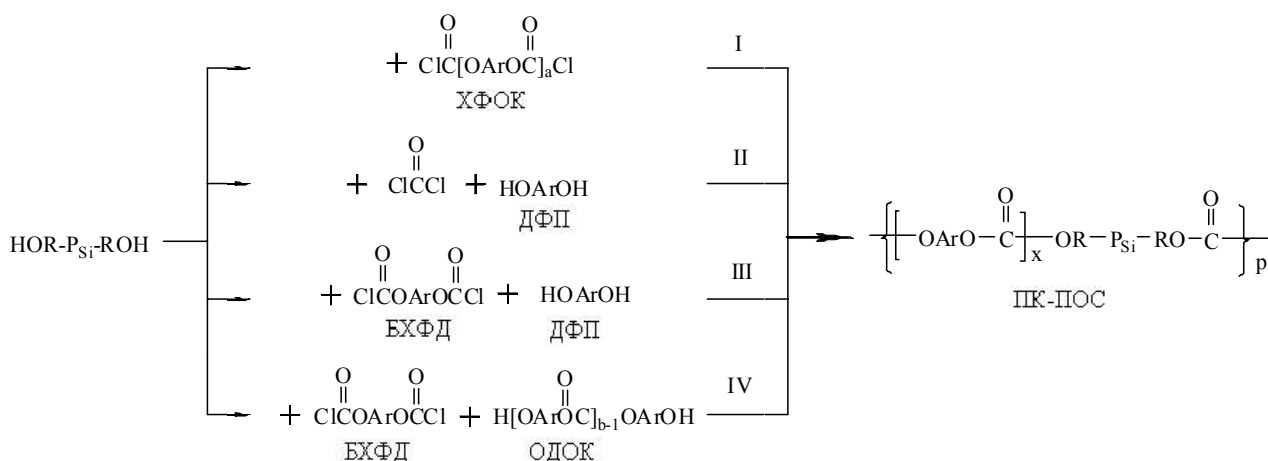
Полиблочные сополимеры бутилтерефталата с органическим силоксаном (ПБТ-ПОС) – Схема 5 – получали высокотемпературной конденсацией бутилтерефталатного предполимера с дикарбоксипропилолигосилоксанами. В процессе синтеза вследствие малой совместимости олигобутилтерефталата и олигосилоксана образуется большое количество гомополимеров. Экстракция ПБТ-ПОС хлороформом указывает на их большую неоднородность по составу. Данные ТГА свидетельствуют, что по термостойкости на воздухе ПБТ-ПОС (начало разложения $+322^\circ\text{C}$) несколько уступают гомо-ПБТ ($+350^\circ\text{C}$). При этом устойчивость к термоокислительным процессам в сополимере понижается с увеличением в нем доли ПДМС фазы [16].

Совместимость компонентов в процессе синтеза сополимеров ПБТ-ПОС может быть увеличена при использовании растворителя (трихлор-бензола) или участия в синтезе силоксансодержащих триблок-предполимеров с концевыми гидрофильными фрагментами, например, полиэтиленоксидами или полипропиленоксидными [17].

Поликарбонат-полиорганосилоксаны

Поликарбонат-полиорганосилоксаны (ПК-ПОС) являются одним из первых полученных силоксансодержащих сополимеров, описанных еще в середине 60-х годов прошлого века [1]. Столь значительный интерес к данному типу ВМС был обусловлен возможным сочетанием комплекса ценных свойств полиарилкарбонатов и полиорганосилоксанов в одном полимере и многоцелевым применением его в технике и медицине [8].

Далее на схеме 6 представлены наиболее распространенные методы синтеза полиблочных ПК-ПОС на основе смесей различных мономерных и олигомерных органических бисфенолов и бисфенолсилоксанов [18] с использованием фосгена [19–25] или бисхлорформата бисфенола-А [26–33], бисфенолсилоксанов, диаминосилоксанов и силоксандиолов [34], бис-хлорформатосилоксанов [35].



a=3 и 8; b= 12; x – число арилкарбонатных звеньев; p-число пар блоков;

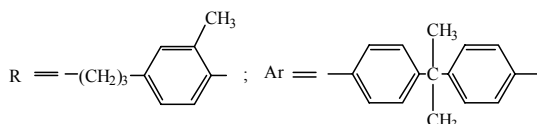


Схема 6.

Линейные ПК-ПОС получены в условиях гетерофазной поликонденсации α,ω-бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-пропил]олигооргано-силоксанов с α,ω-бис-(хлорформило)-олигокарбонатами (схема 6 метод I), фосгенированием смесей PSi-бисфенолов с ДФП (метод II), взаимодействием этих же бисфенолов с бис-(4-хлорформило)пропаном (БХФД) (метод III), а также поликонденсацией последнего со смесью PSi-бисфенолов с α,ω-дигидроксиолигокарбонатом (метод IV). Наибольшие значения молекулярных масс (до 13·10⁴ при степени полиблочности 11–14 пар блоков) имеют ПК-ПОС, синтезированные методами II и III; эти же сополимеры обладают и максимальными деформационно-прочностными характеристиками (σ_p до 48 МПа, ε_p до 300%) [27].

На молекулярные характеристики ПК-ПОС в сополиконденсации и прочностные показатели пленок на их основе существенное влияние оказывает чистота исходного БХФД бисфенола-А. Повышение содержания активного хлора в БХФД (с 18,5% до 19,7 мас. %, при 20,11% теоретич.) приводит к увеличению M_n сополимеров в 2,5 раза, а деформационно-прочностные свойства при этом изменяют свои значения σ_p с 6,6 до 15,1 МПа и ε_p с 84 до 360 % [36].

Формирование микроструктуры блоков ПК-ПОС, полученных по схеме 6 методом III, где ДФП (АО), PSi – бисфенол (BSi) сомономер, а бисхлорформилат ДФП (БХФД) интермономер, который при вхождении в цепь сополимера по химической природе не отличается от ДФП, было изучено методом ЯМР ¹H и ¹³C [26]. Согласно данным этого метода характер распределения звеньев в цепи ПК-ПОС отличается:

1) при гетерофазной сополиконденсации независимо от условий синтеза, места нахождения интермономера БХФД и от активности сомономеров (дифенолов) образуются сополимеры структуры [(AO)_x(BSiAO)_zBSi]_p с высокой полидисперсностью длины блоков,

2) аналогичная структура с несколько меньшей полидисперсностью образуется, если все реагенты (дифенолы и БХФД) находятся в растворе, к которому постепенно прибавляют раствор акцептора HCl-триэтиламин,

3) при одностадийной сополиконденсации в растворе с одновременным введением в реакцию всех реагентов и акцептора кислоты образуемая блочная структура [(AO)_xBSi]_p, которая имеет наименьшее количество фрагментов (AOBSi)_y.

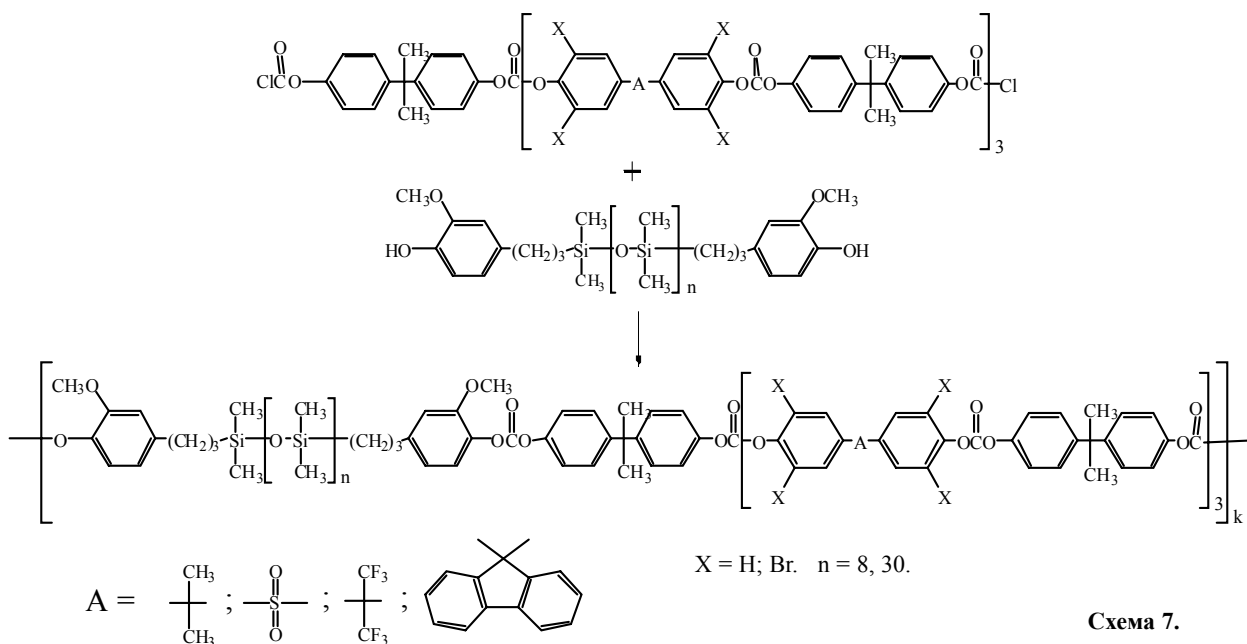
Таблица 3. Физико-механические свойства полимерных пленок ПК- ПОС.

№ сополимера	Число Si-звеньев в блоке n	Сод. Si-блока, мас. %	Разрушающее напряжение при растяжении, σ _p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ε %	Модуль упругости, E, МПа
1	8	16,0	70,0	50	1985
2	8	19,5	51,1	64	1700
3	8	21,0	63,3	52	1850
4	8	23,0	62,0	36	2167
5*	30	42	21,4	420	140
6**	30	41	45,2	79	1325
7	30	47	25,2	231	413
8	30	50	13,4	145	205
9	30	51	25,4	184	354

* статистического; ** -упорядоченного строения

ПК-ПОС "упорядоченного" строения (чередующиеся блоки имеют близкую к постоянной длину олигомера) синтезированы взаимодействием органических олиго-бисхлорформилатов [получены на основе избытка бис-хлорформилата бисфенола-А и диоксифенилсульфона (ДФС)], гекса-фтордиана (ГФД), тетрабромдиана (ТБД) и диоксифенилфлюорена (ДФФ) с олиго-органосилоксан-бисфенолом – схема 7.

Наличие в структуре сополимеров блоков постоянной длины сказывается на механических свойствах ПК-ПОС с длинно-цепными (n = 30) силоксанами (образцы 5 и 6, табл. 3). Набор различных по длине карбонатных фрагментов, распределенных хаотически в силоксановой матрице статистических блок-сополимеров (образец 5), приводит в сравнении с "упорядоченным" ПК-ПОС к уменьшению на порядок



начального модуля упругости и понижению механической прочности первых более, чем в двое. В то же время у "статистического" образца ПК-ПОС по сравнению с "упорядоченным" блочным существенно выше высокоэластическая деформация (420 %). ПК-ПОС с блоками контролируемой длины обладают высокой селективностью газоразделения для смеси газов CO₂/N₂-18,0 и более высокой селективностью для пары газов O₂/N₂-3,3, чем "статистический" сополимер -2,7 (табл.4) [28].

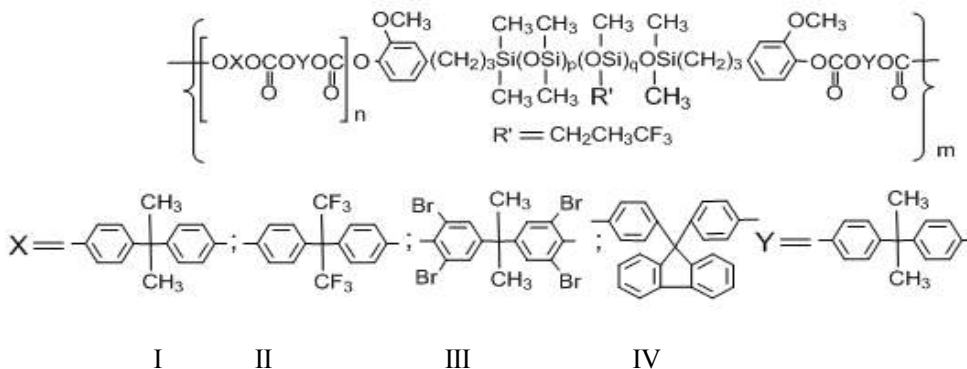
Синтезированные гетерофазно фосгенированием смеси бисфенола-А и бисфенолсилоксанов с концевыми эвгенольными группами ПК-ПОС (с содержанием 5-10 % силоксановых блоков) сравнивали с сополимерами, полученными на основе олигомерных карбонатов заданной длины. Сополимеры разделяли методом непрерывного фракционирования. Для сополимеров "упорядоченного" строения наблюдалось постоянство состава в полученных фракциях, в то время, как фракции выделенные из статистического сополимера различались по содержанию силоксана [37].

Гидросилилированием и фотополимеризацией проведены полимер-аналогичные реакции по винильным и метакрилатным функциональным группам, содержащимся в силоксановом блоке ПК-ПОС, и получены сетчатые сополимеры с

выходом гельфракций до 92 мас.%. В процессе фотосшивания ПК-ПОС по метакрилатным группам не наблюдается деструкции блок-сополимера, в отличие от частичной деструкции карбонатного блока при гидросилилировании по винильным группам. При фотоструктурировании ПК-ПОС прочностные свойства пленок из них значительно возрастают по сравнению с несшитыми образцами [29].

Фторсодержащие ПК-ПОС-F – Схема 8 – синтезированы (метод III, схема 6) из бисфенолов I, II, III и IV и новых фторсодержащих бисфенолсилоксанов, полученных гидросилилированием эвгенола α,ω - дигидридолигометилтрифторпропилсилоксанами (схема 9).

Введение в исходные α,ω-олигосилоксандифенолы фторалкильных заместителей не влияет на ход гетерофазной поликонденсации и молекулярно-вязкостные характеристики образующихся линейных блок-сополимеров, в то время как, присутствие трифторпропильных групп в силоксановом блоке сополимеров уменьшает сорбцию ими углеводородов до 4-6 мас. % против 60 мас. % для обычных ПК-ПДМС. Пленки на основе ПК-ПОС-F в набухшем состоянии сохраняли достаточно высокие прочностные характеристики (σ_p = 20 МПа) в отличие от пленок ПК-ПДМС, которые в том же состоянии полностью теряют свои механические свойства [30].



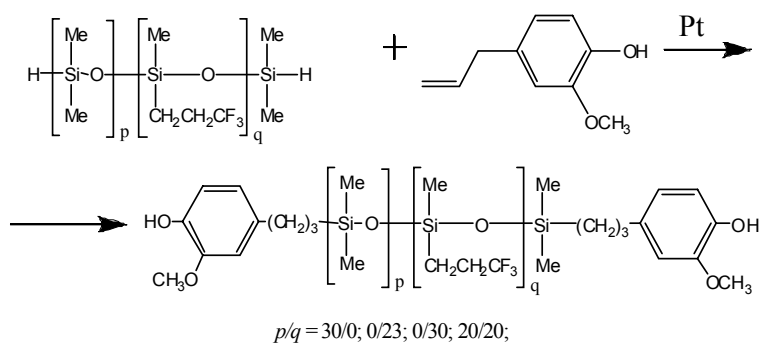


Схема 9.

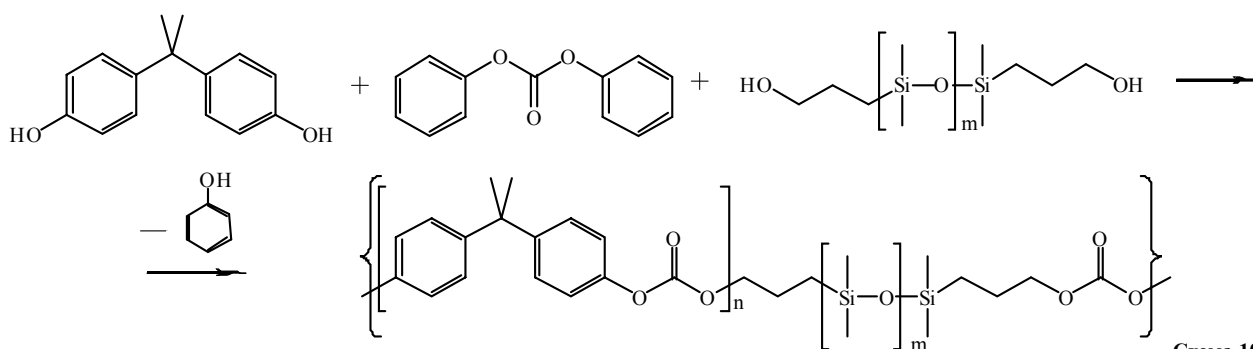


Схема 10.

В литературе описаны способы получения ПК-ПОС методом переэтерификации в расплаве или растворе без использования фосгена или бисхлорформатов.

Так, ПК-ПОС синтезированы переэтерификацией в расплаве дифенил-карбоната бисфенолом-А и полидиметилсилоксаном ($M_n \sim 1000$) с концевыми 3-гидроксипропиловыми группами – Схема 10.

В процессе переэтерификации более "кислый" бисфенол-А реагирует существенно быстрее (конверсия 99,5%), чем силоксанол (86%) в результате чего блок-сополимеры содержат силоксановые фрагменты преимущественно на концах цепи [38].

Новый метод получения ПК-ПОС упорядоченного строения осуществлен взаимодействием в растворе хлороформа α, ω -бисфенолсилоксана с олигомерным карбонатом, содержащим концевые реакционноспособные орто-нитрофенилкарбонатные группы [39].

В отличие от переэтерификации дифенилкарбоната со щелочным катализом (схема 10) в представленном методе реакция происходит при комнатной температуре и ниже, что, как утверждают авторы [39], предотвращает разрушение цепи и

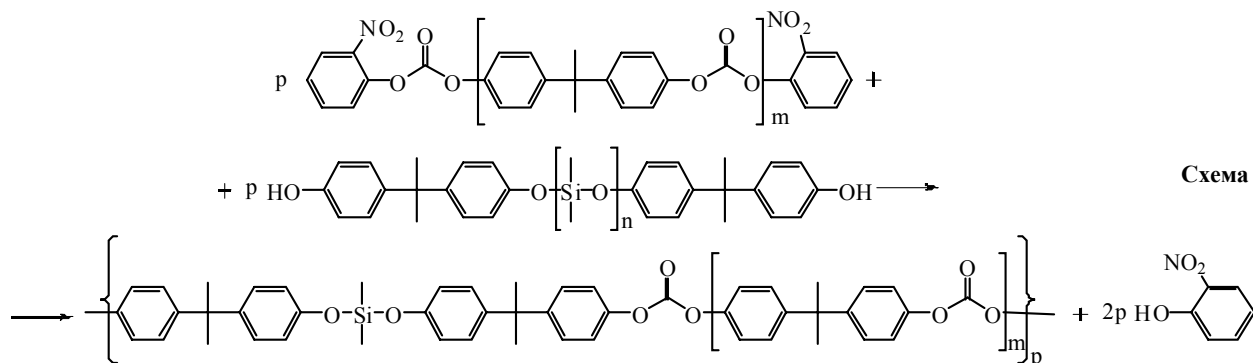
позволяет получать блок-сополимеры молекулярной массы до $39,5 \cdot 10^3$ и полидисперсности = 2,16. Методом просвечивающей микроскопии на пленках (отлиты из смеси ТГФ с хлороформом) отмечено наличие в данных ПК-ПОС структуры доменов в виде ламелей и цилиндров. При использовании только ТГФ увеличивалась кристалличность ПК-блоков и уменьшался размер доменов. Следует отметить, что данный метод синтеза не лишен недостатков, связанных с выделением и регенерацией нитрофенола, а также с наличием в структуре ПК-ПОС потенциально уязвимых к гидролизу связей Si-O-C.

Наличие в поликарбонатсилоксане на основе бисфенола-А всего 2–3 мас % ПДМС фрагментов не только понижает вязкость расплава, упрощая процесс переработки ПК-ПОС, но также улучшает его термостойкость, огнестойкость, прозрачность, ударопрочность при низких температурах и увеличивает адгезию сополимера к металлам [35, 40, 41].

Исследована способность литиевых солей ($LiClO_4$) диссоциировать в полимерной матрице из поликарбонатсилоксанов для использования в качестве твердых электролитов в аккумуляторных батарейках и отмечена их хорошая токопроводимость, сопоставимая с полиэтиленоксидами [20].

Таблица 4. Параметры газопроницаемости, селективности и паропроницаемости ПК-ПОС.

№ сополимера по табл.4	Орган. бис-фенол	Сод. Si-блока, %	Коэффициент газопроницаемости, $P \cdot 10^8 \text{ см}^3 \text{ см}^2 / \text{с атм см}$			Селективность по газам			Значение паропроницаемости за 24 часа, г/м^2
			CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	
1	ТБД	16,0	9,6	2,2	-	4,4	7,4	-	50,23
2	ГФД	19,5	22	8,2	2,1	2,7	4,3	3,9	72,5
3	ДФС	21,0	35	8,8	1,9	4,0	18,0	4,6	69,71
4	ДФФ	23,0	9,5	3,1	-	3,1	-	-	-
5*	ГФД	42,0	780	170	62	12,6	4,6	2,7	79,54
6**	ГФД	41,0	265	79	24	3,4	11,0	3,3	49,47
7	ТБД	47,0	540	125	60	4,3	9,0	2,1	79,54
8	ДФС	50,0	600	111	46	5,4	13,0	2,4	122,79
9	ДФС	51,0	590	137	57	4,3	10,4	2,4	110,38



Большое число исследований посвящено особенностям структуры ПК-ПОС блок-сополимеров и, в частности, их поверхностного слоя. Состояние поверхности ПК-ПОС сополимеров, полученных фосгенированием, изучали методами спектроскопии ионного рассеяния, рентгеноскопией под различными углами и ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения.

Обнаруженное увеличение концентрации кремния на поверхности пленок ПК-ПДМС (по соотношению Si/C атомов по сравнению со средним соотношением) связывают с вытеснением ПДМС блоков к поверхности, обусловленное низкой поверхностной энергией ПДМС ($\gamma = 21$ мН/м). При длине ПДМС блока 20–40 звеньев среднее расстояние между ПК доменами (по данным просвечивающей электронной микроскопии) составляло 100–500 А, а размер доменов – 10–50 А. Отжиг пленки при высоких температурах приводил к увеличению концентрации силиконовых блоков на ее поверхности [42].

Обогащение силиконом поверхностного слоя (10–50 А) смеси гомополикарбоната [на основе бисфенола циклогексана (бисфенол-Z)] с сополимером ПК-ПОС-Z при содержа-

нии последнего 0,25–5 мас. % наблюдали даже при 1%-ном содержании силиконовых блоков в указанной смеси. ПК-ПОС-Z были синтезированы перэтерификацией олигокарбонатов бисфенола Z ($M_n = 6100$ и 10200) с бис-диметиламиносиликонами – Схема 12.

При использовании различных растворителей для отлива пленок наблюдали различные соотношения Si/C на их поверхности (табл. 5). Этот факт объясняли разной скоростью диффузии в растворителях ПДМС цепей на поверхность [43].

Для образцов ПК-ПОС коэффициент трения (КТ) уменьшается с повышением содержания силиконовой фазы в блок-сополимере. Для пленок отлитых из разных растворителей увеличение содержания силиконовых звеньев в области 10–50 А хорошо коррелировало с КТ. Сополимеры, содержащие более длинноцепные ПДМС блоки, ввиду большей их гибкости обладали меньшим коэффициентом трения, чем коротко цепные [43].

Структура в пленках статистических ПК-ПОС на основе бисфенола-A, образующаяся при использовании легколетучих растворителей, термодинамически неустойчива и может быть изменена при отжиге пленок [44].

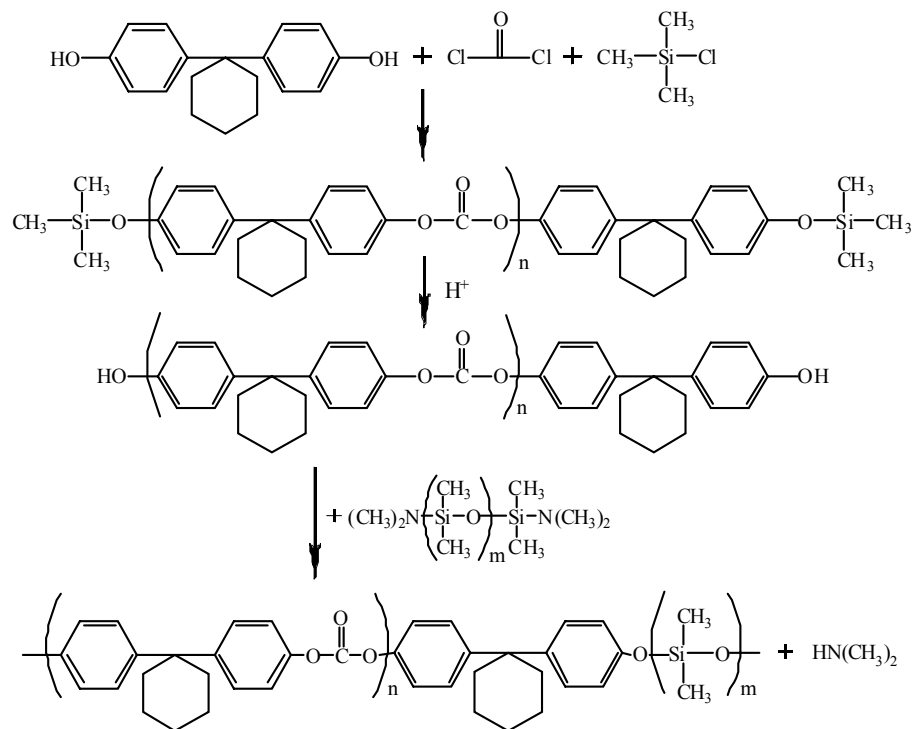


Таблица 5. Влияние природы растворителя на обогащение поверхности пленок силоксановыми звеньями по данным фотоэлектронной спектроскопии. Si/C для сополимера в массе ~0.045.

Растворитель	Соотношение Si/C на поверхности для слоев толщиной	
	10 Å	50 Å
Бензол	0.200	0.071
Толуол	0.242	0.081
О-ксилол	0.245	0.089
ТГФ	0.222	0.077
1,3-диоксолан	0.275	0.101
Диоксан	0.326	0.097
Хлороформ	0.206	0.070
Дихлорэтан	0.249	0.099

Показано, что пленки и растворы смесей поликарбоната на основе бисфенола-А с ПК-ПОС не прозрачны уже при содержании сополимера ~ 1мас.%. Увеличение содержания силоксановой фазы в смеси ПК-ПОС с гомо-поликарбонатом бисфенола-А в различных соотношениях и диапазоне -100 – +100°С приводит так же к повышению его ударной вязкости [37]. Повышение ударной вязкости наблюдается и в случае, когда силоксановые блоки в ПК-ПОС находятся преимущественно на концах полимерной цепи [45, 62].

Для всех смесей гомополикарбоната на основе бисфенола-А с ПК-ПОС (при 5 мас. % силоксановой фазы в сополимере и с различной длиной силоксановых блоков) происходило повышение устойчивости по ударной вязкости гомополикарбоната при длительном нагревании его на воздухе при 120 и 130°С [46]

Высокотемпературная перегидрификация гомополикарбоната бисфенола-А при 280°С малым количеством ПДМС-диола с очень высокой вязкостью (15 млн сСт) в присутствии КОН приводит к образованию ПК-ПОС сополимера. Введение такого сополимера с 5 мас.% силоксана в гомополи-

карбонат позволяет при эксплуатации существенно снизить его нижний предел температуры хрупкости с +5°С до -40°С [44].

Наполненные аэросилом ПК-ПОС, содержащие до 3 мас% ПДМС длиной 40 звеньев, образуют предполагаемые авторматрицы фаз (рис 1). Это выражается и в изменении макроскопических свойств блок-сополимеров, прозрачности образцов и кислородного индекса при горении [21].

Полисилоксиарилен - полисилоксаны

Этот тип сополимеров, как подчеркивают авторы [47], обладает высокой термоокислительной стабильностью, огне- и масло-бензостойкостью и в виде эластомеров (T_c в области от -26 до -86°С) рекомендуется для футеровки бензобаков в авиационной промышленности.

Один из возможных путей получения полиариленсилоксанов – Схема 13.

Однако, приведенная схема не учитывает возможности раздельной конденсации диметилсилфенилендиола и силоксандиолов и образования наряду с сополимерами и гомополимеров. Полисилоксиариленсилоксаны длительно сохраняют термостабильность при 380°С. Поэтому они рекомендованы для использования в качестве неподвижной фазы в колонках газожидкостных хроматографов. Эфирный фрагмент в бис-(4-диметил-силлил)-диоксифениле эквивалентен по своему влиянию на селективность разделения двум диметилсилокси и одной дифенилсилокси группам в полисилоксане. Термическая стабильность при этом у полисилоксиарилен-силоксанов выше, чем у полиметилфенилсилоксанов, что предотвращает потерю стационарной фазы колонки и расширяет ее рабочий температурный интервал [48].

В [60, 61] описано получение полисилоксиариленсилоксанов по реакции – Схема 14.

Этот метод позволяет синтезировать только сополимеры, в отличие от приведенного выше [46], и используется также для синтеза полиэфир-полисилоксанов упорядоченного строения [13].

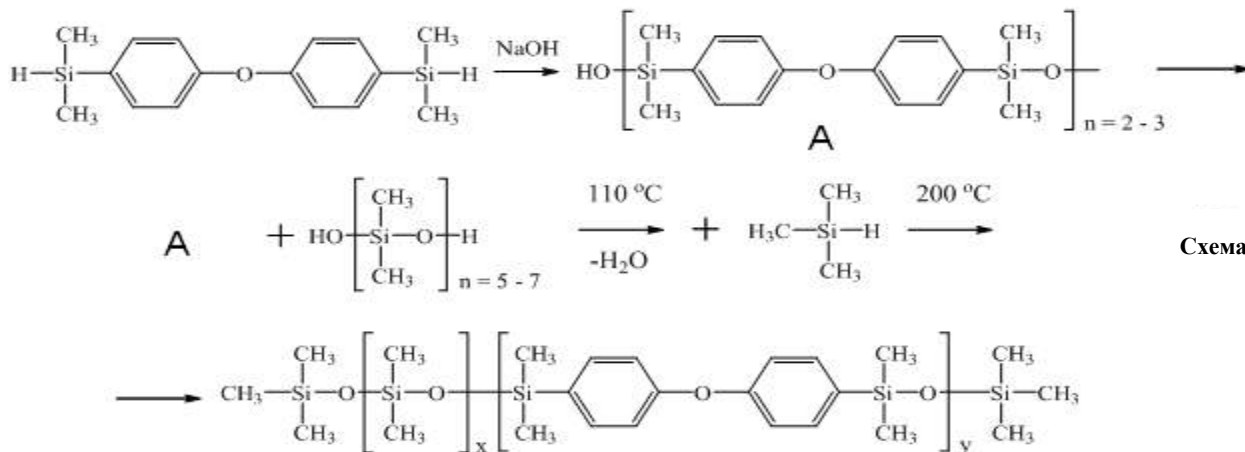


Схема 13.

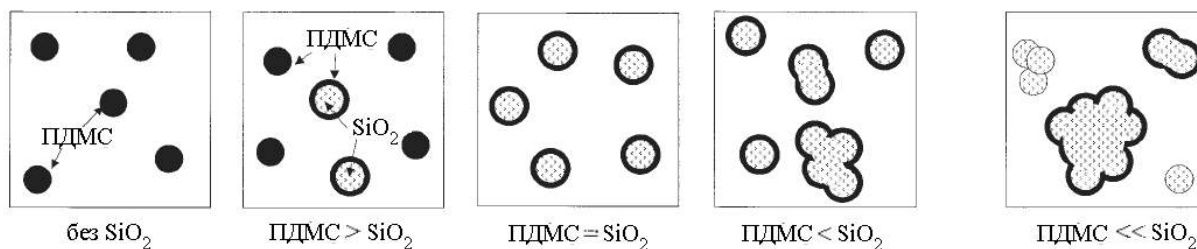


Рис. 1. Модели структур силоксановой фазы в ПК-ПОС при наполнении различным количеством аэросила.

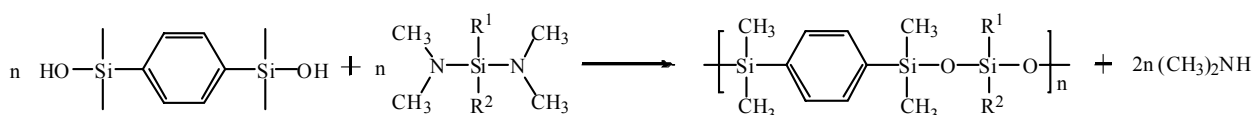


Схема 14.

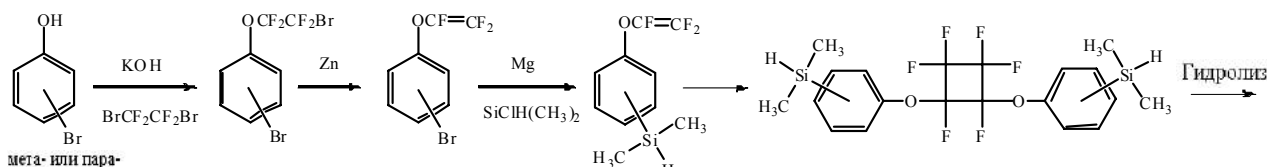
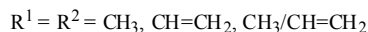


Схема 15.

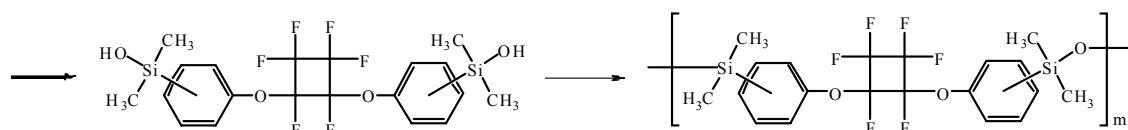


Схема 16.

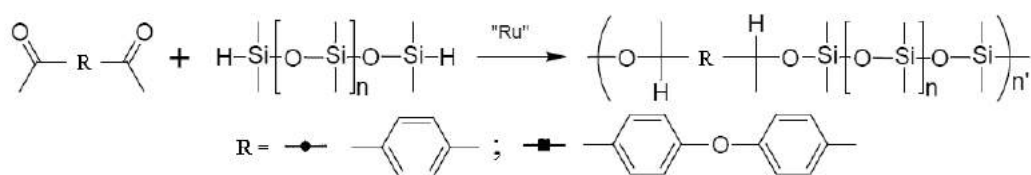


Схема 17.

По аналогичной методике были синтезированы смешанные поли-сиоксарилен-полисилоксандиацетилены [49].

Ряд фторсодержащих полисилоксариленсилоксановых эластомеров, большой интерес к которым обусловлен в первую очередь их высокой термо и маслобензостойкостью, был дополнен циклическими перфторбутановыми производными (схема 15). Сополимеры имели $T_g = +27 - -12^\circ\text{C}$ [50]

Гидросилированием 4-метилсилоксанацетофенона по карбонильной связи голова-к-хвосту (схема 16) в присутствии катализатора дигидридо-карбонил-трис(трифенилфосфин)рутения получены сополимеры с высокими мол.массами [$M_w = (8,5-16,8) \cdot 10^4$ и $M_n = (5-7,6) \cdot 10^4$].

Реакцией короткоцепных дигидридсилоксанов с диацетилбенzenом и диацетилдифениловым эфиром ($n = 0-3$ схема 17) получены сополимеры с различными длинами силоксанового блока.

Наличие фенильных ядер и различная длина силоксанового фрагмента в основной цепи оказывают существенное влияние на T_g сополимеров, которая находится в интервале $-50 - -84^\circ\text{C}$ [51].

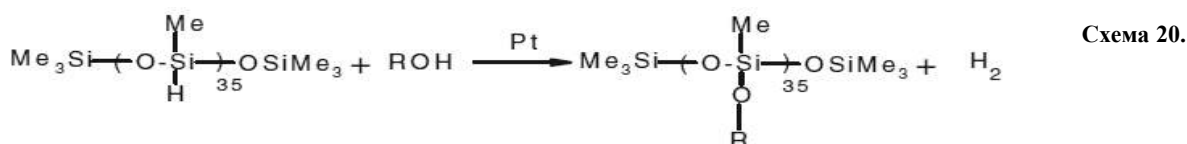
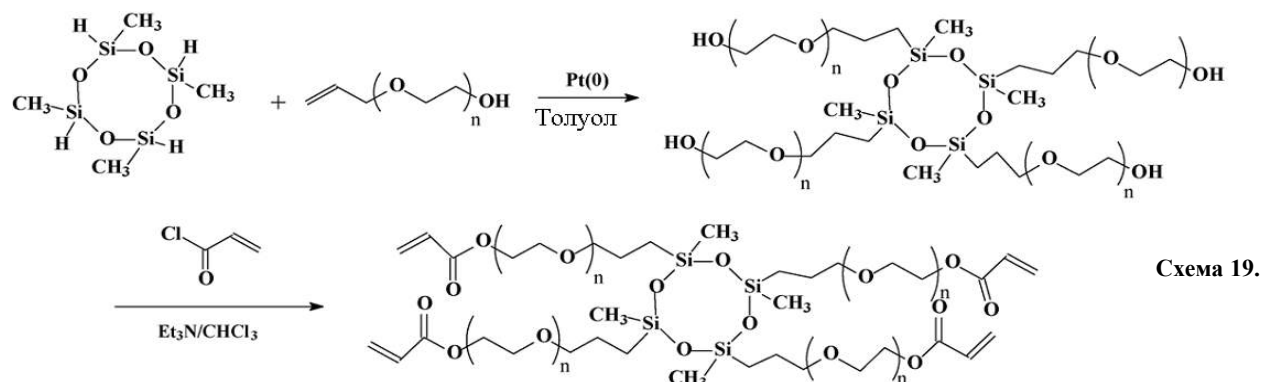
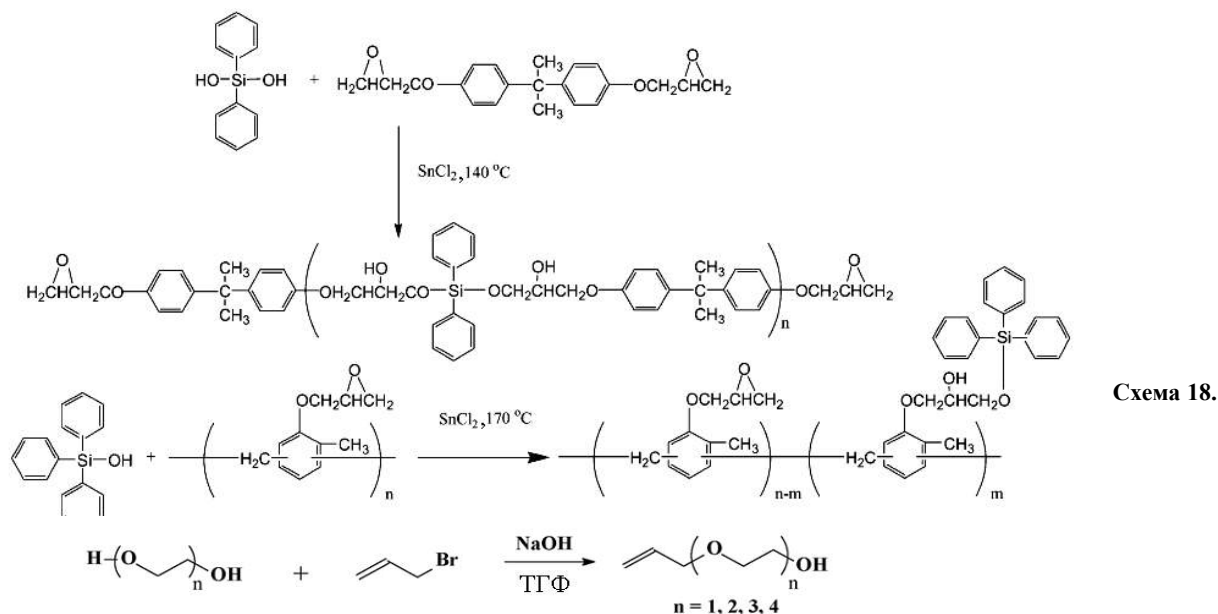
Другие сополимеры с эфирными группами

Показано, что эпоксины могут реагировать с силанолами. Реакция идет при комнатной температуре в случае диметилсилоланов [52]. По данной реакции (схема 18) получены сополимеры на основе дифенилсиландиола при 140°C , а так же привитые сополимеры на основе трифенилсиланола при 170°C [53].

Как следствие низкой поверхностной энергии силоксана и высокой гибкости его цепей поверхность сополимеров обогащается силоксигруппами. Интересно, что при удалении поверхностного слоя экстракцией растворителями со временем наблюдается миграция силоксановых фрагментов из массы на поверхность. Стоит отметить, что если поверхностный слой, образующийся при отливе пленок легко экстрагируется, то слой образующийся в результате миграции силоксановых фрагментов из массы на поверхность сополимера хорошо закреплен и экстракции не поддается [54].

Заливкой смеси метил-бис-(триметилсилокси)сил-пропилглицерин-метакрилата (Si-ГМА) между двумя кварцевыми пластинками получали полимерные пленки, отверждаемые облучением ультрафиолетом с 0,1 мас.% фотоинициатора. При повышении содержания Si-ГМА до 50 мас. % проницаемость углекислого газа через такие полимерные пленки повышается с 95 до 255 баррер, в то время как селективности CO_2/N_2 и CO_2/H_2 уменьшаются с 58 до 20 и с 6,4 до 3,2, соответственно. В то же время доля свободного объема в полимере увеличивается с 0,12 до 0,14. С целью мембранного отделения CO_2 от CH_4 , от H_2 и от O_2 исследованы также пленки из смеси гидрофильного полиэтиленгликольдиметакрилата с Si-ГМА на газопро-ницаемость для использования указанных сополимеров в упаковочных материалах [55].

Звездообразные шитые силоксанполиоксикаленакрилаты с различным количеством повторяющихся олигоэтиленоксидных звеньев (схема 19) были исследованы в качестве



твердого полимерного электролита. Различную морфологию сополимеров наблюдали в зависимости от количества повторяющихся звеньев этиленоксида. Микрофазовое разделение в сополимерах происходит при $n = 1$, а при $n > 1$ – образование гомогенных структур. Сополимеры с микрофазным разделением обладали более высокой электропроводностью, чем гомогенные. Электрохимическая стабильность полученных полимерных электролитов может быть увеличена до 4.8 Вольт по Li/Li⁺ электроду сравнения [56].

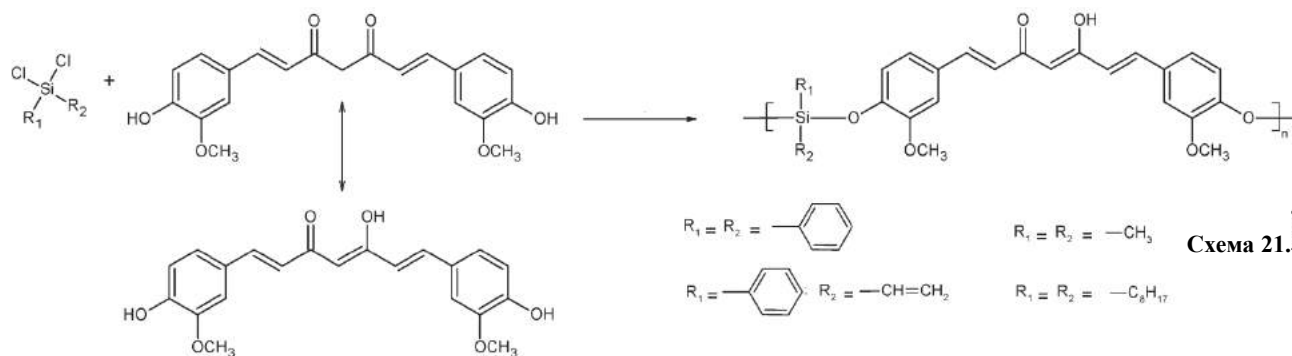
В работе [57] сообщили о новом способе синтеза с высокими выходами полиалкоксисилоксанов взаимодействием полиметилгидридсилоксанов с различными спиртами в присутствии катализаторов платины (схема 20). Образование оксиэтилен-, альдегид-, эпоксид-, галоген- и аллил-функциональных полисилоксанов происходит гладко и количественно. При этом реакция алкоголиза в присутствии катализатора Карстедта идет быстрее, чем катализируемая катализатором Спаера (табл.6).

Таблица 6. Скорость алкоголиза олигометилсилоксанов в присутствии платиновых катализаторов.

Спирт	Время (ч)		Выход (%)	
	Метод а	Метод б	Метод а	Метод б
CH ₃ OH	24	2	78	80
CH ₃ CH ₂ OH	24	2	80	80
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	16	1	90	90
(CH ₃) ₂ CHON	24	2	90	90
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	16	1	98	99
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	16	2	98	92
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHONCH ₃	16	2	95	90
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	16	1	95	99
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	16	1	95	99
(CH ₃) ₃ CON	-	5	-	90
PhCH ₂ OH	-	10	-	90

Метод а: катализатор Спаера [Pt⁰]/[Si-H] = 34 × 10⁻⁵, 80°C

Метод б: катализатор Карстедта [Pt⁰]/[Si-H] = 15 × 10⁻⁵, 20°C



Увеличение скорости реакции алкохолиза зависит как от повышения температуры реакции (с 20 до 80°C) так и от количества катализатора.

Новые сополимеры медико-биологического назначения – поликуркуминдиоксиорганосилоксаны (ПКУС) синтезированы поликонденсацией куркумина с различными диорганодихлорсиланами (схема 21). M_n сополимеров зависит от природы обрамляющего радикала в хлорсилане и увеличивается в ряду n -октил > фенил > винил > метил, достигая при этом по данным ГПХ $19,3 \cdot 10^3$. T_g их от +24 до +131°C. Сшитые сополимеры стабильны на воздухе при температуре до 250°C. Предварительные результаты апробации ПКУС на культуре клеток показали отсутствие цитотоксичности у сополимеров, что важно для использования таких материалов в качестве имплантатов [58].

Таким образом, достигнутый научный уровень в области синтеза и изучения свойств полиорганосиликонов дает основания полагать о дальнейшем развитии этого класса сополимеров и возможностях для их практического применения.

Литература

- Ношей А., Мак-Грат Дж. // Блок-сополимеры. М.: Мир. 1980., 478 с.
- Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1920.
- Копылов В.М., Школьник М.И., Благова Л.В., Сырцова Ж.С. // Обзор. инф. Сер. "Элементоорганич. соединения и их применение" М. НИИТЭХИМ. 1987.
- Yilgor I, Mc-Grath J.E. // Adv. Polymer Science. 1988. V. 86. P. 1
- Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. // Обзорная информация М.: ЦБНТИМедпром. 1984. № 4. С. 1.
- Feldstein M.M., Raigorodskii I.M., Iordanskii A.L., Nadgraft J. // J. Controlled Release. 1998. V. 52. P. 25.
- Райгородский И.М., Колганова И.В., Копылов В.М., Кирилин А. Д., Матюшин Г.А. // Мембраны. 2002. № 14. С. 10.
- Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
- Randal M. Hill // Silicone Surfactants, Dow Corning Corp. Marcel Dekker. 1999. New York. 360 P.
- Петроградский А.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Харламова А.А., Трахоченкова О.П., Манохина О.А., Райгородский И.М. // XI Andrianov Conference " Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, Applications" Book of abstracts, 2010 Moscow, September 26 - 30, P 110.
- Петроградский А.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Харламова А.А., Женева М.В. // ЖОХ, 2009, Т.79, вып 12, С. 2003
- Fu-Ming Wang, Chi-Chao Wan, Yung-Yun Wang // J Appl Electrochem. 2009. V. 39. P. 253.
- LaShonda T. Cureton, Frederick L. Beyer, S. Richard Turner // Polymer. 2010. V. 51. P. 1679.
- James Cella and Slawomir Rubinsztajn // Macromolecules. 2008. V. 41, P. 6965.
- LaShonda T. Cureton, S. Richard Turner // European Polymer Journal 47 2011 2303-2310
- Vesna V Antic, Milutin N Govedarica and Jasna Djonlagic // Polym Int. V. 53. 2004. P. 1786.
- Marija V. Vuckovic, Vesna V. Antic, Biljana P. Dojcinovic, Milutin N. Govedarica and Jasna Djonlagic // Polym Int. 2006. V. 55. P. 1304.
- Пат. РФ №2211845. 2001.
- Chen-Chi M. Ma, Jen-Tau Gu, Lih-Haur Shauh, Jen-Chang Yang, Wen-Chen Fang // Journal of Applied Polymer Science. V. 66. 1997. P. 57.
- Spiegel E.F., Adamic K.J., Williams B.D., Sammells A.F. // Polymer. 2000. V. 41. P. 3365.
- Akio Nodera, Toshitaka Kanai // Journal of Applied Polymer Science. 2006. V. 101. P. 3862-3868.
- EP 2 066 727 B1. 2007
- USP 6 072 011. 2000
- WO 2008/082220 A1, 2008
- US 2008/0081884 A1. 2008
- Райгородский И.М., Иванова В.Л., Урман Я.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Женева М.В., Григорьев А.Г., Савицкий А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1058.
- Копылов В.М., Иванова В.Л., Райгородский И.М., Ковязин В.А., Киреев В.В., Женева М.В., Савицкий А.М., Сокольская И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 5. С. 854.
- Копылов В.М., Райгородский И.М., Ковязин В.А., Киреев В.В., Василенко П.И., Анашкин Д.О., Сокольская И.Б., Савицкий А.М. // Все материалы. энциклопедический справочник. 2010. Т. 12. С. 19.
- Копылов В.М., Иванова В.Л., Райгородский И.М., Ковязин В.А., Киреев В. В. // Пластические массы. 2009. Т. 12. С. 32
- Анашкин Д.О., Райгородский И.М., Копылов В.М., Киреев В.В., Шрагин Д.И., Карпенко И.К. // Высокомолек. соед. А. 2012. т 54. № 2. С.335
- Пат. РФ №2277546,2005
- Пат. РФ №2277547,2005
- Пат. РФ №2278127,2006
- Chen-Chi M.Ma, Jen-Tau Gu, Wen-Chen Fang, Jen-Chang Yang, Li-Dar Tsai // Journal of Applied Polymer Science. 1997. Vol. 66. P. 67.
- S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, V.N. Koval // Journal of Applied Polymer Science. 2000. V. 78. P. 858.
- Анашкин Д.О., Киреев В.В., Копылов В.М., Райгородский И.М. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том XXIII. № 5(98). М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2009. С. 10.
- Hagenaars A.C., Bailly Ch., Schneider A., Wolf B.A. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2663.

38. Sung-Chul Lim, Seong-Woo Kim, Min-Hwan Jung, Myo-kyung Cho, Jong-Hoon Kim, Hye-Sung Cho, Jong-Hwa Ok // Journal of Molecular Structure. 2008. V. 886. P. 166.
39. Huub A.M. van Aert, Laurent Nelissen, Piet J. Lemstra, Daniel J. Brunelle // Polymer. 2001. V. 42. P. 1781.
40. Jin X., Carfagna C., Nicolais L., Lanzetta R. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 4785.
41. M.M. Chen-Chi, Gu Jen-Tau, Lih-Haur Shaur, Jen-Chang, Y. Wen-Chen Fang // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 57.
42. Xin Chen, Helen F. Lee, and Joseph A. Gardella, Jr. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4601.
43. Yu Seung Kim, Jinlian Yang, Sheng Wang, Ajit K. Banthia, James E. McGrath // Polymer. 2002. V. 43. P. 7207.
44. Hengzhong Zhuang and Joseph A. Gardella, Jr. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 3632.
45. Pesetslii S.S., Jurkowski B., Storozcuk I.P., Koval V. N. // Journal of Applied Polymer Science. 1999. V. 73. P. 1823.
46. Dibakar Dhara, A. Purushotham, Niles Rosenquist, William D. Richards, Krishna Maruvada, Gautam Chatterjee // Polymer engineering and science. 2009. P. 1719
47. Guida-Pietrasanta F., Boutevin B. // Adv Polym Sci. 2005. V. 179. P. 1.
48. Bernhard X. Mayer-Helm, Hanspeter Kahlig, Walfried Rauter // Journal of Chromatography A. 2004. V. 1042. P. 147.
49. Benouargha A., Boutevin B., Caporiccio G., Essassi E., Guida-Pietrasanta F., Ratsimihety A. // Eur. Polym J. 1997. V. 33. P. 1117.
50. Rizzo J., Harris F.W. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5125.
51. Mabry J.M., Paulasaari J.K., Weber W.P. // Polymer. 2000. V. 41. P. 4423.
52. Sharif Ahmad, Gupta A.P., Eram Sharmin, Manawwer Alam, Pandey S.K. // Progress in Organic Coatings. 2005. V. 54. P. 248.
53. Chuan Shao Wu, Ying Ling Liu, Yie Shun Chiu // Polymer. 2002. V. 43. P. 4277.
54. Matthieu Horgnies, Evelyne Darque-Ceretti // Progress in Organic Coatings. 2006. V. 55. P. 27.
55. Victor A. Kusuma, Gabriella Gunawan, Zachary P. Smith, Benny D. Freeman // Polymer. 2010. V. 51. P. 5734.
56. Yongku Kang, Junkyoung Lee, Joung-in Lee, Changjin Lee // Journal of Power Sources. 2007. V. 165. P. 92.
57. Kazem D. Safa, Shahin Tofangdarzadeh, Akbar Hassanpour // Journal of Organometallic Chemistry. 2009. V. 694. P. 4107.
58. Angelica Vlad, Maria Cazacu, Grigore Munteanu, Anton Airinei, Petru Budrugaec // European Polymer Journal. 2008. V. 44. P. 2668.
59. Lei Wang, Sixun Zheng // Polymer. 2010. V. 51. P. 1124.
60. Zhu HD, Kantor SW, McKnight WJ // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 850.
61. Lauter U, Kantor SW, Schmidt-Rohr K, McKnight WJ // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 3426.
62. Weijun Zhou, John Osby // Polymer. 2010. V. 51. P. 1990.
63. Elena Hamciuc, Corneliu Hamciuc, Maria Cazacu // European Polymer Journal. 2007. V. 43. P. 4739.
64. Maria Cazacu Indraneil Mukherjee, Kerry Drake, David Berke-Schlessel, Peter I. Lelkes, Jui-Ming Yeh, Yen Wei // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 3277.

УДК 541.64+678.674+678.02

Синтез и методы очистки олигооксипропиленфумаратов

П.А. БОНДАРЕНКО, Т.В. РУДЕНЧИК, Р.А. РОЖНОВА, Н.А. ГАЛАТЕНКО

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г.Киев
p_bond@ukr.net

Исследовано влияние метода очистки на свойства и реакционную способность олигооксипропиленфумаратов. При синтезе полиуретанов показана необходимость вакуумной дистилляции олигоэфиров. Сополимеризацию с ненасыщенными мономерами предпочтительно проводить с олигоэфирами, очищенными промывкой.

Ключевые слова: олигоэфир, синтез, очистка

The influence of purification method on the properties and reactivity of oligooxypropylenefumarates has been studied. It is shown that there is necessity of vacuum distillation at the synthesis of polyurethane. Copolymerization with unsaturated monomers should be carried out preferably with oligoesters purified by washing.

Keywords: oligoester, syntesis, purification

Нами разработан способ синтеза олигооксипропиленфумаратов для создания полимерных материалов медицинского назначения [1]. Олигоэфиры характеризуются наличием реакционноспособных групп двух типов – фумаратных двойных связей, способных по механизму радикальной полимеризации образовывать сополимеры с различными ненасы-

щенными мономерами, и концевых гидроксильных групп, способных при взаимодействии с изоцианатами образовывать полиуретаны.

Применение олигоэфиров для разработки медицинских полимеров диктует необходимость тщательной очистки от остатков исходных мономеров и низкомолекулярных продуктов

поликонденсации. Наиболее приемлемыми представляются два способа – вакуумная дистилляция и промывка водой растворов олигоэфиров в органическом растворителе с последующим удалением последнего.

Цель работы – сравнение свойств и реакционной способности олигоэфиров, подвергшихся очистке двумя разными способами.

Экспериментальная часть.

Синтез олигооксипропиленфумарата (ООПФ) осуществляли в две стадии. На первой проводили переэтерификацию диэтилфумарата 1,2-пропандиолом. Полученный диоксипропилфумарат конденсировали при повышенной температуре до нужной молекулярной массы. Методика синтеза подробно изложена в [1]. После завершения поликонденсации реакционную массу разделяли на две части. Одну часть вакуумировали при остаточном давлении ($1,0 \pm 0,1$) кПа и температуре (150 ± 5)°C до прекращения выделения погоннов. Вторую растворяли в хлористом метиле. 25%-ный раствор ООПФ промывали водой (соотношение водной и органической фаз составляло 1:1 по объему), отделяли органическую фазу и повторяли промывки еще четыре раза. Затем на ротационном испарителе удаляли хлористый метил.

Очищенные олигоэфиры анализировали, определяя по стандартным методикам содержание гидроксильных групп (ДСТУ ГОСТ 25261), двойных связей (ДСТУ ГОСТ 25240), кислотного числа (ДСТУ ГОСТ 25210), воды (ДСТУ ГОСТ 14870) и характеристическую вязкость (ДСТУ ГОСТ 33-2003). ИК-спектры записывали на спектрофотометре с Фурье-преобразованием "Tensor-37" в области 650–4000 см⁻¹. Исследование молекулярных характеристик олигомеров проводилось на комплексе оборудования для жидкостной хроматографии фирмы "Du Pont" США, оснащенном комплектом бимодальных колонок "Zorbax" PSM-100 и 1000, каждая из которых может давать линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс $10^2 \div 10^6$. Для фиксирования выхода олигомера использовался рефрактометрический датчик. В качестве элюента для хроматографии был выбран хлороформ марки "фармакопейный". При этом для блокирования адсорбционных центров на поверхности силикагеля при анализе добавлялось 5% метилового спирта. Навески растворялись в элюенте. Концентрация растворов не превышала 0,1%. Термоокислительную деструкцию исследовали на дериватографе Q-1500D на воздухе при скорости подъема температуры 100/мин., навеска – 100 мг.

Очищенный промывкой олигооксипропиленфумарат (ООПФ-П) совмещали с N-винилпирролидоном в массовом соотношении 50:50, вводили 1% перекиси бензоила в качестве инициатора и 0,5% пара-толуидина в качестве ускорителя радикальной полимеризации. После выдержки при температуре окружающей среды в течение (240 ± 5) мин. для завершения полимеризации нагревали образцы в течение (120 ± 5) мин. при (50 ± 1)°C, а затем – при (100 ± 1)°C в течение (60 ± 5) мин. Выход трехмерного полимера определяли кипячением образцов в ацетоне на аппарате Сокслетта. Температуру размягчения по ВИКА (ДСТУ ГОСТ 15088) определяли на установке Thuringer Industrierwerk Rounstein, метод Б, теплопроводящая среда – воздух.

На основе очищенного вакуумной дистилляцией олигооксипропиленфумарата (ООПФ-Д) и толуилеидиоцианата (ТДИ 80/20), взятых в соотношении 1:2 (моль) синте-

зировали полиуретаны. В качестве удлинителя цепи использовали 1,4-бутандиол.

Обсуждение результатов.

В спектрах (рис. 1) очищенных олигоэфиров присутствуют характеристические пики, относящиеся к валентным колебаниям ОН групп (3500 см⁻¹).

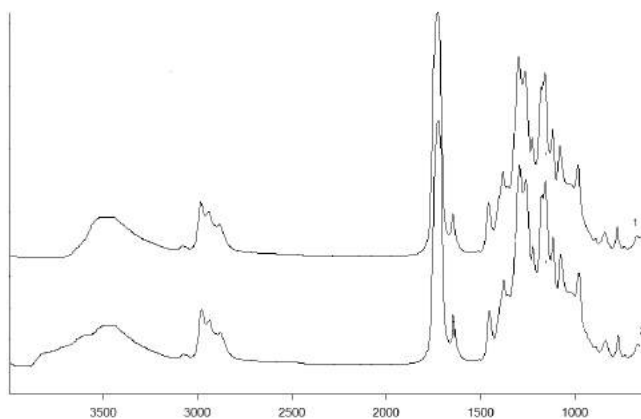


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ООПФ-Д, 2 – ООПФ-П.

Меньшая интенсивность и смещение в длинноволновую область по сравнению со спектрами исходных мономеров говорят об образовании олигомерных молекул. Двойная связь С=С характеризуется пиком валентных колебаний с максимумом 1647 см⁻¹. Сложноэфирные группы характеризуются валентными колебаниями группы С=О в карбониле (1726 см⁻¹). Расположение пиков и их интенсивность не изменились в сравнении со спектрами мономеров. Остальные полосы типичны для структурной формулы диоксипропилфумарата. Различий в спектрах олигоэфиров, очищенных разными способами, не выявлено. Предложенный метод синтеза позволяет получать олигоэфиры достаточно узкого молекулярно-массового распределения (рис.2).

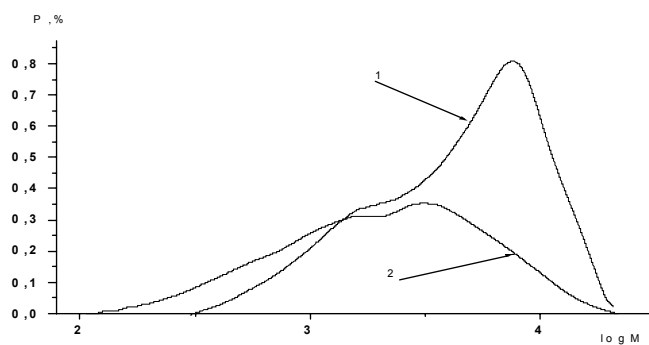


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение олигоэфиров: 1 – ООПФ-Д, 2 – ООПФ-П.

Удаление низкомолекулярных примесей длительной выдержкой под вакуумом (ООПФ-Д) приводит к возрастанию молекулярной массы продуктов. При повышенной температуре происходит дальнейшая поликонденсация и, возможно, образование слаборазветвленных структур с участием двойных связей. На повышение доли молекул с более высокой молекулярной массой указывает возрастание значений M_w , при этом полидисперсность олигоэфира снижается (табл.1). Аналитические характеристики олигоэфиров (табл.2) подтверждают данные хроматографии. Для ООПФ-Д увеличи-

вается характеристическая вязкость, снижается концентрация гидроксильных групп и двойных связей. В олигоэфире практически отсутствует вода, однако сохраняются остатки кислото катализатора поликонденсации. Очистка олигоэфира промывкой (ООПФ-П) приводит к получению продуктов с меньшей молекулярной массой, сохраняет двойные связи, но содержание воды в нем на порядок выше.

Таблица 1. Молекулярная масса олигоэфиров.

Олиго-эфир	Среднечисленная молекулярная масса (M_n)	Среднемассовая молекулярная масса (M_w)	Полидисперсность (M_w/M_n)
ООПФ-Д	2500	5500	2,2
ООПФ-П	1200	3200	2,67

Таблица 2. Свойства олигоэфиров.

Олиго-эфир	Гидроксильное число, мгКОН/г	Кислотное число, мгКОН/г	Йодное число, г I_2 /100 г	Содержание воды, %	$[\eta]$, см ³ /г
ООПФ-Д	0,61	2,3	101,9	0,03	6,0
ООПФ-П	1,06	—	121,2	0,63	2,8

Термоокислительная деструкция, включающая реакции разрыва сложноэфирных связей, дегидратации, окисления по двойным связям и др., условно может быть разделена на две основные стадии. На первой, протекающей в узком температурном интервале (табл.3), эти реакции сопровождаются эндо- и экзотермическими эффектами, потери массы достигают 20%.

Таблица 3 Термоокислительная деструкция олигоэфиров.

Олиго-эфир	Стадия	Температура, °C			Потери массы, %
		начала разложения	интервала стадии	максимальной скорости разложения	
ООПФ-Д	I	180	180÷220	210	15
	II	220	220÷320	275	85
ООПФ-П	I	175	175÷220	205	20
	II	220	220÷320	270	80

Синтезированные олигоэфиры представляют собой алифатические олигомеры с высокой (27,5±0,2)%мас. концентрацией сложноэфирных связей, наименее стойких из содержащихся в цепи к термической и термоокислительной деструкции [2, 3]. Рассчитанная по данным определения йодного числа концентрация двойных фумаратных связей, склонных к окислению, составляет для ООПФ-Д – 19,3 % мас., для ООПФ-П – 22,5 %мас.

Поэтому начало разложения олигоэфиров зафиксировано при сравнительно низкой температуре – (175–180)°C. На второй стадии интенсивно окисляются образовавшиеся продукты разложения. Стадия характеризуется значительным экзотермическим эффектом (рис.3) образцы выгорают полностью. Способ очистки не оказывает существенного влияния на процессы термоокислительной деструкции олигоэфиров.

Поскольку по данным функционального анализа очистка дистилляцией хорошо освобождает олигоэфир от конденсационной воды, то на основе ООПФ-Д синтезировали полиуретаны. Сополимеризацию N-винилпирролидона проводили с олигоэфирами, очищенными как дистилляцией так и промывкой.

Полиуретаны синтезировали при соотношении ООПФ-Д и Т80/20 равном 1:2 (моль), расчет вели по данным определе-

ния в олигоэфире содержания гидроксильных групп. В аппарат помещали расчетное количество толуилеңдиизоцианата, пропускали ток осушенного аргона и прикапывали 80%-ный раствор олигоэфира в сухом этилацетате. После совмещения поднимали температуру до (70±1)°C и осуществляли выдержку. Контроль уретанообразования вели определением содержания непрореагировавших NCO-групп. После достижения реакционной массой расчетного содержания NCO-групп прекращали обогрев, охлаждали содержимое аппарата до (25 ± 1)°C и вводили 1,4-бутандиол в качестве удлинителя цепи в количествах, достаточных для полного исчерпания NCO-групп. Пленочные образцы получали на тефлоновых подложках высушиванием растворителя при (40±1)°C. Прочность пленок при разрыве составляла 0,19 МПа, относительное удлинение – 317%.

При радикальной сополимеризации более высокая молекулярная масса ООПФ-Д ускоряет процесс гелеобразования, однако меньшая концентрация двойных связей ведет к получению трехмерных полимеров с меньшей плотностью сшивки и, следовательно, меньшей температурой размягчения (табл. 4).

Таблица 4. Свойства сополимеров с N-винилпирролидоном.

Олиго-эфир	Жизнеспособность по Гарднеру, мин.	Выход трехмерного полимера после выдержки при температуре			T _{ВИКА} , °C
		окружающей среды	50°С	100°С	
ООПФ-Д	23	84,7	96,0	96,2	91,9
ООПФ-П	31	80,5	97,2	97,0	95,8

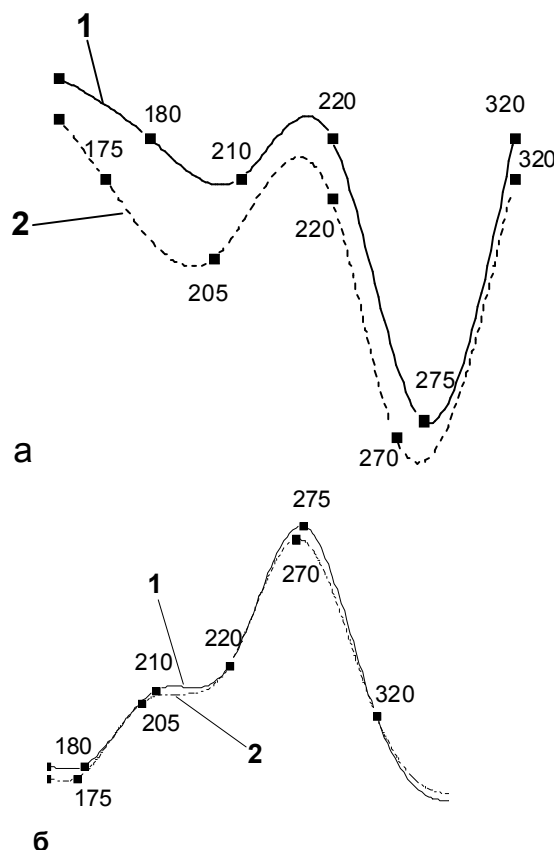


Рис. 3. Термоокислительная деструкция олигоэфиров: 1 – ООПФ-Д, 2 – ООПФ-П, а) по данным DTG, б) по данным DTA.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что метод очистки предопределяет применение олигоэфиров для создания композиционных материалов. Для синтеза уретанов необходимо использовать олигоэфир, не содержащий влаги, и применять вакуумную дистилляцию. Для проведения радикальной сополимеризации с реакционно-способными мономерами предпочтительно использование олигоэфира с максимальным содержанием двойных фуиматных связей, т.е. – применение промывки.

Литература

1. Бондаренко П.А., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А. Синтез новых олигооксипропиленфумаратов и исследование их фотоиницируемой сополимеризации // Доповіді НАН України. 2011, №5. с.135-140.
2. Smith A.R., Vale C.P. Resistance a la chaleur et degradation thermique des resins de polyester non sature // Chim. et ind. - Gen. Chim., 1972, 105, № 18, p.1179-1200.
3. Gomory I., Mlejnek O., Sttimel J. Termooxidative degradation of polyesters. A contribution to the study of degradation reactions of some types of linear polyesters // J. Polym. Sci., 1962, 59, № 167, p.71-77.

УДК 678

Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Л.Ю. КЕРЕФОВА, Р.В. ЛУКОЖЕВ

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
r.bazheva@mail.ru

Методом высокотемпературной поликонденсации получены олигокетоны с различной степенью конденсации ($n = 1, 5$ и 10). На основе олигокетонов акцепторно-каталитической поликонденсацией синтезированы диблок-сополиэфиркетоны. Исследованы некоторые физико-химические характеристики полученных полиэфиров.

Ключевые слова: блок-сополимер, олигокетон, полиэфиркетон, поликонденсация, температура стеклования, вязкость, огнестойкость.

By method of high-temperature polycondensation are received olygoketones, with a various degree of condensation ($n = 1, 5$ and 10). On a basis olygoketones by the method of acceptor-catalytic polycondensation are synthesized block-copolymers. Some physical and chemical characteristics of the received polyethers are investigated.

Keywords: block-copolymer, olygoketone, polyetherketone polycondensation, glass transition; viscosity; fire resistance.

Введение

В последние годы ароматические полиэфиркетоны занимают значимое положение среди других термопластичных полимеров из-за их уникального сочетания ударной вязкости, термоокислительной стабильности, стойкости к действию растворителей, электрической прочности, огнестойкости, сохранению своих физико-химических свойств при высоких температурах [1–5]. Это относительно новый класс полимеров, изучение которого началось не так давно. Впервые эти полимеры синтезированы фирмой "Imperial Chemical Industries" (Англия) в 1977 г., а их промышленное производство налажено в Европе в 1980 г и в Японии в 1982 г. [1].

Полиэфиркетоны являются частично кристаллическими полимерами, теплостойкость которых зависит от их температуры стеклования (аморфности) и плавления (кристалличности) и повышается с уменьшением подвижности макромолекул [2]. Эти полимеры нерастворимы в обычных растворителях, но растворяются в серной кислоте [3, 4]. Рабочая температура этих полимеров достигает 300°C.

Основными недостатками полиэфиркетонов являются их дороговизна и плохая растворимость в органических раство-

рителях. Стоимость одного килограмма ПЭК в 5–20 раз превышает стоимость обычных полимеров конструкционного назначения – поликарбонатов, полиамидов, полиформальдегидов. Основной причиной такой дороговизны является использование в их производстве дорогостоящего мономера – 4,4'-дифторбензофенона.

Целью настоящей работы является расширение ассортимента полиэфиркетонов, снижение себестоимости последних за счет использования недорогих и достаточно доступных мономеров, в том числе и такого мономера как дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбокисфенил)этилена, получаемого утилизацией хлораля, а также улучшение растворимости ПЭК в органических растворителях.

Экспериментальная часть

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан (I) (диан) товарный продукт квалификации ч; $T_{пл} = 155.5-156.00С$.

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид (II) (фенолфталеин) квалификации "фармакопейный"; $T_{пл} = 260.5-261.00С$.

Дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбокисфенил)-этилен (III) (ХАЭТИК), $T_{пл} = 101.0-101.50С$ [6].

4,4'- дихлордифенилкетон (IV) производства УКРНИИ-

Химпром; $T_{пл} = 145.5-146.0^{\circ}\text{C}$, трижды перекристаллизовывали из этилового спирта.

Синтез олигокетонов проводили по методике и рецептуре, описанной в работах [7, 8].

В трехгорлую коническую колбу загружают 0,1 моль соединения (I), 100 мл диметилсульфоксида (ДМСО), 50 мл толуола и 20,4 мл 9,8 н раствора NaOH. Температуру реакционной массы доводят до 140°C и азеотропную смесь толуол:вода. Температуру снижают до 50°C и добавляют 0,05 моль 4,4'-дихлордифенилкетона. В дальнейшем реакцию проводят при $160-165^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. В качестве теплоносителя используют масляную баню. Полученный олигокетон высаждают в подкисленную воду, отмывают от NaCl до отрицательной реакции на ионы хлора и сушат сначала на воздухе 12 часов, а затем под вакуумом при температуре 100°C в течение 24 часов. Полученный олигокетон имеет степень конденсации $n = 1$ (ОК-1Д).

Для получения олигокетонов на основе (I) со степенями $n = 10$ (ОК-10Д) и $n = 20$ (ОК-20Д) берутся соединения (I) и (IV) в соотношениях 11:10 и 21:20 соответственно.

Олигокетоны на основе (II) получают по аналогичной методике.

Синтез олигокетонов осуществляли по схеме 1.

На основе синтезированных олигокетонов и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена получены диблок-сополимеры, имеющие строение, показанное на схеме 2.

Приведенную вязкость $\eta_{пр}$ измеряли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г/дл полимера.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 с компьютерной системой управления. Частотная область исследования $400-5000\text{ см}^{-1}$. Режим работы прибора: разрешение – 4 см^{-1} , число сканов – 10, отношение сигнал: шум > 1300 . Образцы прессовались в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 200°C бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Исследование полидисперсности полимеров проводилось методом турбидиметрического титрования. Титрование проводили на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0.5 дг/г. Принцип титрования состоит в изменении оптической плотности исследуемого раствора от количества добавленного осадителя. В качестве растворителя использовался 1,2-дихлорэтан, в качестве осадителя – изопропиловый спирт.

Фазовое состояние полиэфиров исследовано на приборе "ДРОН-3". Дифракционные данные получены при комнатной температуре на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3 (36 кВ, 20 мА, $\lambda\text{Cu K}\alpha$, графитовый монохроматор на вторичном пучке, съемка по Бреггу-Брентано в интервале углов 2θ от 3 до 43° , шаг 0.05° , скорости сканирования 1 град./мин.) Исследуемое вещество помещали в кювету из плавленого кварца, смочив спиртом для улучшения сцепления с поверхностью кюветы.

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП-70 при постоянной нагрузке и скорости подъема температуры 4 град./мин. Исследования проводили на пленочных образцах, полученных методом полива из раствора и высушенных до постоянного веса.

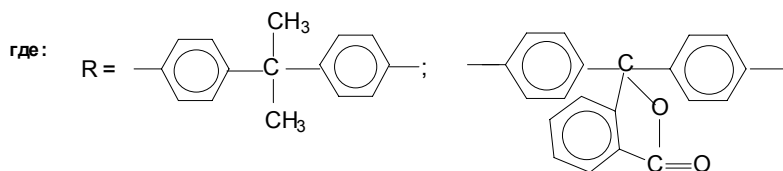
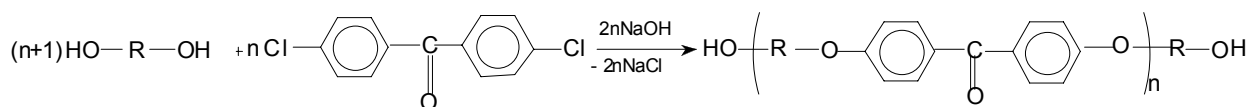
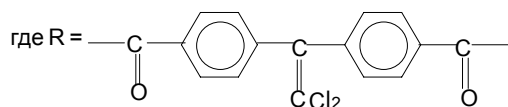
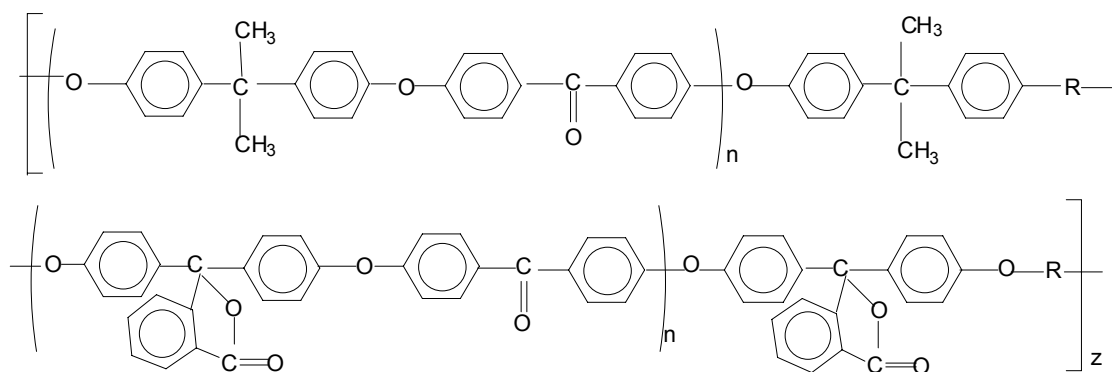


Схема 1.



$n=1, 10 \text{ и } 20$

Схема 2.

Термогравиметрический анализ полимеров осуществляли на дериватографе-К фирмы "МОМ" (Венгрия). Скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца – 25 мг, среда – воздух.

Изучение прочностных свойств блок-сополиэфиркетонов проводили на пленочных образцах без надреза размером 100×10×0,1 мм на машине для растяжения (40 мм/мин) при температуре 20°C на разрывной машине МРС-500.

Огнестойкость проводили на пленочных образцах (полосках), закрепленных вертикально в цилиндрической камере, через которую пропускали ламинарный поток смеси азота с кислородом в заданном соотношении. Испытания проводили при различных составах газовой смеси до тех пор, пока не находили оптимальный состав, который обеспечивает горение образца. Огнестойкость оценивалась по процентному содержанию кислорода в смеси газов, поддерживающей горение образца (ГОСТ 21207-75).

Диэлектрические свойства полученных полимеров исследовали методом диэлектрических потерь. Исследования проводили с помощью моста переменного тока с цифровым отсчетом марки Р-5058 при частотах 10³ и 10⁴ Герц в интервале температур 20–230°C. Погрешность в измерениях диэлектрической проницаемости составляла 3%, а тангенса угла диэлектрических потерь не более 5%.

Исследование химстойкости ПЭЭК проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром 5 см. Образцы выдерживали в агрессивных средах при 20°C в течение 16 суток (384 часа). Взвешивание образцов проводили через каждые 12 часов.

Результаты и их обсуждение

Строение диблок-сополимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Наличие полос поглощения, соответствующих сложноэфирным связям (1735 и 1750 см⁻¹), кетогруппе (1600 и 1675 см⁻¹), изопропилиденной группе (2960 и 2980 см⁻¹), лактонной группе (1710 и 1760 см⁻¹), группе >C=CCl₂ (980 см⁻¹), и отсутствие полос поглощения гидроксильных групп в области 3300–3600 см⁻¹ свидетельствует о прошедшей совместной поликонденсации олигомеров и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена.

Унимодальный характер дифференциальных кривых турбидиметрического титрования свидетельствует об образовании блок-сополимеров, а не смеси гомополимеров (рис. 1). Результаты турбидиметрического титрования также свидетельствуют о том, что увеличение степени конденсации исходных олигокетонов приводит к ухудшению растворимости полимеров и пороги коагуляции смещаются в область меньших объемов осадителя.

Полиэфиры получены количественно и с высокими показателями приведенной вязкости (табл. 1). Они хорошо растворимы в хлорированных органических растворителях и их растворы дают прозрачные и прочные пленки, что дает возможность их переработки методом полива из раствора.

Таблица 1. Свойства диблок-сополиэфиркетонов.

Полимер на основе:	$\eta_{пр}$, дл/г	Выход %	$T_{с.}$, °C	$T_{тек.}$, °C	Потеря массы, °C			σ_p , МПа	ϵ_p , %
					2%	10%	50%		
ОК-1Д + ОК-1Ф	0.69	98.5	210	267	370	453	560	75.2	16.8
ОК-10Д + ОК-10Ф	0.60	97.0	196	230	378	472	570	80.5	13.3
ОК-20Д + ОК-20Ф	0.54	97.0	190	224	390	500	580	85.4	8.6

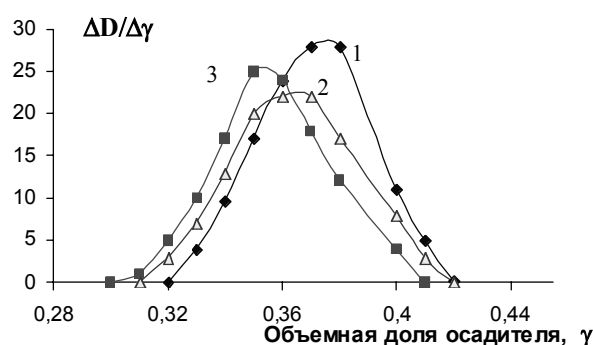


Рис. 1. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования для диблок-сополиэфиркетонов: 1 – ОК-1Д+ОК-1Ф; 2 – ОК-10Д+ОК-10Ф; 3 – ОК-20Д+ОК-20Ф.

Сравнение термомеханических характеристик трех диблок-сополимеров (табл. 1) показывает, что наиболее высокие значения температуры текучести имеет полимер на основе олигокетонов с $n = 1$ при сравнительно одинаковых показателях значений приведенной вязкости и молекулярной массы полимеров. Это связано с тем, что полиэфиры на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена при температурах выше $T_{с.т}$ подвержены к структурированию за счет раскрытия связи >C=CCl₂ [9]. Данному утверждению свидетельствуют такие факты, как ухудшение растворимости и уменьшение интенсивности полос поглощения >C=CCl₂-группы на ИК-спектрах полиэфиры после их термической обработки. Для первого образца (полимер на основе ОК-1Д + ОК-1Ф) такое явление существенно влияет на $T_{тек.}$, поскольку доля указанной группы в макроцепи существенна, по сравнению с полимерами на основе ОК-10Д + ОК-10Ф и, особенно, для полимера на основе ОК-20Д + ОК-20Ф.

Классические полиэфиркетоны характеризуются высокой степенью кристалличности [1–4]. В случае данных диблок-сополиэфиркетонов арилатная часть структуры способствует разупорядочению структуры макроцепи, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа, которые подтверждают аморфность структуры полученных полиэфиркетонов (рис. 2). С ростом длины исходных олигокетонов доля арилатной части резко уменьшается, максимально приближаясь к структуре полиэфиркетонов, а последние характеризуются высокими прочностными характеристиками. Как и предполагалось, в данном ряду полимеров наблюдается рост значений σ_p с 75 МПа до 85.4 МПа. Соответствующее понижение относительного удлинения при разрыве дополнительно подтверждает данное утверждение (рис. 3).

Следует отметить, что высокие температурные режимы испытания способствуют образованию сетчатой структуры для диблок-сополимера на основе олигокетонов с $n = 1$, что значительно повышает термостойкость последних. В то же время увеличение длины исходных олигомеров до $n = 20$ максимально приближает структуру данного полимера к структуре полиэфиркетонов, а последние, как известно, характе-

ризуются высокой термостойкостью. Одновременно уменьшается и доля термически неустойчивых сложноэфирных групп. Все это объясняет высокую термостойкость полученных диблок-сополимеров.

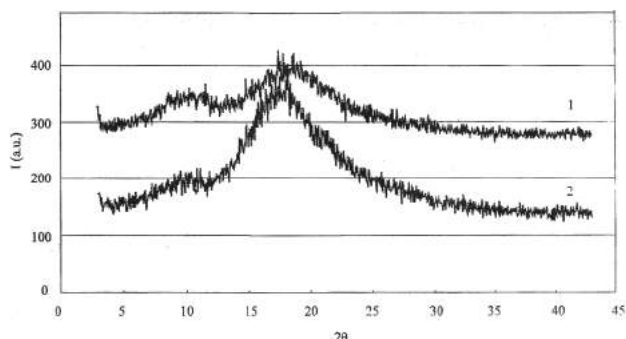


Рис. 2. Дифрактограммы диблок-сополиэфиркетонов: 1 – ОК-1Д+ОК-1Ф; 2 – ОК-20Д+ОК-20Ф.

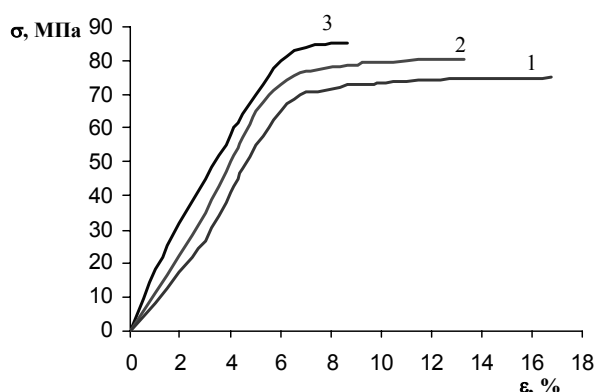


Рис. 3. Деформационно-прочностные диаграммы диблок-сополиэфиркетонов: 1 – ОК-1Д+ОК-1Ф; 2 – ОК-10Д+ОК-10Ф; 3 – ОК-20Д+ОК-20Ф.

Данные полимеры характеризуются низкими (2.9–3.1) значениями диэлектрической проницаемости в интервале температур 20–200°C. Как показано на рис. 4, на кривых температурной зависимости tgδ имеются максимумы, соответствующие размораживанию сегментальной подвижности, причем эти максимумы, соответствующие α-процессу, смещаются в ряду полимеров в сторону меньших температур, что хорошо согласуется с термомеханическими показателями.

Таблица 2. Химстойкость диблок-сополиэфиркетонов.

Полимер на основе	Время экспозиции, ч	Изменение массы, %				
		H ₂ SO ₄		HCl конц.	NaOH	
		10%	30%		10%	50%
ОК-1Д+ОК-1Ф	24	0.59	0.63	0.77	0.76	0.54
	48	1.24	1.17	1.73	2.34	-0.63
	96	2.20	2.41	3.06	1.15	-2.39
	384	2.35	2.50	3.11	-0.75	-13.28
ОК-10Д+ОК-10Ф	24	0.44	0.53	0.66	0.78	0.57
	48	0.89	0.88	1.66	2.03	-0.42
	96	1.72	1.69	2.50	1.21	-1.04
	384	1.88	1.73	2.58	0.05	-9.28
ОК-20Д+ОК-20Ф	24	0.26	0.42	0.44	0.81	0.35
	48	0.75	0.81	1.65	1.78	0.41
	96	1.31	1.47	2.07	1.64	-0.79
	384	1.41	1.58	2.12	0.77	-7.30

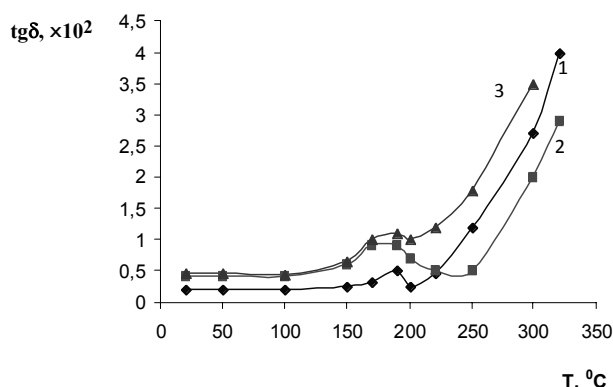


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь диблок-сополиэфиркетонов: 1 – полимер на основе ОК-1Д + ОК-1Ф; 2 – полимер на основе ОК-10Д + ОК-10Ф; 3 – полимер на основе ОК-20Д + ОК-20Ф.

Наличие двух максимумов на кривой зависимости tgδ от температуры связаны с наличием двух видов релаксации в полимере на основе ОК-20Д и ОК-20Ф. Более низкотемпературный α-процесс обусловлен сегментальной подвижностью более "гибкого", а второй процесс – с размораживанием сегментальной подвижности более "жесткого" компонента [10].

Синтезированные диблок-сополиэфиркетоны являются самозатухающими, в атмосфере воздуха не горят и не дают вторичных капель воспламенения. Наиболее высокое значение кислородного индекса (КИ) характерно полимеру с большим содержанием кислотного остатка, содержащего >C=CCl₂-группу. С ростом степени конденсации исходных олигокетонов значение КИ полимеров уменьшается с 36,0% до 31,0%.

Исследование химстойкости показало, что данные полимеры устойчивы в концентрированной HCl, а также в 10%- и 30%-ных растворах H₂SO₄ (табл. 2). В них за набуханием не следует деструктивный процесс в течение выбранного времени экспозиции. Следует отметить, что более высокие проценты набухания характерны для полимеров на основе олигокетона с низкой степенью конденсации. Данные полимеры малоустойчивы в 10%-ном растворе NaOH, а в 50%-ном растворе потери массы проявляются уже на вторые сутки испытания.

Таким образом, через стадию синтеза олигокетонов на основе доступного и относительно дешевого 4,4'-дихлордифенилкетона можно получить растворимые диблоксополи-

эфиркетоны с комплексом ценных свойств [11–15]. Варьируя степень конденсации исходных олигокетонов, можно регулировать некоторые эксплуатационные характеристики ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения.

Литература

1. Теруо С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфиркетон. Коге дзайре. 1982. т. 30. № 9. С.32-34. РЖХим. 1983. 12Т57.
2. May R.Jn. Proc. 7-th Ann. Conf.Kempston. 1984. - P.313.
3. ICI: lavenizest aut polymers de specialite. Rev.gen.cauch et plast. 1986. 63. № 663. P. 151-154. РЖХим. 1987. 6Г364.
4. Полиэфирэфиркетон/ Коге дзайре, т. 34. № 9. С.108-109. РЖХим. 1987. 10Т108.
5. Seymour R.B. Desarrollo de plasticos comerciales de altas prestaciones / Rev. plast. mod., 1989, V. 40, № 391, - p. 120-123.
6. Дорофеев В.Т. Исследования в ряду хлорсодержащих ароматических полиамидов. Дисс.... канд. хим. наук. Днепропетровск. 1980. 178 с.
7. А.с. 1783765 (СССР). С07 С41/24; 49/213, С 08 G 8/02. Хараев А.М., Шаов А.Х., Микитаев А.К. Олигоэфиркетоны для синтеза блок-сополиэфиркетонов поликонденсацией.
8. А.с. 1736128 (СССР) С07 С41/24; 49/213, С08 G8/02 Хараев А.М., Шаов А.Х., Микитаев А.К. Ароматические олигоэфиркетоны в качестве олигомеров для получения термостойких поликонденсационных полимеров.
9. Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Хараев А.К. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов. Высокомолек. соед. - 1984., А, №1. Т.26. - с. 75-78.
10. Переходы и релаксационные явления в полимерах /Под ред. Байера Р.М. Мир. 1963. - С.193.

УДК 539.21

Температурный фактор размерных параметров наночастиц

А.А. РЫСКУЛОВ, В.А. ЛЮПО, С.В. АВДЕЙЧИК

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
aleks@grsu.by

Между нано- и макросостоянием имеется размерная граница, существование которой объяснено в рамках дебаевской модели поведения фононов в кристаллах. Если размеры частиц такие, что фонон с длиной волны больше дебаевской распространяться не может, то вещество приобретает свойства отличные от объемных, так как в нем могут существовать только высокочастотные возбуждения. Размеры частиц и температуры влияют на интенсивность и профили рентгеновских рефлексов. На основе совместного рассмотрения формулы Шеррера и фактора Дебая-Валлера предлагается метод оценки температурного фактора в размере кристаллических наночастиц.

Рассмотрено влияние температуры на изменение размеров наночастиц. С учетом фактора Дебая-Валлера показана возможность оценки размеров наночастицы на основании изменения энергетического состояния вследствие диспергирования. Измельчение частицы (увеличение коэффициента диспергирования) обуславливает изменение эффективной температуры, величину которой необходимо учитывать при оценке параметров наночастиц.

Ключевые слова: наносостояние, размерная граница, фактор Дебая-Валлера, температура Дебая, фононный спектр.

The heating of crystals and their milling throw into the identical results. It is the changes the intensities and profiles of x-ray diffract ional reflexes. The connects between nanocrystals size and their effective temperature equivalent are analyzed.

Keywords: nanostate, dimensional bound, Debye-Valler factor, Debye temperature, phonon spectrum.

Введение

Развитие функционального наноматериаловедения базируется на промышленных технологиях получения низкоразмерных частиц с заданными стабильными параметрами удельной поверхности, активности, морфологии, структуры. Современные методы получения наночастиц, основанные на механическом, термическом, ионизирующем и др. видах воздействия на полуфабрикат, позволяют в промышленно значимых масштабах получать ультрадисперсные алмазы

(УДА), ультрадисперсный алмазографит (УДАГ), наносиликаты, фуллерены и нанотрубки, ультрадисперсные порошки, ультрадисперсные керамики, термически расщепленный графит и др. низкоразмерные наполнители и модификаторы полимерных, металлических, керамических и др. матриц, используемых при изготовлении конструкционных, адгезионных, защитных, триботехнических и др. функциональных изделий [1–4]. Учитывая особые характеристики низкоразмерных частиц различного состава, структуры и технологии

получения, необходима разработка специальных методов исследования таких объектов, т. к. методы физико-химического анализа, традиционно применяемые в материаловедении, не позволяют в полной мере оценить специфические особенности структуры, активности, морфологии и размеров в силу конструктивных или методических ограничений приборной базы.

Важнейшими параметрами наночастицы являются размер и структурное строение, которые определяют с помощью рентгеновских методов. Однако, применение общепринятых методических приемов, используемых для анализа макрообразцов, не позволяет осуществить оценку низкоразмерных частиц.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможностей применимости рентгеновских методов исследования для анализа низкоразмерных частиц, используя общность физических процессов при механическом диспергировании и нагревании макрочастиц.

Результаты и обсуждение

Современные представления о структуре конденсированных сред, в т.ч. наноразмерных объектов, разработаны с применением категории фонона.

В теории теплоемкости П.Дебая сделано предположение, что спектр фононов описывается функцией $P(\omega)$, имеющей вид [5]

$$P(\omega) = \begin{cases} \alpha\omega^2 & \text{при } \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{при } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (1)$$

Графически эта функция имеет вид, приведенный на рис. 1. Частота ω_D называется дебаевской частотой, с которой связаны и дебаевская энергия E_D , и дебаевский импульс P_D , и дебаевская длина волны λ_D , и дебаевская температура θ_D .

$$\begin{cases} E_D = \hbar\omega_D, \\ P_D = \frac{\hbar\omega_D}{u}, \\ \lambda_D = \frac{u}{\omega_D}, \\ \theta_D = \frac{k}{\hbar\omega_D}, \end{cases} \quad (2)$$

где u – скорость распространения фононов, \hbar , k – постоянные Планка и Больцмана соответственно.

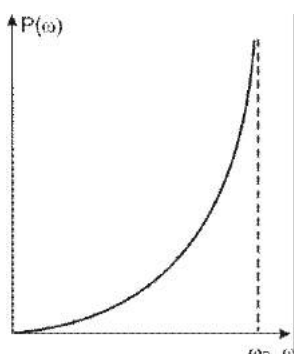


Рис. 1. Спектральная функция в дебаевском приближении

Модель, предложенная Дебаем, объясняет зависимость теплоемкости кристаллов при постоянном объеме C_V при температурах (T) ниже дебаевской. Если $T > \theta_D$, то $C_V = \text{const}$ и подчиняется закону Дюлонга и Пти.

Многочисленные исследования показали, что в реальных кристаллах $P(\omega)$ отличается от модели Дебая. Например, на рис. 2 приведено экспериментально полученное распределение $P(\omega)$ для Al. Распределение $P(\omega)$ отлично для различных веществ, но в любом случае функция $P(\omega)$ имеет четко выраженный максимум при некоторой частоте $\omega_m = \omega_D$ [6, 7].

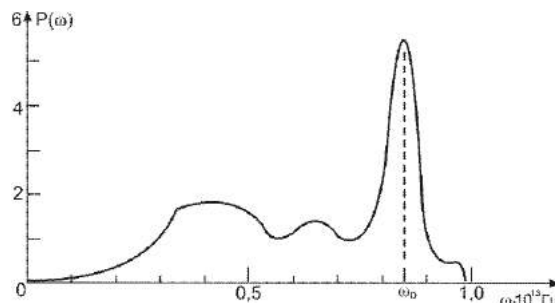


Рис. 2. Спектр частот гармонических осцилляторов в Al [6]

Температура Дебая разграничивает возможности методов физики при описании свойств кристаллов. Если $\theta_D > T$ – это квантовая область, при $\theta_D < T$ – область, где справедливы классические подходы [6].

Факторы, влияющие на фононный спектр. Модель Дебая, как подчеркивается многочисленными исследователями, хорошо согласуется со многими экспериментальными данными. Однако, фононный спектр в реальных веществах более сложен, по сравнению с условием 1 (см., например, рис. 2). При любой, сколь угодно низкой температуре имеются фононы, для которых может быть использовано классическое описание [6]. Но если $\theta_D \ll T$, то классическое описание справедливо для всех атомных осцилляторов. Следовательно, нагревая кристалл, мы переходим из одной области его описания в другую. При охлаждении, то есть при переходе в область $\theta_D \gg T$ часть высокочастотных колебаний "вымораживается". Фононы начинают подчиняться не классической статистике Больцмана, а квантовой Бозе-Эйнштейна. Чем сильнее отличается температура кристалла от дебаевской, тем будет получаться большая точность в описании физических процессов на основе соответствующей теории.

Вместе с тем, известно, что на длину волны фонона и на длину его свободного пробега влияет и геометрический фактор. При этом надо учитывать не только эффекты рассеяния фонона на границе кристалла, но и то, что при размере кристалла, равном r , фононное возбуждение с длиной волны $\lambda > 2r$ просто не сможет возникнуть в этой частице. Следовательно, уменьшение размеров кристаллов "обрезает" частотный спектр со стороны малых частот. То есть по мере уменьшения размеров повышается роль высокочастотных фононных колебаний. Следовательно, и диспергирование, и нагревание при всей разнице механизмов их влияния на фононный спектр вызывают переход от низкочастотной области фононных колебаний в высокочастотную. Если T переходит температурную границу θ_D , то механизмы протекания процессов меняется. То же самое происходит, когда размер частицы L становится больше λ_D . В этом случае на характеристики свойств частиц размерный фактор перестает оказывать влияние, то есть $L_0 = \lambda_D$ является размерной границей между нано- и макросостоянием вещества [8, 9]. Следовательно, если выбрать такие экспериментальные ситуации,

когда диспергирование и нагревание приводят к одинаковому результату, то можно установить связь между изменением температуры кристалла и размера его частиц. Другими словами, в этом случае можно ввести своеобразный температурный эквивалент размера частицы.

Рассеяние рентгеновских лучей на поликристаллах с малыми размерами частиц. В работе [10] для оценки крупности кристаллов в поликристаллическом нетекстурированном образце используют формулу Шеррера в двух вариантах

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta}, \quad L = \frac{\lambda}{\Delta(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta}, \quad (3)$$

где L – крупность частицы, то есть ее линейный размер в направлении, перпендикулярном плоскости (hkl) , от которой получен рефлекс, $\Delta(2\vartheta)$ – полуширина угла дифракции, ϑ – брэгговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Формулы (3) выведены на основании несколько отличающихся друг от друга приближений и потому нуждаются в дополнительном анализе. Эта проблема имеет важное значение в наши дни, потому что интерес к объектам с очень малыми частицами резко вырос в связи с развитием нанотехнологий.

Если выполняется условие Вульфа-Брэгга для двух плоскостей (рис. 3.а), то

$$2d \sin \vartheta = n\lambda, \quad (4)$$

то эти две волны усилят друг друга, то есть появится брэгговский рефлекс.

Если угол скольжения отличается от брэгговского на величину ξ , причем $\xi \ll \vartheta$, то разность хода равна (рис. 3б):

$$\begin{aligned} \Delta &= 2d \sin(\vartheta + \xi) = \\ &= 2d(\sin \vartheta \cdot \cos \xi + \cos \vartheta \cdot \sin \xi). \end{aligned} \quad (5)$$

Ввиду малости угла ξ формула (5) примет вид:

$$\Delta = 2d \sin(\vartheta + \xi) \approx 2d \sin \vartheta + 2d\xi \cdot \cos \vartheta. \quad (6)$$

Причем профиль рефлекса меняется симметрично для $\pm \xi$. Разность фаз при условии (6) с учетом (4) равна:

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = 2\pi n + \frac{4\pi d}{\lambda} \xi \cos \vartheta \equiv \frac{4\pi d}{\lambda} \xi \cos \vartheta. \quad (7)$$

С увеличением расстояния между плоскостями верхней и N -ой (рис. 3) разность фаз между рассеянными на них лучами становится равной $N\varphi$. Условие $N\varphi = \pi$ определяет полуширину рефлекса ξ , измеренного в области угла дифракции $\varphi = 2\vartheta$.

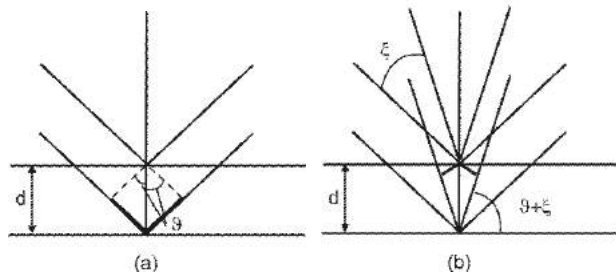


Рис. 3. (а) - выполнение условия Вульфа-Брэгга; (б) - угол скольжения отличается от брэгговского на величину ξ . Разности хода выделены.

Следовательно,

$$\xi = \frac{\Delta\varphi}{2} = \frac{\Delta(2\vartheta)}{4}. \quad (8)$$

Отсюда

$$\frac{4\pi d \cdot N}{\lambda} \frac{\Delta(2\vartheta)}{4} \cos \vartheta = \pi, \quad (9)$$

то есть

$$L = d \cdot N = \frac{\lambda}{\Delta(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta}. \quad (10)$$

Формула (10) совпадает с формулой Шеррера (в выражении (3)), хотя и выведена на основе других приближений по сравнению с работой [10]. Методика определения полуширины рефлекса иллюстрируется рис. 4 [10, 11].

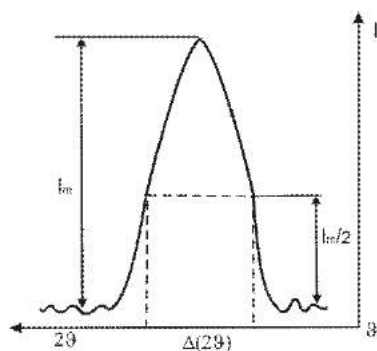


Рис. 4. Определение полуширины рентгеновского рефлекса по дифрактограмме.

Как указывалось выше (7-9), $\varphi_N = \varphi \cdot N$. Если A – амплитуда рентгеновского луча отраженного от одной плоскости равна A_1 , то при выполнении условия (4) амплитуда луча, отраженного пакетом N плоскостей равна

$$A_N = N \cdot A_1. \quad (11)$$

В соответствии с принципом суперпозиции амплитуда рентгеновского луча, рассеянного пакетом из N плоскостей, равна (фаза луча, рассеянного на плоскости 1 принята за нулевую)

$$A_N = \sum_{n=0}^{N-1} A_n \exp(in\varphi), \quad (12)$$

то есть определяется суммой членов геометрической прогрессии. Кроме того $A_n = A_1$, отсюда

$$A_N = A_1 \frac{1 - \exp(iN\varphi)}{1 - \exp(i\varphi)}. \quad (13)$$

Из условия (12) следует, что

$$\begin{aligned} A_N^* &= \sum_{n=0}^{N-1} A_1^* \exp(-in\varphi) = \\ &= A_1^* \frac{1 - \exp(-iN\varphi)}{1 - \exp(-i\varphi)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Так как

$$I_N = A_N \cdot A_N^*,$$

то

$$I_N = A_1^2 \frac{1 - \cos N\varphi}{1 - \cos \varphi}. \quad (15)$$

С учетом того, что $\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$,

формулу (15) можно записать в виде

$$I_n = A_1^2 \frac{(N\varphi)^2}{2!} - \frac{(N\varphi)^4}{4!} + \frac{(N\varphi)^6}{6!} - \dots \quad (16)$$

$$\frac{\varphi^2}{2!} - \frac{\varphi^4}{4!} + \frac{\varphi^6}{6!} - \dots$$

Так как $\xi \ll 1$. Следовательно, в числителе и знаменателе в формуле (16) можно ограничиться первыми слагаемыми. Вследствие того, что $N\varphi > \varphi$ в числителе следует взять два, а в знаменателе можно ограничиться одним слагаемым. В этом случае выражение (16) примет вид:

$$I(\xi) = A_1^2 \left(N^2 - \frac{N^4 \varphi^2}{12} \right) = \quad (17)$$

$$= A_1^2 \cdot N^2 \left(1 - \frac{N^2 \varphi^2}{12} \right) = I(\vartheta) \left(1 - \frac{N^2 \varphi^2}{12} \right),$$

где $I(\vartheta)$ – интенсивность рентгеновского рефлекса в направлении брэгговского угла (см. (11)).

Значение φ определяется условием (7), следовательно, выражение (17) примет вид:

$$I(\xi) = I(\vartheta) \left[1 - \frac{N^2 d^2}{12} \left(\frac{4\pi\xi \cos \vartheta}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (18)$$

Рассчитаем величину ξ для интенсивности, равной половине максимальной (см. (11)). В этом случае

$$\frac{(Nd)^2}{12} \left(\frac{4\pi\xi \cos \vartheta}{\lambda} \right)^2 = \frac{1}{2}.$$

Так как $Nd = L$ – размер частицы в направлении перпендикуляра к плоскости отражения. Значение ξ определено условием (8), то

$$L = \frac{\sqrt{6}\lambda}{\pi[\Delta(2\vartheta)]\cos \vartheta} = \frac{0,8\lambda}{\Delta(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta}. \quad (19)$$

Таким образом, в условиях различных допущений, сделанных при выводе формулы, связывающей крупность частицы с полушириной рентгеновского рефлекса по шкале угла дифракции и с параметрами эксперимента λ и hkl , связь крупности с полушириной рефлекса имеет вид:

$$L = \frac{C \cdot \lambda}{\Delta(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta}, \quad (20)$$

где $0,8 \leq C \leq 1,0$.

Фактор Дебая-Валлера. Структурную амплитуду $F(hkl)$ для кристаллов рассчитывают по формуле:

$$A(S) \Rightarrow F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(xyz) \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (21)$$

где (hkl) – кристаллографические индексы плоскости, $f_j(xyz)$ – атомные амплитуды рассеяния, N – число атомов в ячейке кристалла.

В реальных кристаллах атомы колеблются вокруг своих равновесных положений, причем период этих колебаний несоизмеримо меньше времени экспериментов, то есть рассеяние обусловлено объемами, в которых колеблются атомы.

Следовательно, объем атома как бы "увеличивается", что уменьшает значение электронной плоскости в отдельных точках и приводит к уменьшению величины структурной амплитуды. Очевидно, что это ослабление подобно ослаблению, связанному с повышением температуры кристалла.

Не нарушая общности подхода, рассмотрим вначале кубический кристалл. Каждый атом в решетке вследствие теплового движения смещается на величину $\Delta \vec{r}$ относительно идеального положения. В этом случае $|\Delta \vec{r}|$ характеризуется сферической симметрией, а среднее смещение всех атомов за время эксперимента одинаково. При смещении атома от идеальных положений на величину Δr структурная амплитуда равна

$$F_j'(hkl) = \sum_j f_j(S) \exp [2\pi i S(\vec{r} + \Delta \vec{r})]. \quad (22)$$

Весь кристалл будет характеризоваться по всем ячейкам усредненной структурной амплитудой, то есть для кристалла

$$\langle F(hkl) \rangle = \sum_{j=1}^N f_j(S) \langle \exp (2\pi i S(\vec{r} + \Delta \vec{r}_j)) \rangle, \quad (23)$$

N – число рентгеновских атомов.

Так как $\exp Q (Q = 2\pi S \Delta r)$ при разложении в ряд имеет вид:

$$\exp Q = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q^n}{n!}, \quad (24)$$

а величина Δr и, следовательно, Q достаточно малы, то можно ограничиться двумя членами разложения в ряд, тогда среднее значение множителя в выражении (23), связанного со смещением атомов, равно

$$\langle \exp 2\pi i S \Delta r \rangle = 1 + 2\pi i S \langle \Delta r \rangle - 2\pi^2 S^2 \langle \Delta r^2 \rangle. \quad (25)$$

В рассматриваемой модели $\langle \Delta r \rangle = 0$. Это значит, что

$$\langle \exp (2\pi i S \Delta r) \rangle = 1 - 2\pi^2 S^2 \langle \Delta r^2 \rangle. \quad (26)$$

Так как

$$\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 = 3\Delta x^2,$$

то из [12, 13] следует, что

$$F_c(hkl) = f \left(1 - \frac{2}{3} \pi^2 S^2 \delta_x^2 \right), \quad (27)$$

где δ_x – среднее квадратичное смещение атома вдоль координатной оси x (y или z):

$$\delta_x^2 = \frac{1}{3} \delta_r^2$$

Обычно структурную амплитуду F_c (см. (21)) записывают в экспоненциальной форме. С учетом малости δ_x получим [12, 13]

$$\langle F(hkl) \rangle = f \cdot \exp(-M), \quad (28)$$

где

$$M = \frac{2\pi^2 S^2}{3} \cdot \delta_x^2 = \frac{8\pi^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda} \frac{\delta_x^2}{3}. \quad (29)$$

Следовательно, интенсивность рефлекса "нагретого" кристалла уменьшается по сравнению с интенсивностью идеального ("холодного", с неподвижными атомами) кристалла в D раз, где

$$D = \exp(-2M). \quad (30)$$

Множитель D называется фактором Дебая-Валлера.

При анализе многоатомных кристаллов среднее значение структурной амплитуды имеет вид:

$$\langle F \rangle = \sum f_j \exp(-M) \cdot \exp(-2\pi i S r_j) \quad (31)$$

где S – вектор обратной решетки, а

$M_j = \frac{2\pi^2 S^2}{3} \delta_j^2$, δ_j^2 – усредненный квадрат отклонений j -того атома от положения равновесия, то есть от идеальной модели.

С достаточной степенью точности обычно используют значения усредненного по всем множителям M :

$$M = \frac{\pi^2 \cdot 8 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \delta^2 = \frac{2\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{\delta}{d}\right)^2 \quad (32)$$

Так как при исследовании тепловых явлений в кристаллах необходимо анализировать возникающие в них механические возбуждения, квазичастицами которых являются фононы, то для более строгой оценки следует применять динамическую теорию кристаллических решеток, которая описана в работах [5–7, 12, 13]. С учетом дебаевских приближений величина M имеет вид:

$$M = \frac{8\pi^2 \sin^2 \vartheta}{3\lambda^2} \cdot \frac{9h^2}{4\pi^2 mk\theta} \cdot \frac{T}{\theta} = \frac{6\pi^2 h^2 \sin^2 \vartheta}{mk\theta\lambda^2} \cdot \frac{T}{\theta} \quad (33)$$

Если известна идеальная структурная модель. То может быть рассчитана интенсивность "нагретого" кристалла (см. (21)). Определив нормированную [7, 10] интенсивность рефлекса при температуре $T(I_T)$ можно найти значение M по формуле

$$\exp(-2M) = \frac{I_T}{I_0} \quad (34)$$

"Потерянная" в уменьшении интенсивности рефлекса энергия излучения распределяется в фоне [3].

Связь размера кристалла с его эффективной температурой. Рассмотрим поликристалл с достаточно крупными кристаллитами при низкой температуре. Пусть интенсивности его рефлексов $I_0(hkl)$. При диспергировании этого кристалла максимальная интенсивность рефлексов уменьшится и примет значение $I_L(hkl)$, где L – размерный параметр. Причем $I_0 = I_L \cdot (\Delta 2\vartheta)$ где I_L – равно $I_0/2$. Если этот же поликристалл с достаточно крупными кристаллитами нагреть, то максимальная интенсивность его рефлексов $I_T(hkl)$ также уменьшится. Из условия (34) и из рис. 4 следует:

$$I_T = I_0 \exp(-2M), \quad I_0 = (\Delta 2\vartheta) \cdot I_L$$

Если $\frac{I_0}{I_T} = \frac{I_0}{I_L}$, то

$$\exp(2M) = (\Delta 2\vartheta) \quad (35)$$

Следовательно (см. (20 и 33))

$$\frac{C\lambda}{L \cdot \cos \vartheta} = \exp\left(\frac{12\pi^2 h^2 \sin^2 \vartheta}{mk\lambda^2 \theta^2} \cdot T\right) \quad (36)$$

или

$$\frac{B}{L} = \exp(A \cdot T) \quad (37)$$

Множители A, B определены условием (36). Отсюда

$$L = B \cdot \exp(-AT) \quad (38)$$

Следовательно, при измельчении частиц от размеров L_1 до L_2 произойдет увеличение T до значений "эффективной" температуры в соответствии с условием

$$D = \frac{L_1}{L_2} = \exp[A(T_2 - T_1)] \quad (39)$$

где D – коэффициент диспергирования.

Каждое вещество будет характеризоваться своими значениями величин A и B . То есть параметры, входящие в формулу (38), определяются свойствами вещества. Для приблизительной оценки связи между значениями $\Delta L/L$ и температурным (энергетическим) изменением состояния частицы возьмем следующее значения:

$$L \approx 15 \text{ нм}, \quad d(\vartheta = 30^\circ) = 0,15 \text{ нм},$$

$$\theta \approx 500 \text{ К}, \quad \lambda = 0,15 \text{ нм}, \quad C = 1,$$

тогда из (38) следует $A \approx 200 \text{ К}^{-1}$.

$$\ln L = \ln \frac{\lambda}{\cos \vartheta} - AT \quad (40)$$

Отсюда

$$\frac{\delta L}{L} = -A(\delta T) \approx -200(\delta T)$$

При уменьшении размера частиц $\delta T > 0$ и наоборот.

Приведенный пример показывает, что для наночастицы, вследствие повышения роли высокочастотных колебаний атомов по сравнению с массивным образцом при учете влияния на динамических процессов размерного фактора, можно установить связь между изменениями размеров частиц и их энергией, которая оценивается по температурной шкале.

Следовательно, при уменьшении размера образца на 1% произойдет (при указанных выше значениях параметров), "увеличение температуры" на величину $\delta T = 5 \cdot 10^{-5} \text{ К}$, что эквивалентно уменьшению энергии на величину $\delta E = K(\delta T) \approx 3,5 \cdot 10^{-28} \text{ Дж}$.

Изменение энергетических параметров наночастиц по сравнению с их общими аналогами физически обосновано тем, что для частиц спектр колебаний фононов "обрезан" со стороны низких частот, так как длина волны фононных колебаний λ ограничена размерами частицы $L(\lambda \leq 2L)$.

Выводы

Анализ энергетических характеристик дисперсных частиц с использованием фононного подхода показывает, что рентгеновский подход позволяет оценить параметры низкоразмерных объектов. С учетом фактора Дебая-Валлера показана возможность оценки размеров наночастицы на основании изменения ее энергетического состояния вследствие диспергирования. Измельчение частицы (увеличение коэффициента диспергирования) обуславливает изменение эффективной температуры, величину которой необходимо учитывать при оценке параметров низкоразмерных частиц.

Литература

1. Помогайло, А.С. Наночастицы металлов в полимерах /А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
2. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы /Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Рогачев и [др.]. - М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. - 519 с.
3. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения /С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка. - Гродно: ГрГУ, 2006. - 403 с.

4. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение /С.В. Авдейчик и [др.]; под ред. В.А. Струка и В.Я. Щербы. -Минск: Тэхналогія, 2007. - 631 с.
5. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Китель / М.: Гос. изд. ф.-м. лит. 1963. - 696 с.
6. Каганов, М.И. Введение в квантовую теорию твердых тел. / М.И.Каганов, В.В.Ржевский. / М.: Изд. МГУ. 1987. - 144 с.
7. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. / Т.2. М.: Мир. 1979. - 422 с.
8. Лиопо, В.А. Геометрические параметры наночастиц. / В.А. Лиопо // Низкоразмерные системы - 2. Гродно: Изд. ГрГУ. 2003. - В. 3.-С. 4-11.
9. Лиопо, В.А. Фононный спектр и размерная граница между нано- и макрофазой. / В.А.Лиопо, В.А.Струк. // Вестник ГрГУ. 2009. - С. 2. - № 1. - С. 93-101.
10. Глинье, А. Рентгенография кристаллов. / А.Глинье / М.: Гос. изд. физ.-мат. лит. 1961. - 604 с.
11. Лиопо, В.А. Рентгеновская дифрактометрия. / В.А.Лиопо, В.В.Война. / Гродно.: Изд. ГрГУ. 2003. - 171 с.
12. Кривоглаз, М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. / М.А. Кривоглаз / М.: Наука. 1967. - 336 с.
13. Жданов, Г.С. Дифракционный и резонансный анализ. / Г.С. Жданов, А.С.Илюшин, С.В.Никитина / М.: Наука. 1980. - 254 с.
14. Васильев, Е.К. Рентгенофазовый анализ. / Е.К. Васильев, Е.К. Нахмансон / Н-ск.: Наука СОАН. 1986. - 195 с.

УДК 678

Влияние гидроксидов алюминия и магния на свойства ПВХ-пластиков

Д.Л. ФОМИН¹, Р.Я. ДЕБЕРДЕЕВ²

¹ ООО "Башпласт", г. Стерлитамак

² Казанский государственный технологический университет
fomin_dl@mail.ru

В работе изучено влияние гидроксидов алюминия и магния на некоторые физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ-пластиков. Показано, что использование смеси гидроксидов алюминия и магния приводит к существенному повышению термостабильности и улучшению ряда пожаробезопасных свойств.

Ключевые слова: поливинилхлорид, антипирен, термостабильность, кислородный индекс.

The effect of aluminum hydroxide and magnesium on some physical-mechanical, technological and operational properties of PVC. Shown that the use of a mixture of aluminum hydroxide and magnesium leads to a significant increase in thermal stability and improve range of fireproof properties.

Keywords: polyvinyl chloride, flame retardants, thermal stability, the oxygen index.

Введение

Одно из ведущих мест в общем объеме производства и потребления пластических масс принадлежит поливинилхлориду (ПВХ). Однако существенным фактором, сдерживающим использование пластифицированных поливинилхлоридных материалов, является их пожароопасность. Композиционные ПВХ материалы и изделия, содержащие пластификаторы, при горении характеризуются высоким дымообразованием, высокой скоростью распространения пламени, поэтому одной из важнейших задач является снижение их пожароопасности [1]. На практике требуемые сочетания свойств достигается введением в состав композиций различных антипиренов. В качестве эффективных антипиренов наиболее широко используются гидроксиды алюминия и магния, причем антипиренирующая эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере [2, 3].

В сравнении с гидроксидом алюминия энтальпия разложения гидроксида магния почти на 20 % выше. Также отличаются их начальные температуры разложения, для гидроксида

алюминия она составляет 250°C, для гидроксида магния 330°C [4]. Возможно, наилучшим вариантом для повышения пожаробезопасности ПВХ материалов является использование смеси указанных антипиренов. Между тем, введение указанных антипиренов может оказывать существенное влияние на физико-механические свойства и термостабильность полимерного материала [5, 6]. Особенно важным является изучение влияния гидроксидов алюминия и магния на термостабильность ПВХ материалов, поскольку данный полимер сравнительно легко разрушается при термических нагрузках [7].

В связи с вышеизложенным, для оптимизации рецептур ПВХ-композиций, представляет интерес изучение влияния использования смеси гидроксидов алюминия и магния на физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства ПВХ-пластиков.

Экспериментальная часть

Влияние смеси гидроксида алюминия и гидроксида магния на физико-механические, пожаробезопасные, технологические свойства изучали на модельной пластифицированной

ПВХ композиции следующего состава, масс.ч.: ПВХ С 7059М – 100.; ДОФ – 66; ТОСС – 6; ДФП – 0,4; стеарат кальция – 1,9; антипирены 0 – 50.

Для получения однородной смеси, компоненты ПВХ-композиции перемешивали в лабораторном смесителе в течение 30 минут. Пленки получали на лабораторных вальцах при температуре 165°C в течение 10 мин.

В качестве основных критериев оценки физико-механических свойств ПВХ пластикутов выбрали прочность и относительное удлинение, критерием пожаробезопасности – кислородный индекс (КИ), коэффициент дымообразования в условиях горения и тления, а для технологических свойств – показатель текучести расплава и термостабильность.

Время термостабильности ПВХ определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора "конго-красный" при выделении HCl во время старения ПВХ (180°C) по ГОСТ 14041-91.

Скорость дегидрохлорирования определяли при термической экспозиции образцов полимеров по количеству выделившегося HCl, методом непрерывного дегидрохлорирования, в токе газа-носителя (воздух) в реакторе Вартмана.

Показатель текучести расплава ПВХ композиции (ПТР) определяли при T = 190°C и нагрузке 10 кг на приборе ИИРТ-1 по ГОСТ 11645 (Пластмассы).

Кислородный индекс – по ГОСТ 21793-76, коэффициент дымообразования в условиях горения и тления определяли по ГОСТ 12.1.044 в дымовой камере.

Физико-механические показатели пластифицированных ПВХ пленок определяли по стандартным методикам.

В данной работе были использованы образцы гидроксида алюминия (Фрамиал-03) и гидроксида магния (Фрамитекс 02-97), представленные ЗАО "Геком" (табл.1).

Таблица 1. Характеристики гидроксидов алюминия и магния.

Наименование показателей	Фрамитекс 02-97	Фрамиал -03
1. Массовая доля:		
– магния, %	91,9	-
– Al(OH) ₃ , %	-	99,5
– диоксида кремния SiO ₂ , %	1,8	0,01
– оксида железа Fe ₂ O ₃ , %	0,17	0,03
2. Потери массы при прокаливании, % (T = 800 °C, 1ч)	28,9	30
3. Медианный диаметр частиц, мкм		
– средний	2,5	3
– максимальный	16,8	18
– минимальный	0,9	1

Результаты их обсуждения

Сравнительные результаты испытаний ПВХ-пластикутов, полученных с использованием гидроксидов алюминия и магния, а также их смеси в различных соотношениях показывают, что физико-механические свойства и показатель текучести расплава полимерных образцов существенных отличий не имеют (табл.2). Возможно, это обусловлено примерно одинаковой и достаточно высокой дисперсностью испытуемых образцов антипиренов.

Из данных таблицы 3 видно, что с точки зрения увеличения пожаробезопасных свойств ПВХ-пластиката более эффективным является использование смеси гидроксидов алюминия и магния в соотношении 1:1. При этом кислородный

индекс повышается на 1–2 %, а коэффициент дымообразования при горении снижается (вариант 3).

Таблица 2. Влияние гидроксидов алюминия и магния на физико-механические и технологические свойства ПВХ-пластикутов.

Компоненты	Варианты композиций (содержание мас.ч.)				
	1	2	3	4	5
Al(OH) ₃	50	12,5	25	37,5	-
Mg(OH) ₂	-	37,5	25	12,5	50
Наименование показателя	Свойства				
Прочность при разрыве, кгс/см ²	122	119	124	121	126
Относительное удлинение, %	346	337	342	344	340
Плотность, г/см ³	1,38	1,37	1,37	1,38	1,37
Показатель текучести расплава, г/10 мин	68	69	68,7	71,3	75,2

Таблица 3. Пожаробезопасные характеристики ПВХ-пластикутов.

Компоненты	Варианты композиций (содержание мас.ч.)				
	1	2	3	4	5
Al(OH) ₃	50	12,5	25	37,5	-
Mg(OH) ₂	-	37,5	25	12,5	50
Наименование показателя	Свойства				
Кислородный индекс, %	25,5	25,8	26,5	25,6	24,4
Коэффициент дымообразования, м ² ·кг ⁻¹					
	при тлении	1055,7	853,4	828,2	821,6
при горении	605,33	586,6	570	582,4	608,5

Таблица 4. Влияние гидроксидов алюминия и магния на термостабильность ПВХ-пластикутов.

Варианты композиций	Компоненты (содержание мас.ч.)					Термостабильность (180°C)
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Стеарат Са	Стеариновая кислота	Полиэтиленовый воск	
1	-	-	1,9	-	-	11 ч 25 мин
2	50	-	1,9	-	-	16 ч 25 мин
3	37,5	12,5	1,9	-	-	17 ч 40 мин
4	25	25	1,9	-	-	20 ч 25 мин
5	12,5	37,5	1,9	-	-	18 ч 25 мин
6	-	50	1,9	-	-	16 ч 35 мин
7	-	50	-	0,25	-	15 ч 45 мин
8	50	-	-	0,25	-	15 ч 12 мин
9	25	25	-	0,25	-	17 ч 30 мин
10	-	-	-	0,25	-	10 ч 13 мин
11	50	-	-	-	0,25	12 ч
12	25	25	-	-	0,25	14 ч 30 мин
13	-	50	-	-	0,25	13 ч 45 мин

Очевидна связь пожаробезопасных свойств ПВХ-пластиков с температурой разложения гидрооксидов входящих в состав полимерной композиции. Совместное использование гидроксидов алюминия и магния, имеющих различную температуру разложения, обеспечивает расширение температурного интервала действия антипиренов, и они более эффективно охлаждают область горения.

Наиболее интересные результаты были получены при изучении влияния гидроксидов алюминия и магния на термостабильность пластифицированных ПВХ-композиций (табл.4).

Установлено, что указанные антипирены в целом способствуют повышению термостабильности ПВХ-пластиков (варианты 2–9, 11–13). Во всех случаях, сравнительно, более высокие результаты показывают ПВХ-пластики, полученные с использованием смеси гидроксидов алюминия и магния (варианты 3–5, 9, 12). Известно, что основными химическими превращениями, протекающими при деструкции ПВХ, и соответственно, ухудшающими их качество, являются процессы элиминирования HCl и структурирования макромолекул.

Возможно, повышение термостабильности ПВХ-пластика с введением гидроксидов алюминия и магния обусловлено выполнением антипиренами совмещенной функции: связыванием хлористого водорода и удалением выделяющегося хлористого водорода из системы адсорбцией.

В рецептурах наполненных ПВХ-композиций, как правило, используются смазки, которые способствуют ослаблению разрушающего действия механических напряжений возникающих при высокотемпературной переработке. Экспериментальные данные показывают, что на эффективность стабилизирующего действия антипиренов оказывает влияние природа используемой в составе ПВХ-композиции смазки. Существенное повышение термостабильности наблюдается в присутствии в композиции стеарата кальция или стеариновой кислоты (варианты 2–9). Максимально высокое значение термостабильности ПВХ-пластика достигается введением смеси гидроксидов алюминия и магния при их массовом соотношении 1:1 совместно со стеаратом кальция (вариант 4). В присутствии полиэтиленового воска полученные пластики имеют сравнительно более низкие значения по показателю термостабильность (варианты 11–13).

Проявление эффекта синергизма, по показателю "термостабильность", при использовании смеси гидроксидов алюминия и магния в присутствии стеариновой кислоты, или стеарата кальция, указывает на реализацию известного механизма, а именно ингибирование скорости роста полиеновых последовательностей в макроцепях полимера, за счет замещения лабильных атомов хлора в ПВХ, образующимся *in situ* стеаратом координационно-ненасыщенного металла, в нашем случае алюминия [7].

При термоокислительной деструкции полимера в атмосфере воздуха, введение гидроксида алюминия в ПВХ увеличивает скорость разложения полимера, очевидно за счет каталитического влияния образующегося хлорида алюминия (рис.1). Индивидуально, гидроксид магния практически не оказывает влияния на процесс термического элиминирования HCl. В случае совместного использования гидроксидов алюминия и магния при соотношении 1:1 в составе ПВХ-композиций магний несколько нивелирует активирующее действие хлорида алюминия на распад полимера.

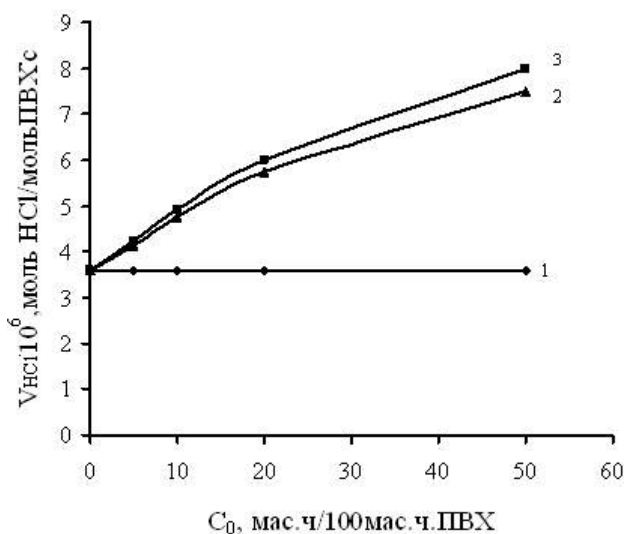


Рис. 1. Влияние антипиренов на скорость термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ, пластифицированного 40 мас. ч. диоктилфталата: 1 – Mg(OH)₂; 2 – Mg(OH)₂+Al(OH)₃ (1:1 масс. ч.); 3 – Al(OH)₃ (175°С, воздух 3,3 л/ч.).

Результаты экспериментов, проведенные на модельных ПВХ-композициях, получили подтверждение при испытаниях в реальных промышленных рецептурах, в частности кабельного пластика марки НПП-30-32. В стандартных производственных условиях были изготовлены образцы кабельного пластика, с использованием в рецептуре гидроксида магния, гидроксида алюминия и их смеси, и испытаны на соответствие требованиям ТУ 6-01-1328-86 (Пластикат поливинилхлоридный типа НПП пониженной горючести).

Как видно из данных, приведенных в таблице 5, использование в рецептуре смеси гидроксидов алюминия и магния позволяет повысить КИ и время термостабильности кабельного пластика.

Таблица 5. Характеристика кабельного пластика НПП- 30-32.

Наименование показателей	Нормы ТУ 6 - 01-1328-86	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ + Mg(OH) ₂ 1:1
Прочность при разрыве, МПа	Не менее 14	15,2	15,4	15,9
Относительное удлинение, %	Не менее 250	304	299	310
Плотность при 20 °С, г/см ³	Не более 50	1,38	1,37	1,38
Горючесть по КИ, %	Не менее 32	33	32,5	35
Твердость, МПа при 20 °С	1,3 ÷ 2,01	1,8	1,7	1,7
при 70 °С	0,5 ÷ 1,0	0,9	0,8	0,8
Технологические свойства				
Термостабильность, мин	10ч	11ч	13ч	
	29 мин		10мин	
ПТР, г/10 мин		14,6	15,5	17,8

Таким образом, в работе показана перспективность использования смеси антипиренов – гидроксидов алюминия и магния для повышения технологических и пожаробезопасных свойств ПВХ-пластиков.

Литература

1. Уилки Ч. Поливинилхлорид.- СПб.: Профессия.- 2007. - 728 с.
2. Дядченко А.И., Копылов В.В., Воротилова В.С., Конова Н.М., Очнева В.А., Попов Л.К. Пути уменьшения дымообразования и выделения токсичных газов при горении полимерных материалов // Пластические массы - 1982. - № 10. - с.49-52.
3. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ: пер. с англ. Гроссман Ф. - СПб.: НОТ, 2009.- 607 с.
4. Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластикаторов // Химическая физика и мезоскопия.- т.11.- № 1.- с.22-27.
5. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Замедлители горения полимеров (обзор) // Пластические массы.- 1984.- № 6.- с.46-49.
6. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров.- Киев: Наукова думка.- 1984.-344 с.
7. Минскер, К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида// М.: Наука.- 1982.- 272 с.

УДК 685.314.33

Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе фторкаучука СКФ-26 в присутствии серы

Н.А. ЩЕРБИНА, С.Я. ПИЧХИДЗЕ

Балаковский институт техники, технологии и управления (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А., г. Балаково, Россия
nat80371@yandex.ru

В статье приведен анализ чувствительности катализатора межфазного переноса при вулканизации фторкаучука СКФ-26 в присутствии серы как ингибитора.

Экспериментально доказано, что низкомолекулярный полибутадиен (НМПБ) выступает в качестве протектора катализатора и устраняет отрицательное влияние серы.

При этом присутствие НМПБ положительно сказывается на внешнем виде резины и ее свойствах.

Ключевые слова: фторкаучук СКФ-26, катализатор, сера, кинетика вулканизации, сшивание

Sulfur influence as inhibitor of the catalyst of interphase transfer on curing fluorine rubber SKF-26 is investigated.

It is experimentally proved that low-molecular polybutadiene (LMPB) represents itself as a protector of the catalyst and eliminates negative influence of sulfur.

Thus LMPB presence positively affects appearance of rubber and its properties.

Keywords: fluorine rubber SKF-26, catalyst, sulfur, curing kinetics, cross-linking

Срок службы катализаторов ионной вулканизации фторэластомеров зависит от многих факторов, главные из них – отравление и старение катализатора. Присутствие в реагирующей смеси некоторых веществ, даже в очень малых количествах, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. К каталитическим ядам относится сера, само явление отравления фосфорсодержащего катализатора наблюдается в технологии получения резины на основе фторкаучука СКФ-26.

При получении многослойного материала, применяемого для изготовления топливных шлангов, повышение адгезионного взаимодействия является основой прочности композиционного изделия.

Многослойный материал шланга, один из слоёв которого изготовлен из фторсодержащей резины с дегидрофторирующей добавкой, образующей реакционноспособные двойные связи, контактирует с другим слоем из нитрильной резины. По составу слой нитрильной резины отличается присутствием серы, снижающей активность фосфорсодержащего катализатора в месте контакта нитрильной и фторсодержащей

резин. Надежное связывание этих слоёв в единую конструкцию обеспечивается процессом адгезии и необходимо в процессе изготовления топливных шлангов.

Целью работы являлось исследование чувствительности катализатора межфазного переноса при ионной вулканизации фторкаучука СКФ-26 в присутствии ингибитора.

Состав резиновой смеси на основе фторкаучука СКФ-26 включал ускоритель вулканизации – четвертичную фосфинную соль; сшивающий агент – дифенилпропан, активаторы вулканизации, мягчители и наполнители и ингибитор серу ромбическую ($T_{пл} = 112,8^{\circ}\text{C}$). Отличие резиновой смеси по составу от исходной заключается в том, что вместо низкомолекулярного полиэтилена, введен низкомолекулярный полибутадиен.

Результаты исследования реологических свойств исследованных резин приведены в табл. 1. Для изучения взаимодействия компонентов композиций применяли метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), выполняемый на приборе "Nicolet 380" с приставкой "НПВО" и призмой ZnSe. Исследования проводили в области частот 500–4000 см⁻¹.

Таблица 1. Составы исследованных резиновых смесей и их свойства.

№ п/п	Состав	Содержание ингредиентов в составах, мас.ч.		
		1	2	3
1	Каучук СКФ-26 ВС	100	100	100
2	Магнезия жженая техническая	5,00	5,00	5,00
3	Гидроокись кальция	6,00	6,00	6,00
4	Барий серноокислый	12,00	12,00	12,00
5	Углерод технический Т-900	20,00	20,00	20,00
6	Дибутилсебацнат	1,10	1,10	1,00
7	Дифенилпропан	1,60	1,60	1,60
8	Октаэтилтетра-амидофосфонийбромид	0,60	0,60	0,60
9	Низкомолекулярный полибутадиен	-	1,00	-
10	Низкомолекулярный полиэтилен	1,00	-	1,00
11	сера	-	2	2
	Итого	147,3	148,3	148,3
Реологические свойства резиновых смесей				
12	Вязкость по Муни ML (1+4)100 °С, усл.ед.	103,2	101	102
13	M _{мин} , дН·м *	3,88	2,89	2,82
14	t ₆₂ , мин.	0,56	0,69	1,25
15	M _{макс} , дН·м	18,28	20,22	6,05
16	ΔM(max-min), дН·м	15,40	17,33	3,13
17	t' ₅₀ , мин.	0,83	2,10	3,40
18	t' ₉₀ , мин.	1,89	6,25	7,35
19	Скорость вулканизации, % /мин.	75,2	17,9	16,39

* Реометр «Alfa Technologies», 175 °С * 12 мин, амплитуда колебания ротора ±1°, t₆₂, мин.- время начала вулканизации; M_{мин}, дН·м – минимальный крутящий момент; M_{макс}, дН·м – максимальный крутящий момент; t'₅₀, мин.- время достижения 50% вулканизации; t'₉₀, мин.- время достижения 90% вулканизации.

Замедление процесса вулканизации наблюдается с введением ингибитора катализатора межфазного переноса, активно участвующего в процессах его травления, что подтверждается чувствительностью катализатора на присутствие серы. Анализ вулканизационных характеристик (табл.1) показывает, что введение ингибитора катализатора в резиновые смеси, приводит к существенному изменению крутящих моментов, а также скорости вулканизации.

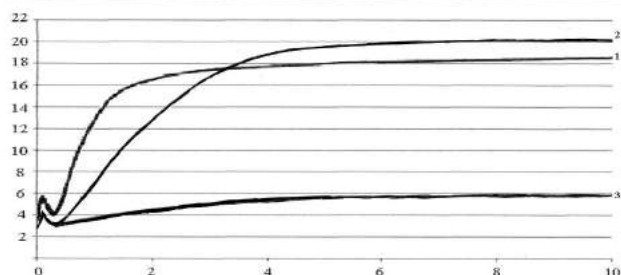


Рис. 1. Кинетика вулканизации: 1 – резиновая смесь №1; 2 – резиновая смесь №2; 3 – резиновая смесь №3.

Устранение отрицательного влияния серы достигается введением в состав резиновой смеси низкомолекулярного полибутадиена (НМПБ), который выступает в качестве протек-

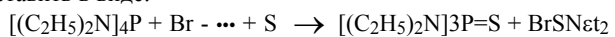
тора катализатора. Присутствие НМПБ положительно сказывается на внешнем виде резины, в ней отсутствуют микропоры и пузыри. В отсутствие НМПБ, наоборот, в вулканизате с серой наблюдается их образование.

Реологические кривые исследованных резиновых смесей с различным содержанием ингредиентов в составах приведены на рис.1.

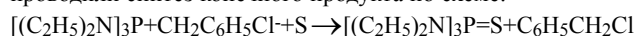
Таблица 2. Теплоты образования (ΔH_f) исходных соединений, образующихся продуктов, а также тепловые эффекты реакций (Δ_rH), ккал/моль.

№	Соединение (реакция)	ΔH _f	Δ _r H
1	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Br ⁻	-81,5	
2	S ₈	23,7	
3	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P=S	-49,4	
4	BrN(C ₂ H ₅) ₂	-21,4	
5	S ₇	25,5	
6	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ PBr	-28,9	
7	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ PSCl	-39,5	
8	ClN(C ₂ H ₅) ₂	-22,6	
9	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Cl ⁻	-88,1	
10	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl ⁻	-46,0	
11	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	11,2	
12	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Br ⁻ + S ₈ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P=S + BrN(C ₂ H ₅) ₂ + S ₇		12,5
13	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Cl ⁻ + S ₈ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P=S + ClN(C ₂ H ₅) ₂ + S ₇		17,9
14	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl ⁻ + S ₈ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P=S + C ₆ H ₅ CH ₂ Cl + S ₇		9,6
15	S ²⁻	135,7	
16	Na ₂ S	-93,0	
17	NaBr	-86,0	
18	NaCl	-98,2	
19	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ₂ S	-68,3	
20	[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ PCH ₂ C ₆ H ₅] ₂ S	17,6	
21	Br ⁻	-52,3	
22	Cl ⁻	-55,8	
23	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Br ⁻ + S ²⁻ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P] ₂ S + 2 Br ⁻		-145,6
24	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Br ⁻ + Na ₂ S → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P] ₂ S + 2 NaBr		+15,7
25	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Cl ⁻ + S ²⁻ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P] ₂ S + 2 Cl ⁻		-139,4
26	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P ⁺ Cl ⁻ + Na ₂ S → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₄ P] ₂ S + 2 NaCl		+4,5
27	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl ⁻ + S ²⁻ → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ PCH ₂ C ₆ H ₅] ₂ S + 2 Cl ⁻		-137,7
28	2[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ P ⁺ CH ₂ C ₆ H ₅ Cl ⁻ + Na ₂ S → [(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ PCH ₂ C ₆ H ₅] ₂ S + 2 NaCl		+6,2

Результирующую реакцию взаимодействия катализатора октаэтилтетраамидофосфонийбромид и серы можно представить в виде:



Для подтверждения направления приведенной реакции проводили синтез конечного продукта по схеме:



ИК-спектры исходных реагентов и продуктов реакции приведены на рис. 2 и 3. Наличие тионных структур P=S подтверждается присутствием дополнительного поглощения в диапазоне частот 550...650 см⁻¹. В этой же области возможно

поглощение сульфидных структур P-S-P, образование которых возможно в реакциях фосфониевых солей с высококонулофильным ионом S₂⁻.

Оценка энергетических характеристик модельных реакций травления катализатора серой приведена в табл.2.

Расчеты осуществлялись в два этапа. На первом этапе методом молекулярной механики ММ+ проводилась оптимизация геометрии исходных соединений и образующихся продуктов. На втором этапе квантово-химическим методом РМЗ оценивалась теплоты образования соединений при дополнительной оптимизации структурных параметров (длин связей, валентных углов и углов вращения). Аналогии проведены на примере трех исследованных четвертичных фосфониевых солей (ЧФС), соединения 1, 9, 10 табл.2. Результирующие тепловые эффекты от 9,6 до 17,9 ккал/моль показывают, что реакции взаимодействия ЧФС с серой эндотермические и легче проходят при подъеме температуры, что возможно при вулканизации резиновой смеси. Наоборот, по расчетным данным образование сульфидных структур P-S-P с высоко-нуклеофильным ионом S²⁻ энергетически более выгодно, реакции 23, 25, 27, и не противоречит спектральным данным.

Таким образом, экспериментально доказано, что низкомолекулярный полибутадиен (НМПБ) выступает в качестве протектора катализатора и устраняет отрицательное влияние серы, при этом присутствие НМПБ положительно сказывается на внешнем виде резины.

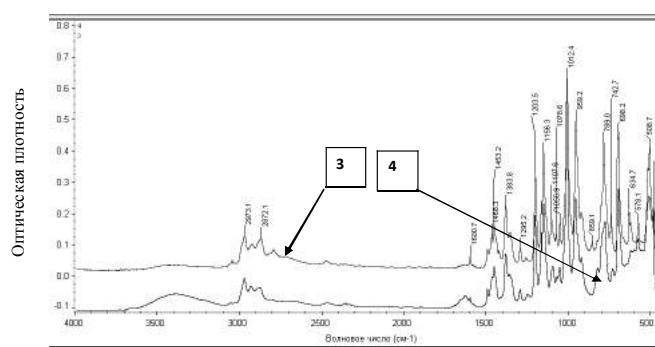


Рис. 2. ИК-спектры исходного катализатора [(C₂H₅)₂N]₄P+Br⁻ (1) и катализатора с серой (2).

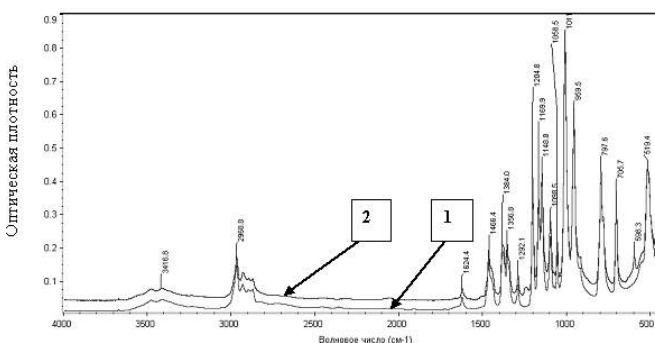


Рис. 3. ИК-спектры катализатора [(C₂H₅)₂N]₃P+CH₂C₆H₅ Cl⁻ (3), катализатора с серой (4).

УДК 66.014, 543.421/.424+51-74

Особенности термической деструкции переосажденных полибутадиенов под влиянием смеси фуллеренов группы C₅₀-C₉₂

А.В. ЧИЧВАРИН, Т.И. ИГУМЕНОВА

Старооскольский технологический институт (филиал) ФГОУ ВПО НИТУ МИСиС. Старый Оскол, Россия
ГОУ ВПО "Воронежская государственная технологическая академия". Воронеж, Россия
kaf.himia@mail.ru, igymti8@rambler.ru

Проведено исследование механизма физико-химического взаимодействия смеси фуллеренов группы C₅₀-C₉₂ с диеновыми каучуками. Обработка экспериментальных данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, ввиду их схожести, проведена на основании хемометрического подхода к описанию результатов. Проанализированы очень малые изменения оптической плотности характерных групп каучуков. Для извлечения из массивов экспериментальных данных скрытой информации о химических взаимодействиях смеси фуллеренов с каучуковой основой применен дискриминантный анализ. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Выявлены группы каучуков, способные взаимодействовать с вводимым модификатором. Установлено, что взаимодействие смеси фуллеренов с каучуками протекает по несопряженным двойным связям.

Ключевые слова: каучук, фуллерен, факторный анализ, инфракрасный спектр.

The analysis of results chemometrics research as respects to some synthetic rubbers skins together with fullerenes mix. Structure of use modifiers a mix of fullerenes C₅₀-C₉₂. Research synthetic rubbers skins carry out IR- spectroscopy. In this state analyze low fellow changes of transmission density typical chemical bond synthetic rubbers, under the impact of nanomodifiers. For solution these problems use chemometrics analysis. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. To determine influence fullerenes mix on the macromolecules of explore synthetic rubbers. Discover response mechanism nanomodifiers on the synthetic rubbers skins. Ascertain, what chemical reaction fullerenes mixes together with synthetic rubbers go on disconnected double bond.

Keywords: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, factor analysis.

Модификация полимерных систем углеродными наноматериалами позволяет придать полимерам ряд полезных

свойств, а и поиск эффективных модификаторов материалов является одной из приоритетных задач теоретических и при-

кладных научных исследований. В связи с этим в настоящее время внимание исследователей привлекает изучение механизмов взаимодействия модификаторов наноразмерного типа с различными полимерами, но одна из возникающих проблем в интерпретации получаемых экспериментальных данных – большая схожесть результатов, связанная с малыми концентрациями вводимых модификаторов, например, смеси фуллеренов определенной группы.

В качестве объектов исследования рассматривали промышленные полибутадиеновые каучуки: СКД-Nd и СКД-Ti, соответственно синтезированные на неодимовом и титановом катализаторах. Для уточнения окислительных процессов происходящих в анализируемых каучуках при термическом воздействии на них, полимеры были подвергнуты переосаждению с целью очистки от стабилизаторов, введенных при синтезе, что позволяет выявить основной механизм взаимодействия фуллеренов с полимерными цепями на молекулярном уровне. Переосаждались 3-х % толуольные растворы каучуков в этиловом спирте, с дальнейшей сушкой под тягой до полного удаления растворителя, о чем судили по постоянной массе каучука. Взвешивание проводили на аналитических весах HTR-120CE, точность $\pm 0,1$ мг. Для интенсификации процесса растворения использовали орбитальный шейкер OS 350R. Частота вращения составила 150 об/имн.

Модификация исследуемых полимеров проводилась смесью фуллеренов, полученной электродуговым синтезом, следующего состава C₅₀ – C₅₈ (14,69%), C₆₀ (63,12%), C₆₂ – C₆₈ (5,88%), C₇₀ (13,25%), C₇₂ – C₉₂ (3,06%), для чего был приготовлен их раствор в толуоле [1]. Из расчета внесения необходимой концентрации смеси фуллеренов в 3% толуольный раствор переосажденных каучуков было внесено расчетное количество раствора фуллеренов.

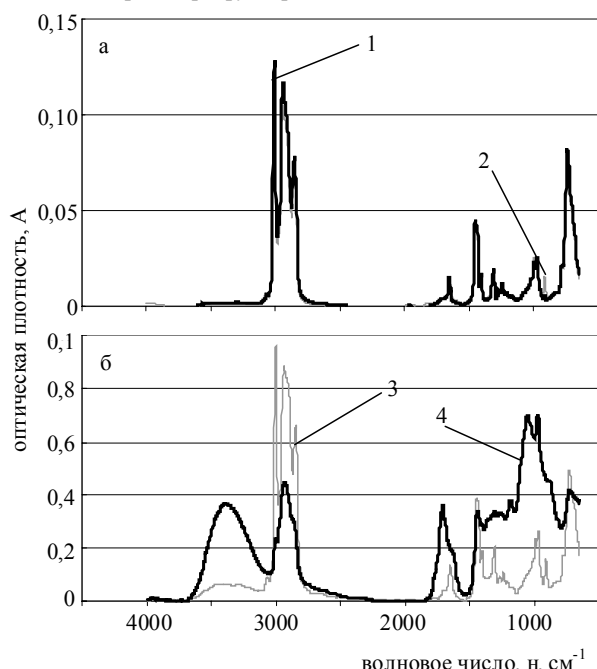


Рис. 1. ИК спектры переосажденных каучуков (а) – до введения смеси фуллеренов, (б) после модификации: 1 – переосажденный СКД Nd; 2 – переосажденный СКД Ti; 3 – переосажденный СКД Ti, модифицированный смесью фуллеренов; 4 – переосажденный СКД Nd, модифицированный смесью фуллеренов.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре NICO-LET6700. Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 см⁻¹. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков, толщиной 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1 % толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 373К.

Данные, полученные методом инфракрасной спектроскопии представлены на рисунках 1, 2.

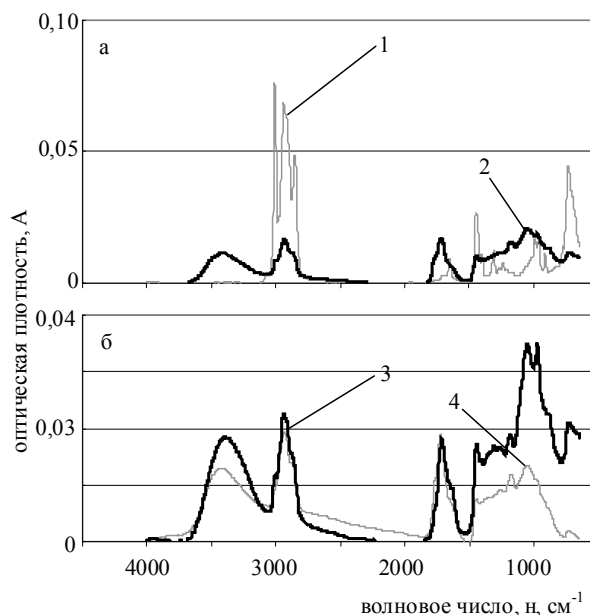


Рис. 2. ИК спектры окисленных в воздушном термостате переосажденных каучуков (а) – до введения смеси фуллеренов, (б) после модификации: 1 – переосажденный СКД Ti, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373К непрерывно в течении 24 часов; 2 – переосажденный СКД Nd, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373К непрерывно в течении 24 часов; 3 – переосажденный СКД Nd, модифицированный смесью фуллеренов, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373К непрерывно в течении 24 часов; 4 – переосажденный СКД Ti, модифицированный смесью фуллеренов, термически обработанный в воздушном термостате при температуре 373К непрерывно в течении 24 часов.

Спектры, приведенные на рисунке 1 (а) практически дублируют друг друга, за исключением пика 915 см⁻¹, указывающего на соотношение цис-транс звеньев в полибутадиене, синтезированном на титановом катализаторе. Но следует отметить, что после модификации анализируемых полимеров смесью фуллеренов каучук СКД-Nd в отличие от СКД-Ti частично окисляется без предварительной термообработки, что видно из данных рисунка 1 (б). Об этом можно судить по появлению и увеличению полос поглощения при 3450 см⁻¹ и 1720 см⁻¹, что указывает на наличие кислородсодержащих гидроксильных (-O-H) и карбонильных (-C=O) групп, соответственно.

Как видно из данных рисунка 2 (а) СКД-Nd после термической обработки подвергается полному окислению, о чем, как уже было отмечено, свидетельствует наличие на спектрах полос поглощения 3450 см^{-1} и 1720 см^{-1} , указывающих на присоединение кислорода в форме гидроксильных и карбонильных групп соответственно. В свою очередь окисление этих каучуков в смеси с фуллеренами происходит практически полностью, о чем свидетельствуют данные рисунка 2 (б).

Для изучения влияния на физико-химические превращения в полимерах новых аллотропных форм углерода, к которым относятся фуллерены рассматриваемой группы был проведен дискриминантный анализ инфракрасных спектров исследуемых каучуков. Такой метод обработки данных ввиду их схожести позволяет выявить в массивах экспериментальных данных скрытую информацию о внутренних и внешних факторах, определяющих поведение системы [2, 3].

Поскольку критерием высокой дискриминирующей способности переменной является критерий Вилкса λ_W , который определяется как отношение детерминантов дисперсионно-ковариационных матриц внутригрупповой W и общей T :

$$\lambda_W = \det(W) / \det(T),$$

то совершенно очевидно, чем меньше величина λ_W , тем больше дискриминирующая способность переменной.

Другой величиной, характеризующей метрику дискриминантного анализа, является частный критерий Вилкса λ_p , который равен отношению λ_W после ввода новой переменной в пошаговом дискриминантном анализе к λ_W до ввода этой переменной.

$$\lambda_p = \lambda_W(\text{после ввода}) / \lambda_W(\text{до ввода})$$

Это отношение характеризует мультипликативный вклад новой переменной после ее ввода в дискриминантный анализ.

С целью выявления мультипликативного вклада был проведен пошаговый дискриминантный анализ на основании F-статистики Рао:

$$F = [(n - q)/(q - 1)] [(1 - \lambda_p)/\lambda_p]$$

где n – число опытов; q – число групп классификации; p – число переменных.

Анализируемые участки спектров, характеризующие группы классификации для формирования новой переменной выбирали в соответствии с характером колебаний связей, что представлено в таблице 1.

Таблица 1. Категории участков спектров.

Группа (типы колебаний)	Волновое число, см^{-1}
Внеплоскостные деформационные CH_2 в виниле	от 904 до 995
Ножничные в CH_2 , CH_3	от 1406 до 1429
Валентные $\text{C}=\text{C}$ в сопряженных системах	от 1593 до 1649
Валентные $\text{C}=\text{C}$ без сопряжения	от 1650 до 1701
Валентные $\text{C}-\text{H}$ в CH , CH_2 , CH_3	от 2974 до 3061

Таблица 2. Классифицирующая способность участков спектра по типам колебаний.

Группа (типы колебаний)	% корректной классификации
Внеплоскостные деформационные CH_2 в виниле	100,0000
Ножничные в CH_2 , CH_3	100,0000
Валентные $\text{C}=\text{C}$ в сопряженных системах	100,0000
Валентные $\text{C}=\text{C}$ без сопряжения	88,8889
Валентные $\text{C}-\text{H}$ в CH , CH_2 , CH_3	100,0000
Всего	98,1707

Полученные суммарные результаты пошагового дискриминантного анализа позволили ввести классифицирующую функцию для определения групп связей вступающих во взаимодействие с вводимым модификатором относительно каждого образца. В таблице 2 приведена классифицирующая способность выбранных участков спектров с характеристическими колебаниями.

Из анализа данных таблицы 2 следует, что только валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в углеводородной цепи без сопряжения, предположительно относящиеся к концевым винильным группам или к мономерным включениям алкенов, не обладают 100%-ной предсказательной способностью. Такая предсказательная способность характеристических колебаний в группе проб в химическом смысле может означать, что действие модификаторов приводит к наибольшей дисперсии данных вследствие химических взаимодействий модификатора именно с этой группой.

Таким образом, на основании проведенного эксперимента показано, что добавление смеси фуллеренов к переосажденным полибутеadienam приводит к усилению скорости и полноты их окисления, особенно по отношению к СКД-Nd, что вызвано вероятным взаимодействием концевых винильных групп или мономерных включений алкенов с вводимыми фуллеренами группы $\text{C}_{60} - \text{C}_{92}$.

Литература

- Игуменова Т.И., Герасимов В.И., Попов Г.В., Жабин А.В. Комплексная оценка состава фуллеренсодержащего наноуглерода // [Текст] Материалы XV Международной научно-практической конференции "Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии", Москва. 2009. С.113-115.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1974. - 220 с.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. Vol. 318, No 6042. P. 162-163.

Влияние ультрафиолетового света и температуры на деградацию композитного полипропилена

*И.Н. ГОГОТОВ**, *С.Х. БАРАЗОВ***

* Институт фундаментальных проблем биологии РАН

** ООО НПП "НЕФТЕХИМИЯ"

i.n.gogotov@rambler.ru

Изделия из полимерных материалов на воздухе подвергаются действию света, что приводит к их старению, связанному с разрывом полимерной цепи под влиянием ультрафиолетового света с длиной волны 300–400 нм. В реальных условиях необходимо учитывать и влияние кислорода воздуха, который способствует фотоокислению полимера. Фотохимическая реакция в полимере протекает по цепному радикальному механизму и зависит от продолжительности и интенсивности освещения. Так, полиэтилен разрушается при освещении в течении 2–3 лет. Полипропилен не поглощает кванты света с длинами волн в диапазоне 2900–4000 Å, то есть во всей ультрафиолетовой части солнечного спектра. Поэтому фотохимическая деструкция полипропилена возможна лишь при условии его частичного окисления, когда в полимере появляются группы, способные поглощать УФ-свет. Деструкция усиливается в присутствии влаги (фотогидролитическая деструкция) и кислорода воздуха (фотоокислительная деструкция). Энергия кванта УФ-излучения превышает энергию С–С связи макромолекулы полимера и не зависит от температуры. Поэтому фотодеструкция может развиваться даже при относительно низких температурах, ускоряясь и углубляясь в присутствии кислорода. Особенно интенсивно деструктируют полимеры с группами С–С, С–N, С=C–С=C, С=O и другие, которые содержат группы хромофорных атомов [1]. Фотохимическая деструкция является радикальным цепным процессом и в силу мало проникающей способности УФ-излучения происходит преимущественно в поверхностных слоях полимера [2]. Предполагают, что предварительная модификация ультрафиолетом смесей полиолефина и натурального полимера может приводить к повышению их биодegradации. Обнаружен синергический эффект некоторых факторов, влияющих на реактивность полимера. Так, освещение УФ-светом и термообработка, по-видимому, являются простым методом, приводящим к образованию функциональных групп в гидрофобных полимерных цепях, что делает их чувствительными для дальнейшей микробной атаки [3]. Однако имеется много противоречивых сообщений о поведении деградируемых композиционных полимеров во время их хранения и действия факторов окружающей среды.

Показано, что температура также является наиболее важным фактором, влияющим на скорость термоокислительной деградации полимерных материалов, тогда как концентрация кислорода незначительно влияет на скорость его окисления, по крайней мере, в диапазоне 5–20% [4]. Измерением скорости термоокислительной деградации при различных температурах показано, что энергия активации полиэтиленовых пленок достигала 106 кДж/моль. Нагревание генерирует различные окисленные продукты полиэтилена, которые ока-

зывают прямое влияние на биодegradабельность полимера. Тепловая обработка при 70°C вызывала более быстрое разрушение цепи полимера [4]. Деградирующие пластики после теплового воздействия могут подвергаться многим химическим и физическим изменениям. При непродолжительном времени действия повышенной температуры происходит сокращение индукционного периода окислительно деградируемых пластиков, во время которого происходит снижение содержания антиоксидантов и стабилизаторов. Прочность на растяжение, ударная прочность, удлинение и модули могут изменяться во время этого индукционного периода. Однако эти изменения не обуславливаются снижением молекулярного веса, а являются только реакцией на температурную зависимость, связанную с повышением кристалличности, потери летучих веществ или того и другого. Обычно при повышенных температурах может удаляться влага, растворители и пластификаторы, снимается напряжение прессования, повышается затвердение термопласта, увеличивается кристалличность и происходят некоторые изменения цвета пластиков. Полипропилен и его сополимеры при повышенной температуре становятся очень хрупкими из-за потери пластификаторов или из-за молекулярного распада полимера. Однако детальных исследования влияния УФ-света и температуры на композитный полипропилен до настоящей работы не проводилось. Целью данной работы была проверка влияния УФ-света и температуры на деградацию полипропилена с разными композитными добавками при обработке образцов при разной продолжительности экспозиции.

Образцы плёнок и других материалов с оксибиоразлагаемыми добавками ЕСМ, PDQ-N и UV-N (США, фирмы ЕСМ Biofilms и Masterbatch pellets) получали экструзией полипропилена марки Каплен 01130 и 01250 с добавлением в него 1, 2 или 3% композитных добавок. Показано, что добавки ЕСМ разлагаются под действием микроорганизмов, PDQН - под влиянием микроорганизмов и УФ-света, а UV-N - только под действием УФ-света [5]. Опыты проводили в ламинарном боксе с использованием ламп УФ-света мощностью излучения в диапазоне 300–400 нм 30 Вт/м² с разными временами экспозиции. В течение опыта образцы плёнок (50×100 мм) переворачивались 2 раза в сутки. Рабочая температура в боксе составляла 20°C, влажность 50±5%. Опыты проводились в трех повторностях. Эксперименты по исследованию термодеструкции проводили на установке "ИКАР" (Вологодский оптический завод). Образцы для испытаний экспонировались в трех повторностях для каждого выбранного времени и температур. О деградации образцов судили по убыли их веса [6]. В рисунках, на которых не указаны контроли, деградация композитных материалов не происходила.

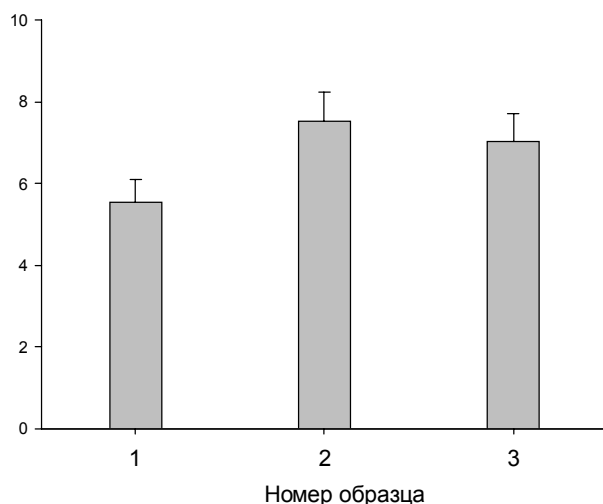


Рис. 1. Влияние УФ-света на деградацию полимерных пленок с разными добавками в течение 30 дней.

1 – ПП01030 + 3% PDQH; 2 – ПП01250 + 1% PDQH + 50 мк;
3 – ПП01250 + 3% PDQH + 50 мк.

Проведенные исследования по влиянию УФ - света на деградацию полипропилена показали, что в течение первых 10 суток в период с 27.06 по 8.07.2008 г. наиболее активная деградация, измеряемая по убыли веса, была у пленок толщиной 50 мк и содержащих 3% PDQ-H (рис. 1). Известно, что фотохимическая деструкция полипропилена возможна лишь при условии его частичного окисления, когда в полимере появляются группы, способные поглощать УФ - свет [1]. Такую роль, по-видимому, выполняют добавляемые в полипропилен биоразлагаемые композитные добавки PDQ-H и UV-H. Известно также, что деструкция полимеров ускоряется в присутствии влаги и кислорода воздуха [7]. Учитывая эти факты, опыт был продолжен до 27.07, в результате чего плёнки оказались хрупкими или полностью разрушенными на мелкие части. Наиболее сильно деградировали плёнки толщиной 50 мк, содержащие PDQ-H.

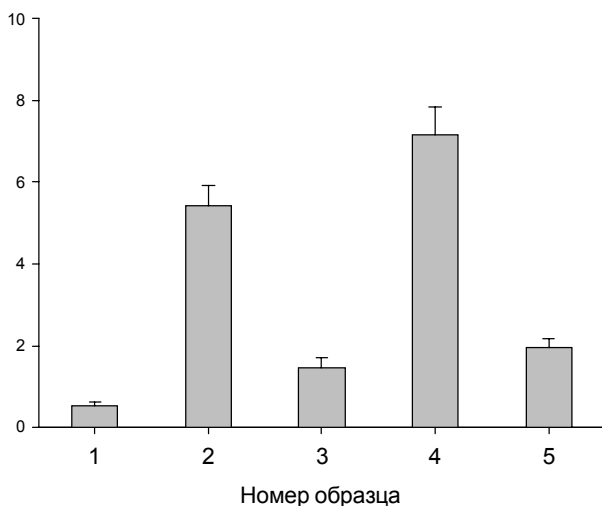


Рис. 2. Деградация образцов плёнки на поверхности грунта в течение 55 дней. 1 – ПП01030 + 3% ЕСМ; 2 – ПП01030 + 1% PDQH; 3 – ПП01250 + 2% PDQH + 100 мк; 4 – ПП01250 + 3% UHV + 50 мк; 5 – ПП01250 + 3% UHV + 100 мк.

Предполагают, что предварительная модификация полиолефина натуральным полимером может приводить к повышению их деградации в присутствии УФ-света. Проведенные нами исследования с не модифицированными композитными добавками пленками полипропилена толщиной 200 и 500 мк показали, что их деградация в течение месячного эксперимента не происходит.

Проверка влияния солнечного света на плёнки композиционного полипропилена, расположенные на поверхности почвы (рис. 2), подтвердила деградирующее действие на них УФ-света. Показано, что наиболее активно разрушались композиционные пленки, содержащие добавки, разлагаемые под действием УФ-света (1% PDQH или 3% UHV). Таким образом, чувствительность к фотодegradации композиционного полипропилена зависит как от способности поглощать УФ-свет от ламп, так и поглощения части опасной тропосферной солнечной радиации. Солнечная радиация включает УФ-В наземную радиацию (~295-315 нм) и УФ-А радиацию (~315-400 нм), ответственные за непосредственную фотодegradацию (фотолиз, инициируемое фотоокисление). Видимая часть солнечного света (400–760 нм) ускоряет термальное окисление [7]. Большинство пластиков имеют тенденцию поглощать радиацию с высокой энергией в ультрафиолетовой части спектра, которая активирует их электроны до повышенной реактивности и вызывает окисление, разрыв или другую деградацию.

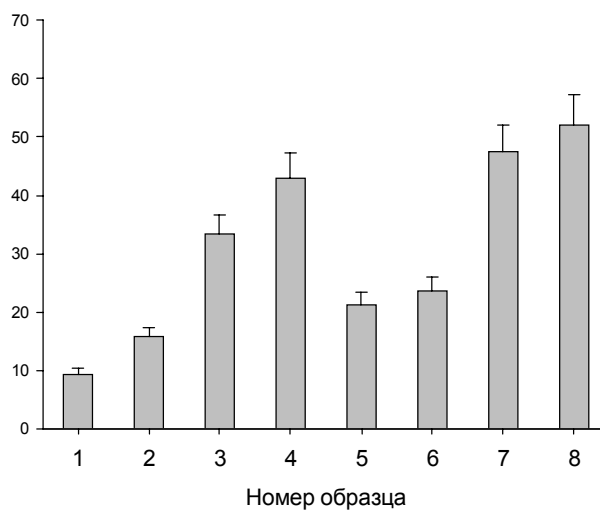


Рис. 3. Деградация полимеров с различными добавками при 35°C в течение 21 дня. 1 – ПП01030 + 2% PDQH; 2 – ПП01030 + 3% PDQH; 3 – ПП01250 + 1% ЕСМ; 4 – ПП01250 + 2% ЕСМ + 100 мк; 5 – ПП01250 + 2% PDQH + 50 мк; 6 – ПП01250 + 3% UHV + 50 мк; 7 – ПП01250 + 3% PDQH + 100 мк; 8 – ПП01250 + 1% UHV + 50 мк.

Для правильного применения композиционного полипропилена в различных областях очень важно знать процессы его термодеструкции. При термической деструкции полипропилена в инертной атмосфере или вакууме снижается его молекулярный вес и образуются летучие продукты, которые состоят в основном из 2-метилпропена-1 и пентена-2. При разложении неразветвленного полипропилена газообразные продукты образуются гораздо быстрее, чем в случае полипропилена разветвленного строения. Снижение молекулярного веса зависит от температуры и продолжительности

пиролиза. Скорость образования летучих продуктов также является функцией температуры. Однако, скорость термической деструкции полипропилена не зависит от его молекулярного веса. В процессе деструкции уменьшается кристалличность полипропилена. В отличие от других полимеров, при пиролизе полипропилена получается лишь незначительное количество мономерного продукта, что объясняется низкой энергией активации изомеризации макрорадикала, образовавшегося при термической деструкции [7].

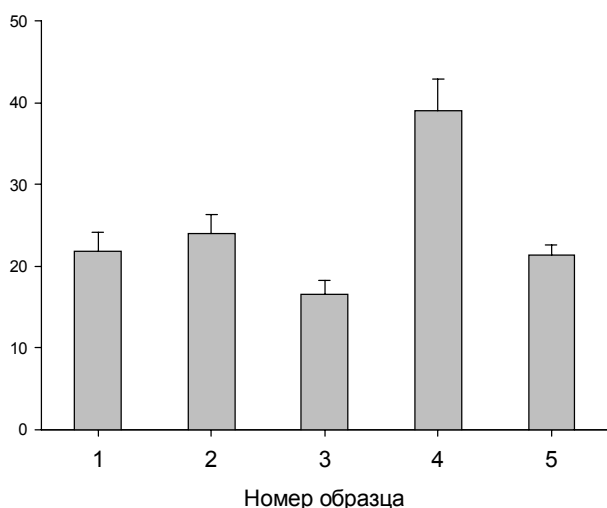


Рис. 4. Деграляция полимерных плёнок с различными добавками при 70° в течение 10 дней. 1 – ПП01030 + 3% ЕСМ; 2 – ПП01030 + 1% PDQH; 3 – ПП01030 + 1% UVH; 4 – ПП01250 + 2% PDQH + 50 мк; 5 – ПП01250 + 3% PDQH + 100 мк.

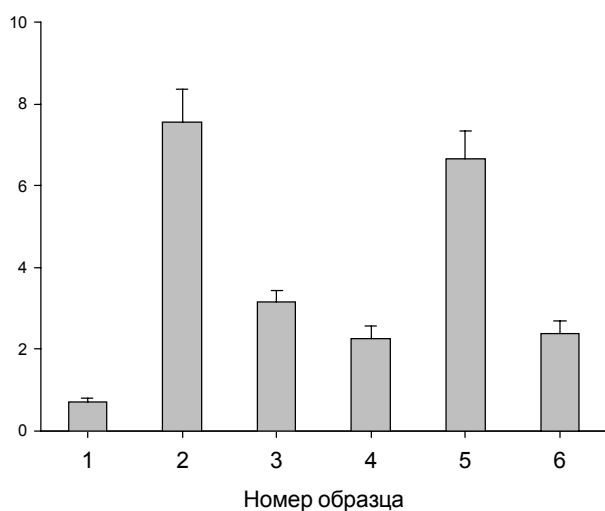


Рис. 5. Деграляция полимерных лопаток с различными добавками при 70° в течение 20 дней. 1 – ПП01030 + 1% PDQH; 2 – ПП01030 + 2% PDQH; 3 – ПП01030 + 3% PDQH; 4 – ПП01250 + 1% PDQH; 5 – ПП01250 + 1% UVH; 6 – ПП01250 + 2% UVH.

Проведенные нами исследования в соответствии с требованиями сертификата ASTM D 5510-94 по проверке термического старения окислительно деградируемого полипропилена с разными композитными добавками показали, что их деграляция зависит как от температуры, так и вида содержа-

щихся в них добавок. Показано (рис. 3), что при температуре 35°С чем выше содержание в полимере композитной добавки (ЕСМ, PDQH), тем больше степень деграляции пленок. При этом в течение 21-суточного эксперимента наиболее активно деграляция происходила у пленок, содержащих 3%PDQH и 1% UVH. В отличие от этих данных, в опыте, проведенном при 70°С (рис. 4), деграляция пленок, содержащих 3% PDQH, происходила более быстро, и их разрушение имело место уже через двое суток. Аналогичные данные нами были получены и в отношении нагревания образцов при 55°С (рис. 7), когда процесс деструкции происходил более длительное время.

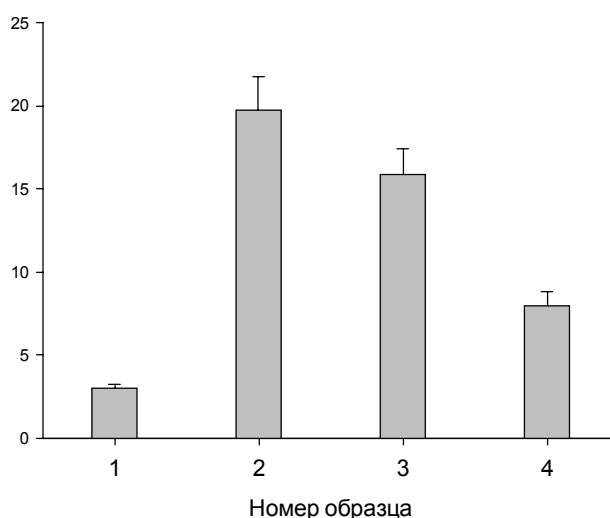


Рис. 6. Деграляция полимерных пластинок с различными добавками при 70° в течение 10 дней. 1 – ПП01030 + 1% PDQH; 2 – ПП01030 + 3% PDQH; 3 – ПП01250 + 1% PDQH ; 4 – ПП01030 + 1% UVH.

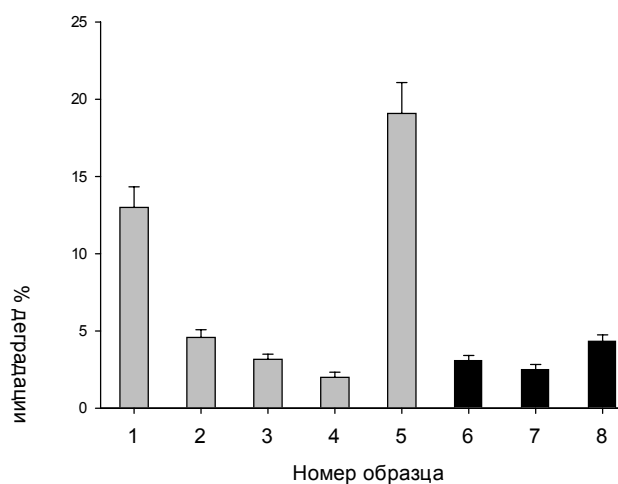


Рис. 7. Деграляция полимерных пластинок с различными добавками, предварительно инкубированных в сапротеле (серые столбики) или биогазусе (чёрные столбики) при 55°С в течение 11 дней. 1 – ПП01030 + 1% ЕСМ; 2 – ПП01030 + 2% PDQH; 3 – ПП01030 + 3% PDQH; 4 – ПП01250 + 2% PDQH; 5 – ПП01250 + 3% PDQH; 6 – ПП01030 + 3% PDQH; 7 – ПП01250 + 1% PDQH; 8 – ПП01250 + 2% PDQH.

Проверка влияния нагревания при 70°C на деградацию композитных полимерных пленок (рис. 4), лопаток (рис. 5) и пластинок (рис. 6) показала, что скорость их деградации зависит от толщины образца и природы композитной добавки, продолжительности нагревания. Наиболее быстро образцы деградировали при 70°C (плёнки через 2 суток, лопатки и пластинки через 8 суток) и наиболее активно при содержании в них 2–3% PDQH. При этом лопатки и пластинки изменяли цвет, осыпались и делались хрупкими.

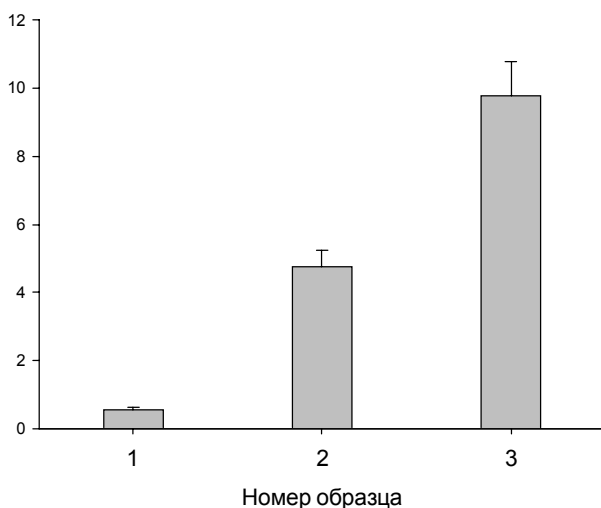


Рис. 8. Биодеградация одноразовой пластиковой посуды при 70°C в течение 10 дней. 1 – 1% UVH (стакан); 2 – без добавок (тарелка); 3 – 2% UVH (тарелка).

Исследование термодegradации пластинок при 55°C, ранее находящихся в сапропеле и биогумусе (рис. 7), показало, что за 12 дневной период она была выше, чем при 35°C, но

ниже, чем при 70°C. При этом более активная термодegradация происходила у пластинок, ранее находящихся в сапропеле, в котором более активно происходила и их биодеградация. Сравнение термодеструкции одноразовой посуды при 70°C показало (рис. 8), что у тарелок, содержащих 2% UVH, она была в 2 раза выше контроля, не содержащего композитных добавок.

Таким образом, химические реакции, участвующие в термальной деградации композитного полипропилена, приводят к изменению физических свойств относительно начально заданных свойств. Термальная деградация в основном включает изменения в молекулярном весе полимера и изменения таких свойств как снижение вязкости и хрупкости, осыпание, изменение цвета и растрескивание, что и наблюдалось в проведенных нами экспериментах с полипропиленом, содержащим биоразлагаемые композитные добавки.

Литература

1. Брацьких Е.А. Технология пластических масс. 1982. Изд. 3. 325 с.
2. Тареп А.А. Фотохимия полимеров. 1966. Изд. 2. 546 с.
3. Kaczmarek H., Oldak D. Polymer Degrad. and Stab., 2006. v. 91, p. 2282.
4. El-Shafei H., Abd El-Nasser N.H., Kansoh A.L., Ali A.M. Polymer Degrad. and Stab., 1998. v. 62, p. 361-365.
5. Гоготов И.Н. Биодegradабельные полимеры и утилизация отходов полимерных изделий. В: Материалы международной научной конференции "Проблемы биоэкологии и пути их решения". Саранск: Мордовский госуниверситет им. Н.П. Огарева, 2008. с. 32-34.
6. Lee B., Pometto A.L., Fratzke A., Bailey T.B. Appl. and Environ. Microbiol., 1991. v. 57. p. 678.
7. Shah A.A., Hasan F., Nameed A., Ahmed S. Biotechnol. Advances, 2008. v. 26, p. 246.

УДК 532.542; 532.135

Разработка конструкции экструзионной двухканальной головки для изготовления облицовочных стеновых панелей под воздействием ультразвука

А.А. ПАНОВ, Г.Е. ЗАЙКОВ*, А.К. ПАНОВ

Стерлитамакский институт прикладных исследований АН РБ, Башкортостан, г. Стерлитамак

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, РАН, Москва
chembio@sky.chph.ras.ru

В работе рассматривается конструкция двухканальной экструзионной головки для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей с применением ультразвуковых колебаний.

Ключевые слова: Полимер, экструзионная головка, ультразвуковые колебания, экструдат, стеновые панели, расплав.

Введение

Широкое использование полимерных материалов в различных отраслях промышленности требует не только созда-

ния новых технологических процессов их переработки, но и усовершенствования уже существующих с целью их оптимизации и интенсификации.

В связи с высоким гидравлическим сопротивлением формирующих профилирующих каналов экструзионных головок их пропускная способность относительно невелика, поэтому разработка способов снижения сопротивления формирующих каналов важна для интенсификации процесса экструзии.

Одним из путей снижения сопротивления является уменьшение вязкости расплава полимера. Известно, что под действием ультразвуковых колебаний вязкость расплава полимера уменьшается. Так наложение ультразвукового поля на расплав полимера в зоне формования вызывает повышение весового расхода в несколько раз [1; 3–7].

1. Описание конструкции двухканальной экструзионной головки для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей

В данной работе рассматривается конструкция двухканальной экструзионной головки для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей с применением ультразвуковых колебаний [7] в соответствии с рисунками 1 и 2 содержит съемный корпус, состоящий из двух секций: верхней 1 и нижней 2, между секциями расположен разборный дорн из двух частей прямоугольной формы 3 в центре которого предусмотрено прямоугольное углубление для охлаждения 4 с возможностью входа хладагента через штуцер 5 и его выхода через штуцер 6.

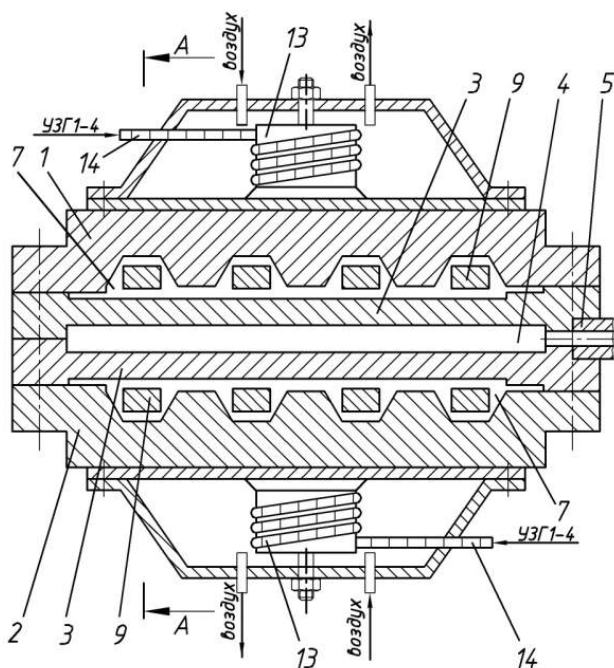


Рис. 1. Поперечный разрез двухканальной экструзионной головки с магнитострикционным излучателем.

В результате соединения прямоугольных секций 1 и 2 корпуса и разборного дорна прямоугольной формы 3 образуются два формирующих профильных канала 7 для получения экструдата изделий 8, в которых размещены стержни 9 прямоугольного сечения жестко приваренные к планке 10 квадратного сечения вмонтированной в пазы расположенные в размере между двумя секциями корпуса (на рис. не показаны) формирующие каналы 7 сообщаются с питающим каналом головки 11, на входе которого монтируется гомогенизирую-

щая решетка 12 на верхней и нижней плоскостях корпуса головки установлены магнитострикционные излучатели 13 с возможностью подключения их к источнику 14 ультразвуковых колебаний УЗГ 1-4.

Присоединение головки к экструдеру осуществляется с помощью фланца 15.

Прямоугольные секции корпуса головки и составные части дорна изготавливаются отдельно для обеспечения высокой точности и улучшения качества внутренних поверхностей.

Выбор оптимальной геометрии поперечного сечения формирующих каналов обеспечивается при согласовании расположения верхней и нижней секций корпуса и разборного дорна, которые образуют формирующие каналы профильного сечения.

Форма выступов и впадин в виде равнобокой трапеции в секциях корпуса головки в каждом отдельном случае подбираются конструктивно в зависимости от ширины и толщины изготавливаемой стеновой панели.

При подборе трансцендантной формы лицевой поверхности стеновой панели, в зависимости от ширины и толщины изготавливаемой стеновой панели, добиваются равномерного распределения скоростей во всех точках площади поперечного сечения экструдированного изделия. Этим обеспечиваются необходимая размерная точность и качество экструдированной стеновой панели.

Двухканальная экструзионная головка для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей с применением ультразвуковых колебаний работает следующим образом.

Расплав полимера, нагнетаемый шнеком экструдера (не показан), проходит гомогенизирующую решетку 12 и попадает в питающий канал 11. Далее расплав нагнетается в формирующие профильные каналы 7, образованные поверхностями дорна 3 и прямоугольными секциями 1 и 2 корпуса головки. Проходя по формирующим каналам, расплав полимера охлаждается и оформляется в непрерывное профильное изделие в виде стеновых панелей 8. При прохождении расплава полимера по формирующим каналам на массу полимера воздействовало наложение ультразвуковых колебаний.

С помощью магнитострикционных излучателей, с воздушным охлаждением, установленных на верхней и нижней плоскостях корпуса головки. Источником ультразвуковых волн служил ультразвуковой генератор УЗГ 1-4, с помощью которого создавалось наложение колебаний на расплав полимера в зоне формования с фиксированной частотой 18,5; 20,5; 21,6; 22,1; 23,5 кГц.

Чтобы при продавливании струй расплава полимера через формирующие каналы на поверхности изготавливаемого изделия не было следов от мест соединения основных элементов, необходимо каждую составляющую часть профильного формирующего канала изготавливать с высоким классом чистоты поверхности.

Профиль выходит высокого качества с глянцевой поверхностью как за счет чистоты поверхности дорна и прямоугольных секций корпуса головки, так и за счет использования магнитострикционных излучателей, поскольку при воздействии ультразвуковых колебаний происходит понижение вязкости расплава, что уменьшает сопротивление пристенного эффекта истечения расплава на границе с поверхностью формирующего канала.

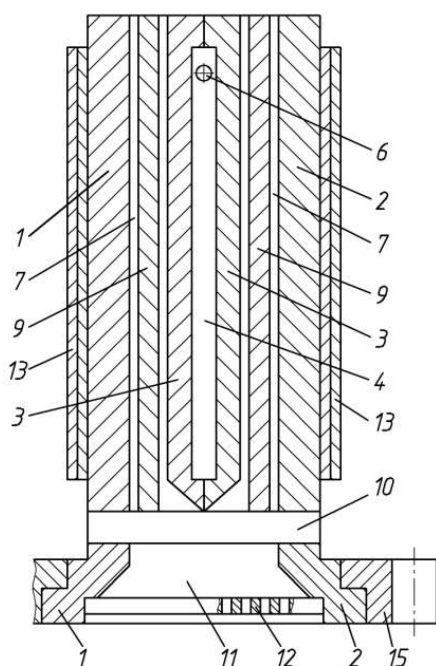


Рис. 2. Продольный разрез экструзионной головки по А-А.

На рисунке 3 представлено поперечное сечение облицовочной стеновой панели. Параметры стеновой панели: ширина 110 мм; толщина 15 мм; радиус гидравлический 3,33 мм; сечение 685,0 мм²; периметр 294 мм; коэффициенты формы $a = 1,55$ и $b = 2,31$; сечение отверстий внутри выступов 5×8 мм; толщина между выступами 4 мм, толщина концов панели 3 мм.

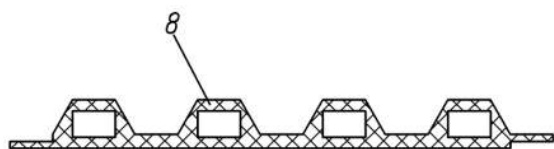


Рис. 3. Поперечное сечение облицовочной стеновой панели.

2. Экспериментальные и теоретические исследования процесса экструзии в условиях ультразвуковых колебаний

Экспериментальные исследования производились на опытной установке с экструдером АТЛ-45, имеющим червяк диаметром 45 мм и длиной 1125 мм.

Экструзионная головка имела следующие геометрические размеры: ширина корпуса 260 мм, длина 320 мм, длина профильных формирующих каналов составляла 200 мм. Получали облицовочные стеновые панели из полипропилена марки 01003 ТУ 211-020-0020-3521096 шириной 110 мм, толщиной 15 мм. Оптимальный режим экструзии указанного материала при температуре 468–478К и создаваемом давлении экструзии в пределах 3,0–4,8 МПа, при фиксированной частоте наложения ультразвуковых колебаний 18,5; 21,6; 22,1; 23,5 кГц на расплав полимера в зоне формования.

Снижение вязкости расплавов полимеров зависит от частоты воздействия ультразвуковых колебаний следующим образом [2]

$$\eta(\omega) = \frac{\eta}{1 + \omega^2 r^2}, \quad (1)$$

где $\eta(\omega)$ – эффективная вязкость полимера при воздействии ультразвуковых колебаний; η – эффективная вязкость полимера без воздействия ульт-развуковых колебаний; $r = \eta/E$ – время релаксации; E – модуль упругости полимерного материала; ω – частота наложения ультразвуковых колебаний.

При рассмотрении ультразвуковых волн в расплаве полимеров происходит поглощение энергии волны и уменьшение амплитуды колебаний.

Зависимость коэффициента поглощения от частоты ультразвуковых колебаний имеет вид [2]

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\theta}{E} \frac{(1 + \omega^2 r^2)^{\frac{1}{2}} - 1}{2(1 + \omega^2 r^2)}}. \quad (2)$$

Так как в рассматриваемой экспериментальной установке излучатели ультразвуковых колебаний расположены на внешней поверхности формирующей головки, то наиболее интенсивному воздействию ультразвукового поля подвергается часть расплава полимера, прилегающая к стенкам канала.

Расчет глубины проникновения ультразвукового поля в полимер показал, что в области исследуемых частот для типичных параметров полимера ($\eta = 2 \cdot 10^{-2}$ Па·с; $E = 3 \cdot 10^6$ Па; $\Theta = 800$ кг/м³; при $P = 4,0$ МПа) глубина проникновения ультразвука в полимер $\delta = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м, что меньше гидравлического радиуса формирующего канала. На основании этого можно сделать вывод, что на расплав полимера, находящийся в канале с противоположной стороны расположения излучателя, ультразвук практически не действует и, следовательно, не снижает его вязкости [3; 4].

Расход расплава полимера при экструзии в формирующем профильном канале при изготовлении стеновых панелей определялся по формуле [5]:

$$Q = \frac{a\rho S}{\tau_0^b} \left[\int_0^{r_1} \frac{K_1 \tau^b (R_\Gamma - \delta)}{\eta} d\tau + \int_{r_1}^{r_0} \frac{K_2 \tau^b}{\eta(\omega)} d\tau \right], \quad (3)$$

где Q – расход расплава полимера кг/с; a и b – коэффициенты формы; S – сечение канала, r_0 ; r_1 – время релаксации; $\delta = 1/\alpha$ – величина коэффициента поглощения, которая определяет проникновение ультразвуковых волн в расплав полимера; τ – напряжение сдвига, МПа; K_1 и K_2 – коэффициенты, уменьшающие или увеличивающие расход полимера Q в зависимости от того на какую часть периметра канала проникает ультразвук. Определить эти коэффициенты достаточно просто [6]:

$$K_1 = \frac{P_1}{P}, \quad (4)$$

где P – общий периметр канала; P_1 – периметр на котором наблюдается воздействие ультразвука.

Повышающий коэффициент равен [6]: $K_2 = 2 - K_1$.

Для предлагаемой нами конструкции экструзионной головки понижающие коэффициенты равны соответственно $K_1 = 0,75$; $K_2 = 1,25$.

Расчеты и проведенные исследования показывают, что формула (3) может быть применима для формирующих каналов любого сложного профиля сечения, при использовании которых ультразвуковые колебания проникают по всей длине периметра канала. Эксперименты по исследованию течения

расплавов полимеров в формующих каналах по изготовлению стеновых панелей зависимости массового расхода Q расплава полимера от градиента давления ΔP в исследуемом канале представлены на рисунке 4, точками показаны экспериментальные данные, а сплошной линией теоретические значения. Как видно из экспериментальных данных максимум расхода приходится на частоту ультразвука 22,1 кГц, что согласуется с результатами теоретических расчетов.

Сравнение опытных данных и расчетов по предлагаемой математической зависимости выявило их хорошее согласование для исследуемого полимера, как без использования ультразвуковых колебаний, так и на задаваемых частотах. Расхождение составляет в среднем 13–16% для всех исследуемых частот.

Выводы

1. Технический результат, обеспечиваемый двухканальной экструзионной головкой для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей с применением ультразвуковых колебаний, выражается в упрощении конструкции и повышении производительности и качества облицовочных стеновых панелей благодаря выбору оптимальной геометрии поперечного сечения формующих каналов.

2. Техническая и экономическая эффективность использования рассматриваемой двухканальной экструзионной головки для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей состоит в том, что она позволяет:

- повысить качество изделий за счет воздействия ультразвуковых колебаний на массу экструдированного полимера в зоне формования;
- увеличить производительность выпускаемых изделий;
- исключить неравномерность выхода экструдата за счет симметричного расположения формующих каналов;
- упростить конструкцию экструзионной головки, а также сборку и разборку её.

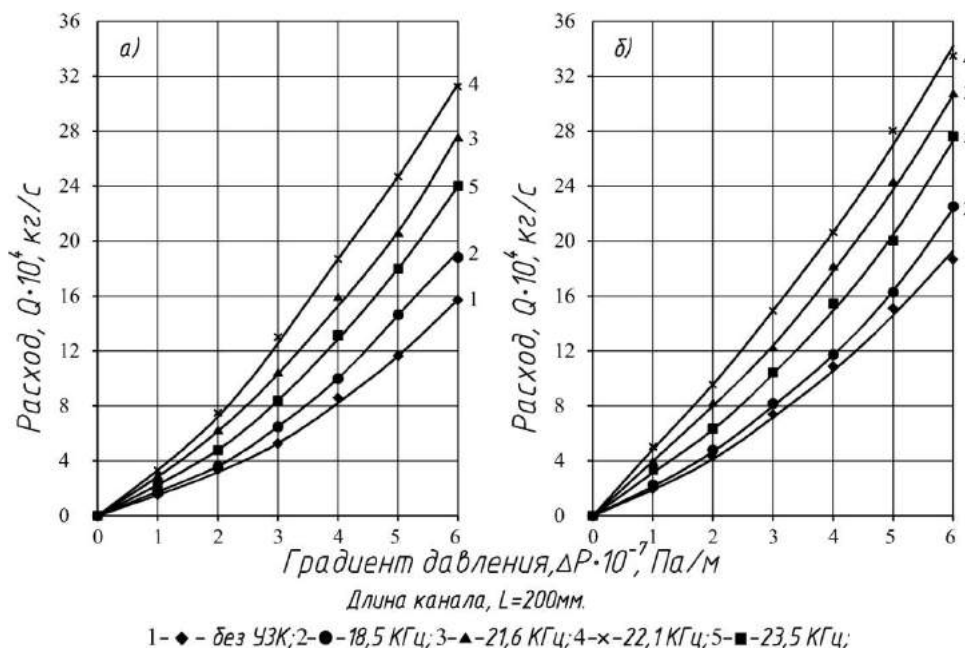


Рис. 4. Зависимость расхода полипропилена от градиента давления при температуре 468К (а) и 478 К (б).

Литература

1. Тукачинский А.И., Пешковский С.Л., Бризицкий В.И. Воздействие ультразвука на расплавы полимеров// Реология в переработке полимеров. Изд. НПО "Пластик" М.: 1980. С. 142-152.
2. Михайлов М.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.И. Молекулярная акустика.- М.: Наука, 1964. 510 с.
3. Панов А.К., Дорохов И.Н., академик Кафаров В.В. Закономерности процесса течения расплавов полимеров в условиях ультразвуковых колебаний// Доклады Академии наук СССР М.: 1988. Том 303, №1. С.155-158.
4. Панов А.К. Влияние наложения ультразвука на процесс течения расплавов полимеров// Реология, процессы и аппараты химической технологии. Изд ВПИ, Волгоград. 1983. С. 100-103.
5. Kiselyova O.F., Panov A.A., Minsker K.S., Panov A.K. and Zaikov G.E. Design and method of calculation of acoustic extruder head for manufacturing of long polymeric profile products// Leading edge research on polymers and composites, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2004. P. 71-77
6. Киселева О.Ф. Разработка конструкций экструзионных головок для изготовления профильно-погонажных полимерных изделий в условиях наложения ультразвуковых колебаний// Дисс. канд. техн. наук. Уфа, 2001. 142 с.
7. Патент РФ №2365503 С1 Россия. МПК В29С 47/12 Двухканальная экструзионная головка для изготовления полимерных облицовочных стеновых панелей с применением ультразвуковых колебаний. / Панов А.А., Панов А.К., Анасова Т.А., Жернаков В.С.(Российская Федерация). Заявлено 26.02.2008. Оpubл. 27.08.2009. Бюл. №24.

Шестые Эмануэлевские чтения - 2012

Г.Е. ЗАЙКОВ, Л.А. ЗИМИНА

Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Chembio@sky.chph.ras.ru

Шестые Эмануэлевские чтения - 2012 состоялись 1 октября 2012 года. Они проходят каждый год в начале октября с тем, чтобы приурочить их к дню рождения академика Эмануэля Николая Марковича (1 октября 1915 г.)

Академик Н.М. Эмануэль – автор ряда фундаментальных монографий по химической кинетике, окислению и стабилизации углеводов, масел и полимерных материалов, физико-химической биологии и медицине. Он был Председателем Национального комитета советских химиков, членом Бюро ИЮПАК (с 1971 г.), академиком-секретарем Отделения общей и технической химии АН СССР, членом Президиума АН СССР, иностранным членом Шведской королевской Академии наук, почетным членом Академии наук Венгрии, профессором кафедры химической кинетики МГУ им. М.В. Ломоносова, доктором Университета Уппсала (Швеция), доктором Honoris causa Сегедского Университета (Венгрия), а также Героем социалистического труда, Лауреатом Ленинской и Государственной премий, премии им. А.Н. Баха.

Академик Эмануэль возглавлял долгие годы Отдел Кинетики Химических и Биологических Процессов в Институте Химической Физики (ИХФ) АН СССР, где директором был его учитель лауреат Нобелевской Премии академик Николай Николаевич Семенов. С уходом из жизни Николая Марковича (8 декабря 1984 года) заведующим отделом была назначена д.б.н., профессор Елена Борисовна Буракова.

Институт Биохимической Физики Российской Академии Наук (ИБХФ РАН) был создан на базе отдела, который возглавлял Эмануэль в ИХФ. Это было 1 апреля 1996 года. Первым директором ИБХФ РАН был академик Шилов Александр Евгеньевич. Сейчас институт Эмануэля возглавляет член-корр. РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич.

В заседаниях Эмануэлевских чтений приняло участие около 200 ученых из 30 исследовательских центров России и некоторых стран СНГ. Чтения открыл директор Института Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля член-корреспондент РАН С.Д. Варфоломеев. Он подробно остановился на большом научном вкладе Николая Марковича в развитие химии, биологии, медицины и сельского хозяйства.

Научная программа чтений включала в себя 2 лекции учеников Николая Марковича и краткие научные и научно-организационные выступления всех желающих.

Д.х.н., профессор Анатолий Анатольевич Попов (зам. директора ИБХФ РАН) сделал доклад на тему "Реакционная способность напряженных молекул", а выступление д.х.н., профессора Владимира Александровича Кузьмина (зав. лабораторией ИБХФ РАН) было посвящено фотохимическим реакциям красителей.

В конце заседания были вручены медали "Памяти академика Н.М. Эмануэля" за достижения в области химической и биохимической физики.

Медали "Памяти академика Н.М. Эмануэля"

ЗА ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

В знак признания заслуг и выдающегося вклада Н.М. Эмануэля в развитие научных исследований в области химической физики и физико-химической биологии Международный фонд "Научное партнерство", Российская академия наук и Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова учредили в 2007 году Медали "Памяти академика Н.М. Эмануэля" ЗА ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.

Медаль "Памяти академика Н.М. Эмануэля" является научной наградой и присуждается за достижения в области физико-химической биологии, химической кинетики, биотехнологии и биохимической физики как знак высокой

общественной оценки этих достижений на основании конкурса.

Медали "Памяти академика Н.М. Эмануэля" присуждаются отечественным и иностранным ученым, а также отечественным и иностранным научным учреждениям, которые внесли значительный вклад в развитие физико-химической биологии, химической кинетики, биотехнологии и биохимической физики.

Медали "Памяти академика Н.М. Эмануэля" присуждаются и вручаются ежегодно, начиная с 2007 года, ко дню рождения академика Н.М. Эмануэля (1 октября).

ЛАУРЕАТЫ
конкурса 2012 года, удостоенные медалей
"ПАМЯТИ АКАДЕМИКА Н.М. ЭМАНУЭЛЯ"
за достижения в области химической биохимической физики

В номинации "Российские и иностранные ученые":

Профессор, д.х.н. Кузьмин Владимир Александрович
 Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Академик РАН Лунин Валерий Васильевич
 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Профессор, д.х.н. Попов Анатолий Анатольевич
 Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Академик РАН Алдошин Сергей Михайлович
 Институт проблем химической физики (ИПХФ) РАН

Член -корреспондент НАН РА Тавадян Левон Агасиевич
 Институт химической физики им. А. Налбандяна Национальной Академии Наук
 Республики Армении

Prof. Alberto D'Amore
 Second University of Naples, Italy



В номинации "Российские и иностранные организации":

Новосибирский Научный Центр Институт
 Химической кинетики и горения
 Директор:
 д.ф.-м.н. Дзюба Сергей Андреевич

Институт биоорганической химии и
 нефтехимии НАН Украины
 Директор:
 Академик Кухарь Валерий Павлович



Награждения международного фонда "Научное партнерство" золотым знаком фонда:

К.б.н. Гончарова Светлана Александровна (ИПХФ РАН)
 Инженер - исследователь Сашенкова Татьяна Евгеньевна (ИПХФ РАН)
 К.б.н. Раевская Татьяна Анатольевна (ИПХФ РАН)

В качестве организаторов этих наград выступили Международный благотворительный фонд "Научное партнерство", Российская Академия наук и Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова.

Следующие Седьмые Эмануэлевские Чтения состоятся 1 октября 2013 года.



Памяти Владимира Александровича Точина

17 ноября 2012 года умер один из основателей Научно-производственного предприятия "Полипластик" Владимир Александрович Точин.

Закончив в 1962 г. Московский физико-технический институт, Владимир Александрович почти 20 лет проработал в Институте химической физики АН СССР. В 1967 г. он защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

В 1980 г. Владимир Александрович переходит на работу в отраслевую науку, работая руководителем лаборатории НИИПластмасс, а затем, вместе с коллективом переходит на работу во Всесоюзный научно-исследовательский институт композиционных (наполненных) полимерных материалов. Начиная с этого времени и до конца жизни, он занимается разработкой и организацией производств различных видов композиционных термопластов. На этом этапе особенно пригодились его глубокие научные знания в области физики и материаловедения композиционных материалов.

Работая в рамках научного направления "Активационное наполнение", он разрабатывает проблемы межфазного взаимодействия между полимером и наполнителем. Благодаря налаженной им экспериментальной базе для физико-механических испытаний, микроскопическим исследованиям и привлечению новых компьютерных возможностей удалось проникнуть в понимание роли химической связи в формировании свойств таких композиций, как ПП-стекловолокно, ПП-слюда. Творческий исследовательский характер, академическая школа В.А. Точина способствовали последующему развитию новых направлений при создании композиционных материалов на основе различных матриц и смесей полимеров.

В 1992 г. В.А.Точин переходит на работу в создаваемый группой энтузиастов Полипластик. Здесь он основное внимание уделяет созданию производства композиционных материалов, проявив большие организационные способности и умение объединить разных специалистов для решения конкретных задач. Последние годы Владимир Александрович посвятил организации научных исследований в компании, возглавив Научно-технический центр.

В том, что сегодня компания "Полипластик" производит свыше 70-ти тысяч тонн композиционных материалов на основе полипропилена, полиамидов-6 и 66, полибутилентерефталата для автомобилестроения, бытовой техники, электротехники, машиностроения, упаковки и строительства, а также в том, что ассортимент этих материалов составляет более 250 марок, – большая заслуга Владимира Александровича Точина.

В наших сердцах навсегда останется память о Владимире Александровиче Точине, как высокообразованном специалисте, скромном и интеллигентном человеке.

*Коллектив Научно-производственного предприятия
"Полипластик"*