

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 6

Москва
2018

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII,
У78 № 6 (202). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 200 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2018

Содержание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Акимов В.В., Хасянов Р.Ш., Осипчик В.С., Лыткин Р.П., Воробьева К.Н.	
ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА	9
Алексеева Д.Д., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С.	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3, 5 - ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	11
Алексеев В.М., Гуреньков В.М.	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА В ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЕ.....	14
Бадмаев М.А., Квасников М.Ю., Федякова Н.В., Дараселия К.К., Кузовлева Е.А.	
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ.....	17
Баторова Ю.А., Дятлов В.А., Гребенева Т.А., Панина Н.Н.	
ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ БЫСТРОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ	20
Быковская А.А., Миняйло Е.О., Бредов Н.С.	
АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛ-ТРИМЕТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ	23
Ванцян М.А., Кочетков А.И., Степанова Т.В., Волков В.В., Беседин С.П.	
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ QM-СМОЛЫ	26
Гоголева И.И., Родионова Р.В.	
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ	29
Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.	
СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЕМ	32
Ерошенко А.В., Мелкумян Е.А., Салеев Д.В., Оганян М.Г., Биличенко Ю.В.	
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОДНОРЕАКТОРНОМУ СИНТЕЗУ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	35

Желтов А.А., Попов В.Д., Майникова Н.Ф., Редькина А.А., Осипчик В.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 38

Жиронкина Н.В., Сакина А.И., Горбунова И.Ю., Пигарева В.А., Корохин Р.А.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ 41

Зеленская А.Д., Федякова Н.В.

ГРУНТ-ЭМАЛЬ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 44

Ибрагимова А.И., Журавлева И.И., Тарасова Е.Ю., Аристов В.М., Николаева Н.Ю.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО СПЕКАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА-2М 47

Иванова В.Р., Харитонов В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И. А., Гребенева Т.А., Дятлов В.А.

ВСПЕНИВАНИЕ ПОЛИАКРИЛИМИДОБРАЗУЮЩЕГО РЕАКТОПЛАСТА НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА – АНАЛОГА КОНСТРУКЦИОННЫХ ПЕН RONASELL 50

Кассин А.С., Тихонов Н.Н., Мусина А.Р., Карасев И.Ю.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ОДНОПАКЕТНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА 53

Клюкин М.А., Галыгина Е.Е., Яковлева К.А., Костромина Н.В.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 56

Коленченко А.А., Панфилова Д.В., Поляков В.А.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ..... 59

Колпинская Н.А., Карнаух К.М., Тупиков А.С.

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНСОДЕРЖАЩЕГО АРИЛОКСИФОСФАЗЕНА НА ОСНОВЕ ПАРАФОРМИЛФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА И АЛЛИЛАМИНА..... 62

Конгапшев А.А., Бербекова И.А., Паштова Л.Р., Барокова Е.Б., Шустов Г.Б.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ $BaCO_3$ И $BaSO_4$ 65

Костенко В.А., Бичевый Л.С., Повернов П.А., Борносуз Н.В., Горбунова И.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТОЙКОСТЬ К ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА..... 68

Крамарев Д.В., Чалая Н.М., Набиуллин А.Ф., Брыскина А.С., Осипчик В.В.

РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ 71

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Аристов В.М.

**СТОЙКОСТЬ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАЩИТНЫХ ШЛЕМОВ
К УДАРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ НОЖА 74**

Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ..... 77**

Макаров А.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Маркина П.А., Рыльцова П.И.

**РАЗРАБОТКА МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИХСЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ..... 80**

Мараховский К.М., Панова Д.Н., Горшкова Е.А., Галыгина Е.Е., Трегубенко М.В.

**ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИНОВОЛАЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО..... 83**

Машкова А.А., Маркова М.А., Гайнутдинов А.Р., Сербин С.А., Олихова Ю.В.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДОРОЖНОГО
СТРОИТЕЛЬСТВА..... 86**

Мжачих И.Е., Орозбекова Д.Р., Шель П.Н., Аристов В.М., Путилина П.М.

**РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО
ПОЛИСТИРОЛА..... 89**

Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

**СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В
СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ..... 92**

Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Зайцева Л.В., Осипчик В.С.

**СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СРЕДСТВАХ
БРОНЕЗАЩИТЫ 94**

Муслинов Р.А., Оганян М.Г., Ерошенко А.В., Биличенко Ю.В.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ
СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 97**

Набиуллин А.Ф., Осипчик В.С., Кочетков А.И., Жуков А.Ф., Крыльцов И.С.

**РАЗРАБОТКА ЭПОКСИКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ 100**

Нагорная В.С., Осипчик В.С., Соловьянчик Л.В.

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ
САЖЕЙ 103**

Нгуен Ван Нган, Малаховский С.С., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.

**ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА..... 106**

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Чан Ван Кыонг

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНОГЛИНЫ НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ
МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА В СМЕСЯХ С
ПОЛИПРОПИЛЕНОМ..... 109**

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Совык Д.Н., Нгуен Конг Тинь

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИТЬЕВЫХ ОБРАЗЦОВ НАПОЛНЕННЫХ
КОРОТКИМИ БАЗАЛЬТОВЫМИ ВОЛОКНАМИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО
ЭЛАСТОМЕРА 112**

Никовский И. А., Тупиков А. С.

СИНТЕЗ ДИКЕТОКАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАЗЕНА..... 115

Никонов В.А., Хасянов Р.Ш., Жданов И.А., Шаталова Е.А., Рудаковская Е.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ГРАФИТОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАМИДА 6..... 118**

Новоселова Ю.И., Пауков А.М., Шерышев М.А., Акимов К.В., Диканова Н.С.

**3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ В САД-СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ПРОГРАММЫ SOLID
WORKS..... 120**

Орлов А.В., Сарычев И.А., Сиротин И.С.

**СИНТЕЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА БАЗЕ ФОСФАЗЕНОВ СО
СПИРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ..... 123**

Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Павлов А.В., Алексеенко А.В.

**КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ
ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ 126**

Павлов А.В., Сивцева К.Т., Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Квасников М.Ю.

**ЛАКОКРАСОЧНАЯ СИСТЕМА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ГРУНТА И САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ
ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЛАКА 129**

Панова М.О., Романченко Е.А., Клабукова Л.Ф., Краснов А.П., Мачуленко Л.Н.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛФТАЛЕИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
КОМПОЗИТОВ..... 132**

Пауков А.М., Новоселова Ю.И., Шерышев М.А. Толич А.И., Кропачев В.М.

**ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕРЖНЕВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СОПОЛИМЕРА
ЭТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, НАПОЛНЕННОГО ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА 135**

Пелясова Д.А., Лвин Ко Ко, Квасников М.Ю.

ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ..... 138

Пиминова К.С., Петунова М.Д., Старожицкий М.В., Кравченко Т.П., Аскадский А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 141

Полунин С.В., Ижа Д. Г., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Донсков Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ..... 144

Ражева Т.В., Степанов Н.А., Подорожко Е.А., Ефременко Е.Н., Лозинский В.И.

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАПОЛНЕННЫХ НАНОВОЛОКНАМИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 147

Сакина А. И., Свиридова Е.С., Калинина Н.К., Безруков Н.П., Пессяникова Е.Д.

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ 150

Сербин С.А., Тиманцев Я.А., Яковлева К.А., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ 153

Сергеева Д.А., Сарычев И.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕГОРЮЧИХ ПОЛИМЕРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛАКРИЛАТА С 3-ХЛОП-1,3-БУТАДИЕНИЛ-2-ФОСФОНАТОМ 156

Силицкий Н.Н., Смирнова Ю.Н., Клабукова Л.Ф., Ключников С.А., Рудаковская Е.Г.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА С₆₀ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ..... 159

Трушкина И.М., Панфилова Д.В., Поляков В.А.

СИНТЕЗ 1,3,3,5,5-ПЕНТА(4-АЛЛИЛ-2-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-1-П-(β-КАРБОКСИ-ЭТЕНИЛ-ФЕНОКСИ) ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА..... 162

Устиновская М.А., Апанович Н.А., Кочнова З.А.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ..... 164

Хаптаханова П.А., Биличенко Ю.В., Успенский С.А.

ОПТИМИЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСПЛАВЕ..... 166

Харитонов В.Г., Иванова В.Р., Серегина Т.С., Деревнин И. А., Лусс А. Л., Дятлов В.А.

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ, СНИЖАЮЩИЕ ВЫХОД 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВАКУУМНОМ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛ-2-ЦИАНАКРИЛАТА..... 169

Хмельницкий В.В., Шимкин А.А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНЫХ БЕНЗОКСАЗИНОВ 172

Хохлова К.А., Лобова Ю.В., Иноземцева А.С., Зьонг Н.Т., Биличенко Ю.В.

ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 175

Цыриторов Ц.Б., Андреева Т.И., Вахтинская Т.Н., Кравченко Т.П., Лукашов Н.И.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА
ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА ДЛЯ СВЕТОДИОДНОГО ОСВЕЩЕНИЯ 178**

Чернышева А.И., Есин А.С., Горлов М.В., Бредов Н.С.

**НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ХЛОРА В СОСТАВЕ МОДЕЛЬНЫХ
КОРОТКОЦЕПНЫХ ОЛИГОФОСФАЗЕНОВ 181**

Чистяков Д.С., Пичугин А.Ю., Сиротин И.С.

СИНТЕЗ 1,3,5-ТРИГИДРОКСИ-1,3,5-ТРИФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА 184

Шабалтас Ю.А., Краснов К.В., Кравченко Т.П., Пачина А.Н., Селезнева К.В.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА 187**

Юдаев П.А., Филатов С.Н.

**СИНТЕЗ 4,4'-ДИМЕТАЛЛИЛОКСИДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА И ПОЛИМЕРА НА ЕГО
ОСНОВЕ 190**

Яковлева К.А., Ней Зо Лин, Кравченко Т.П., Машкова С.С., Осипчик В.С.

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АРМИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА 193**

Ярмизина А.Ю., Майникова Н.Ф., Желтов А.А., Смирнова Ю.Н., Аристов В.М.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЯХ 196**

УДК 67.03:678

Акимов В.В., Хасянов Р.Ш., Осипчик В.С., Лыткин Р.П., Воробьева К.Н.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Акимов Вадим Вячеславович, студент 2 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: vadim-akimov23@yandex.ru

Хасянов Рушан Шамильевич, прикрепленец кафедры технологии переработки пластмасс;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Лыткин Роберт Павлович, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Воробьева Ксения Николаевна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В статье исследовано влияние введения концентратов стабилизирующих систем на основе полиэтилена на деформационные характеристики полипропилена. Показано, что введение определенной концентрации термо- и светостабилизирующей системы на основе полиэтилена влияют на прочность и относительное удлинение образцов из полипропилена.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, стабилизирующие системы, растяжение, относительное удлинение.

INFLUENCE OF THE INTRODUCTION OF CONCENTRATES OF STABILIZING SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE ON THE DEFORMATION CHARACTERISTICS OF POLYPROPYLENE

Akimov V.V., Khasyanov R.Sh., Osipchik V.S., Lytkin R.P., Vorobjeva K.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of the introduction of concentrates of stabilizing systems on the basis of polyethylene on the deformation characteristics of polypropylene is investigated in the article. It has been shown how the introduction of several amounts of concentrations of thermo- and light stabilizing systems based on polyethylene affect the strength and relative elongation of samples from polypropylene.

Keywords: polypropylene, polyethylene, stabilizing systems, stretching, elongation.

Введение

Полипропилен является одним из самых распространенных базовых полимеров. Его можно перерабатывать как экструзией, так и литьем под давлением. Благодаря хорошим физическим свойствам он может применяться в различных отраслях промышленности, в том числе в автомобилестроении (корпуса приборов, элементы интерьера и т.д.). Из него производятся корпуса и детали бытовых приборов, контактирующих с пищевыми продуктами. Он применяется в медицине, из него можно получать прозрачные пленки, благодаря этому он является одним из лидеров использования в индустрии упаковки. Также одним важным свойством полипропилена является возможность изготовления из него волокон, которые используются для получения полотна и нетканых материалов. Недостатками чистого полипропилена является его низкая морозостойкость - около 16°C, чувствительность к световому и кислородному воздействию.

В процессе производства и эксплуатации изделия из полипропилена подвергаются различным воздействиям, что ухудшает его физические, механические, реологические и эксплуатационные свойства. Одним из самых значительных видов воздействий на его свойства является термодеструкция и фотодеструкция. Чтобы увеличить время использования изделий из

полипропилена и сохранения его первоначальных свойств, необходимо вводить в полимер стабилизаторы. Стабилизаторы вводят как непосредственно в чистом виде, так и в виде мастербачей (концентрат вещества в полимере) для лучшего распределения малых количеств добавки [1].

Цель работы - изучение изменения прочности и относительного удлинения при разрыве полипропилена в зависимости от содержания концентрата термо- и светостабилизирующей системы на основе линейного полиэтилена.

Экспериментальная часть

Для испытаний был выбран полипропилен ПП30 (ТУ 2211-074-05766563-2005 с изм. I-3 производства ОАО «Уфаоргсинтез»). Концентраты были сделаны на основе линейного полиэтилена ЛПЭ318В (EN10204-2.2 производитель Sabic) с вводом термо- и светостабилизаторов через шестизонный двухшнековый экструдер с однонаправленным вращением шнеков компании Nanjing Chuangbo Machinery Co. при температурах от 170 до 190°C и с отношением L/D = 42 (D = 26мм). Затем непосредственно в полипропилен, также на двухшнековом экструдере, были введены мастербачи концентрацией 1, 2, 3,5 и 7мас.%. Далее для испытаний на растяжение были отлиты под давлением образцы типа 1В по ГОСТ 11262-2017 [2]. На гидравлической универсальной разрывной машине типа

Р были испытаны по 10 образцов каждой концентрации при комнатной температуре, а также образцы чистого полипропилена. Далее были вычислены средние арифметические значения прочности (рис.1) и относительного удлинения для каждого образца (рис.2).

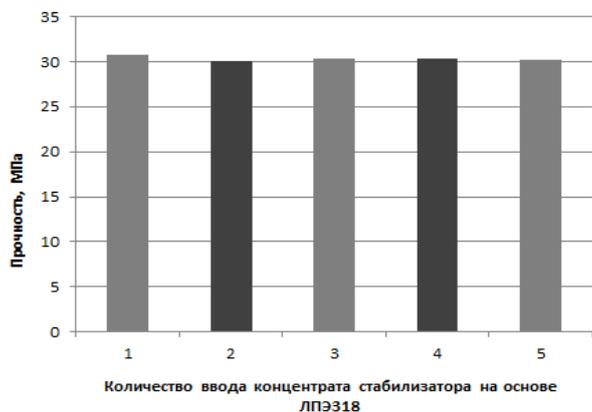


Рис.1. Изменение прочности ПП30 в зависимости от количества ввода концентрата стабилизатора на основе ПЭ: 1 - ПП30 чистый; 2 - ПП30 + 1% мастербатча; 3 - ПП30 + 2% мастербатча; 4 - ПП30 + 3,5% мастербатча; 5 - ПП30 + 7% мастербатча

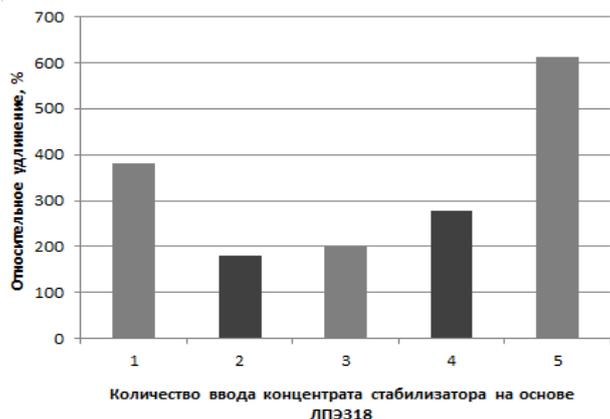


Рис.2. Изменение относительного удлинения ПП30 в зависимости от количества ввода концентрата стабилизатора на основе ПЭ: 1 - ПП30 чистый; 2 - ПП30 + 1% мастербатча; 3 - ПП30 + 2% мастербатча; 4 - ПП30 + 3,5% мастербатча; 5 - ПП30 + 7% мастербатча

В качестве сравнения был испытаны образцы чистого ПП30 со средним относительным удлинением 380,33%. По паспорту на материал полипропилен Бален 01030 указано относительное удлинение на разрыв 200-400%. По паспорту на материал линейный полиэтилен 318В Sabic относительное удлинение 710%.

Из рисунка 1 видно, что прочность образцов остается неизменной по сравнению с прочностью чистого полипропилена в пределах погрешности. Из рисунка 2 видно, как небольшое количество полиэтилена негативно сказывается на относительное удлинение полипропилена. Подобный результат влияния полиэтилена на полипропилен описывается в работе [3]. При введении 1мас.% мастербатча относительное удлинение образца по сравнению с чистым полипропиленом ухудшилось более чем в 2 раза. Далее при увеличении концентрации концентрата до 2мас. и 3,5мас.% удлинение увеличивается с увеличением концентрации мастербатча, но оно также

меньше по сравнению с чистым ПП30. Затем при увеличении концентрации до 7мас.% наблюдается значительное увеличение относительного удлинения образца. По сравнению с чистым ПП30 удлинение с концентрацией мастербатча в 7мас.% увеличивается в 1,5 раза.

Результаты испытаний образцов полипропилена показаны на рисунке 3.

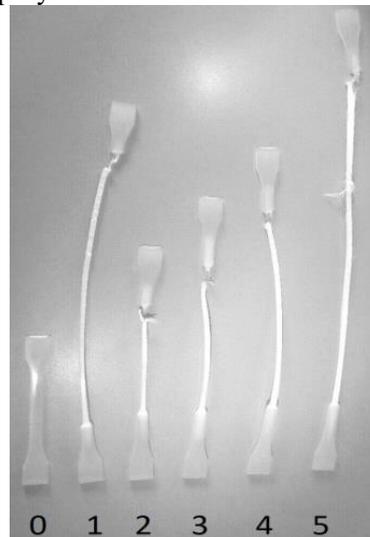


Рис.3. Образцы полипропилена до и после испытаний: 0-исходный образец; 1 - ПП30 чистый; 2 - ПП30 + 1% мастербатча; 3 - ПП30 + 2% мастербатча; 4 - ПП30 + 3,5% мастербатча; 5 - ПП30 + 7% мастербатча

Данные эффекты предположительно возникают вследствие того, что ЛПЭ в малых количествах ведет себя как диспергированный наполнитель и не влияет на прочностные характеристики, но в свою очередь ПП30 и ЛПЭ плохо совместимы и на границе раздела ПП30/ЛПЭ сконцентрированы дефекты, которые могут значительно влиять на деформационные характеристики изделия. Однако, при последующем увеличении содержания ЛПЭ в смеси удлинение при разрыве заметно возрастает. Это может быть связано с тем, что в высоких концентрациях ЛПЭ выделяется в отдельную сплошную фазу, которая при разрыве и придает материалу удлинение, присущие чистому ЛПЭ 318.

Авторы выражают благодарность компании ООО «Гамма-Пласт», в лице директора по науке и развитию Захарову Дмитрию Борисовичу за предоставление материалов и оборудования для испытаний.

Список литературы

1. Манфред А. и др. Мастербатчи красителей и добавок в практике: Техническая литература: - изд.: VM VERLAG GmbH Кёльн, 2007. – 198 с.
2. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытаний на растяжение. – Введ. 10.01.2018 М.: Стандартиформ, 2018. – 24 с.
3. Новинский Г.М., Никитина И.В., Филатов А.В., Крыжановский В.К. Влияние полимерных добавок на деформационно-прочностные и реологические свойства технологических отходов полипропилен-полиэтиленовых смесей // Технология высокомолекулярных соединений. СПбГТИ. – 2011. - №4. – С. 45-49.

УДК 541.64

Алексеева Д.Д., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5 - ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Алексеева Диана Даудовна, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс; e-mail: dd_alekseeva@mail.ru

Сапожников Дмитрий Александрович, старший научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений;

Выгодский Яков Семенович, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им.

А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Россия, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Синтез полиимидов с комплексом технологических и эксплуатационных свойств актуален и активно развивается. Изучены закономерности синтеза двух сополиимидов методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации с участием 3,5-диаминобензойной кислоты, выполняющей роль сомономера и катализатора. Полученные сополиимиды растворимы в ряде органических растворителей, характеризуются высокими молекулярными массами ($\eta_{\text{лог}} = 0,7 - 1,3$ дл/г) и термическими характеристиками ($T_c = 345 - 350^\circ\text{C}$ и $T_{10\%} = 515 - 540^\circ\text{C}$). Данные сополиимиды перспективны, например, в роли высокотемпературностабильных покрытий.

Ключевые слова: сополиимиды, поликонденсация, одностадийный метод синтеза, 3,5-диаминобензойная кислота, органорастворимость, покрытия.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYIMIDES BASED ON 3,5-DIAMINOBENZOIC ACID

Alekseeva D.D., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Y.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Synthesis of polyimides with a complex of technological and working properties is relevant and actively developed. The synthesis of two copolyimides by one-step high-temperature polycondensation involving 3,5-diaminobenzoic acid as a comonomer and a catalyst was studied. The resulting copolyimides are soluble in a set of organic solvents are characterized in high molecular weights ($\eta_{\text{inh}} = 0.7-1.3$ dL/g) and thermal properties ($T_g = 345-350^\circ\text{C}$ and $T_{10\%} = 515-540^\circ\text{C}$). These copolyimides are perspective, for example, as high-temperature coatings.

Keywords: copolyimides, polycondensation, one-step synthesis, 3,5-diaminobenzoic acid, organosolubility, coatings.

Введение

Ароматические полиимиды (ПИ) широко используются в различных областях современной техники в виде волокон, пленок, покрытий и других материалов, прежде всего благодаря высокой тепло- и термостойкости, способности выдерживать значительные механические нагрузки с большими колебаниями температур и повышенным радиационным фоном [1-2].

Существенным недостатком многих промышленных полиимидов является нерастворимость в органических растворителях, что усложняет их переработку и применение. Поэтому синтез органорастворимых полиимидов, сочетающих комплекс ценных эксплуатационных свойств, например, высокие термические, механические, диэлектрические свойства, оптическую прозрачность пленок и т.д., активно развивается [3]. Оптическая прозрачность особенно важна в современных электронных средствах связи, в смарт – стеклах, оптических сенсорах и других

высокотехнологичных устройствах [4]. Варьированием химического строения диаминов и диангидридов можно получать полиимиды с уникальными свойствами или достигать заданные эксплуатационные характеристики. Улучшить растворимость ароматических полиимидов можно введением объемистых боковых заместителей, например, «карбовых» групп, гибких мостиковых фрагментов и т.д. Важные свойства сочетают фторсодержащие полимеры. Так, гексафторпропиленовые группировки придают полиимидам органорастворимость, а также снижают окраску полиимидных пленок [5].

Традиционный метод получения полиимидов основан на двухстадийном процессе, широко применяемом в промышленности и позволяющем синтезировать на первой стадии высокомолекулярные растворимые прекурсоры – полиамидокислоты (ПАК) [6], которые подвергают термической или химической имидизации. В настоящей статье использован альтернативный

метод синтеза полиимидов, который ранее разработан в ИНЭОС РАН и заключается в одностадийной поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. Преимущество этого метода состоит в простоте его воспроизведения и получении высокомолекулярных полностью имидизованных полимеров. Обычно, для получения высокомолекулярных ПИ одностадийной поликонденсацией требуется проведение процесса при температурах 180-200 °С с использованием катализатора, например, бензойной кислоты. В связи с этим, представляло интерес изучение возможности применения 3,5-диаминобензойной кислоты, как в качестве одного из сомономеров, так и в роли катализатора формирования высокомолекулярных ПИ.

Целью данной работы было изучение синтеза сополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе и исследование свойств полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и растворители. 3,5-Диаминобензойную кислоту ($T_{пл.}=236-237^{\circ}\text{C}/234-235^{\circ}\text{C}$ (эксп./лит.)), диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксихидрофенил-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана-2 (диангидрид 6F) ($T_{пл.}=244-245^{\circ}\text{C}/244-247^{\circ}\text{C}$ (эксп./лит.)), 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорен ($T_{пл.}=236,5-237,5^{\circ}\text{C}/236^{\circ}\text{C}$ (эксп./лит.)), диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксихидрофенилоксида (диангидрид ДФО) ($T_{пл.}=225,5-229^{\circ}\text{C}/227^{\circ}\text{C}$ (эксп./лит.)) очищали возгонкой в вакууме (20 Па) при температуре, близкой к их температуре плавления. Температуры плавления мономеров соответствовали литературным данным [7].

m-Крезол перегоняли в вакууме в атмосфере сухого аргона ($T_{кип.}=100^{\circ}\text{C}/10$ мм.рт.ст.). *N*-метил-2-пирролидон (*N*-МП) перегоняли над СаН₂ в вакууме в атмосфере сухого аргона. *N,N*-Диметилформамид (ДМФА), циклогексанон (ЦГН) и хлороформ (ХЛФ) использовали без предварительной очистки [8].

Синтез сополиимидов. Сополиимиды получали одностадийной высокотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в растворе *m*-крезола или *N*-МП.

Методы исследования. Логарифмическую вязкость ($\eta_{лог.}$) растворов 0,05 г полимера в 10,0 мл указанного растворителя определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда при температуре 25,0 °С и атмосферном давлении. Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости нагревания 5 °С/мин на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия). Термомеханические кривые снимали на приборе фирмы TA Instruments TMA Q400 при скорости нагрева 5 °С/мин.

Обсуждение результатов

Сополиимиды синтезировали одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в

различных растворителях. В качестве диангидрида были выбраны диангидрид 6F и более коммерчески доступный диангидрид ДФО. Благодаря наличию гибких мостиковых групп оба этих мономера способствуют формированию органорастворимых ПИ.

Нами было выдвинуто предположение, что 3,5-диаминобензойная кислота может выступать не только в роли сомономера, но и катализировать процесс формирования высокомолекулярного ПИ аналогично бензойной кислоте.

С целью оценки закономерностей образования ПИ-1 (рис.1) исследована зависимость логарифмической вязкости полимера от продолжительности реакции в *m*-крезоле (рис.2, кривая 1). Из представленных результатов (рис.2, кривая 1) видно, что вязкость полиимиды монотонно нарастает и достигает 0,7 дЛ/г спустя 5 ч реакции.

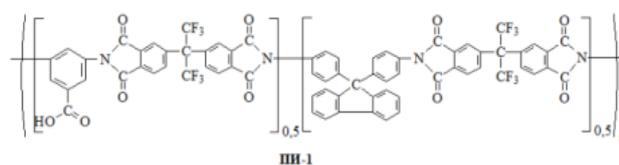


Рис.1. Структурная формула ПИ-1

ПИ-1 растворим в *m*-крезоле, *N*-МП, ЦГН, ДМФА и не растворим в хлороформе. Термические исследования ПИ-1 показали, что его $T_c = 350^{\circ}\text{C}$ и $T_{10\%} = 515^{\circ}\text{C}$.

По аналогии с фторированным сополиимидом в растворе *m*-крезола синтезирован высокомолекулярный сополимер ($\eta_{лог.} = 1,1$ дЛ/г) с использованием диангидрида ДФО в качестве сомономера (ПИ-2). Полимер растворим в диполярных апротонных растворителях и характеризуется $T_c = 345$ и $T_{10\%} = 540^{\circ}\text{C}$.

Традиционным растворителем для одностадийного синтеза полиимидов принято считать *m*-крезол. Однако синтез полиимиды в данном растворителе влечет за собой неизбежность дальнейшего трудоемкого и затратного процесса выделения и очистки полимера.

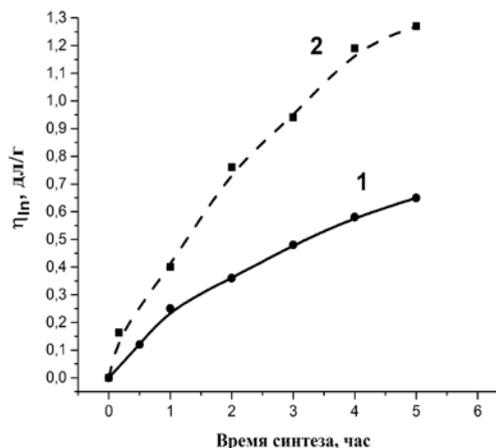


Рис.2. Зависимость логарифмической вязкости полиимиды ПИ-1 (кривая 1) и ПИ-2 (кривая 2) от продолжительности реакции

Синтез ПИ-1 осуществляли в *m*-крезоле, а ПИ-2 в N-МП.

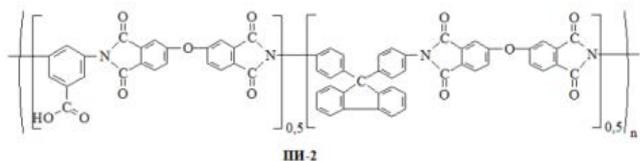


Рис.3. Структурная формула ПИ-2

В то же время N-МП, используемый для синтеза ПАК и гораздо менее токсичный растворитель, широко применяем для изготовления полиимидных покрытий. Поэтому представляло интерес изучение возможности синтеза высокомолекулярного ПИ в среде N-МП, что позволило бы значительно упростить технологию изготовления полиимидного лака и избежать стадии выделения, фильтрации, очистки и сушки полимера с последующим приготовлением лака на его основе. С этой целью нами был осуществлен синтез полиимида ПИ-2/2 на основе 3,5-диаминобензойной кислоты, диангирида ДФО и анилинфлуорена в растворе N-МП и изучена зависимость молекулярной массы сополиимида от времени реакции (рис.2, кривая 2). Из рисунка 2 видно, что высокомолекулярный ПИ-2/2 с $\eta_{\text{лог}} = 0,8$ дл/г образуется уже через 2 ч реакции и достигает 1,3 дл/г спустя 5 ч.

Заключение

Продемонстрирована принципиальная возможность синтеза высокомолекулярных сополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты в отсутствие дополнительного катализатора реакции как в *m*-крезоле, так и в N-МП. Полученные сополиимиды растворимы в диполярных

апротонных растворителях, а фторированный ПИ-1 и в циклогексаноне. Полимеры характеризуются высокими молекулярными массами ($\eta_{\text{лог}} = 0,7 - 1,3$ дл/г), тепло- и термостойкостью ($T_c = 345 - 350^\circ\text{C}$ и $T_{10\%} = 515 - 540^\circ\text{C}$). Дополнительным преимуществом синтеза ПИ в среде N-МП является отсутствие необходимости выделения и очистки синтезированного ПИ, а полученный в ходе реакции полиимидный лак может быть применен для формирования покрытия.

Список литературы

- Liaw D. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Prog. Pol. Sci. — 2012.—Vol. 37. — № 7. — P. 907. — 974.
- Попок В.Н., Азарко И.И., Хайбулин Р.И. // Журнал техн. физики. — 2002. — Т. 72. — № 4. — С. 88.
- Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. — Т. 42. — № 7. — С. 1225.
- Liu J.G., Ni H.J., Wang Z.H. // Optoelectronics - Materials and Devices. — InTech. — 2015.
- Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез свойства и своеобразие // Успехи химии. — 1996. — Т. 65. — № 3. — С. 249.
- Выгодский Я.С. Исследование в области синтеза и свойств кардовых полиимидов: диссертация на соискание ученой степени д. х. н. — 1980.
- Aldrich. Catalogue Handbook of Fine Chemicals. — 2012-2014
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Органические растворители. М.: ИЛ. 1958. — 518с.

УДК 547.316

Алексеев В.М., Гуреньков В.М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТОЧНОГО ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА В ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЕ

Алексеев Вячеслав Михайлович, м.н.с. лаборатории 1.4 НИИПМ АО «Институт пластмасс», студент второго курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: nime2008@ya.ru;

Гуреньков Владимир Михайлович, начальник лаборатории 1.4 НИИПМ АО «Институт пластмасс», аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В данной работе представлен метод определения количества остаточного дифенилсульфона в полиэфирэфиркетоне.

Ключевые слова: полиариленэфиркетоны, полиэфирэфиркетон, термопластичные полимеры, дифенилсульфон, методы очистки.

METHOD OF MEASUREMENT OF RESIDUAL DIPHENYL SULPHONE IN POLYETHERETHERKETONE

Alexeev V.M., Gurenkov V.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In current work method of measurement of diphenylsulphone in aromatic polyetheretherketone and analysis of residual solvent are shown.

Keywords: poly arylene ether ketones thermoplastic polymers, diphenyl sulphone, methods of purification.

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) представляет собой высокомолекулярный полимер линейного строения, содержащий арильные фрагменты в составе основной цепи. Несмотря на способность к сопротивлению высоким температурам, существует множество способов переработки данного соединения. Температура плавления ПЭЭК достигает 400°C и выше, а величина допустимых рабочих температур при продолжительном использовании достигает 260°C и выше [1]. При этом данный полимер обладает также многими выдающимися свойствами, такими как: сопротивление истиранию, высокой химической стойкостью, открытому огню, воздействию воды и пары, радиации и т.д. [2]. Следовательно, ПЭЭК широко может быть использован в военной промышленности (детали насосов и компрессоров, седла шаровых клапанов, подшипники, ролики, шестерни, зубчатые колеса, втулки, ходовые гайки, высокотемпературные изоляторы, вентили, шаровые краны, измерительные поршни) [3], медицине (инструменты для медицины, стерилизационные контейнеры, биосовместимые имплантаты) [4,5], пищевой промышленности (части подверженные стерилизации, дозаторы, смесительные устройства и другие детали пищевого оборудования) [1], в аэрокосмической и ядерной промышленности (в условиях сильного радиационного излучения), для изделий, подвергающихся электрическим нагрузкам (платы микросхем и контроллеры) [6].

Стоит отметить также возможность применения ПЭЭК для производства материала для изоляции проводов и деталей, напрямую взаимодействующих с электричеством и печатных плат [7]. Однако, для использования ПЭЭК в этом

направлении необходима высокая степень чистоты полимера, исключая наличие токопроводящих примесей, в связи с чем возникает необходимость разработки методов очистки продукта от растворителей и побочных продуктов.

Данная статья посвящена методике определения остаточного содержания дифенилсульфона в очищенном порошке полиэфирэфиркетона.

Экспериментальная часть

Описываемая методика предназначена для количественного определения содержания остаточного растворителя в исследуемом образце полимера. В настоящей работе определяемым веществом является дифенилсульфон (ДФС), исследуемый образец – полиэфирэфиркетон (ПЭЭК). Предварительную очистку образцов ПЭЭК от ДФС проводили, многократно промывая перхлорэтиленом; от неорганических солей - многократно промывая дистиллированной водой. Вышеприведенные процессы осуществляли при нагревании. Очистка проводилась с помощью фарфоровой чаши, электроплитки, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. ПЭЭК был получен нуклеофильным методом с использованием дифторбензофенона в качестве одного из мономеров, гидрохинона в качестве второго мономера, дифенилсульфона в качестве растворителя, карбонатов натрия и калия в качестве катализатора [8].

Для количественного определения содержания остаточного растворителя в исследуемом образце в настоящей методике используется метод экстракции. Состав выделенных продуктов определяли спектральными методами ИК-Фурье- и ЯМР-спектроскопии.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы: водяная баня, колба коническая, объёмом 250 мл, весы аналитические, обратный холодильник, бумажный фильтр, фарфоровая чаша для выпаривания, аппарат Сокслета, сушильный шкаф; реактивы и материалы: ацетон гост 2603-79, образец полиэфирэфиркетона.

Выбор способа подготовки (измельчения) образцов и параметров проведения процесса экстракции осуществляли на основе данных, полученных в ходе предварительных исследований. Оценивали влияние на процесс выделения ДФС следующих параметров: степень измельчения порошка полимера, определяемая продолжительностью стадии измельчения; способ проведения экстракции (в аппарате Сокслета, в колбе); время проведения экстракции.

Пример 1. Экстракция в аппарате Сокслета. Навеску образца полимера завернули в конверт из бумажного фильтра. Определили общий вес конверта и поместили его в насадку Сокслета. Налили в колбу 160 мл ацетона. Закрепили насадку на колбу. Поставили колбу на водяную баню, присоединили холодильник и включили нагрев водяной бани. Начали отсчет времени экстракции с момента начала конденсации растворителя. После окончания экстракции промыли насадку небольшим количеством чистого ацетона и слили его в колбу. Взвесили чашу для выпаривания. Поместили в чашу для выпаривания содержимое колбы.

Пример 2. Экстракция в колбе. Колбу, объёмом 200 мл, взвесили на аналитических весах, и поместили в неё навеску порошка ПЭЭК, добавили в колбу 100 мл ацетона. Установили колбу на водяную баню, присоединили и закрепили обратный холодильник. Открыли подачу воды в холодильник и включили водяную баню, включили нагрев водяной бани.

Начали отсчет времени экстракции с момента начала кипения растворителя. По истечении времени экстрагирования отключили баню и охладили колбу. После охлаждения колбы перекрыли воду в холодильнике. Подготовили воронку с фильтровальной бумагой; взвесили чашу для выпаривания. Сняли колбу с бани и отфильтровали содержимое в чашу.

Пример 3. Получение экстракта. Чашу с растворителем, содержащим выделенный ДФС, поместили на водяную баню и выпарили досуха при 65 |70°C; затем поместили чашу с экстрактом в сушильный шкаф и сушили до постоянной массы при температуре 100°C. Остудили чашу в эксикаторе. Взвесили чашу и определили количество выделенных веществ.

Обсуждение результатов

Идентификацию выделенных продуктов проводили по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исследование проводили с использованием оборудования: ИК-спектроскопия (ИКС): ИК-Фурье спектрофотометр фирмы “Перкин Элмер” (США) модель Spectrum One, снабженный приставкой UATR фирмы “Перкин Элмер” (США) с кристаллом Di/ZnSe и однократным отражением. Спектры образцов обрабатывали с помощью программы Spectrum v 5.3.0. с коррекцией базовой линии и приведением к единой шкале. По данным ИК-спектроскопии (рисунок 1), ацетоновый экстракт порошка ПЭЭК представляет собой < 100% ДФС.

Был проведён анализ влияния различных параметров на степень извлечения ДФС, в частности способа измельчения, способа проведения экстракции, влияние времени измельчения и влияние времени экстрагирования.

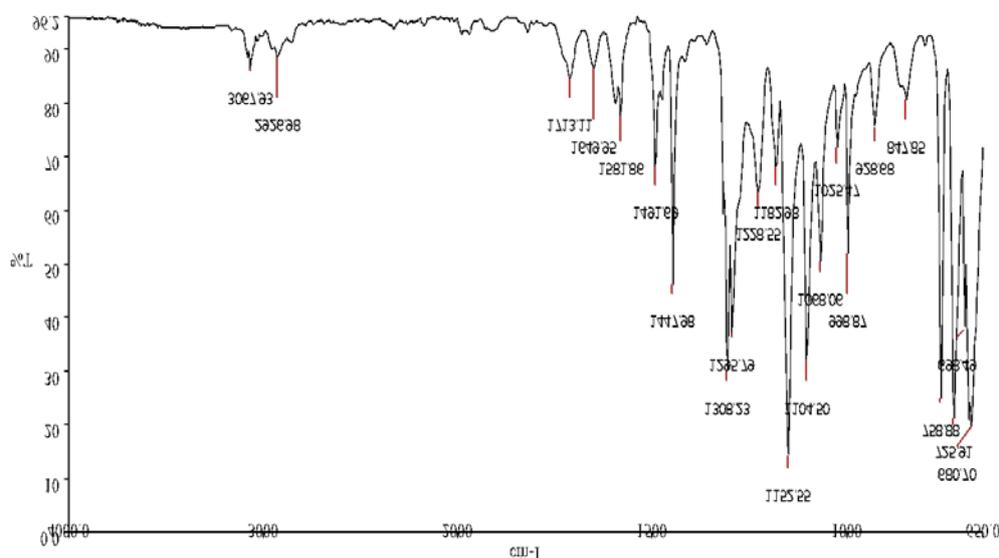


Рис. 1. ИК-спектр ацетонового экстракта порошка ПЭЭК

В таблице 1 приведены результаты сравнения методов измельчения. Измельчение синтезированных образцов по методике нуклеофильного синтеза, описанной выше, проводили в течение 30 минут. Выбор продолжительности описываемого процесса обусловлен предыдущими экспериментами, а также гранулометрическим анализом. Параметры измельчения в шаровой мельнице: время составило от 20 до 40 минут; использовались металлические шары с диаметров 20 миллиметров в количестве 20 штук, скорость вращения мельницы составила 350 оборотов в минуту. При измельчении в шаровой мельнице получается порошок ПЭЭК со средними размерами 50-60 мкм, из которых не менее 80% составляет частицы со средними размерами 40-70 мкм.

Таблица 1. Влияние способа измельчения на степень извлечения ДФС

Количество выделенного ДФС, % масс.	Способ измельчения	
	кофемолка	шаровая мельница
	1,0	1,93

Влияние способа проведения экстракции (в аппарате Сокслета, колбе) на количество выделенного ДФС приведено в таблице 2. В качестве методов экстракции были выбраны два метода: экстракция в одnogорлой колбе и экстракция в аппарате Сокслета. В качестве экстрагента применяли ацетон. Как видно из таблицы, экстракция в аппарате Сокслета предпочтительней, несмотря на большую трудоёмкость, и поэтому было решено использовать этот метод.

Таблица 2. Влияние способа проведения экстракции на степень извлечения ДФС

Количество выделенного ДФС, % масс.	Способ проведения экстракции/ количество выделенного ДФС, % масс	
	Колба	Аппарат Сокслета
	1,4	1,93

Также было изучено влияние времени измельчения порошка в шаровой мельнице на степень очистки ДФС, результаты приведены в таблице 3. Параметры измельчения в шаровой мельнице приведены выше. Как видно из таблицы, дополнительное время измельчения незначительно влияет на количество выделенного ДФС.

Таблица 3. Влияние времени измельчения на степень извлечения ДФС при очистке в аппарате Сокслета

Количество выделенного ДФС, % масс.	Время измельчения, мин	
	20	40
	1,93	2,01

Было оценено влияние времени экстрагирования в аппарате Сокслета на степень извлечения ДФС, результаты приведены в таблице 4.

Как видно из таблицы, удвоение времени экстрагирования влияет на результат незначительно.

Таблица 4. Влияние времени экстрагирования на степень извлечения ДФС при очистке в аппарате Сокслета

Количество выделенного ДФС, % масс.	Время экстрагирования, час	
	3	6
	1,93	1,95

В результате проведенных исследований было изучено влияние различных параметров на степень извлечения растворителя дифенилсульфона из ацетонового порошка полиэфирэфиркетона, что позволило более точно оценить количество примесей в полимере и предсказать физико-механические и термические свойства полимера и при необходимости произвести дополнительную очистку. Также в ходе работы было выявлено оптимальное время экстракции, составившее 3 часа. Исходя из полученных данных, предпочтительным способом измельчения является посредством шаровой мельницы в течение не менее 20 минут. Помимо прочего, был определен наиболее эффективный метод экстракции - в аппарате Сокслета, который также является более трудоемким среди исследованных способов.

Список литературы

1. Wu G., Xie Y. Process for preparing a polyether ether ketone : пат. 8236919 США. – 2012.
2. Ono S., Iwahara T. Polyether ether ketone, and method for purification of polymer material : пат. 8575298 США. – 2013.
3. Moon G. Y., Rhim J. W. Sulfonated peek ion exchange membranes for direct methanol fuel cell applications //Macromolecular research. – 2007. – Т. 15. – №. 4. – С. 379-384.
4. Williams D. F., McNamara A., Turner R. M. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications //Journal of materials science letters. – 1987. – Т. 6. – №. 2. – С. 188-190.
5. Ha S. W. et al. Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications //Surface and coatings technology. – 1997. – Т. 96. – №. 2-3. – С. 293-299.
6. Davim J. P. et al. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components //Composite Structures. – 2003. – Т. 62. – №. 1. – С. 67-73.
7. Normand B. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: application to PEEK thermally sprayed coating //Electrochimica acta. – 2004. – Т. 49. – №. 17-18. – С. 2981-2986.
8. Алексеев В. М., Гуреньков В. М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 11 (192). –С.11-13.

УДК 667.64

Бадмаев М.А., Квасников М.Ю., Федякова Н.В., Дараселия К.К., Кузовлева Е.А.

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Бадмаев Максим Александрович, магистрант 1 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,

e-mail: kvasnikovm@mail.ru;

Федякова Наталья Владимировна, к.т.н., ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Дараселия Кристина Кобовна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Кузовлева Екатерина Алексеевна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе описано получение новых лакокрасочных композиций для металлических и неметаллических подложек, покрытия из которых способны при нагревании к самовосстановлению.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия, самозаживляющиеся покрытия.

SELF-HEALING COATINGS

Kvasnikov M.Y., Badmaev M.A., Fedyakova N.V., Daraselia C.K., Kuzovleva S.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work the obtaining of new coating compositions for metallic and non-metallic substrates when heated is able to heal itself.

Keywords: self-healing coating, self-restoring.

Для самовосстановления полимерных покрытий использовались реологические особенности термопластов размягчаться и течь при температурах выше температуры стеклования. При нагреве лакокрасочных покрытий расплавленный термопласт, входящий в композицию, способен саморемонтировать трещины и царапины. Часто термопластичные пленкообразователи используются в сочетании с реактопластичными пленкообразователями, которые служат для увеличения адгезии и эластичности. Однако, обычно такие композиционные покрытия образуют при отверждении трехмерную сетку, что не позволяет их рассматривать как самовосстанавливающиеся, хотя они обладают при этом улучшенными барьерными свойствами. Как правило, такие лакокрасочные материалы наносятся на различные алкидные или фенолоформальдегидные грунтовки, улучшающие адгезию [1].

Целью исследования является создание лакокрасочной композиции, способной за счет термопластичности обеспечивать однослойному покрытию при нагревании способность к самовосстановлению при образовании небольших трещин или царапин, и обладающих требуемым комплексом защитных и физико-механических свойств при хорошей адгезии к различным типам подложек.

В работе использовались широко распространенные термопластичные

поливинилхлоридные (ПВХ) смолы и их сополимеры с винилацетатом, которые находят очень широкое применение в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов, применяемых в различных отраслях, особенно в строительстве. Особенно часто они используются для получения химически стойких, атмосферостойких и специальных покрытий. Получаемые на их основе покрытия не подвержены окислительной деструкции, химически инертны, отличаются полным отсутствием токсичности, обладают невоспламеняемостью и высокой твердостью. В качестве объекта для исследования были выбраны перхлорвиниловые смолы ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37-88) (Россия) и смола CPVC HG 63 фирмы Wuxi Honghui Chemical (Китай), представляющие собой термопластичные продукты хлорирования ПВХ с молекулярной массой 31000-57000. Смолы содержат 62-65% (масс.) химически связанного хлора. Покрытия на основе этой смолы отличаются хорошими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами, химической стойкостью. Но образуемые покрытия обладают недостаточной адгезией к некоторым видам подложек.

Для повышения этих функций смолы ПСХ-ЛС/ CPVC HG 63 комбинируют с другими пленкообразующими веществами. ПСХ-ЛС/ CPVC HG 63 хорошо совмещаются с алкидно-акриловыми, полиуретановыми, быстровысыхающими

алкидными, эпоксидными пленкообразующими материалами. В качестве пластификаторов можно использовать дибутилфталат, диоктилфталат и трикрезилфосфат. Обычно в состав композиций вводятся также стабилизаторы, предотвращающие выделение соляной кислоты при старении покрытий. Одним из таких стабилизаторов является эпоксидная смола [2].

Известны эпоксидно-перхлорвиниловые композиции, которые, помимо эпоксидной смолы (большого количества, чем 5%), улучшающей адгезию покрытия, дополнительно содержат отвердитель эпоксидной смолы. Получаемые покрытия обладают хорошим комплексом свойств, но не способны к самовосстановлению из-за образующейся трехмерной сетки.

Мы обратили внимание на то, что диановые эпоксидные смолы с низкой или средней молекулярной массой (800-1100 г/моль) смола Э-41 (ГОСТ 10587-84) и ее аналоги (смола YD-901H фирмы NanYa Plastics Corp (Тайвань), смола Epicot 1001 фирмы Hexion Inc, (США), смола DER 671 фирмы DOW Chemical Company (Германия)) оказывают легкое пластифицирующее действие по отношению к перхлорвиниловой смоле. Это дает основание предполагать, что можно создать композицию на основе ПСХ ЛС/ CPVC HG 63 и эпоксидной диановой смолы (Э-41 или аналогов) оптимального соотношения по отношению друг к другу без введения отвердителя, сохранив ее способность к самовосстановлению под действием тепла. Дополнительно при создании композиции были использованы широко распространенные и дешевые битумные пленкообразователи: Битум БН 90/10 и Битум строительный БН 70/30. В пределах положительных температур эти марки обладают устойчивостью к трещинообразованию и пластичностью. В качестве растворителей мы использовали растворители марок Р-4/Р-5, представляющие собой смесь кетонов, ароматических углеводородов, эфиров, в которых растворимы указанные пленкообразователи.

Были приготовлены растворы ПСХ ЛС/ CPVC HG 63 и эпоксидной диановой смолы смолы Э-41 (ее аналогов) в общеизвестном растворителе Р-4 концентрации 9% масс. Указанная концентрация является оптимальной для перхлорвиниловых смол в лакокрасочных композициях. Раствор эпоксидной смолы в различном соотношении вводили в раствор ПСХ ЛС. Добавлялся пластификатор дибутилфталат для улучшения пленкообразования в количестве 3,5 массовых частей, как в реальных лакокрасочных композициях. Полученная композиция наносилась на подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402.2004 металлическую поверхность (сухие, чистые, обезжиренные пластинки из стали 08КП (AISI A 622)) методом пневматического распыления в два слоя «мокрый по мокрому» с получением лакокрасочного покрытия толщиной 50-60 мкм.

Отверждение покрытий происходило при комнатной температуре в течение суток до степени 3 по ГОСТ 19007-73. Проверялась адгезия пленок по ГОСТ 31149—2014 и твердость по ГОСТ Р 52166-2003. Для проверки способности к самовосстановлению на поверхности пластинок из композиций, содержащих 8-10 масс. долей эпоксидной смолы, наносились в соответствии с ГОСТ 31149-2014 однолезвийным инструментом надрезы длиной 20 мм. В данной работе были использованы подложки из металла марки 08КП (AISI A 622). Далее пластинки с надрезом помещались в сушильный шкаф с фиксированной температурой и временем. О способности к самовосстановлению судили по изменению шероховатости покрытий, определяемой по ГОСТ 2789-73, после прогрева и выдержки на воздухе в течение 20 минут. Было установлено, что выбранные композиции при тепловом воздействии в диапазоне от 60 °С до 100 °С в течение от 1 до 20 минут полностью ликвидируют дефекты.

Взяв за основу эту композицию, были созданы лакокрасочные рецептуры, используя, по аналогии с промышленными материалами, в качестве пигмента -диоксид титана (ГОСТ 9808-84) и наполнителей - микротальк (ГОСТ 19284-79) и/или микробарит (ТУ 1769-002-40705684-2001) [3].

Известно, что композиции, содержащие наноразмерные порошковые добавки, придают покрытию повышенную твердость, не ухудшая (а даже иногда улучшая) пласто-эластические свойства полимерной композиции. В связи с этим для дополнительного упрочнения в лакокрасочную композицию вводили наноразмерные порошковые добавки. Были выбраны следующие наноразмерные порошки: ковелос (высокодисперсный аморфный SiO₂, ТУ 2168-001-14344265-09), аэросил (ГОСТ 14922-77) и нано- графит (ГОСТ 3 55417-2013) [4].

Для получения предлагаемой композиции перхлорвиниловую смолу растворяли в органическом растворителе в течение 0,5 часа при комнатной температуре; затем поочередно загружали эпоксидную диановую смолу, пластификатор, пигмент, наполнители, нанодобавки. Полученную суспензию тщательно размешивали и диспергировали в бисерной мельнице в течение 60-80 минут до степени перетира 30 мкм (по ГОСТ 31973-2013) [5].

На подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402.2004 металлическую поверхность наносили полученную композицию методом пневматического распыления в два слоя «мокрый по мокрому». Толщина слоя 50-60 мкм. Сушку композиции производили при (20±2)°С в течение суток [6].

В таблице 1 приведены физико-механические и защитные свойства самовосстанавливающихся покрытий на основе разработанной композиции.

Таблица 1. Свойства полученных лакокрасочных покрытий

Свойства покрытий	Покрытие из разработанной композиции
Внешний вид покрытия (ГОСТ 9.032-74)	Однородная, гладкая без расслаивания, поверхность V класса
Адгезия, балл, не более (ГОСТ 31149-2014)	0
Эластичность при изгибе, мм, не более (ГОСТ 31974-2012)	1
Твердость покрытия, ус.ед. (ГОСТ Р 52166-2003)	0,3
Стойкость к статическому воздействию при (20 ± 2) °С следующих сред, час., не менее: -дистиллированной воды -3%-ного водного р-ра NaCl -бензина (ГОСТ 9.403, разд. 3)	24 8 2
Шероховатость R _z мм, после надреза и выдержки при T=90С в течение 3 минут. (ГОСТ 2789-73)	6,3

Выводы

Было показано, что композиции при подобранном соотношении образует покрытие с хорошими защитными, адгезионными и прочностными свойствами и способна под влиянием нагрева (от солнца или теплопистолета) полностью ликвидировать дефекты поверхности без перекраски. Этим она отличается от других известных перхлорвиниловых композиций.

Достоинством композиции по сравнению с другими перхлорвиниловыми композициями является то, что она способна образовывать хорошо адгезированные покрытия непосредственно на обезжиренной поверхности без использования дополнительных грунтовочных слоев.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133).

Список литературы

1. Baghdachi J. // Europ. Coat. J.— 2010.— Vol. №9.— P.17-23.
2. Сорокин М. Ф., Кочнова З. Ф., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ: Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб и доп. — М.: Химия, 1989. — 480 с.
3. Бадмаев М.А., Квасников М.Ю., Федякова Н.В. Самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия на основе термопластов // Лакокрасочная промышленность. 2018. – №3.- С. 28.
4. Т.В. Калининская, А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко. Нанотехнологии, применение в лакокрасочной промышленности. <ЛКМ пресс>2011.
5. ГОСТ 31973-2013 - Метод определения степени перетира.
6. ГОСТ 9.402.2004 - Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию.

УДК 678.5

Баторова Ю.А., Дятлов В.А., Гребенева Т.А., Панина Н.Н.

ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ БЫСТРОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Баторова Юлия Александровна, студентка магистратуры 2 года кафедры химической технологии пластических масс;

Дятлов Валерий Александрович, д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Гребенева Татьяна Анатольевна, к.х.н., старший научный сотрудник АО «Препрег-СКМ»;

Панина Наталия Николаевна, ведущий инженер АО «Препрег-СКМ».

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих и волокнистых наполнителей находят широкое применение в различных областях промышленности. Повсеместное внедрение полимерных композиционных материалов в различные области индустрии ставит перед разработчиками ряд задач по модернизации применяемых материалов. Одной из таких задач современного материаловедения является создание однокомпонентных связующих с энергоэффективным ускоренным режимом отверждения, характеризующихся высокими прочностными и эксплуатационными характеристиками. В данной работе показаны аспекты создания быстроотверждаемого связующего для получения изделий спортивной индустрии.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, полимерные композиционные материалы, быстрое отверждение.

FAST CURING EPOXY COMPOSITION

Batorova Y.A., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Panina N.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Corporation Prepreg-ACM

Polymer composites based on epoxy binders and fibrous fillers are widely used in various industries. The widespread introduction of polymer composite materials in various areas of the industry poses a number of challenges for developers to upgrade the materials used. One of such problems of modern materials science is the creation of one-component binders with an energy-efficient accelerated curing regime, characterized by high strength and performance characteristics. In this paper, aspects of the creation of a fast-curing binder for the production of sports products are shown.

Keywords: epoxy resin, polymer composite materials, fast cure.

Эпоксидные смолы широко используются в промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как отличная стойкость к химическим веществам и растворителям, высокая механическая прочность и модуль упругости, хорошая адгезия, хорошие электрические свойства, возможности модификации композиции для улучшения прочностных свойств, низкая ползучесть, усадка и хорошая технологичность [1-4]. Переработка по препреговой технологии обеспечивает получение композиционных материалов с высокой прочностью, стабильными физико-механическими характеристиками и низкой пористостью. Широкий выбор волокнистых армирующих наполнителей даёт возможность создания разнообразных полимерных композиционных материалов по препреговой технологии. В настоящее время полимерные композиционные материалы применяются не только в авиации, но и в авто- и судостроении, медицине и изделиях спортивного назначения [5].

Спортивная индустрия требует использования высокотехнологичных экономически выгодных материалов, с высокими прочностными и эксплуатационными характеристиками, повышенными показателями ударной вязкости, ускоренным режимом формирования шитой матрицы [6].

Одной из перспективных задач в области композиционных материалов для изделий спортивного назначения является создание однокомпонентных эпоксидных связующих, перерабатываемых по препреговой технологии, в которых отвердитель не активен во время хранения в течение продолжительного времени [7-8]. Как правило, использование таких связующих требует высоких температур отверждения и длительной выдержки, что является не выгодным с экономической точки зрения. Проблема ограниченной возможности использования быстроотверждающихся систем заключается в том, что обычно при сокращении времени отверждения и снижении температуры уменьшаются прочностные показатели и теплостойкость получаемых полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе. Для того, чтобы сократить время цикла и температуру отверждения, кроме основного отвердителя в связующее вводят один или несколько ускорителей отверждения (катализаторов). Ускорители снижают энергию активации реакции сшивания, тем самым понижая температуру отверждения [9-10].

В работе использовали латентный отвердитель – дициандиамид и ускоритель отверждения-несимметрично замещенную мочевины URACC 13 торговой марки Dyhard. Данная мочевина обладает средней активностью, что позволяет создавать

связующие с ускоренным режимом отверждения без высокой экзотермии в процессе отверждения. Так как дициандиамид и мочевина трудно растворимы в эпоксидных смолах, предварительно готовили пасту отвердителя и ускорителя в эпоксидной смоле в соотношении 1:3 и 1:2 соответственно. Кинетические параметры процесса отверждения оценивали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 1).

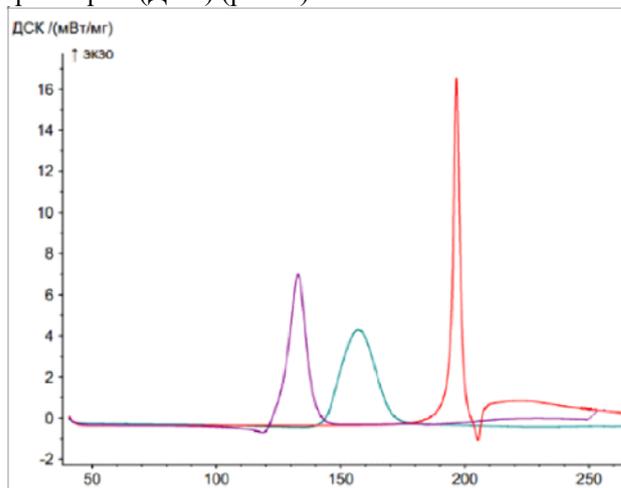


Рис. 1. Кривые ДСК: 1 – комплексная отверждающая система, 2 – паста ускорителя на основе URACC 13, 3 – паста отвердителя ДЦДА

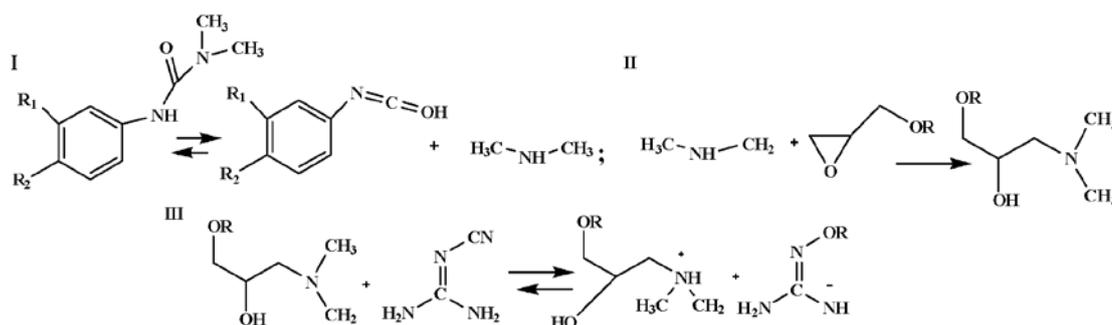


Рис. 2. Механизм отверждения эпоксидной смолы отвердителем – дициандиамидом в присутствии несимметрично замещённой мочевины

Параллельно с кинетическими исследованиями проводили реологические исследования отверждающей системы (рис. 3). Как видно из рисунка 3, данные реологического исследования согласуются с данными ДСК.

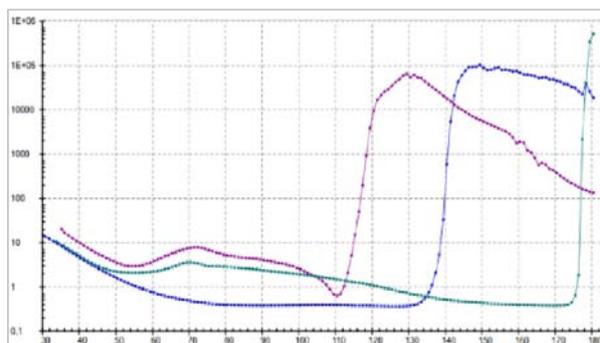


Рис. 3. Зависимость вязкости паст ускорителей и отвердителя от температуры: 1 – комплексная отверждающая система, 2 – паста ускорителя на основе URACC 13, 3 – паста отвердителя ДЦДА

На рисунке 1 изображены кривые ДСК пасты отверждающей системы (1), пасты ускорителя (2), пасты отвердителя (3). Как видно из графика 3 реакция отверждения эпоксидной смолы каталитической системой начинается при достаточно низкой температуре - 120 °С, в то время как реакция только с ускорителем происходит при 140 °С, а только с отвердителем - при 180 °С. Проявляется синергетический эффект влияния совместного использования ускорителя с отвердителем, входящих в комплексную отверждающую систему. Реакция эпоксидной смолы с ускорителем отверждения начинается при более низких температурах, в ходе реакции выделяется тепло, которое активизирует реакцию отверждения дициандиамидом (рис. 2) [11-12] при более низких температурах, по сравнению с использованием отверждающей системы без ускорителя. Это даёт возможность снижения температуры отверждения до 120-130 °С.

Оценку влияния отверждающей системы на термомеханические характеристики композиции проводили путём определения температуры стеклования отверждённой композиции методом динамического механического анализа (ДМА). Композицию отверждали при температурах от 120 °С до 150 °С с шагом 10 °С в течение 30 и 60 минут. Зависимость температуры стеклования отверждённого связующего от температуры отверждения в течение 30 минут и 60 минут представлена на рисунке 4.

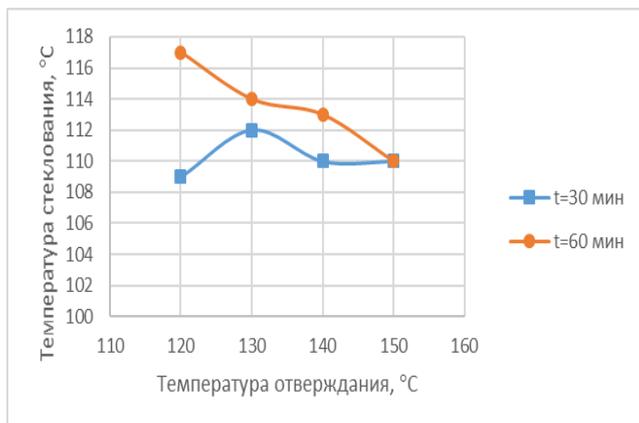


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от температуры и времени отверждения

По результатам ДМА видно, что максимальная температура стеклования достигается при температуре отверждения 130 °C в течение 30 минут и при 120 °C в течение 60 минут. Также было установлено, что при высоких температурах отверждения наблюдается снижение температуры стеклования. Это можно объяснить получением более хрупкой структуры отверждённого связующего.

Данная отверждающая система может быть использована в составе связующего для создания изделий спортивного назначения характеризующееся энергоэффективным температурно-временным режимом отверждения, что позволит снизить энергозатраты на формование деталей из препрега методом контактного формования в прессе.

Список литературы

1. Сиротин И.С. и др. Эпоксидные олигомеры на основе смеси хлорциклофосфазенов и эвгенола // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – С. 93-97.
2. Terekhov I.V. et. al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus,

Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2017. – V. 192. – №. 5. – P. 544–554.

3. Терехов И., Чистяков Е., Филатов С., Киреев В. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 11. – С. 46-50.

4. Terekhov I., Chistyakov E., Filatov S., Kireev V., Buzin M. Hexa-para-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42. – № 7. – P. 31.

5. Алентьев А. Ю., Яблокова М. Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов // М.: МГУ им. МВ Ломоносова. – 2010.

6. Рынок спортивных композитов - глобальные прогнозы до 2021 года. URL: <http://basalt.today/2016/06/5270/>.

7. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Исследование механизма отверждения системы дициандиамида – эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 8. – С. 2-12.

8. Ткачук А.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Влияние состава комплексной каталитической системы отверждения дициандиамида – несимметричная мочевина на тепловой эффект реакции полимеризации эпоксидиановых олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 11. – С. 2-8.

9. Патент US № 2017/037294 A1 05.09.2015.

10. Патент RU № 2015110096/05 23.03.2015.

11. Liu X. D. et al. Accelerating effects of N-aryl-N', N'-dialkyl ureas on epoxy-dicyandiamide curing system // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – V. 48. – № 23. – С. 5298-5305.

12. Hesabi M., Salimi A., Beheshty M. H. Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy/dicyandiamide system // Polymer Testing. – 2017. – V. 59. – P.344-354.

УДК 541.64:247.321

Быковская А.А., Миняйло Е.О., Бредов Н.С.

АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПИЛ-ТРИМЕТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**Быковская Анна Андреевна**, аспирант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: bykowskaya.a@yandex.ru;**Миняйло Екатерина Олеговна**, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Бредов Николай Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Методом ацидогидролитической поликонденсации синтезированы и с помощью ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF исследованы метакрилатсодержащие олигосилесквиоксаны на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в присутствии муравьиной кислоты. Представлено сравнение химического строения данных с ранее полученными олигосилесквиоксанами в присутствии уксусной кислоты.

Ключевые слова: ацидогидролитическая поликонденсация, олигосилесквиоксан, органоалкоксисиланов, масс-спектрометрия, ЯМР спектроскопия

ACIDOHYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF 3-METHACRYLOXYPROPYL-TRIMETHOXYSLANE IN THE PRESENCE OF FORMIC ACID

Bykovskaya A.A., Minyaylo E.O., Bredov N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Methacrylate-containing oligosilsesquioxanes based on γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in the presence of formic acid were synthesized by the method of acidohydrolytic polycondensation and using NMR spectroscopy and mass spectrometry MALDI-TOF. These compounds were compared with previously prepared oligosilsesquioxanes in the presence of acetic acid.

Key words: acidohydrolytic polycondensation, oligosilsesquioxane, organoalkoxysilanes, mass spectrometry, NMR spectroscopy

Интерес к олигомерным органосилесквиоксанам (ОССО), особенно содержащим в органических радикалах различные функциональные группы, с каждым годом возрастает и, в первую очередь, обусловлен широкими возможностями их использования [1].

Эффективным методом синтеза ОССО различного состава и строения является реакция ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) органоалкоксисиланов в присутствии уксусной кислоты [2]. Поликонденсация триалкоксисилана также может быть осуществлена с использованием сильных карбоновых кислот, таких как трифторуксусная или муравьиная кислота, в отсутствие воды [3].

Во многих случаях синтез ОССО идет медленно, а наличие реакционно-способных силанольных групп негативно влияет на их стабильность при хранении [3]. В работе [4] предложено проведение синтеза ОССО в присутствии муравьиной кислоты, которая выполняет роль растворителя, катализатора, а также способствует повышению скорости гидролиза.

Экспериментальная часть

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кнп}} = 190$ °С, $n_D^{25} = 1,432$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si

(CDCl_3), м.д.: –43,5 (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1,55 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,75 (с, CH_3C), 3,35 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3,88 (т, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5,30 и 5,85 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

Муравьиная кислота – продукт фирмы «База № 1 Химреактивов» марки «ЧДА» с содержанием основного вещества 99 %. Использовали без дополнительной очистки.

Олигосилесквиоксан (ОССО) – продукт получен по методике, описанной в статье [5].

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Растворитель, высушенный по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителя отвечали данным, приведенным в литературе [6].

Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 под действием муравьиной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 9,92 г (0,04 моль) А-174, 3,22 г (0,07 моль) муравьиной кислоты, 0,0284 г (0,00028 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч.

По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также по массе полученных продуктов) растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно

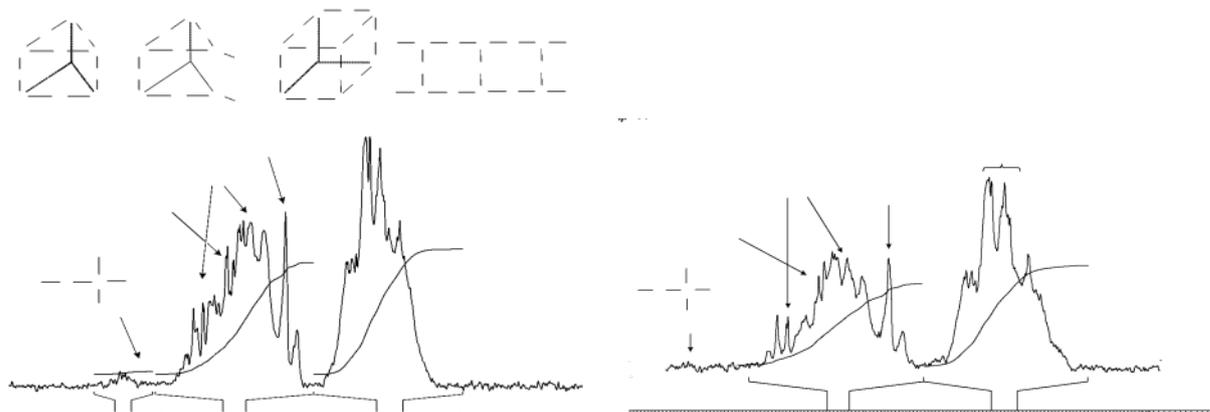


Рис. 1. ЯМР ^{29}Si -спектры продуктов АПК А-174, полученных в присутствии CH_3COOH (А) и HCOOH (Б) при мольном соотношении А-174:кислота = 1:1,75

Масс-спектры MALDI-TOF продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 показывают образование смеси более высокомолекулярных продуктов в случае с муравьиной кислотой с ММ до 4400 (Рисунок 2 А), в отличие от уксусной – ММ до 3800 (Рисунок 2 Б). Наиболее интенсивные пики 1303 и 1491 (Рисунок 2 А) относятся к структурам $[\text{T}_4\text{D}_3]$ и $[\text{T}_4\text{D}_4]$ соответственно.

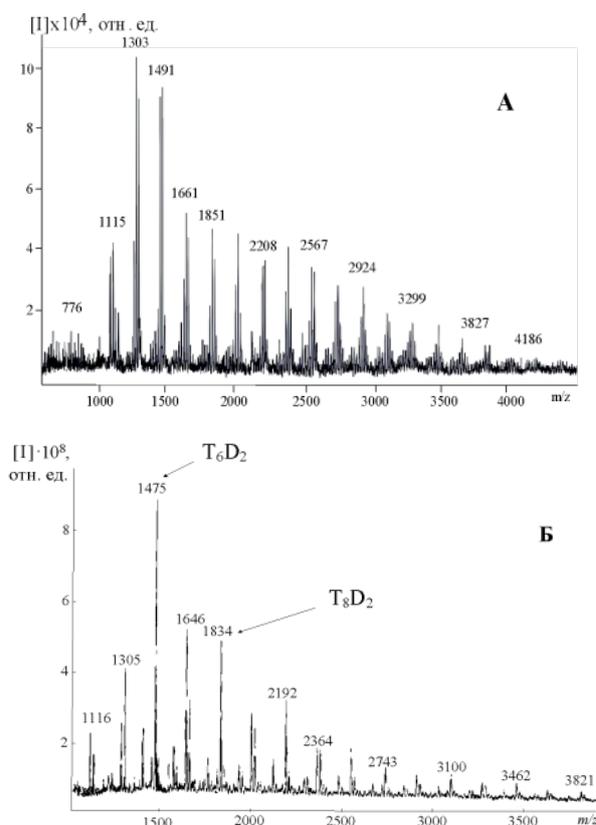


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученных в присутствии HCOOH (А) и CH_3COOH (Б) при мольном соотношении А-174:кислота = 1:1,75 при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$

Полученные олигомеры представляют собой преимущественно соединения смешанной структуры, в которых наряду со звеньями полиэдрального строения содержатся линейные двухтяжевые фрагменты с концевыми Si-OH группами.

Список литературы

1. Pope E.J.A., Mackenzie J.D. Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst // *J. Non-Cryst. Solids*. 1986. V. 87. I 1– 2. P. 185–198.
2. S. Sakka, H. Kozuka S.-H. Kim Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by J. Mackenzie and D. Ulrich (Wiley: New York, 1988). P.159.
3. Synthesis of silsesquioxanes derived from (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane by using supercritical CO_2 as a solvent medium / Fanovich M.A. [et al.]. *SCF Properties and Reactions*. V. 2. P. 1571–1576.
4. Sharp K.G. A two-component, non-aqueous route to silica gel // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1994. V. 2. I 1. P. 35–41.
5. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В. Синтез олигоорганосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией // *Высокомолекулярные соединения*. 2013. Т. 55. № 8. С. 1122-1127.
6. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: М.: Изд-во Иностран. лит., 1958. 520 с.

УДК 541.6 : 544.023 : 546.56 : 537.5

Ванцын М.А., Кочетков А.И., Степанова Т.В., Волков В.В., Беседин С.П.

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ QM-СМОЛЫ

Ванцын Михаил Артавазович, к.х.н., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: miavan@yandex.ru;

Кочетков Александр Иванович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Степанова Татьяна Владимировна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры физики плазмы;
НИЯУ «МИФИ», Москва, Россия.

Волков Владимир Владимирович, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатория рефлектометрии и малоуглового рассеяния, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия;

Беседин Станислав Павлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Получение и изучение свойств металлизированных полимерных пленок является важным аспектом при создании электропроводящих, магнитных, люминесцентных полимерных материалов. Исследованы кремнийорганические полимерные пленки, металлизированные медью методом магнетронного напыления. Для изучения металлизированных пленок применяли методы малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что структура изученных металлополимерных систем зависит от режима и времени напыления металла; строение исходной полимерной пленки также влияет на формирование металлочастиц.

Ключевые слова: полимерные пленки, кремнийорганические полимеры, QM-смолы, пространственные фрагменты, малоугловое рентгеновское рассеяние, атомно-силовая микроскопия, металлочастицы, поверхность.

METALLIZED SILICON-ORGANIC POLYMER FILMS BASED ON QM-RESIN

Vantsyan M.A., Kochetkov A.I., Stepanova T.V., Volkov V.V., Besedin S.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia.

FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia

NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

Preparation and properties investigation of metallized polymers is important in creation of conducting, magnetic and luminescent polymer materials. We have studied a series of silicon-organic polymer films metallized by copper by magnetron sputtering. Metallized polymer films were investigated by small-angle x-ray scattering and atomic force microscopy. It was found that structure of these metal/polymer systems depends on deposition time and mode as well as on initial polymer film composition.

Keywords: polymer films, silicon-organic polymers, QM-resins, spatial fragments, small-angle x-ray scattering, atomic force microscopy, metal particles, surface.

QM-смолы представляют собой олигомерные кремнийорганические соединения, молекулы которых содержат в основной цепи фрагменты диоксида кремния (Q), а в качестве концевых и боковых групп - триметилсилокси-группы (M) [1]. Введение QM-смол в полидиметилсилоксановые (ПДМС) композиции существенным образом улучшает их химические и физико-механические свойства [2]. Отверждение QM-смолы в смеси с другими кремнийорганическими олигомерами, содержащих винильные и SiH-группы, может привести к получению сильноразветвленных трехмерных структур [3], включая полиэдрические. Вместе с тем, различные методы плазменной модификации позволяют создавать металлизированные полимеры с необычными

магнитными [4], оптическими [5], антибактериальными [6] и другими свойствами. Использование кремнийорганических полимеров, содержащих пространственные фрагменты в качестве основы для плазменной металлизации, позволяет влиять на зародышеобразование при росте металлочастиц.

В настоящей работе применяли традиционные пленки, полученные методом полива из раствора на стеклянную подложку следующей смеси кремнийорганических олигомеров: винилсодержащий полидиметилсилоксан, олигосилоксан, содержащий SiH-группы, QM-смолу, в составе которой имеются винилметилсилоксановые звенья. Смесь отверждали по реакции гидросилилирования [7]. Для

металлизации пленок был выбран такой металл, как медь, ввиду ее высокой электропроводности и доступности; формирование металлопокрытий на поверхности полимерной пленки осуществляли методом магнетронного распыления медной мишени в инертном газе (аргон) при помощи стационарного и импульсного магнетронных разрядов постоянного тока (таблица 1). Такой

подход позволяет обеспечить низкую температуру полимерной подложки и высокую скорость формирования металlosлоя. Структуру полученных металлополимерных систем изучали методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) в массе и на поверхности.

Таблица 1. Условия получения и свойства образцов

Образец	Режим, время напыления	Размеры частиц фракций			Шероховатость, нм (Определена методом АСМ на участке 10*10 мкм)
		Наименьший размер, нм	Наибольший размер, нм	Наиболее вероятный размер, нм	
1	- (исходный)	0	2	0,5	3
		2	30	5,5	
2	Импульсный, 2 имп.	0,4	1,8	0,9	147,6
		1,8	5,6	3,1	
		8,7	25,3	15,6	
3	Импульсный, 5 имп.	-	-	0,8	145,7
		9	40	21,7	
4	Импульсный, 100 имп.	-			86,6
5	Стационарный, 15 мин	0	3	1	48,6
		12	33	21,7	

Малоугловые рентгеновские эксперименты с последующей обработкой экспериментальных данных в программном комплексе ATSAAS [8] показали, что все образцы представляют собой полидисперсные системы, содержащие от 1 до 3 фракций частиц (таблица 1). Частицы размером порядка 0,5-1 нм присутствуют во всех образцах и являются, вероятно, трехмерными пространственными фрагментами [3, 9] наподобие полиэдрических силоксановых фрагментов [10-12] (рис. 1).

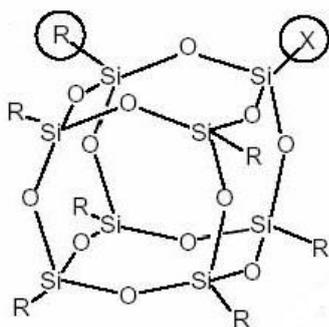


Рис. 1. Структура полиэдрического пространственного кремнийорганического фрагмента: R-реакционноспособные группы, X – инертные группы [10-12]

Более крупные частицы в исходном образце (1) могут быть агрегатами таких фрагментов. В процессе напыления агрегаты полностью или частично разрушаются; образуются частицы меди, размеры которых почти не превышают наибольший размер агрегата пространственных фрагментов

исходного образца. Данное наблюдение может указывать на то, что пространственные фрагменты и их агрегаты оказывают влияние на формирование частиц металла. Для образца 4 не выявлено никаких фракций частиц, что может говорить о разрушении пространственных фрагментов и образовании металлопокрытия в виде плотной «корки». Полученные нами результаты в целом не противоречат данным, опубликованным в [13]: при вакуумном напылении меди на пленки полимеров различной химической природы формируются частицы, большинство которых проникает вглубь полимерной пленки. Вместе с тем, размеры частиц меди в [13] составляют до нескольких сот нанометров, в то время как в нашем случае они не превышают 30-40 мкм. Вероятно, пространственные фрагменты и их агрегаты сдерживают рост металлочастиц.

Согласно АСМ-данным исходная полимерная пленка (1) характеризуется невысокой шероховатостью; ее поверхность имеет зернистую структуру, средний размер зерна составляет около 100-200 нм. Напыление меди в импульсном режиме приводит к формированию структуры в виде борозд длиной до 60 мкм и толщиной около 2 мкм (образец 2, рис. 2а). Расстояние между бороздами примерно одинаково и составляет 17-20 мкм. Некоторое увеличение времени напыления (до 5 имп., образец 3) приводит к искажению структуры в виде борозд, при этом появляются извилины длиной до нескольких десятков мкм и толщиной порядка 5 мкм (рис. 2б). Поверхность образца 4 является неоднородной; ярко выраженных элементов (зерен,

борозд, чешуек и т.п.) не выявлено (рис. 2в). Образец, полученный в стационарном режиме (5), имеет относительно гладкую поверхность, на которой наблюдаются неглубокие, короткие (20-25 мкм) борозды в виде «порезов» толщиной 3-4 мкм, расстояние между «порезами» 30-40 мкм (рис. 2г).

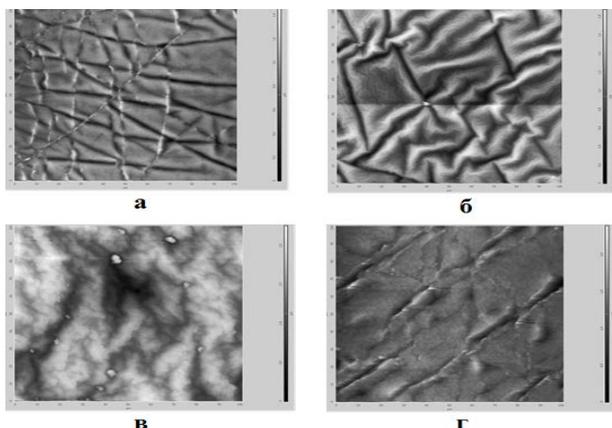


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности напыленных образцов: (а – 2 имп, б – 5 имп, в – 100 имп., г – 15 мин) (100*100 мкм)

Шероховатость образцов 2-4, полученных в импульсном режиме, снижается с увеличением времени напыления; стационарный режим в сочетании с высоким временем воздействия (образец 5), обеспечивает формирование относительно гладкой поверхности (таблица 1).

Таким образом, можно заключить, что структура металлизированных полимерных пленок зависит как от режима, так и от времени напыления металла, при этом пространственные фрагменты оказывают влияние на формирование металлочастиц. В дальнейшем предполагается изучение электропроводящих, оптических и других полезных свойств вышеописанных металлополимерных систем.

Список литературы

1. Lewis L.N., Wengrovins J. H., Burnell T. B., Rich J.D. Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts // *Chem. Mater.* — 1997. Vol. 9. № 9. — P. 761

2. Молчанов Б.В., Ким Ван Док. // *Пласт. массы.* — 1997. № 6 — С. 26-31.
3. Arkles B. Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials// *MRS Bulletin.* — 2001. Vol. 26. № 5. — P. 402-408.
4. Greve H., Pochstein C., Takele H., Zaporojtchenko V., Gerber A., Frommberger M., Quandt E., Faupel F.// *Appl. Phys. Lett.* — 2006. Vol. 89. — P. 242501-242507.
5. Takele H., Schurmann U., Greve H., Paretkar D., Zaporojtchenko V., Faupel F.// *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* — 2006. Vol. 33. — P. 83-88.
6. Zaporojtchenko V., Podschun R., Schurmann U., Kulkarni A., Faupel F. // *Nanotechnology.* — 2006. Vol. 17. — P. 4904-4909.
7. де Векки Д.А., Скворцов Н.К. Каталитическое гидросилилирование в силоксановых системах (обзор) // *Изв. Санкт-Петербургского гос. техн. ин-та (техн. ун-та).* — 2009. № 6. — С. 13-29.
8. Feigin L.A., Svergun D.I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering.* — Princeton, New Jersey: Plenum Press, 1987. — 335 p.
9. Takamura N., Viculis L., Zhang C., Laine R. M. Completely discontinuous organic/ inorganic hybrid nanocomposites by self-curing of nanobuilding blocks constructed from reactions of [HMe₂SiOSiO_{1.5}]₈ with vinylcyclohexene // *Polym. Int.* — 2007. Vol. 56. — P. 1378-1391.
10. McIntyre E. C., Oh H. J., Green P. F. Electrorheological Phenomena in Polyhedral Silsesquioxane Cage Structure/PDMS Systems // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2010. Vol. 2. — P. 965-968.
11. Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes // *Chem. Rev.* — 2010. Vol. 110. — P. 2081-2173.
12. Brandhorst H. W., O'Neill M. J., Lichtenhan J. D. A silicone/POSS coating for thin film solar cells and concentrators // *NASA/CP.* — 2005. — P. 290-293.
13. Bebin P., Prud'homme R. E. Comparative XPS Study of Copper, Nickel, and Aluminum Coatings on Polymer Surfaces.// *Chem. Mater.* — 2003. Vol. 15. — P. 965-973.

УДК 547.391.2:542.952:541.182

Гоголева И.И., Родионова Р.В.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

Гоголева Ирина Игоревна, студентка 4 курса кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

Родионова Раиса Васильевна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск, e-mail: balashov@newmsk.tula.net; Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Россия, 301670, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8.

Синтезированы модифицированные нанодисперсные системы на основе винильных и поверхностно-активных мономеров - алкилэтоксималеинатов. Изучено влияние количества ПАМ, числа этокси групп в ПАМе на процесс получения нанодисперсных систем. Показано, что модифицированные нанодисперсные системы устойчивы при хранении и при действии электролитов.

Ключевые слова: *поверхностно-активные мономеры, модифицированные нанодисперсные системы, алкилэтоксималеинаты, агрегативная устойчивость.*

THE MODIFIED NANODISPERSE SYSTEMS AND THEIR STABILITY

Gogoleva I.I., Rodionova R.V.

Novomoskovsk Institute of the Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Novomoskovsk, Russia.

e-mail: balashov@newmsk.tula.net

Are synthesized modified nanodisperse systems based on nonlimiting monomers and surface-active monomer-alkyletoximalleinatov. The effect of the amount of the PAM, the number of ethoxy groups in PAME in the process of obtaining nanodispersed systems. It is shown that modified nanodisperse systems stable in storage and at action of electrolytes.

Keywords: *surface-active monomer, the modified nanodisperse systems, alkyletoximalleinata, aggregate stability.*

Модифицированные нанодисперсные системы с локализованным стабилизатором могут быть получены в процессе эмульсионной полимеризации винильного и поверхностно-активных мономеров. Эффективность химически связанного эмульгатора оказывается выше, чем у адсорбированного неионогенного ПАВ с эквивалентным количеством атомов кислорода. Кроме того, процесс получения нанодисперсных систем, модифицированных поверхностно-активными мономерами - алкилэтоксималеинатами (ПАМ), дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными пластификаторами, которые ухудшают электротехнические свойства материалов, а также приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающее качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды.

Цель нашей работы - исследование процесса получения модифицированных нанодисперсных систем и их устойчивости. Используемые в работе поверхностно-активные мономеры (ПАМ) - алкилэтоксималеинаты были получены в лабораторных условиях. Синтез ПАМ проводили в две стадии: на первой - происходило взаимодействие малеинового ангидрида с полигликолем в отсутствие катализатора при 100-110°C, на второй - вводили соответствующий спирт. В качестве катализатора использовали цеолит марки NaA. Процесс проводили при температуре выделения воды из реакционной массы. Окончание реакции контролировали по кислотному числу. Сырой продукт подвергали отмывке, подсушке и перегонке по стандартным методикам. Физико-химические и коллоидно-химические свойства алкилэтоксималеинатов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические и коллоидно-химические свойства алкилэтоксималеинатов

Поверхностно-активный мономер	К.ч., мг КОН г	n_D^{20}	$\sigma_{пр} \cdot 10^3$, Дж/м ²	$C_k \cdot 10^4$, кмоль м ³	$G \cdot 10^{-2}$, Дж м кмоль	$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, кмоль м ²	$S_o \cdot 10^{20}$, м ²
R ₈ Mn ₂ OH	0,68	1,4306	58,8	10,83	1,21	3,18	52,4
R ₈ Mn ₃ OH	0,83	1,4553	61,6	4,23	2,33	1,82	91,2
R ₁₀ Mn ₂ OH	0,79	1,4582	55,5	6,87	1,86	1,85	89,2
R ₁₀ Mn ₃ OH	0,63	1,4589	57,3	3,47	4,21	1,70	97,5
R ₁₂ Mn ₂ OH	0,72	1,4625	51,6	4,16	4,90	1,61	103,3
R ₁₂ Mn ₃ OH	0,81	1,4669	53,3	3,00	6,99	1,30	127,7

Обозначения: R - алкильный радикал; M - остаток малеинового ангидрида, n-число оксиэтилированных групп; К.ч.-кислотное число декаэтоксикалмалеинатов; n_D^{20} - показатель преломления; $\sigma_{пр}$ - предельное значение поверхностного натяжения; Γ_∞ - предельная адсорбция; C_k - ККМ; G - поверхностная активность; S_o - площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности раствор - воздух.

Мономеры по принципу их растворимости в воде делятся на три группы: сравнительно хорошо растворимые (растворимость около 8 %), растворимые в количестве от 1 до 3 % и практически нерастворимые. Винилацетат относится к мономерам со средней растворимостью 2,5 %. В зависимости от степени растворимости мономера изменяется механизм образования частиц: при использовании водорастворимого инициатора (в случае мономеров первой группы) полимеризация начинается в водном растворе, где и образуются частицы; при полимеризации мономеров со средней растворимостью (винилацетат) процесс может начинаться как в молекулярном водном растворе, так и в мицеллах ПАМ и продолжаться в полимерно-мономерных частицах, образовавшихся из мицелл ПАМ или агрегатов макромолекул, выпавших из водной фазы.

Авторы [1] считают, что в основу классификации полимеризационных систем должна быть положена не только растворимость в воде мономеров, но и их полярность, так как для механизма полимеризации в коллоидной системе важны как механизм зарождения частиц, так и их поведение в дальнейшем ходе процесса (дискретность или флокуляция), что в значительной мере определяется природой – полярностью образующейся межфазной поверхности. Несомненно, введение мономерных звеньев алкилэтоксималеината в полимерную цепь поливинилацетата скажется на изменении полярности полимера, отсюда и вытекает разность в свойствах полученных дисперсий с дисперсиями винилацетата.

Методика получения модифицированных нанодисперсных систем приведена в работе [2]. Синтезированы модифицированные нанодисперсные системы, различающиеся соотношением мономеров и природой ПАМ. Установлено, что оптимальной температурой синтеза модифицированной нанодисперсии является $68 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Показано, что введение ПАМ и количество вводимого ПАМ влияет на скорость процесса получения модифицированных нанодисперсных систем.

С увеличением длины углеводородного радикала процесс сополимеризации ускоряется. Вероятно, это объясняется улучшением коллоидно-химических свойств этоксиалкилмалеинатов, а именно их эмульгирующей способности в ряду $R_8\text{Mn}_3\text{OH} < R_{10}\text{Mn}_3\text{OH} < R_{12}\text{Mn}_3\text{OH}$ и ускорением лимитирующей стадии солубилизации активных радикалов.

С ростом количества этоксигрупп в ПАМе увеличивается скорость сополимеризации его с винилацетатом. Это объясняется тем, что с увеличением этоксигрупп их форма изменяется от зигзагообразной до гусеничной. При изучении структуры цепей полиоксиэтиленов авторами [3] было установлено, что молекула полиоксиэтилена имеет зигзагообразную форму.

В дальнейшем было установлено, что длина звена составляет всего $2/3$ от $3,5 \cdot 10^{-10}$ м. Это можно объяснить тем, что полиоксиэтиленовая цепь имеет извилистую форму (форму гусеницы).

Причиной извилистой формы полиоксиэтиленовой цепи принято считать взаимное притяжение друг к другу имеющихся в цепи атомов кислорода. Под действием сил притяжения цепь стремится сократиться. При малой степени оксиэтилирования эти силы недостаточно велики, чтобы привести к сокращению цепи, и цепь сокращает загзагообразную форму. При увеличении степени оксиэтилирования происходит уплотнение цепи. Атомы кислорода притягиваются соседними атомами групп $-\text{CH}_2-$. Из-за этого возникают напряжения, возрастающие с увеличением длины зигзагообразной цепи. Происходит изменение структуры молекулы и переход от зигзагообразной формы к извилистой. Следствием изменения структуры является уплотнение оксиэтиленовой цепи, что, вероятно, приведет к уменьшению площади проекции молекулы ПАМ на поверхность жидкости и ускорению процесса сополимеризации его с винилацетатом.

Привлекает внимание тот факт, что независимо от температуры и соотношения мономеров процесс получения модифицированных нанодисперсных систем протекает со скоростью, значительно превышающей скорость эмульсионной полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных как ионными, так и неионогенными эмульгаторами. Обычно латексная полимеризация протекает в течение 4-10 часов в зависимости от условий. Данные, полученные в нашей работе, показывают, что в течение 2-5 часов реакция полностью завершается, причем в каждом конкретном случае, степень конверсии стремится к предельному значению. Вероятно, это обусловлено отсутствием самой медленной стадии процесса получения нанодисперсных частиц, а именно солубилизации активных радикалов, образование которых должно происходить непосредственно на поверхности раздела фаз вода-углеводород, т.к. в реакции участвует непредельное ПАМ - алкилэтоксималеинат.

Спектрофотометрический анализ модифицированных нанодисперсий показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация. Изучены свойства синтезированных нанодисперсных систем.

Локализованный стабилизатор не может смещаться по поверхности частиц и удаляться при их слипании, поэтому устойчивость таких систем определяется прочностью сольватных оболочек, а коагуляция может произойти при их ослаблении и частичной или полной деструкции под действием внешних факторов (температуры, добавок электролитов и неэлектролитов).

Так как модифицированные нанодисперсные системы не получались с использованием водорастворимого инициатора - персульфата калия, способного создавать концевые заряженные группы в наночастицах, в результате чего поверхность частиц может приобрести отрицательный заряд, то нами была определена электрофоретическая подвижность и рассчитан электрокинетический потенциал.

В таблице 2 приведены значения электрокинетического потенциала некоторых из исследованных образцов модифицированных нанодисперсных систем.

Таблица 2. Свойства модифицированных нанодисперсных систем

Поверхностно-активный мономер	Соотношение мономеров ВА:ПАМ, % масс.	Остаточное содержание мономера, %	α	Сухой остаток, %	pH	R, нм	$-\zeta$, мВ
R ₈ Mn ₂ OH	90:10	0,56	0.94	50.2	4.31	102	11.1
R ₈ Mn ₃ OH	90:10	0,48	1.00	50.4	4.52	104	10.9
R ₁₀ Mn ₂ OH	90:10	0,58	0.87	49.5	4.67	105	10.2
R ₁₀ Mn ₃ OH	90:10	0,61	0.71	50.4	4.70	101	11.4
R ₁₂ Mn ₂ OH	90:10	0,59	0.67	50.6	4.48	103	10.7
R ₁₂ Mn ₃ OH	90:10	0,46	0,96	50.3	4.39	105	11.7

Обозначения: α - степень гидрофилизации поверхности; ζ -электрокинетический потенциал, R- размер частиц.

Для всех полученных модифицированных нанодисперсных систем ξ -потенциал имел отрицательное значение < 12 мВ и при разбавлении оставался практически неизменным. Отрицательный знак электрокинетического потенциала, вероятно, обусловлен наличием связанных с макромолекулами и присутствующих в водной фазе ионов SO_4^{2-} в результате разложения и диссоциации инициатора персульфата калия. Небольшой электрический заряд и потенциал частиц синтезированных модифицированных нанодисперсных систем не могут оказать защитного действия. Агрегативная устойчивость этих систем должна быть в значительной степени обусловлена стабилизирующими факторами неэлектростатической природы и в первую очередь гидратированными слоями неперделного ПАМ –алкилетоксималеината.

Приложение идеи Дерягина [4] об осмотической природе расклинивающего давления к системам, стабилизация которых осуществляется неионогенными ПАВ и полимерами, позволяет учесть влияние концентрации электролитов и других молекулярно-растворенных веществ в дисперсионной среде. Предполагая, что адсорбированное вещество удерживается достаточно прочно (в данном случае слой химически локализован) и не вытесняется при перекрытии адсорбционно-сольватных оболочек, по крайней мере, на расстояниях, больших двойной длины молекул ПАМ, а работа направлена только на преодоление избыточного осмотического давления, можно рассчитать энергию отталкивания по уравнению, приведенному в нашей работе [4].

Расчет потенциальной энергии отталкивания гидратных оболочек (структурная составляющая расклинивающего давления) показал, что она на 3-4 порядка превышает энергию притяжения частиц. Установлено, что энергия отталкивания за счет перекрытия сольватных оболочек возрастает по мере сближения частиц при всех степенях гидрофилизации. Интенсивность нарастания энергии отталкивания зависит от количества этокси групп на поверхности дисперсных частиц. С увеличением концентрации вещества в сольватной оболочке увеличивается гидратация, и энергия отталкивания у дисперсных частиц проявляется сильнее как на далеких, так и на близких расстояниях. Таким образом, устойчивость, которая определяется структурной составляющей потенциальной энергии отталкивания, зависит от количества гидрофильных групп в адсорбционно-сольватной оболочке, приходящихся на единицу

поверхности частиц. Но даже при степени гидрофилизации 0,35 системы с химически локализованными неионогенными группами являются устойчивыми. Однако на расстояниях, больших двойной толщины гидратных оболочек, превалирует энергия притяжения, в результате чего возможна фиксация частиц во вторичном потенциальном минимуме.

Можно было предполагать, что в явлениях переноса (диффузия, броуновское движение, вязкость) некоторое количество воды может увлекаться механически в результате захвата ее молекул гидрофильными цепями, локализованными на поверхности частиц. Механический захват, вероятно, должен был бы усиливаться при уменьшении степени гидрофилизации поверхности, так как в результате удаления гидрофильных цепочек друг от друга, между ними появляется больше доступного пространства, способного принять молекулы воды. Однако увеличения толщины гидратных оболочек при снижении степени гидрофильности поверхности не наблюдалось, наоборот, гидратация увеличивалась с ростом α . Поэтому следует заключить, что механический захват молекул воды не играет существенной роли в образовании гидратной оболочки вокруг латексных частиц и, следовательно, в устойчивости таких систем. Более того, удельная гидратация и соответственно толщина гидратной оболочки линейно возрастает при увеличении степени гидрофильности, т. е. концентрации вещества в сольватной оболочке.

Список литературы

1. Хомяковский П.М.// Успехи химии. – 1959. – Т. 28, № 4. – С. 547-548.
2. Глотова О.С., Родионова Р.В. Нанодисперсные системы. Получение, свойства, применение // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – Том XXX. – №10 (179). – М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева. – 2016. С.20-21.
3. Рябова М. С., Саутин С. Ю., Смирнов Н. И. О химическом взаимодействии анионных эмульгаторов с персульфатом калия в водных растворах и образовании новых ПАВ в ходе безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола. — ЖПХ.– 1979. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 2065-2071.
4. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. -М.: Наука. –1986. – 203 с.

УДК 678.5.046

Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЕМ

Елбакиева Алана Вячеславовна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Хлаинг Зо У, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
Трегубенко Мария Владимировна, студентка бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru;
Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Рассмотрен способ получения модифицированных эпоксидных олигомеров путем их ограниченного совмещения с поливинилформальэтилалем. Получены композиции, устойчивые к ударным воздействиям, и проведена оценка работоспособности покрытий в ходе циклического нагружения. На основе предложенных составов разработаны полимерные материалы, обладающие высокой работоспособностью, в том числе в условиях циклического нагружения.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, модификация, поливинилформальэтилаль, ударная вязкость.

PROPERTIES OF EPOXY BINDER MODIFIED WITH POLYVINYL FORMALETHYLAL

Elbakieva A.V., Hlaing Zo U, Tregubenko M.V., Kostromina N.V., Ivachkina V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method for the preparation of modified epoxy oligomers by their limited combination with polyvinyl formalethylal is considered. The compositions are resistant to impact and the evaluation of the performance of coatings in the course of cyclic loading is carried out. On the basis of the proposed compositions, polymer materials have been developed that have high operability, including under conditions of cyclic loading.

Keywords: epoxy oligomers, modification, polyvinyl formalethylal, impact strength.

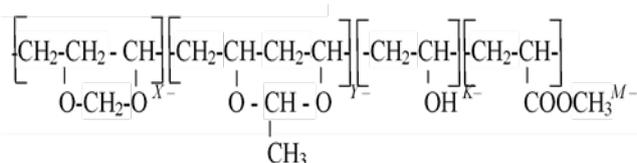
Из большого ассортимента известных термореактивных олигомеров в качестве связующих для полимерных композиционных материалов конструкционного назначения чаще всего используют эпоксидные олигомеры. Однако структура отверждённых эпоксидных смол не позволяет поднять уровень температур эксплуатации полимерных композиционных материалов на их основе, сохраняя при этом высокий уровень механических показателей. Выбор модифицирующей системы для эпоксидных олигомеров является одной из важных задач при разработке связующих. Полимерные композиционные материалы на основе модифицированных полимерных матриц должны обладать высокими эксплуатационными свойствами, при этом вклад полимерной матрицы является существенным и связан со способностью матрицы диссипировать механическую нагрузку, накладываемую на полимерный композиционный материал, для этого полимерная матрица должна обладать повышенной релаксационной способностью [1-3]. Также к полимерным матрицам предъявляется требование высокой термостойкости, следовательно, и повышенной температуры стеклования. В данной работе выбор модификатора осуществлялся на основе анализа работ, проводимых

на кафедре технологии переработки пластмасс, а также основных тенденций в области модификации реакционноспособных олигомеров, представленных в научной литературе [4-9].

Использование продуктов ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом связано прежде всего с тем, что смесевые полиацетали обладают высокими диэлектрическими свойствами, высокой термостойкостью, а также высокими значениями упруго-прочностных свойств при повышенных температурах эксплуатации. Представляет интерес использование продуктов ацеталирования поливинилового спирта в качестве высокоэффективных модификаторов эпоксидных полимеров, которые повышают ударные характеристики, выступая при этом стопперами трещин.

В работе для модификации эпоксидного олигомера использовали технический поливинилформальэтилаль, применение которого преследовало строго заданные цели: повышение ударных характеристик и термостойкости. Процесс введения поливинилформальэтиляля в термореактивную матрицу осуществляли посредством его растворения в этиловом спирте. Структурную формулу технического

поливинилформальэтиляла можно представить в следующем виде:



где $X = 39 - 47$ мол. %;

$Y = 38 - 45$ мол. %;

$K = 12 - 13$ мол. %;

$M = 3$ мол. %.

В работе исследовалось влияние поливинилформальэтиляла (ПВФЭ) на ударную вязкость (A), которую определяли методом Динстат по ГОСТ 14235-69, и физико-механические свойства (прочность при растяжении – σ_p , удлинение при разрыве – e , прочность при изгибе – $\sigma_{изг}$, прочность при сжатии – $\sigma_{сж}$) связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя Арамин, представляющего собой смесь ароматических аминов (таблица 1).

Таблица 1. Влияние поливинилформальэтиляла на физико-механические свойства связующих на основе ЭД-20

ПВФЭ, %	A , кДж/м ²	σ_p , МПа	e , %	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
0	6	55	2,0	70	50
5	8	60	2,0	76	52
10	16	68	3,7	120	57
15	20	75	4,0	130	52

Механизм формирования фазовой структуры системы определяется кинетическими условиями реализации термодинамически равновесного фазового состояния в ходе отверждения эпоксидного олигомера, которые связаны с соотношением скоростей химического превращения эпоксидных олигомеров и взаимной диффузии компонентов связующего [9].

В таблице 2 представлены структурные параметры сетки химических связей (M_c – молекулярная масса отрезков цепи между узлами шивки, n_c – плотность шивки) и температура стеклования (T_c) связующих на основе эпоксидного олигомера, модифицированного поливинилформальэтилялом.

Таблица 2. Влияние поливинилформальэтиляла на параметры сетки химических связей и температуру стеклования связующих на основе ЭД-20

ПВФЭ, %	T_c , °С	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³
0	76	1590	6,1
5	80	1610	6,0
10	96	1618	5,7
15	105	1675	5,4

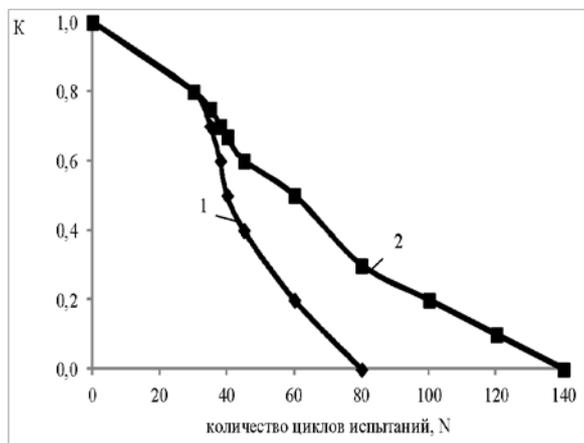
Методом термомеханического анализа установлено, что использование в качестве модифицирующей добавки поливинилформальэтиляла приводит к некоторому снижению плотности образующихся сетчатых структур при повышении температуры стеклования.

На принципе несовместимости поливинилформальэтиляла и эпоксидного олигомера основано получение так называемых гибридных или двухфазных систем. В них модификатор распределен в матрице в виде дисперсной фазы с частицами микронной величины, которая обеспечивает повышенную устойчивость композиций к ударным воздействиям. Кроме того, содержащиеся в макромолекуле поливинилформальэтиляла реакционноспособные группы при взаимодействии с реакционноспособными группами компонентов связующего (эпоксидная смола и отвердитель) образуют сетчатые полимеры. Установлено, что при введении в эпоксидный олигомер поливинилформальэтиляла более 20 % происходит образование полимерных структур, концентрация компонентов в которых изменяется по сечению образца. Традиционно свойства полимерных материалов по сечению регулируются методом послойного нанесения полимеров различного состава, что представляет собой трудоемкий и длительный процесс. К тому же, при этом получаются материалы с низкой межслоевой адгезией. Применение саморасплаивающихся композиций является наиболее целесообразным способом благодаря высокой адгезионной прочности между слоями такого композита. В результате образуются градиентные композиты на основе смеси трехмерного и линейного полимера, концентрация компонентов в которых изменяется по сечению образца. На основе эпоксидных олигомеров, модифицированных поливинилформальэтилялом, получены покрытия, обладающие высокой работоспособностью в условиях циклического нагружения.

Сравнение работоспособности однородных и градиентных покрытий оценивали по изменению адгезионной прочности составов к алюминиевой фольге на приборе PLAST - BEND - FATGUER для испытаний на усталостную прочность полимерных материалов при изгибе. На рисунке 1 представлено изменение адгезионной прочности (K) покрытий на основе модифицированного эпоксидного олигомера.

$$K = \sigma_{адг} / \sigma_{адг}^0,$$

где $\sigma_{адг}$ – адгезионная прочность на сдвиг к алюминиевой фольге после N циклов испытаний; $\sigma_{адг}^0$ – адгезионная прочность на сдвиг к алюминиевой фольге до испытаний.



1 – однородный состав; 2 – градиентный состав

Рис. 1. Изменение адгезионной прочности покрытий на основе модифицированной смолы ЭД-20 от числа циклов испытаний

Верхний слой градиентного состава, обогащенный поливинилформальдегидом, тормозит развитие и рост трещин, а нижний слой, обогащенный эпоксидной смолой, обеспечивает прочное адгезионное соединение в ходе циклических испытаний.

Таким образом, применение смесевых композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных поливинилформальдегидом, имеет принципиальное значение для создания конструктивных полимерных материалов и покрытий с высокими механическими и теплофизическими свойствами. По существу, полимер - полимерные композиции образуют собственный класс материалов с разнообразными, иногда специфическими, свойствами, обеспечивающими их широкое применение.

Список литературы

1. Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. – 2017. – № 5-6. – С. 9-13.
2. Нгуен В.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М. Влияние природы отверждающих

систем и элементарноорганических соединений на процесс отверждения эпоксидного олигомера // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11 (192). – С. 76-78.

3. Жиронкина Н.В., Павлова Г.А., Костенко В.А., Горбунова И.Ю. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфиримиды на процесс отверждения эпоксиаминного связующего // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 10 (179). – С. 28-30.

4. Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Кравченко Т.П., Ильин В.И., Тузова С.Ю. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. – 2015. – № 11-12. – С. 7-9.

5. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 5 (73). – С. 60-64.

6. Тхуан Ф.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Влияние ненасыщенных оксикислот на свойства эпоксидных композитов // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4 (133). – С. 117-122.

7. Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). i. structure, thermal, and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – № 41. – С. 44081.

8. Осипчик В.С., Костромина Н.В. Разработка термореактивных полимерных связующих для композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами / В сборнике: Актуальные вопросы теории и практики применения композитной арматуры в строительстве / Сборник материалов второй научно-технической конференции. – 2016. – С. 10-14.

9. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Тузова С.Ю., Борносуз Н.В., Анпилогова В.С., Пиминова К.С. Изучение процесса отверждения композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и метафенилендиамина // Клеи. Герметики, Технологии. – 2016. – № 7. – С. 20-24.

УДК 541.64:547.241

Ерошенко А.В., Мелкумян Е.А., Салеев Д.В., Оганян М.Г., Биличенко Ю.В.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОДНОРЕАКТОРНОМУ СИНТЕЗУ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**Ерошенко Анастасия Владимировна** студент магистратуры 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: eroshenko.nast@yandex.ru;**Мелкумян Елена Александровна** аспирант 2 года кафедры химической технологии пластических масс;**Салеев Денис Валерьевич** студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Оганян Мария Гагиковна** студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Биличенко Юлия Викторовна** к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Современная полимерная наука направлена на синтез элементоорганических соединений. Фосфазены – перспективные фосфорорганические полимеры, которые широко используют для получения материалов со специальными свойствами. В настоящей работе исследован двухстадийный одnoreакторный синтез эпоксидных олигомеров, модифицированных гидроксарилоксифосфазенами.

Ключевые слова: фосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, гидроксарилоксифосфазены, эпоксифосфазены, эпоксидные олигомеры, полифункциональные фенолы.

NEW APPROACHES TO ONE-POT SYNTHESIS OF EPOXYPHOSPHAZENES OLIGOMERS

Eroshenko A.V., Melkumyan E.A., Saleev D.V., Oganyan M.G., Bilichenko Yu.V.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia.

Modern polymer science is aimed at the synthesis of elementoorganic compounds. Phosphazenes are promising phosphorus-organic polymers that are widely used to produce materials with special properties. In this article two-step one-pot synthesis of epoxy oligomers modified by hydroxyaryloxyphosphazene was investigated.

Keywords: phosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, hydroxyaryloxyphosphazenes, epoxy phosphazenes, epoxy oligomers, polyfunctional phenols.

Фосфазены – гетероатомные макромолекулы циклического или линейного строения, состоящие из атомов азота и фосфора, причем атом фосфора имеет два экзопепных заместителя, а у атома азота заместителей нет [1]. Хлорфосфазены благодаря своей высокой химической универсальности и активности являются базовыми соединениями для синтеза широкого спектра органофосфазенов. В настоящее время такими перспективными органофосфазенами выступают функциональные гидроксарилоксифосфазены, которые применяют для модификации эпоксидных олигомеров с целью понижения их горючести и увеличения термостойкости [2-4].

Одним из оптимальных способов получения смесей эпоксифосфазенов (ЭФ) и эпоксидных олигомеров (ЭО) является одностадийный одnoreакторный синтез [5]. Однако в условиях этого метода не удалось достичь средней степени замещения атомов хлора свыше 5, поэтому целью настоящей работы является поиск новых подходов к проведению данного синтеза.

Экспериментальная часть

Описание методики. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0028 моль) ГХФ, 5,24 г (0,0229 моль)ДФП, 3,54 г (0,0229 моль) K₂CO₃ и 30 мл ЭХГ.

Реакционную смесь нагревали до 60 °С и в течение 12 часов проводили синтез. Полученный раствор хлоргидроксарилоксифосфазенов отфильтровывали от соли.

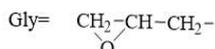
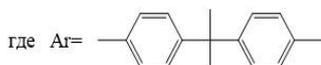
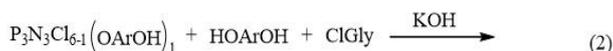
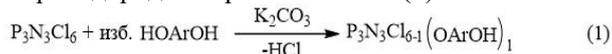
Далее раствор продукта первой стадии в среде ЭХГ в смеси с избыточным ДФП загружали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром. Реакционную смесь нагревали до 50-55 °С, затем загружали 1,29 г (0,0229 моль) гидроксида калия в виде пластинок и вели реакцию при температуре 60 °С в течение 1,5 ч.

Полученный раствор отфильтровывали от соли и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении. Продукты растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры при 85 °С. Продукт синтеза – бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ применяли метод ³¹P-ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ³¹P-ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker AM-360» при частоте 146 МГц. MALDI-TOF масс-спектрометрию проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Обсуждение результатов

Реакция, по которой осуществляется одностадийный синтез, носит статистический характер, поэтому степень замещения атомов хлора в хлорциклофосфазенах (ХЦФ) и состав образующейся смеси являются следствием протекания двух параллельных реакций образования эпоксиарилоксифосфазенов и низкомолекулярных диановых эпоксидов. В связи с этим было решено разделить процесс на две стадии. На первой стадии осуществляли взаимодействие дифенилолпропана (ДФП) только с гексахлорциклотрифосфазеном (ГХФ) в среде эпихлоргидрина (ЭХГ), выступающего в качестве растворителя, и в присутствии акцептора выделяющегося хлороводорода - карбоната калия (1).



В этом случае взаимодействие ДФП и ЭХГ протекает с незначительной скоростью и образуется, преимущественно, гидроксиарилоксифосфазен (ГАрФ). На втором этапе проводили

эпоксидование образовавшегося ГАрФ в смеси с избытком дифенилолпропана с эпихлоргидрином в присутствии твердой щелочи, получая в результате продукт, состоящий из обычного дианового и фосфазенового эпоксидов (2). Как известно реакции эпоксибования ГАрф [6] не протекают в присутствии карбонатов, поэтому можно сказать, что на первой стадии образуются только гидроксиарилоксифосфазены. Ниже представлены ^{31}P -ЯМР спектры образующихся продуктов на первой стадии синтеза при времени проведения 4 часа (рис.1а) и 12 часов (рис.1б).

Из анализа ^{31}P -ЯМР спектров видно, что основными продуктами реакции являются ди- и тризамещенные производные ГХФ с характерными наборами сигналов в области 14 – 16 и 22 – 26 м.д., а также 18 м.д. соответственно.

На втором этапе в присутствии гидроксида калия происходит дальнейшее дозамещение оставшихся атомов хлора в ГАрФ на дифенилолпропан и образование эпоксидных олигомеров, ^{31}P -ЯМР спектры (рис. 2) и MALDI-TOF масс-спектры (рис.3) которых близки к спектрам продуктов, полученных одностадийным одnoreакторным методом [5].

^{31}P -ЯМР спектры продуктов на второй стадии (рис.2) содержат, преимущественно, тетра- (I) ($\delta_p = 18 - 19$ м.д. и 5 – 8 м.д.) и пентапроизводные ($\delta_p = 19 - 22$ м.д. и 10 – 8 м.д.) эпоксифосфазена (II).

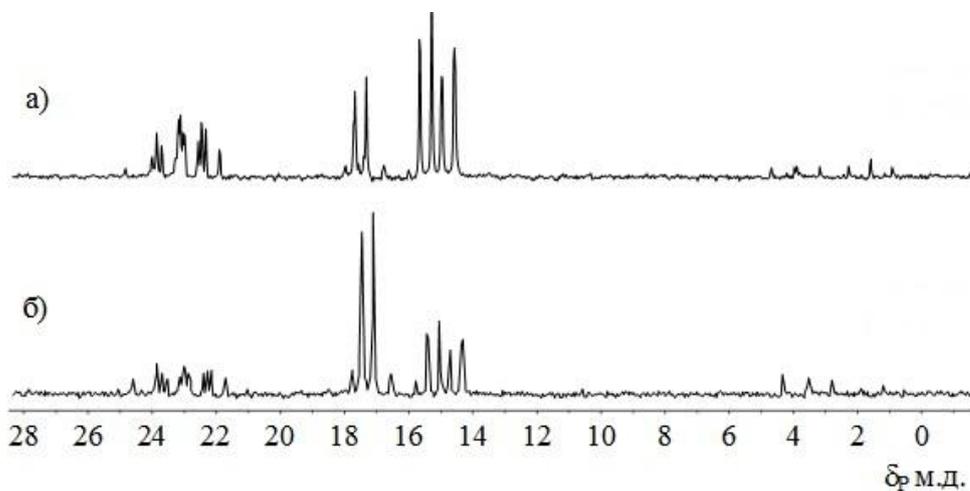


Рис.1. ^{31}P -ЯМР спектры хлоргидроксиарилоксифосфазенов, полученных на первой стадии синтеза (1) в присутствии карбоната калия при изменении времени осуществления реакции: 4 часа (а); 12 часов (б). Мольное соотношение ГХФ:ДФП = 1:10

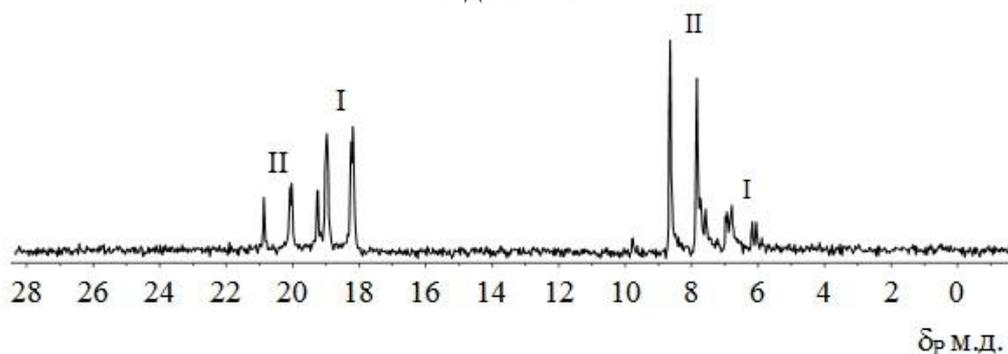


Рис.2. ^{31}P -ЯМР спектры эпоксифосфазенов на основе хлоргидроксиарилоксифосфазенов, синтезированных на второй стадии

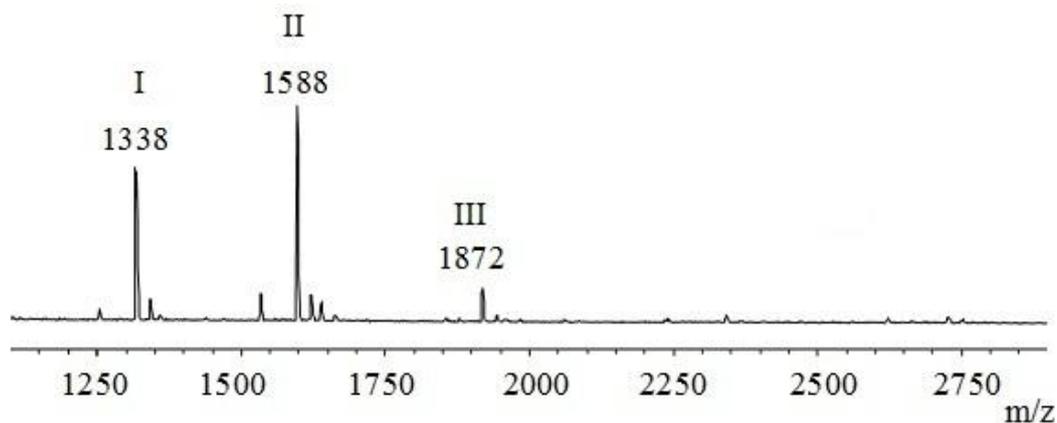


Рис.3. MALDI-TOF масс-спектры эпоксифосфазенов на основе хлоргидроксиарилоксифосфазенов при соотношении ГХФ:ДФП=1:10

Данные ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии хорошо согласуются между собой. Кроме того, метод MALDI-TOF позволяет идентифицировать незначительное количество соединения $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OArOGly})_4(\text{OArOGly}^-\text{OArOGly})$ (III) в составе конечного продукта.

Разделение процесса на две последовательные стадии позволило лишь незначительно изменить состав смеси эпоксифосфазенов и диановых эпоксидов в пользу увеличения высокомолекулярной фракции и не привело к существенному изменению строения образующихся фосфазенсодержащих эпоксидов (ФЭО), увеличению степени замещения атомов хлора больше 5. Согласно данным элементного анализа полученные продукты содержат фосфора 1,5 – 2,4 % и остаточного хлора 1,5-3,0 %.

Наличие остаточного хлора, на первый взгляд, может отрицательно сказаться на синтезированных олигомерах, обуславливая их гидролитическую нестабильность. Однако следует отметить, что связь P-Cl имеет низкую активность, а в отвержденных изделиях на основе этих олигомеров присутствие даже следов воды будет ничтожно малым.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056 по теме:

Исследования клеевых материалов, стойких к циклическому воздействию высоких и низких температур, пламени и технологии отверждения при комнатной температуре. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0056».

Список литературы

- 1.Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. — М.: Мир, 1976. — 563 с.
- 2.Технологические свойства фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера / В.В. Киреев [и др.]. Пластические массы, 2016. — № 3-4. — С. 26-28.
- 3.Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes / I.S. Sirotin [et al]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2014. — V. 86, № 12. — P. 1903-1912.
- 4.Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами / К.А. Бригаднов [и др.]. Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2016. — Т. 58, № 5. — С. 387-393.
- 5.Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров / И.С. Сиротин [и др.]. Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2014. — Т. 56, № 4. — С. 423-428.
- 6.Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. — Л.: Госхимиздат, 1962. — 964 с.

УДК 620.1.05

Желтов А.А., Попов В.Д., Майникова Н.Ф., Редькина А.А., Осипчик В.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Желтов Андрей Анатольевич, студент бакалавриата кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника";

Попов Валентин Дмитриевич, аспирант кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника";

Майникова Нина Филипповна, д.т.н., профессор кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника";

teploehnika@mail.nnn.tstu.ru

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»;

Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106.

Редькина Александра Андреевна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Осипчик Валерия Владимировна, к.т.н., доцент кафедры высшей математики;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Рассматриваются зондовый метод и измерительная система, реализующие метод определения значений температуры плавления и кристаллизации полимеров. Представлен пример экспериментальной реализации метода на изделии из полиэтилена низкой плотности.

Ключевые слова: измерительная система, кристаллизация, неразрушающий метод, полимер, температура плавления, тепловой анализ, фазовый переход.

DETERMINATION OF TEMPERATURES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF POLYMERIC MATERIALS

Zhelotov A. A., Popov V. D., Mainikova N. F., Redjkina A.A., Osipchik V.V.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The probe method and the measuring system implementing the method of determination of values of melting temperature and crystallization of polymers are considered. An example of experimental implementation of the method on a product made of low density polyethylene is presented.

Keywords: measurement system, crystallization, non-destructive method, polymer, melting point, thermal analysis, phase transition.

Физические свойства полимеров в разных состояниях не только определяют конкретные возможности их рациональных применений, но и определяют выбор методов исследования, так как всегда существуют более или менее сложные, прямые или не прямые корреляции между структурой и физическими свойствами. Полимеры плавятся в интервале значений температуры $\Delta T_{пл}$, достигающем иногда десятков градусов. Величина $\Delta T_{пл}$ зависит от условий кристаллизации полимера, режима отжига, длины молекул, полидисперсности, условий измерения [1]. Известно, что плавление кристалло-аморфных полимеров всегда «растянуто» по оси температуры и напоминает переход второго рода, но это настоящий переход первого рода, так как на него затрачивается теплота плавления. Процесс плавления проявляет выраженный гистерезис (кристаллизация происходит существенно ниже температуры плавления) и отвечает другим признакам перехода первого рода.

Рассматриваются зондовый метод и измерительная система (ИС), реализующие метод определения значений температуры плавления и кристаллизации кристалло-аморфных полимеров. ИС (рис. 1) состоит из персонального компьютера

(ПК), платы PCI-1202H, сменных измерительных зондов (ИЗ), регулируемого блока питания (БП). Зонд обеспечивает создание теплового воздействия на исследуемое изделие, фиксирование температуры в заданных точках контроля термоэлектрическими преобразователями (ТП). Тепловое воздействие осуществляется с помощью нагревателя (Н), выполненного в виде диска и встроенного в подложку. Подложка ИЗ изготовлена из теплоизолятора. Мощность и длительность теплового воздействия БП задаются программно через интерфейс (И), контроллер К1, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП). Сигналы с ТП поступают через мультиплексор (П), усилитель (У), аналого-цифровой преобразователь (АЦП), буфер обмена (Б) и интерфейс (И) в ПК. Контроллер К2 обеспечивает порядок опроса каналов и различные диапазоны измерения. Сбор информации производится при нагреве и остывании. Регистрируются термограммы – зависимости температуры от времени.

Разработанный метод основан на регистрации первой производной по времени от основной величины – температуры T в нескольких точках контроля поверхности исследуемого тела в динамических режимах при нагреве и остывании

[2]. Для расчета значений скорости V^* (назовем их текущими) термограмму разбивали на интервалы с номерами точек $1...k; 2...k+1; u-k+1...u$, где k – количество точек в интервале, целое положительное нечетное число ($k \geq 3$); u – количество точек в термограмме; i – номер интервала.

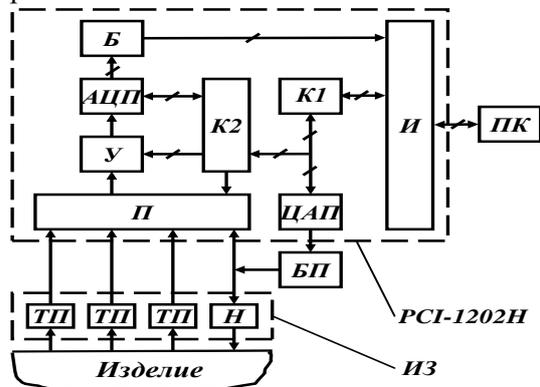


Рис. 1. Структурная схема измерительной системы

$$p_{0i} = \frac{\left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} T_j \right) \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} (\tau_j)^2 \right) - \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j \right) \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j T_j \right)}{k \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} (\tau_j)^2 \right) - \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j \right)^2}. \quad (4)$$

Коэффициенты p_{3i} и p_{2i} уравнения (2) находятся аналогично p_{1i} и p_{0i} по формулам (3), (4). Коэффициенты p_{1i} , p_{3i} соответствуют скоростям изменения температуры V^* в точках расположения ТП при нагреве и остывании. По методу наименьших квадратов строили прямые по k точкам термограммы, определяли скорости изменения температуры, которые относили к температуре середины каждого интервала T_s . Таким образом, удалось повысить чувствительность измерений и получить запись в «спектральной форме» в тех температурно-временных областях, где обнаруживаются различия в значениях свойств (в областях, в которых возможны структурные переходы, сопровождающиеся тепловыми эффектами). Регистрация первой производной по времени от температуры, выражающей скорость изменения этой величины на кривой температурной зависимости, реализована ИС с зондами, снабженными: а) круглым плоским нагревателем постоянной мощности в виде тонкого диска; б) круглым плоским нагревателем, обеспечивающим программным путем постоянную скорость нагрева в локальной области исследуемого изделия.

На рисунках 2–4 представлен пример реализации метода на изделии из полиэтилена

Определение линии регрессии для каждого интервала при нагреве (1) и остывании (2) проводили по методу наименьших квадратов:

$$T_i' = p_{1i} \tau + p_{0i}, \quad T_i'' = p_{3i} \tau + p_{2i}, \quad (1), (2)$$

где

$$p_{1i} = \frac{k \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j T_j \right) - \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j \right) \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} T_j \right)}{k \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} (\tau_j)^2 \right) - \left(\sum_{j=i-(k-1)/2}^{i+(k-1)/2} \tau_j \right)^2} = V^*, (3)$$

низкой плотности (ПЭНП). На рисунке 2 представлены термограммы, зарегистрированные при нагреве и остывании поверхности исследуемого изделия нагревателем в виде диска диаметром 8 мм. На рисунке 3 представлены значения скоростей остывания изделия из ПЭНП в точках контроля контактной поверхности ИЗ: на оси нагревателя и на расстояниях 7 и 9 мм от оси. Как видно из представленных данных, на первой термограмме проявилась кристаллизация из расплава ПЭНП, которая идет с выделением тепла. Выделение тепла в локальной зоне вблизи точки, расположенной на оси нагревателя, сказалось на результатах определения $V^* = f(\tau)$ и $V^* = f(T_s)$ на втором и третьем каналах ИС. На зависимости $V^* = f(T_s)$, полученной по первой термограмме, процесс кристаллизации ПЭНП из расплава явно зафиксирован при температуре около 100 °С, что соответствует справочным данным.

В работах [3 – 5] детально представлены описания конструктивных особенностей ИЗ и режимных характеристик ИС. Показана возможность применения ИС для определения теплофизических свойств материалов по разработанным алгоритмам [2, 3].

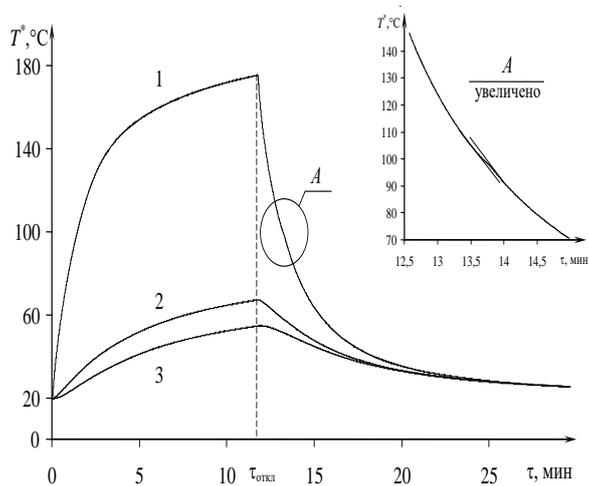


Рис. 2. Термограммы, полученные на изделия из ПЭНП

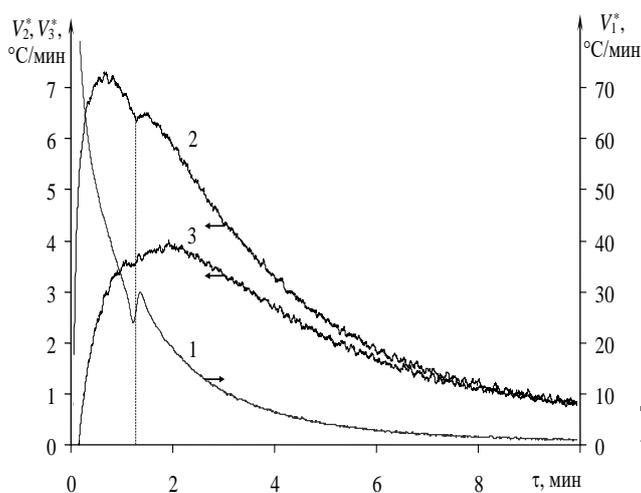


Рис. 3. Значения скоростей остывания точках контроля 1 - 3

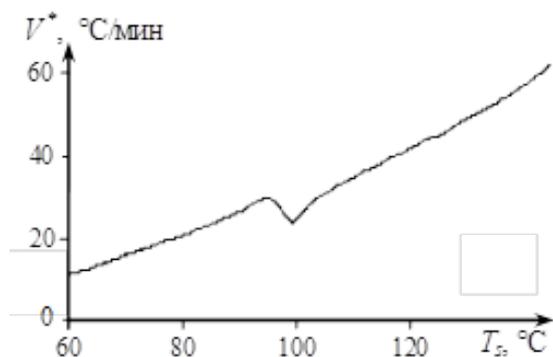


Рис. 4. Значения скорости остывания

Расчетные зависимости получены решением краевых задач теплопроводности на моделях плоского и сферического полупространств при регуляризации теплопереноса. Показано, что по аналогии с работами [5, 6], снижение погрешности способа возможно по результатам анализа точности.

Список литературы

1. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
2. Zhukov N.P. Multimodel method of nondestructive determination of the thermophysical properties of solid materials / N.P. Zhukov, N.F. Mainikova // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – V. 76, № 6 (2005). – P. 1104 – 1112.
3. Modeling of the process of heat transfer from a plane heat source of constant strength in thermophysical measurements / N.P. Zhukov, N.F. Mainikova, I.V. Rogov, E.V. Pudovkina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – V. 85, № 1 (2012). – P. 203 – 209.
4. Жуков Н.П. Измерительно-вычислительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова // Приборы и техника эксперимента – 2005. – № 4 – С. 164 – 166.
5. Estimation of systematic Errors of the Multimodel Method for Nondestructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014, – V. 87, № 4. – P. 880 – 887.
6. Evaluation of Random Errors of the Multimodel Method of Nondestructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014, – V. 87, № 6. – P. 1398 – 1406.

УДК 678.5.02:539.3

Жиронкина Н.В., Сакина А.И., Горбунова И.Ю., Пигарева В.А., Корохин Р.А.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**Жиронкина Наталия Викторовна**, магистр кафедры технологии переработки пластмасс, ассистент ВХК РАН, e-mail: ashatan.94@mail.ru;**Сакина Александра Ивановна**, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;**Горбунова Ирина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;**Пигарева Владислава Алексеевна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Корохин Роман Андреевич, к.х.н., научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов лаборатории армированных пластиков;

ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН;

Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.4.

Данная статья посвящена исследованию влияния водной среды на адгезионные свойства эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфоном. Для этого было изучено их водопоглощение и изменение адгезионной прочности при экспозиции в воде.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полисульфон, водопоглощение, адгезия.

INFLUENCE OF WATER ENVIRONMENT ON ADHESION PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS

Zhironkina N.V., Sakina A.I., Gorbunova I. Yu., Pigareva V.A., Korohin R.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia

This article is devoted to the study of the effect of the influence of the aqueous medium on the adhesion properties of epoxy polymers modified with polysulfone. For this purpose, their water absorption and the change in adhesion strength under exposure in water were studied.

Key words: epoxy oligomer, polysulfone, water absorption, adhesion.

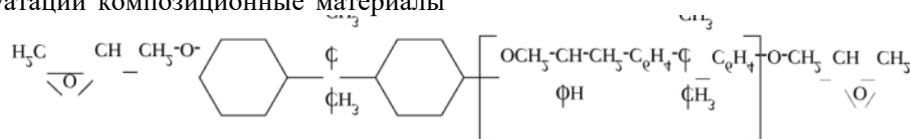
Эпоксидные смолы имеют широкую область применения. Их используют в клеях различного назначения, в качестве пропиточного материала для корпусов, для гидроизоляции помещений, в авиационной, строительной, автомобильной промышленности, в судостроении и машиностроении. Обладая значительными преимуществами, эпоксидные смолы в то же время имеют и некоторые недостатки. Это повышенная хрупкость и склонность к растрескиванию. Однако, эти недостатки успешно компенсируются путем модификации эпоксидных смол термопластами [1].

Композиты на основе смесей реактопластов с термопластами – одни из наиболее перспективных в настоящее время конструкционных материалов. В процессе эксплуатации композиционные материалы

подвергаются влиянию различных факторов, один из которых – воздействие жидких сред. Механические свойства композиционных материалов могут ухудшиться, когда материал подвергается воздействию влаги в течение длительного периода времени. Поэтому чтобы использовать весь потенциал композиционных материалов, их реакция на влажную среду должна быть известна.

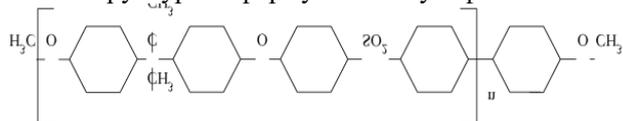
Исследования проводились на эпоксидиановой смоле ЭД-20, полисульфоне ПСК-1 и смесевых композициях ЭД-20-ПСК-1.

В качестве основы исследуемых систем был выбран эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), который имеет следующую структурную формулу:



В качестве модификатора использовался полисульфон (ПСК-1).

Структурная формула полисульфона:



Модификатор совмещали с эпоксидным олигомером при температуре 130°C без применения растворителей. В качестве отвердителя использовался триэтанолминотитанат (ТЭАТ).

Водопоглощение измеряли по ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008). Целью этого исследования было определение содержания влаги в зависимости от времени выдержки композитных материалов, когда материал полностью погружался в воду.

Величину влагопоглощения рассчитывали по формуле:

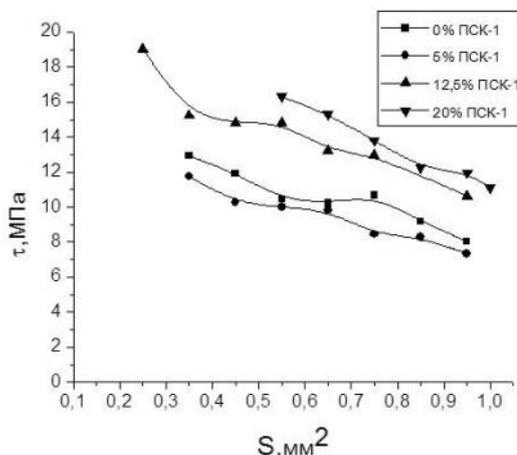
$$W = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где m_i – вес насыщенного водой образца, m_0 – вес сухого образца.

Прочность сцепления волокон с полимерной матрицей во многом определяет прочностные характеристики будущих волокнистых полимерных композитов. В связи с этим было изучено влияние воды на адгезию связующего к поверхности волокна с целью оценки возможности использования композита во влажных средах. Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность (τ) соединений полимер-волокно. Измерения проводили на модельных образцах методом pull-out (при выдергивании волокна из слоя отвержденного полимера). В качестве волокна использовалась титановая проволока диаметром 150 мкм. Сдвиговую адгезионную прочность τ для каждого испытанного образца рассчитывают по формуле:

$$\tau = F/S, \quad (2)$$

А)



Б)

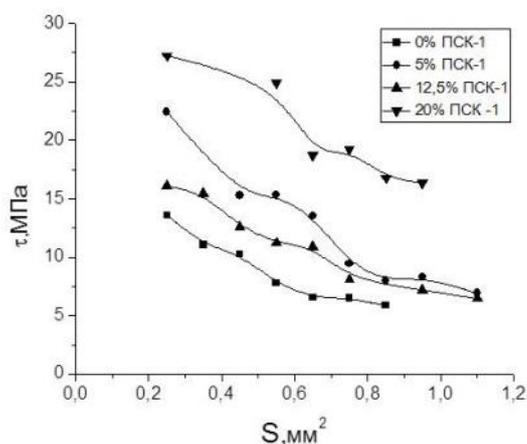


Рис.2. Зависимости адгезионной прочности от площади контакта адгезив-субстрат после 10 (А) и 60 (Б) дней выдержки образцов в воде

где F-сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя адгезива; S- площадь контакта адгезив-субстрат ($S = \pi dl$, где l- толщина слоя адгезива, d – диаметр волокна) В каждом опыте испытывалось 70-100 образцов. Методики изготовления адгезионных соединений, проведения испытаний и обработки результатов подробно описаны в работах [2-3].

На рисунке1 представлено водопоглощение (W) модифицированного полисульфоном связующего на основе ЭД-20 и ТЭАТ.

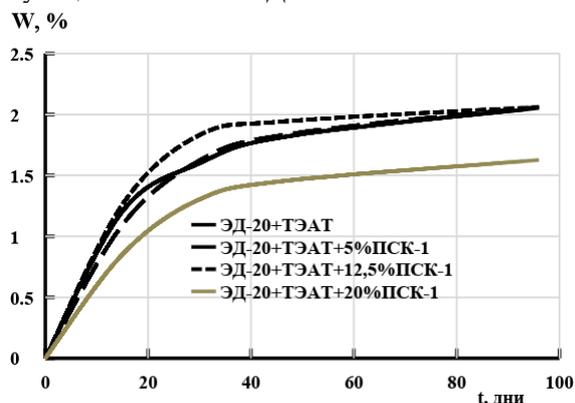


Рис. 1. Зависимость величины водопоглощения от времени выдержки образцов в воде

Из рисунка 1 видно, что образцы, содержащие 20мас.% полисульфона, сорбируют примерно на 20% меньше воды, чем образцы, содержащие до 12,5мас.% ПСК-1. Разница в водопоглощении может быть связана с фазовым составом полимеров: в образцах, содержащих 20мас.% ПСК-1, в связи с инверсией фаз, диффузия и сорбция влаги происходят гораздо медленнее, чем в матрицах, содержащих меньшее количество термопласта.

На рисунке 2 представлены графики зависимости адгезионной прочности от площади контакта адгезив-субстрат после различного времени выдержки образцов в воде для разных концентраций полисульфона.

Как видно из графиков, наиболее устойчивы к воздействию влаги образцы с большим содержанием модификатора. Это согласуется с результатами испытаний на водопоглощение.

Кривая рисунка 3 показывает, как снижается адгезионная прочность композиции в зависимости от времени выдержки в воде.

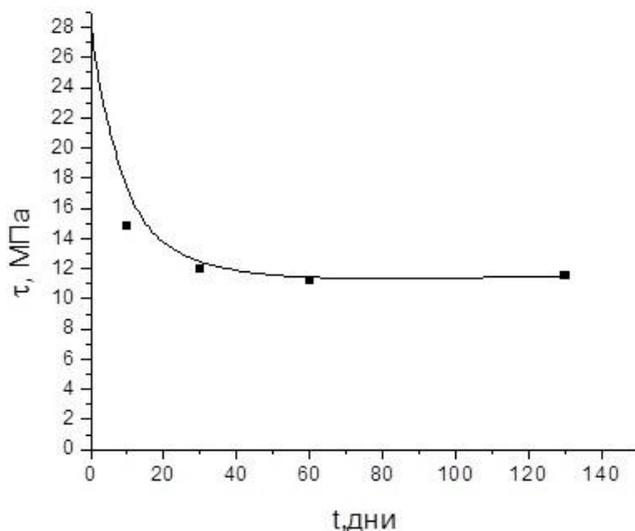


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности от времени выдержки образцов в воде для композиции с 12,5 мас.% ПСК-1 при $S=0,5 \text{ мм}^2$

Как видно из графика, адгезионная прочность резко снижается в первые 10 дней выдержки, затем изменения незначительны. Прочность системы уменьшилась на 44%.

Таким образом, для всех исследованных композиций выдержка в воде приводит к снижению адгезионной прочности, что необходимо учитывать при эксплуатации изделий из данных материалов.

Список литературы

1. Сопотов Р.И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов: дис. канд. хим. наук: 05.17.06 /Сопотов Ростислав Игоревич. – М., 2016. – 190 с.
2. Горбаткина Ю.А., Адгезионная прочность в системах волокно-полимер - М: Химия, 1987. – С.192.
3. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Адгезия дисперсно-наполненных эпоксидов к твердым телам//Механика композитных материалов. 2012. – Т.48. –№2. – С.235-248.

УДК 667.67

Зеленская А.Д., Федякова Н.В.

ГРУНТ-ЭМАЛЬ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Зеленская Александра Дмитриевна, студентка 4курса бакалавриата кафедры ЛКМ;

e-mail: aleksandra_zel@mail.ru

Федякова Наталия Владимировна, к.т.н., ассистент кафедры ЛКМ;

e-mail: demidlk@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Основной целью работы является разработка грунт-эмали нового поколения для нефтедобывающей отрасли на основе отечественного сырья. Разработанная эмаль позволяет заменить типовую систему покрытий, состоящую из грунтовочных и финишных композиций, способствуя экономии средств, времени и ресурсов.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, тара для нефтедобывающей отрасли, антистатические покрытия, бензостойкие покрытия, антикоррозионные покрытия, эпоксидные покрытия

PRIMING PAINT OF THE NEW GENERATION FOR OIL-EXCHANGING INDUSTRY

Zelenskaya Alexandra Dmitrievna, the 4th year student of the RHTU. DI. Mendeleyev, Moscow, Russian Federation

Fedyakova Natalia Vladimirovna, Ph.D., assistant of the chair of paint and varnish materials of the Russian, Moscow, Russian Federation

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The main goal of the work is the development of priming paint of a new generation for the oil industry based on domestic raw materials. The developed enamel allows to replace a typical system of coatings, consisting of priming and finishing compositions, contributing to saving of resources, time and resources.

Key words: paint and varnish coatings, container for the oil industry, antistatic coatings, petrolproof coatings, anticorrosion coatings, epoxy coatings.

Несмотря на рост производства и потребления лакокрасочных материалов (ЛКМ) на российском рынке, большое внимание уделяется применению импортных материалов благодаря их качеству и широкому ассортименту [1]. Однако в настоящее время наблюдается тенденция разработки материалов на основе отечественного сырья, что позволяет сократить расходы на транспортировку, а также способствовать развитию и улучшению материалов лакокрасочной отрасли. Особое внимание уделяется материалам специального назначения, одним из которых является эмаль для внутренней окраски тары для хранения и транспортировки продуктов нефтедобывающей отрасли (рисунок 1).

Поскольку требования к таким эмалям предъявляются очень высокие, следует особое внимание уделять подбору компонентов, чтобы готовая эмаль обладала одновременно антистатическими, бензостойкими и антикоррозионными свойствами. В качестве плёнкообразователя была выбрана эпоксидиановая смола (с содержанием эпоксидных групп 6,8 – 8,3%), широко представленная на современном рынке и позволяющая максимально обеспечить технологические и эксплуатационные свойства разрабатываемого покрытия (рисунок 2). Эпоксидиановые смолы традиционно применяются для создания лакокрасочных материалов с заданными свойствами, например, для получения антикоррозионных покрытий [2] или же для износостойких покрытий [3] и многих др. В нашем случае эпоксидиановая смола применяется для придания антикоррозионных свойств и учета реологических свойств при нанесении.



Рис.1. Цистерна с внутренним антистатическим эпоксидным покрытием

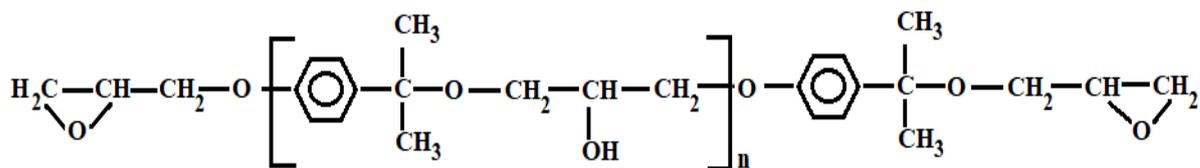


Рис. 2. Структурная схема эпоксидной смолы

Разработанный материал является двухкомпонентным, его отверждению способствует аминный отвердитель (рисунок 3), который представляет собой продукт взаимодействия фенола, этилендиамина и формальдегида.

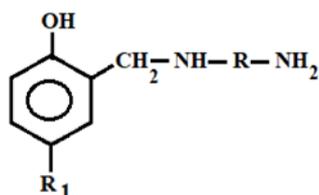
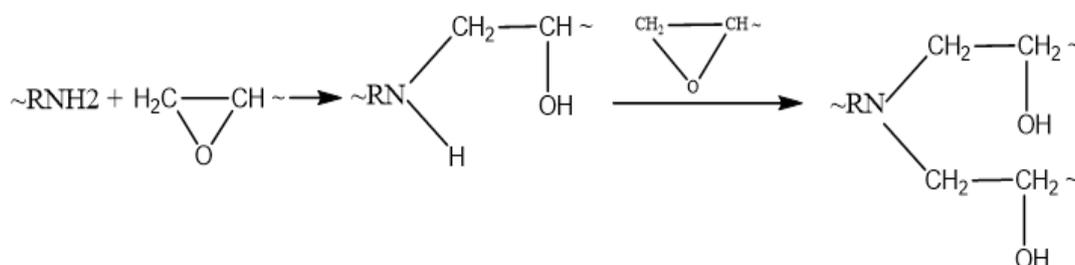


Рис. 3. Аминный отвердитель, получаемый по реакции Манниха

Отвердитель марки АФ-2 предназначен для холодного отверждения эпоксидных композиций, способных отверждаться во влажной среде и под водой. Количество вводимых отвердителей в эпоксидную смолу определяется содержанием эпоксигрупп по формуле: $A = \frac{M_0}{M_3} \cdot K$, где А- количество отвердителя на 100 г смолы, M_0 - молекулярная масса отвердителя, M_3 -молярная масса эпоксигруппы (43), К- эпоксидное число данной смолы [4].

Отверждение покрытия проходит по реакции:



В качестве функциональных добавок применены электропроводящие, пластифицирующие, ингибирующие, химстойкие неорганические пигменты в оптимальных концентрациях. Выбранные электропроводящие пигменты отличаются невысокой стоимостью, широкой доступностью по сравнению с возможными вариантами (углеродные волокна, порошки металлов), а также не увеличивают насыпную плотность материала [5].

В начале исследований была разработана матрица экспериментов для достижения необходимых свойств покрытия (таблица 1).

Для внутренних покрытий, предназначенных для хранения нефтепродуктов предъявляются

следующие требования: удельное объемное электрическое сопротивление не более 105 Ом·м, адгезия 1 балл, прочность при изгибе (эластичность) не более 3 мм, прочность при ударе не менее 40, обеспечение защиты от коррозии в течение всего срока эксплуатации (8 лет) [6]. Для каждого покрытия были определены вышеуказанные показатели в соответствии с гостированными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности.

По результатам исследований, было выбрано покрытие, которое соответствует всем требованиям данной отрасли и к тому же позволяет снизить капитальные затраты по сравнению с зарубежными аналогами (таблица 2).

Таблица 1. Матрица экспериментов

Нейтральная паста, масс. ч.	Токопроводящая паста 1, масс. ч.	Токопроводящая паста 2, масс. ч.	Антикоррозионная паста, масс. ч.
1	1	1	1
1	1,1	0,9	1
0	1	1	2
1	0,9	1,1	1

Таблица 2. Нормативные показатели грунт-эмали

Показатели	Значение	Методика определения
Внешний вид	Однородная матовая поверхность	Визуально
Цвет	От темно-серого до черного; оттенок не нормируется	Визуально
Условная вязкость, ВЗ-246 (4 мм), с	60-180	ГОСТ 8420-74
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	1	ГОСТ 31149-2014
Прочность при ударе, см, не менее	40	ГОСТ 4765-73
Прочность при изгибе, мм, не более	3	ГОСТ 8462-85
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, не менее	10 ⁶	ГОСТ 6433.2-71

Таким образом, разработанная эмаль удовлетворяет отраслевым требованиям, а также обладает ценным комплексом свойств покрытий на ее основе.

Список литературы

1. Динамика производства лакокрасочных материалов в России [Электронный ресурс] URL: www.indexbox.ru<http://www.indexbox.ru/news/rynok-lakokrasochnih-materialov-v-rossii-prodolgaet-padat>.

2. Павлов А.В., Милорадова Е.А., Гарустович И.В., Шишилов О.Н., Субботин В.Е., Щепетова А.Ю., Яковенко Т.В. Возможности повышения технологических и физико-механических свойств цинкнаполненных лакокрасочных композиций // Лакокрасочные материалы и их применение, 2017. – №9. – С. 24-27.

3. Павлов А.В., Меркулова Ю.И., Зеленская А.Д., Железняк В.Г. Износостойкость лакокрасочных покрытий - Лакокрасочные материалы и их применение, 2018 – №1-2. – С.40-43.

4. Отверждение эпоксидных смол [Электронный ресурс] URL: http://www.kit-e.ru/articles/circuitbrd/2003_08_170.php (дата обращения 02.04.2018).

5. Языков С.Ю., Даммер В.Х., Панин С.В., Овечкин Б.Б. Антистатические композиционные покрытия для защиты магниевых сплавов на основе порошковых красок, обработанных в планетарной шаровой мельнице / Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика, 2014–Т.325.–№2.–С.105-113.

6. ГОСТ Р 50913-96 смол [Электронный ресурс] URL: <http://www.vashdom.ru/gost/50913-96/#i112149> (дата обращения 02.04.2018).

УДК 678.5

Ибрагимова А.И., Журавлева И.И., Тарасова Е.Ю., Аристов В.М., Николаева Н.Ю.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВО СПЕКАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА-2М

Ибрагимова Айгуль Илгизовна, студентка бакалавриата 4 курса химического факультета,
e-mail: aig.ibragimova2011@yandex.ru;

Журавлева Ирина Ивановна, к.х.н., доцент, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева;
Россия, 443011, Самара, ул. Академика Павлова, д.1.

Тарасова Екатерина Юрьевна, научный сотрудник, Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Самара, Россия;

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;

Николаева Наталья Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры экономической теории;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Работа посвящена перспективному направлению в области переработки — лазерному спеканию поливинилиденфторида марки Ф-2М. Изучено влияние лазерного излучения на физико-химические свойства исследуемого полимера и проведен сравнительный анализ качества спекания по ряду показателей в условиях традиционного метода в электропечи и при лазерной обработке.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, лазер, плотность, пористость, золь- и гель-фракции, характеристическая вязкость.

INFLUENCE OF PROCESSING METHODS ON QUALITY OF SINTERING

Ibragimova A.I., Zhuravleva I.I., Tarasova E.Y., Aristov V. M., Nikolaeva N. Yu.

Samara National Research University named after academician S.P.Korolev, Samara, Russia

Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work is devoted to a promising direction in the processing — laser sintering of polyvinylidene fluoride of grade F-2M. Experimentally studied the effect of laser radiation on the physicochemical properties of test polymer and has been performed a comparative analysis of the quality of sintering on a number of parameters under the conditions of the traditional method in electric furnace and laser treatment.

Key words: polyvinylidene fluoride, laser, density, porosity, sol and gel fractions, characteristic viscosity.

Интерес, проявленный к поливинилиденфториду (ПВДФ) и материалам на его основе, в последние годы не случаен, так как он характеризуется достаточно высокой прочностью, химической стойкостью, низким удельным весом, стойкостью к УФ-излучению и сравнительно высокими сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, что позволяет широко применять его в различных областях промышленности [1,2].

Традиционно в промышленности для переработки полимеров с низкой текучестью, таких как фторопласты, обычно используют метод спекания в печи (метод «Энгеля»), который не требует применения сложного оборудования и легко автоматизируется [3]. Однако метод характеризуется сравнительно низкой производительностью, поэтому возникла потребность в новых методах переработки.

Одним из наиболее перспективных является метод лазерного синтеза объемных изделий, который имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным спеканием, так как при этом резко снижаются экономические затраты, время изготовления и обеспечивается высокая точность получаемых изделий. Однако в этом случае в процессе обработки полимер подвергается воздействию концентрированного потока энергии, что может привести к термической, фотохимической

и термоокислительной деструкциям, абляции полимера или сшиванию его цепей (структурированию).

Учитывая это, выбор метода обработки ПВДФ можно сделать, только изучив влияние таких факторов, как мощность лазерного излучения и скорость сканирования на структуру и физико-химические свойства исследуемого полимера, а также сравнив полученные результаты со свойствами полимера, спеченного традиционным способом в электропечи.

Для оценки возможности лазерного спекания была приготовлена партия образцов из чистого ПВДФ-2М с размерами частиц от 15 до 50 мкм путем предварительного измельчения и прессования на ручном гидравлическом прессе марки ПППр под давлением 50 кгс/см² при комнатной температуре.

Для экспериментов по воздействию лазерного излучения (ЛИ) был применен лазерно-технологический комплекс Liaocheng Shenhui Laser, в котором источником ЛИ является газовый СО₂-лазер с длиной волны $\lambda=10,6$ мкм.

Процесс спекания проводили, варьируя мощность лазерного излучения (P , Вт), скорость сканирования (V , мм/с) и размер лазерного пятна (D) в следующих пределах: $P = 5 - 31$ Вт, $V = 8 - 667$ мм/с, $D = 3 - 8, 5$ мм.

На практике для описания технологического процесса лазерной обработки материалов обычно используют такие составные характеристики, как плотность мощности (q , Вт/мм²) и время воздействия лазерного излучения (τ , сек):

$$q = \frac{4P}{\pi D^2}, \quad \tau = \frac{D}{v}$$

Для того, чтобы исключить, по возможности, нежелательные процессы, протекающие в полимере при лазерной обработке, спекание проводили не

только на воздухе, но и в токе инертного газа (Ar). После спекания было получено 80 пленочных образцов размером 29 x 55 мм и толщиной ~ 0,155 мм, которые, как показал визуальный анализ, были достаточно гибкими, а поверхность – однородной.

На основании полученных результатов был построен график зависимости вида $q = f(\tau)$, представленный на рисунке 1, и определена область возможного спекания пленок на воздухе.

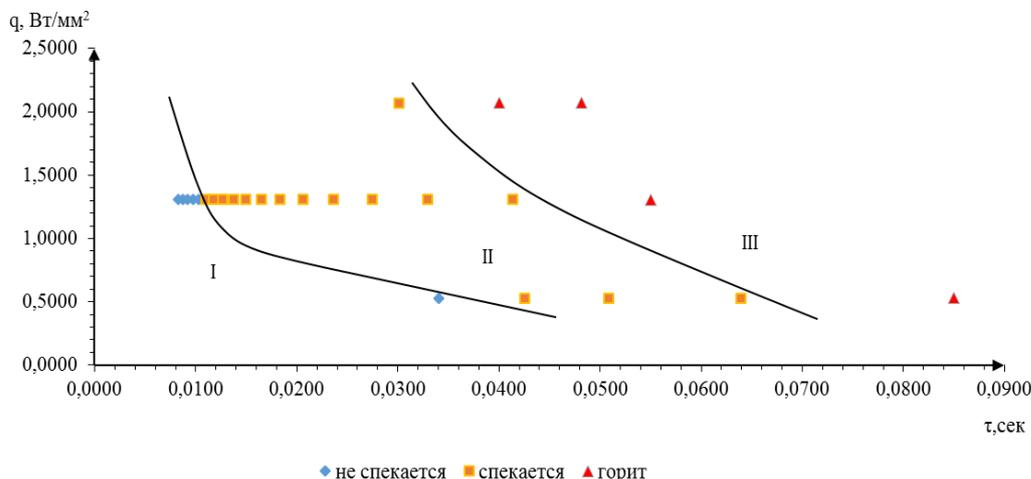


Рис. 1. Область технологических режимов спекания чистого ПВДФ-2М на CO₂-лазере

В области II деструкция визуально практически не наблюдалась, поскольку образцы только незначительно изменили свой цвет (от белого до светло-бежевого) и сохранили свою целостность, а поверхность была гладкой и однородной. При этом остатки не спеченного полимера легко удалялись с поверхности. При малых временах воздействия процесс спекания практически не происходил, поскольку полученные образцы при отделении от слоя не спеченного материала легко разрушались, а в зоне наибольшего термического влияния (область III) на поверхности спеченных образцов появлялись вздутия, а некоторые образцы сильно деформировались и даже воспламенялись.

В области режимов, где получены наиболее удовлетворительные результаты спекания, были выбраны три контрольные точки: две, когда спекание проводили на воздухе, и одна – в атмосфере аргона, а также проведен комплекс физико-химических методов исследования спеченных образцов.

Для обоснования выбора метода спекания чистого ПВДФ-2М процесс лазерной обработки был сопоставлен с традиционным методом, который осуществляли в муфельной печи марки SNOL 6,7/1300 (Литва) на керамической подложке при разных температурах (170°C, 180°C, 190°C и 200°C) и времени выдержки в печи (10, 30, 45 и 60 мин). Скорость нагрева составляла 10°/мин.

Важнейшим показателем качества спекания является плотность полимера, по которой судят о глубине спекания. Плотность образцов ПВДФ-2М определяли методом гидростатического взвешивания, а пористость – методом жидкостенасыщения по известной методике [4].

Как показали результаты анализа, при лазерной обработке, максимальная плотность образцов, спеченных на воздухе, наблюдалась при $q = 0,53$ Вт/мм² и $\tau = 0,064$ сек, и составила 1,053 г/см³, а в атмосфере аргона при тех же условиях глубина спекания несколько больше и составила 1,213 г/см³.

Для сравнения, при традиционном методе спекания наибольшая плотность образцов из чистого ПВДФ-2М наблюдалась при температуре 190°C в течение 45 мин и составляла 2,192 г/см³, что сопоставимо с плотностью при лазерной обработке. Однако продолжительность процесса при этом на несколько порядков выше.

Наименьшая открытая пористость была отмечена для образцов, спеченных в атмосфере аргона при $\tau = 0,064$ сек, и составила в среднем $K_n = 33,4\%$, в то время как на воздухе – 42,5%. При этом с увеличением времени воздействия плотность увеличивалась, а пористость образцов уменьшалась на воздухе.

Для оценки вероятности процессов структурирования, протекающих в полимере под действием ЛИ, были определены структурные параметры сетки и содержание остаточного полимера в спеченных образцах методом экстракции на аппаратах Сокслета [5-7], о чем судили по величине золь- (S, % мас.) и гель-фракции (G, % мас.).

В качестве экстрагирующего агента был выбран ацетон, хотя по растворяющей способности он несколько уступает ДМФА. Это связано с тем, что ДМФА разлагается на свету (особенно под влиянием УФ-лучей) и при температуре кипения [7]. Для патронов были использованы беззольные «баритовые», плотные фильтры «синяя лента» с диаметром пор 1–2,5 нм, предназначенные для фильтрования

мелкозернистых осадков [8]. Экстракцию проводили в течение 27-31 часов.

Проведенные расчеты показали, что наибольшая чувствительность к процессам гелеобразования, как и следовало ожидать, наблюдается при спекании на воздухе при $\tau = 0,064$ сек и составляет $G = 30,37\%$ мас., в то время как в атмосфере аргона $\sim 3,87\%$ мас., т. е. почти в 7,8 раз ниже. Кроме того, с увеличением времени воздействия ЛИ от 0,042 до 0,064 сек, вероятность процессов гелеобразования возрастает в $\sim 1,5$ раза.

При традиционном методе спекания, процессы структурирования наиболее активно наблюдаются в первые 30 минут при всех режимах, без исключения. Наибольшая вероятность гелеобразования отмечена при 170°C , когда максимальное содержание гель-фракции составляет $\sim 83\%$ мас. При повышении температуры спекания до $180\text{--}200^\circ\text{C}$, максимальное содержание гель-фракции при данной продолжительности процесса закономерно снизилось до $64\text{--}56\%$ мас. Вероятно, это связано с тем, что на процессы структурирования накладываются процессы термоокислительной деструкции, особенно при $T > 190^\circ\text{C}$.

Таким образом, при лазерном воздействии, вероятность процессов структурирования оказалась ниже, чем при спекании в печи. Так, например, степень сшитости (j) у образцов, полученных в печи при оптимальном режиме $T = 190^\circ\text{C}$ и $\tau = 30$ мин составляет 23,4, в то время как при обработке лазером 12,8, т.е. в ~ 2 раза ниже.

О вероятности процесса термоокислительной деструкции (ТОД) судили по величине средневязкостной молекулярной массы золь-фракции,

выделенной после экстракции. Вискозиметрические исследования проводили по стандартной методике [9] при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Поскольку молекулярно-массовые характеристики фторсодержащих полимеров определить трудно из-за их плохой растворимости, а сведения о взаимосвязи реологических и молекулярных характеристик ПВДФ (параметры K и α в уравнении Марка – Хаувинка – Куна) отсутствуют в справочных данных, то о средневязкостной молекулярной массе ПВДФ обычно судят, сопоставляя величину характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов анализируемых образцов полимера, полученных при различных условиях [10].

Анализ зависимости вида $[\eta] = f(\tau)$ показал, что с увеличением времени воздействия при $q = 0,53$ Вт/мм² характеристическая вязкость возрастала. Максимальная молекулярная масса наблюдалась в атмосфере аргона при $\tau = 0,064$ сек и составила 0,81 дл/г, поскольку в воздушной среде возрастает вероятность процессов ТОД, которые усугубляются присутствием кислорода воздуха, играющего роль окисляющего агента, что подтверждает результаты экстракции о вероятности протекания нежелательных процессов.

Сопоставляя два процесса обработки чистого ПВДФ-2М – традиционное и лазерное, т.е. спекание в условиях как равновесного и неравновесного нагрева (таблица 1), можно отметить, что при традиционном методе скорость нагрева на несколько порядков ниже, что позволяет системе отрелаксировать, а нагрев осуществляется равномерно по всему объему образца, что должно способствовать более качественному спеканию полимера по всему объему.

Таблица 1. Влияние способов обработки на качество спекания ПВДФ-2М

Метод	Условия проведения	Плотность ρ , г/см ³	Количество гель-фракции $G\%$, мас.	Степень сшитости $j \cdot 10^3$	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г
печь	$T = 190^\circ\text{C}$; $t = 45$ мин	2,192	50,08	17,5	0,704
CO ₂ -лазер	$q = 0,53$ Вт/мм ² ; $\tau = 0,064$ сек	1,053	30,37	12,8	0,792

В результате при всех температурно-временных режимах наблюдались более высокие значения плотности образцов, чем при лазерном воздействии. С другой стороны, метод лазерного спекания имеет некоторое преимущество по сравнению с традиционным, так как полимер менее подвержен процессам гелеобразования и деструкции. Однако полученные факты требуют дополнительного подтверждения.

Список литературы

- Chetan Vurappa, B.S. Ajay Kumar and Anupama H. Applications of PVDF. // International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research. 2013. – Vol. 2. – № 1. – P. 1-11.
- P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications // Progress in Polymer Science, 2014. – Vol. 39. – № 4. – P. 683–706.
- Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – С. 467.

- ГОСТ 26450.1–85. Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением. – София, 1985. – С. 5–11.
- Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 219 с.
- Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. – М.: Мир, 1970. – С. 389–404.
- Шарп Дж., Госни И. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1993. – 240 с.
- П. И. Воскресенский. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – С. 428.
- Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – С. 156 – 157.
- Мадорская Л.Я., Паверман Н.Г. Взаимосвязь молекулярных и реологических характеристик модифицированного поливинилиденфторида // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1989. – Т. 31. – № 4. – С. 799 – 802.

УДК 66.092-977

Иванова В.Р., Харитоновна В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И. А., Гребенева Т.А., Дятлов В.А.

ВСПЕНИВАНИЕ ПОЛИАКРИЛИМИДОБРАЗУЮЩЕГО РЕАКТОПЛАСТА НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА – АНАЛОГА КОНСТРУКЦИОННЫХ ПЕН ROHACELL

Иванова Виктория Романовна студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс; e-mail: ivanova.viktoriya.romanovna@gmail.com;

Харитоновна Виктория Геннадьевна, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Серегина Татьяна Сергеевна студентка бакалавриата 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Деревнин Игорь Алексеевич, студент бакалавриата 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Гребенева Татьяна Анатольевна, к.х.н., зав. сектором, «Препрег СКМ» Россия, Москва;

Дятлов Валерий Александрович, д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Полиакрилимидобразующие реактопласты используются в качестве основы для получения конструкционных пен для аэрокосмической промышленности. Наиболее известным материалом этого типа является пена ROHACELL компании EVONIK. Ключевой стадией является вспенивание блока реактопласта с образованием закрытопористой, мелкоячеистой структуры. Настоящая работа посвящена изучению роли компонентов и влияния состава пенообразующей композиции на качество образующегося газонаполненного композита. Выявлено, что основным условием, обеспечивающим образование качественного пеноматериала, является тщательная синхронизация процессов газовыделения и химической сшивки, обеспечивающих образование и фиксацию пены соответственно. Изучено влияние остаточной влажности реакционной воды, выделяющейся при конденсации амидных и кислотных групп, а также двухосновных кислот, химических газообразователей и нуклеаторов на пенообразование и фиксацию пены при термоллизе реактопласта.

Ключевые слова: полиакрилимиды, гидролизованный полиакрилонитрил, газонаполненные композиционные материалы, конструкционные пены.

FOAMING OF POLYACRYLIMIDE FORMING THERMOREACTIVE MATHERIAL BASED ON HYDROLISED POLYACRYLONITRILE – THE ANALOF OF CONSTRUCTION FOAM “ROHACELL”

Ivanova V. R., Kharitonova V.G., Seregina T. S., Derevnin I. A., Grebeneva T. A, Dyatlov V. A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Prepreg SKM company, Moscow, Russia

Polyacrylimide copolymers are used to obtain construction foam materials for aerospace applications. The most famous material of this type is ROHACELL from EVONIK. The key stage of technology is foaming of the block of thermoreactive copolymer to form a closed porous structure. The present work is performed to the study the influence of the main conditions of the foaming process on the quality of the gas-filled composite. It has been revealed that the main condition for ensuring the quality formation of foam is a thorough synchronization of the processes of gas evolution and chemical cross-linking that ensure the formation and fixation of foam, respectively. The effect of residual humidity of the reaction water released during condensation of amide and acid groups, as well as dicarboxylic acids, chemical blowing agents and nucleating agent for foaming and foam fixation during thermolysis of thermoset.

Keywords: poly-2-cyanoacrylates, 2-cyanoacrylic acid, pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate, nano-corpuscular drug carriers, nonvolatile esters of 2-cyanoacrylic acid.

Конструкционные пеноматериалы на основе алифатических полиимидов широко используются в аэрокосмической промышленности в качестве заполнителей многослойных изделий, выполненных из композитов на основе эпоксидных смол и стекло/углеволокна. Они используются при изготовлении вертолетных лопастей, деталей крыльевой группы и хвостового оперения гражданских авиалайнеров. Их можно было бы применить и в других технологиях, использующих композиционные материалы, при условии снижения себестоимости. Ключевой технологической стадией производства газонаполненных материалов является вспенивание пенообразующей композиции при термоллизе. Изучение химических и физических процессов, происходящих на этой стадии, является весьма актуальным, при этом основной научной задачей является синхронизация процессов

пенообразования и отверждения реактопласта с фиксацией пены. Этим вопросам посвящено большое количество научных исследований, однако природа химических превращений, происходящих имидообразующих полимеров различного состава, их синхронизация с газовыделением и влияние пенообразующих и сшивающих добавок на качество материала остаются нерешенной технологической проблемой и предметом оживленных дискуссий.

В работе использовали термореактивные полиимидобразующие полимеры, полученные гидролизом полиакрилонитрила при различном мольном соотношении нитрил-щелочь (таблица). В основной цепи они содержат функциональные группы трех типов: нитрильные, карбоксильные и амидные, расположенные статистически. Расчетная предельная степень внутрицепной имидизации при термоллизе составляет 34% (схема 1).

№	Соотношение NaOH/ПАН, моль/моль	Потеря массы при имидизации, %	Остаточная влажность, %	Суммарная имидизуемость, внутри- и межцепная, (расчетная), %
1	1/1	12	3,5	48
2	0,7/1	16	3,5	64

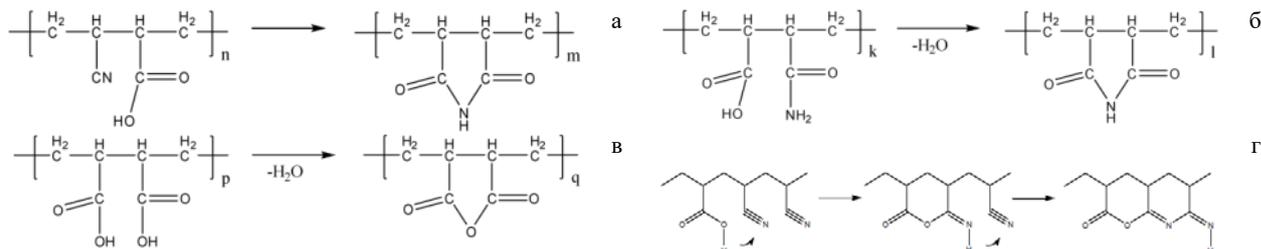


Схема 1.

Полимер может отверждаться за счет четырех типов внутримолекулярных химических взаимодействий:

1. внутрицепная имидизация при конденсации соседних нитрильных и кислотных групп по реакции Риттера (схема 1 а). Этот тип взаимодействий происходит при нагревании до температур ниже 100°C. Никаких газообразующих низкомолекулярных продуктов при этом не выделяется;

2. внутрицепная конденсация амидных и кислотных групп (схема 1 б). Реакция происходит с выделением 1 моля водяных паров (реакционная вода);

3. ангидридизация при взаимодействии соседних карбоксильных групп в блоках полиакриловой кислоты (схема 1 в). Процесс сопровождается выделением 1 моля водяных паров (реакционная вода) и происходит при температуре выше 180°C;

4. конденсация нитрильных групп в блоках полиакрилонитрила, катализируемая карбоксильными фрагментами. Реакция протекает при температуре выше 250°C и не играет существенной роли при имидизации исследуемых полимеров (схема 1 г).

Таким образом, пенообразующая композиция содержит три типа газообразователей:

1. Химически не связанную воду (остаточная влажность).

2. Реакционную воду (вода, выделяющаяся при термоллизе в процессе имидизации и ангидридизации).

3. Химический газообразователь (ЧХЗ-21, ЧХЗ-57 или дикарбоновая кислота).

На первом этапе было изучено влияние остаточной влажности и химически связанной воды на пенообразование твердых монолитных заготовок, не содержащих дополнительных газообразователей. Обнаружено, что увеличение содержания остаточной влаги вызывает образование неконтролируемых крупных пор, причем при увеличении влажности выше 7% полимер становится каучукообразным вследствие пластифицирующего влияния влаги и его пенообразование происходит в два этапа. На первом этапе при термоллизе образуется крупнопористый пеноматериал с размером пор более 1мм, который при охлаждении схлопывается. При этом фиксации пеной не наблюдается (рис. 1).

Удаление химически не связанной воды проводили в два этапа. После осаждения из раствора полимер синерирует, образуя гидрогель, содержащий 200% по весу остаточной влаги. Она легко удаляется при атмосферной сушке без нагревания до влажности около 7% (рис. 2). Ее удаляли при температуре 50°C как в вакууме, так и при атмосферном давлении. Остаточную влажность определяли весовым методом, относительно образца высушенного до постоянного веса при 100°C. Использование вакуума практически не влияет на скорость сушки, что является косвенным подтверждением диффузионного характера процесса испарения из толщи полимера (рис. 3).

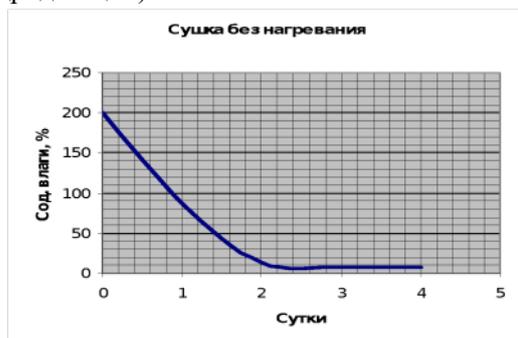


Рис. 1. Сушка без нагревания

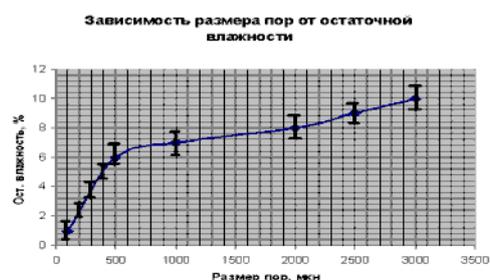


Рис. 2. Зависимость размера пор от остаточной влажности

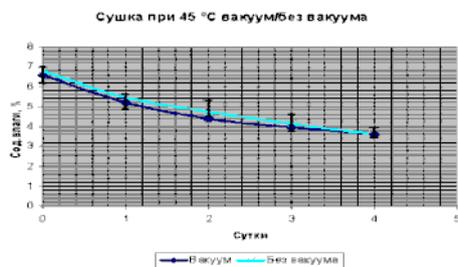


Рис. 3. Сушка при 45°C вакуум/без вакуума

Остаточное содержание влаги менее 5,5% не оказывает существенного влияния на размер пор пеноматериала, к тому же сушка до постоянного веса занимает слишком много времени, что не технологично. В дальнейшем термореактопласт сушили при атмосферном давлении и 50-60°C до остаточной влажности 3,5-5,5%. Такие условия обеспечивают отсутствие негативного влияния не связанной химической воды на размер пор образующегося пеноматериала. В последующих исследованиях использовали сополимеры, теряющие при имидизации 12 и 16% химически связанной воды, выделяющейся в процессе конденсации амидных и кислотных групп друг с другом и с карбоксильными группами сшивающего агента.

На втором этапе было изучено влияние химических газообразователей с разной температурой разложения на процесс пенообразования при термоллизе. Использование классических ХГО не позволяет получать фиксированную пену с мелкими порами. Кроме того, при остывании образца происходит схлопывание блоков вспененного полимера. Введение внешнего нуклеатора (талка) с целью уменьшения размера пор не привело к ожидаемому результату.

Положительный результат был получен только при использовании щавелевой кислоты, сочетающей в себе свойства газообразователя и сшивающего агента. Оказалось, что небольшие количества кислоты, введенной в композицию полностью расходуются на межмолекулярном взаимодействии со свободными карбоксильными и амидными группами сополимера. Избыток кислоты при ее содержании выше 5,5% полностью разлагается с выделением газообразных продуктов и с соответствующей потерей массы (рис. 4). Фиксацию пены изучали с использованием ди- и трикарбоновых кислот в качестве сшивающих агентов. Для сравнения результатов вспенивания использовали монокрбоную, непредельную, ароматическую коричную кислоту. Оказалось, что увеличение длины алифатического радикала между карбоксильными группами и соответствующее возрастание температуры декарбоксилирования приводит к уменьшению кратности пены и затруднению пенообразования. Присутствие коричной кислоты не вызывает фиксации пены, однако не препятствует вспениванию. Наилучшие результаты получены при использовании щавелевой и лимонной кислот, которые имеют наименьшую температуру начала декарбоксилирования.

Изучение влияния пластификаторов на пенообразование производили с использованием

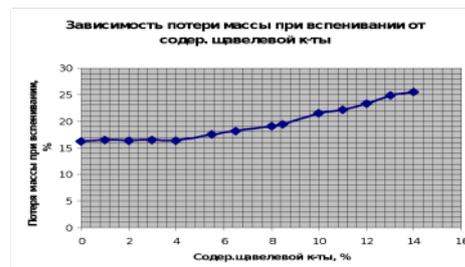


Рис. 4. Зависимость потери массы при вспенивании от содержания щавелевой кислоты

веществ, рекомендованных для пластификации алифатических и ароматических полиамидов. Трудность их введения и предсказания свойств пластифицированных полимеров объясняется тем, что при отверждении реактопластов меняется их химическое строение с образованием большого количества имидных сшивок и циклов в основной цепи. Оба процесса приводят к изменению совместимости полимеров с пластификаторами. Введение от 3 до 7% обычных пластификаторов приводит к ухудшению пенообразования, что, вероятно, связано с облегчением диффузии газов через стенку закрытых пор. В случае использования полиэтиленгликолей пенообразование несколько улучшается при увеличении их молекулярной массы, однако во всех изученных случаях введение любых пластификаторов кроме воды негативно влияет на пенообразование.

Наилучшие результаты получены при использовании щавелевой кислоты, играющей роль сшивающего агента и химического газообразователя одновременно. Кратность пены возрастает пропорционально увеличению ее содержания в композиции. Изучение потери массы образцов при вспенивании и имидизации позволяет предположить, что при термоллизе щавелевая кислота не только разлагается с образованием газообразных продуктов, но и частично вступает в реакцию с амидными и карбоксильными группами основной цепи термореактопласта в соответствии со схемой 1.

Список литературы

1. Влияние строения основной цепи акрилимидообразующих сополимеров на предельную степень их термической имидизации / Дятлов В.А. [и др.] // Высокомолек. Соед. Б., 2013. –Т. 55. – №5. – С. 562-568.
2. Особенности термоллиза сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. / Гребенева Т.А., [и др.] // Пластические массы, 2011. – №7. –С. 16-20.
3. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья / Гребенева Т.А. [и др.] // Пластические массы, 2011. – №12. –С. 19-22.
4. Особенности гидролиза полиакрилонитрила водным раствором карбоната натрия / Дятлов В.А., [и др.] // Высокомолек. Соед. Б., 2012. –Т. 54, – №3. – С. 491-493.
5. Синтез сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в водных средах / Дятлов В.А., [и др.]. Пластические массы, 2012. №6. С. 27-31.

УДК 67.03:678

Кассин А.С., Тихонов Н.Н., Мусина А.Р., Карасев И.Ю.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ОДНОПАКЕТНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Кассин Артём Сергеевич, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: artyom.kassin@gmail.com;

Тихонов Николай Николаевич, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nik270651@yandex.ru;

Мусина Алина Расимовна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;

Карасев Иван Юрьевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.

В статье исследовано влияние введения одно пакетных стабилизаторов на основе солей кальция и цинка на термостабильность поливинилхлорида. Изучена зависимость термостабильности поливинилхлорида от содержания кальций – цинкового стабилизатора. Разработан состав высокоэффективного кальций – цинкового стабилизатора для поливинилхлорида.

Ключевые слова: поливинилхлорид, термостабильность, одно пакетные стабилизаторы, стабилизирующие комплексы, состав стабилизаторы.

INFLUENCE OF THE INTRODUCTION OF ONE-PACK STABILIZERS BASED ON CALCIUM AND ZINC SALTS ON THE THERMOSTABILITY OF POLYVINYLCHLORIDE

Kassin A.S., Tihonov N.N., Musina A.R., Karasev I.Y., Vorobjeva K.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of the introduction of one-pack stabilizers based on calcium and zinc salts on the thermostability of polyvinylchloride is investigated in the article. The dependence of the thermostability of polyvinylchloride on the content of calcium-zinc stabilizer was studied. A high-performance calcium-zinc stabilizer composition for polyvinyl chloride has been developed.

Keywords: polyvinylchloride, thermal stability, one-pack stabilizers, stabilizing complexes, co stabilizer.

По своему составу комплексные одно пакетные стабилизаторы (one-pack) представляют собой механическую смесь, включающую в себя стабилизирующий комплекс и набор лубрикантов, которая предназначена для того, чтобы обеспечить возможность переработки ПВХ тем или иным способом, и реализуется в виде единого компонента.

Стабилизирующий комплекс кальций – цинковых пакетных стабилизаторов изготавливают в основном на базе стеарата кальция и стеарата цинка в сочетании с различными составными стабилизаторами.

Известно [1], что термостабильность ПВХ при использовании смесей стеаратов Ca и Zn в значительной степени зависит от соотношения компонентов.

Исследования, проведенные ранее в этой области на кафедре технологии переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, позволили установить их оптимальное соотношение.

Влияние комплекса стеарат кальция – стеарат цинка (при оптимальном соотношении компонентов) на термостабильность ПВХ было изучено в работе методом «Конго» по выделению при деструкции ПВХ хлористого водорода.

Из литературных данных известно [2], что на термостабильность ПВХ большое влияние оказывают микропримеси железа, ионы которого способны катализировать процесс дегидрохлорирования ПВХ.

Одним из исходных продуктов при получении стеарата кальция является природный карбонат кальция – мел, в котором обычно содержится примесь железа. Содержание его в стеарате кальция может варьироваться в довольно широких пределах в зависимости от месторождения мела и технологии получения стеарата кальция.

Поэтому в работе было изучено влияние содержания примесей железа в стеарате кальция на термостабильность ПВХ. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние содержания железа в стеарате кальция на термостабильность ПВХ

№ образца	Содержание Fe		Термостабильность при 463 К
	По ТУ	Результаты Анализа	
	%		мин
1	Не более 0,010	0,015	30
2		0,006	40
3		0,005	60

Сравнительные результаты показывают, что термостабильность ПВХ в значительной степени зависит от содержания железа и может быть увеличена в 2 раза при использовании современных технологий получения стеарата кальция.

Эффективность стабилизаторов на основе смешанных металлов в значительной степени зависит от возможности их использования совместно с состабилизаторами и синергетиками. В качестве состабилизаторов при разработке комплекса были использованы: полиол (пентаэритрит) и бисфенол А.

Ранее проведенные исследования показали высокую эффективность использования в композициях пластифицированного ПВХ в качестве синергетического состабилизатора пентаэритрита [1].

В работе проведено исследование влияния пентаэритрита на стабильность жестких ПВХ композиций, стабилизированных стеаратом кальция – стеаратом цинка.

Результаты испытаний показывают высокую эффективность использования пентаэритрита в качестве состабилизатора стеаратов кальция – цинка (рис. 1). Оптимальной концентрацией пентаэритрита, при которой достигается значительный эффект, можно считать 0,5 масс.ч./100 масс.ч. ПВХ. Использование пентаэритрита при содержании 0,5 масс.ч. позволяет увеличить термостабильность ПВХ, стабилизированного стератами кальция – цинка при температуре 463 К, с 15 до 50 мин.

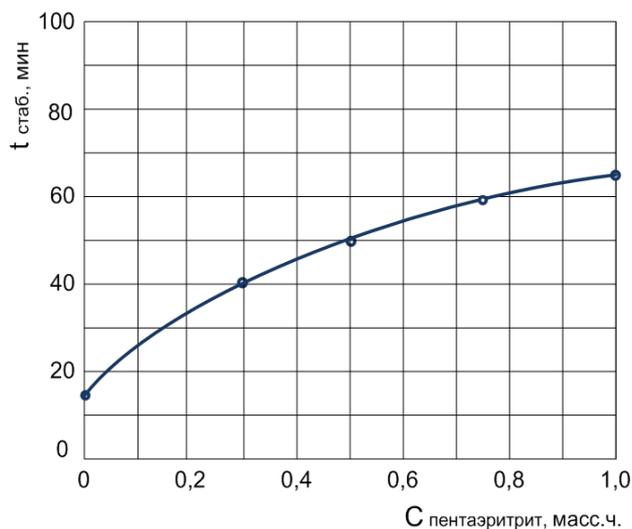


Рис.1. Зависимость термостабильности ПВХ композиции, стабилизированной стеаратом кальция – стеаратом цинка (при оптимальном соотношении компонентов), от содержания пентаэритрита при 463 К

Деструкция ПВХ в процессах переработки в реальных условиях протекает в присутствии кислорода воздуха, поэтому важным компонентом комплексного стабилизатора являются антиоксиданты.

В соответствии с этим были проведены исследования влияния антиоксидантов на термостабильность ПВХ. В качестве антиоксиданта в работе был выбран Бисфенол А.

Выбор антиоксиданта обусловлен имеющимися литературными данными [3] о высокой эффективности при использовании его в качестве антиоксиданта, наличием производства на территории России и способностью Бисфенола А предохранять от окисления не только основной полимер, но и другие компоненты, входящие в состав композиции.

Зависимость термостабильности ПВХ, стабилизированного кальций – цинковым стабилизатором, от содержания Бисфенола А представлена на рисунке 2.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная термостабильность достигается практически при использовании 0,5 масс.ч. антиоксиданта (рис. 2). Дальнейшее увеличение содержания Бисфенола А экономически не оправдано.

В работе была исследовано влияние на термостабильность ПВХ содержания оптимизированного комплекса. Анализ зависимости термостабильности ПВХ от содержания комплекса показывает, что эффективная его концентрация составляет от 3 до 4 масс.ч. Дальнейшее увеличение содержания комплекса не эффективно.

Эти результаты хорошо согласуются с результатами определения динамической термостабильности ПВХ на пластографе «HaakePolyLabQC».

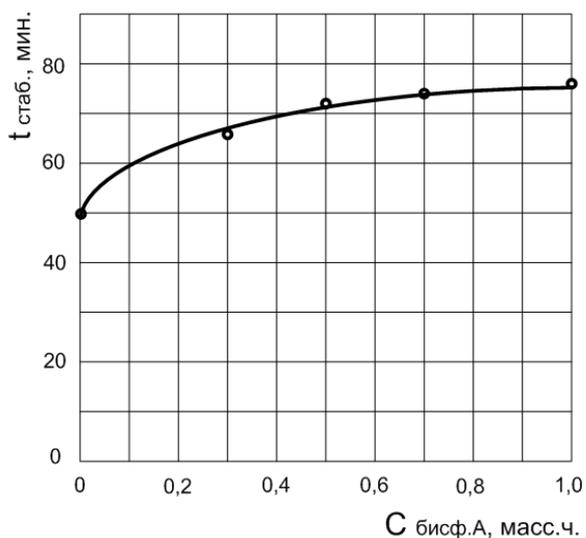


Рис.2. Зависимость термостабильности ПВХ композиции, стабилизированной стеаратом кальция – стеаратом цинка (при оптимальном соотношении компонентов), от содержания Бисфенола А при 463 К

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1) Изучена зависимость термостабильности ПВХ от содержания кальций – цинкового

стабилизатора, показано, что оптимальное содержание стабилизатора составляет 3м.ч./100 м.ч. ПВХ при оптимальном соотношении компонентов.

2) Показано, что термостабильность ПВХ, зависит от содержания примесей железа в стеарате кальция. Уменьшение содержания железа приводит к увеличению термостабильности ПВХ.

3) Изучено влияние на термостабильность ПВХ, стабилизированного стеаратами кальция – цинка, составителей и антиоксидантов. Это позволило рекомендовать промышленности переработки пластмасс состав высокоэффективного Ca-Zn комплексного стабилизатора для ПВХ.

Список литературы

1. Тихонов Н.Н., Акутин М.С., Гузев В.В. и др. Авт. Свидетельство № 1700021, Полимерная композиция. – 1991 г.
2. Дж. Саммерс, Ч. Уилки, Д. Даниэлс. Поливинилхлорид. Профессия, – С-Петербург, 2007. – 725 с.
3. Ф.Гроссман. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. Научные основы и технология. – Санкт-Петербург. – 2009. – 606 с.

УДК 621.763.002.2

Клюкин М.А., Галыгина Е.Е., Яковлева К.А., Костромина Н.В.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Клюкин Михаил Александрович, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Галыгина Елизавета Евгеньевна, студентка 2 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Яковлева Ксения Андреевна, студентка 2 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Проведена модификация силикатной глины, обусловленная доступностью материалов и возможностью варьировать физико-химические свойства полимерных композиционных материалов с использованием выпускаемых в промышленных масштабах нанополнителей. Получен гибридный органо-неорганический композит со слоистой структурой путем внедрения полимера в межслоевое пространство силикатной глины.

Ключевые слова: полимерный нанокompозит, рентгенограмма, ёмкость катионного обмена.

THE EFFECT OF SURFACE MODIFICATION OF FILLERS ON THE MORPHOLOGY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Klukin M.A., Galygina E.E., Yakovleva K.A., Kostromina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Carried out modification of silicate clay caused by the availability of materials and the possibility to vary physical and chemical properties of polymer composite materials using manufactured on an industrial scale of nanofillers. A hybrid organo-inorganic composite with a layered structure was obtained by introducing the polymer into the interlayer space of silicate clay.

Keywords: polymer nanocomposite, x-ray diffraction, cation exchange capacity.

Одним из актуальных направлений полимерной науки является получение и изучение свойств композиционных материалов. Такие объекты представляют собой системы из двух или нескольких фаз, отличающиеся химическим составом и структурой, в которых в той или иной степени удается «суммировать» свойства отдельных компонентов. Характерный размер областей различных фаз в традиционных композиционных материалах обычно составляет от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Новым типом композиционных материалов являются полимерные нанокompозиты, в которых, по крайней мере, один из размеров дисперсной фазы (длина, ширина или высота) не превышает 100 нм. Благодаря высокой дисперсности наполнителя, такие системы могут обладать необычными свойствами, которые не удается получить для традиционных композитов. Функциональными компонентами полимерных нанокompозитов могут являться металлы, полимеры, полупроводники, другие неорганические и органические вещества. К настоящему моменту получено множество самых разнообразных видов нанокompозитов на основе полимеров, многие из которых обладают необычными свойствами. Такие нанокompозиты уже нашли применение в промышленности для изготовления специальных покрытий, огнестойких

материалов, протонпроводящих мембран, деталей автомобилей, электронных и оптических устройств.

Особый интерес исследователей представляет технология получения нанокompозитов, состоящих из полимера и органически модифицированного слоистого наполнителя (органоглины), так как эти материалы часто демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с немодифицированными полимерами или обычными композитами, причем достигаемый эффект намного выше того, что обычно может быть получен в случае традиционно наполненных полимеров [1], [2]. Нанокompозиты полимер - силикатная глина и самоорганизация в них используется для получения высокопрочных покрытий, пленок и материалов с низкой газопроницаемостью, высокой тепло- и огнестойкостью [3], [4].

Анализ тенденций развития перспективных материалов и технологий показывает, что усилия исследователей, работающих в этой области науки, сосредоточены на разработке способов получения материалов, структура и свойства которых приближались бы к природным нанокompозитам [5]. Стратегическим моментом этого подхода является концепция самоорганизации планарных неорганических наноразмерных структур в объеме полимера. С одной стороны, перламутроподобная архитектура создаваемого материала является

гарантом высоких механических характеристик, стойкости к ударным нагрузкам, трещиностойкости и т.д., а наноразмерность частиц, введенных в полимер, нанометровый уровень межслоевого и межчастичного пространства обеспечат сохранение оптических свойств матричного полимера.

Цель исследования – получение высоконаполненного композита с планарной, упорядоченной структурой наноразмерного наполнителя при использовании органорастворимых полимеров. Поставленная задача решалась путём получения и исследования композиций на основе эпоксидной смолы. Наполнителями служили органомодифицированная и немодифицированная глины.

Введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, которые встречаются в силикатных глинах – это способ управления структурой полимерных материалов. Но сами глины имеют гидрофильную природу, в связи с чем не совмещаются с полимерной матрицей. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины [6], [7].

Модификацию слоистой силикатной глины проводили следующим образом: суспензию предварительно очищенного и переведенного в натриевую и аммониевую форму путём обработки различными количествами жидкого стекла материала готовили диспергированием в дистиллированной воде при нагревании до 50 °С и интенсивном перемешивании в течение 6-8 ч. Количество модификатора рассчитывали так, чтобы оно равнялось ёмкости катионного обмена данного образца глинистых минералов. Образовавшийся осадок отфильтровывали через тонкопористый фильтр на водоструйном насосе. Показатель ёмкости катионного обмена (ЕКО) проводился на основании определения количества метиленового голубого, адсорбированного на 1 г силикатной глины (ГОСТ 21283-93). У исходного очищенного образца значение ЕКО очень низкое, в нём мало обменных ионов натрия и много кальция и магния. Введение жидкого стекла, содержащего ионы натрия, приводит к изменению количества обменных катионов натрия и двухвалентных ионов на поверхности глинистых минералов, находящихся в суспензии (в холостом опыте обнаружено, что само жидкое стекло никакой обменной ёмкости в процессе стандартного определения ЕКО не обнаруживает) и межплоскостного расстояния между слоями силикатной глины (а). До количества ионов натрия, введенного в суспензию минералов с жидким стеклом, 66,4 мг-экв/100 г силикатной глины происходит увеличение численности обменных катионов натрия в суспензии глины до значения 40,1 мг-экв/100 г силикатной глины (таблица 1).

Таблица 1. Ёмкость катионного обмена после обработки суспензии силикатной глины жидким стеклом

Количество введенных в суспензию жидкого стекла, содержание Na^+ , мг-экв/100 г	ЕКО, мг-экв Na^+ /100 г	Содержание $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, мг-экв / 100 г	а, нм
0	10	112	1,52
10,7	24,8	126	1,29
30,6	33	47	1,32
66,4	40,1	40	1,29
80,5	34,4	30	1,43
96,7	25,8	40	1,52

Можно констатировать, что при модификации силикатной глины жидким стеклом ЕКО возрастает в 4 раза по сравнению с исходной, очищенной в гидроциклоне. Однако далее наблюдается снижение ЕКО.

Важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов, которые формируются за счет раздвижения силикатных пластин в результате интеркаляции полимерных цепей в межслоевые пространства, является создание органотфильных слоев в межслоевых пространствах глины. Такая модификация глины позволяет разрушить крупные агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката, и обеспечить проникновение макромолекул в пространство между силикатными пластинами

При смешении слоистого силиката с полимером в зависимости от природы используемых компонентов (слоистого силиката, органического катиона – модификатора и полимерной матрицы), а также от метода приготовления, получают три основных типа композитов. В случае, если полимер не может внедриться между слоями силиката, образуется обычный фазово-разделенный композиционный материал, чьи свойства остаются в том же диапазоне, что и у традиционных микрокомпозитов. Помимо этого классического семейства композитов существует еще несколько типов нанокомпозитов. Интеркалированные – это нанокомпозиты, в которых отдельная протяженная полимерная цепь внедряется между слоями силиката с образованием хорошо упорядоченной многослойной структуры, созданной чередованием полимерных и неорганических слоев. Необходимо отметить, что возможно проникновение более чем одной цепи, в таком случае расстояние между отдельными слоями увеличится. Флокулированные нанокомпозиты – это фактически те же самые интеркалированные нанокомпозиты, однако силикатные слои иногда могут соединяться. Если слои силиката полностью и однородно рассеяны в непрерывной полимерной матрице, получают эксфолированную или деляминированную структуру нанокомпозита.

Одним из направлений миметического подхода к получению прозрачных, высокопрочных материалов является искусственное воспроизводство структуры перламутра – гибридного органо-неорганического композита со слоистой структурой – путем интеркаляции (внедрения) полимера в межслоевое пространство слоистых силикатов.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма образца на основе эпоксидной смолы с массовым содержанием глины 40 % (ангидридный отвердитель).

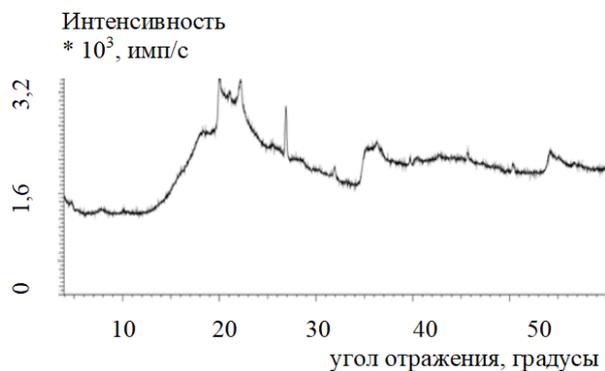


Рис. 1. Рентгенограмма материала на основе эпоксидной смолы с содержанием силикатной модифицированной глины 40 масс. %

На основе расчета межплоскостных расстояний по уравнению Вульфа-Брэгга, в результате введения в эпоксидную матрицу силикатной глины, модифицированной жидким стеклом, сделано предположение, что структура композита является промежуточной между интеркалированной и эксфолиированной. Для эффективного увеличения межслоевого пространства между слоями глины необходимо, чтобы модификатор ориентировался в галереях глины под углом, близким к прямому, в результате чего достигается значительное раздвижение силикатных пластин. Такой подход обеспечивает эффективное проникновение макромолекул полимера в межслоевое пространство глины, в результате чего в ряде случаев возможно получить интеркалированные и даже эксфолиированные нанокompозиты.

Модифицированная глина имеет преимущества над немодифицированной: модифицированные глины хорошо диспергируются в полимерной матрице и взаимодействуют с цепочкой полимера. Предложенный метод является перспективным для высокоэффективных биомиметических пленок, покрытий. Концепция создания «строительных блоков» из силикатной глины в полимерной матрице может быть применена к разнообразным высокоэффективным материалам.

Список литературы

1. Brantseva T.V., Antonov S.V., Pyin S.O., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Korolev Yu.M. Epoxy reinforcement with silicate particles: rheological and adhesive properties - part ii: characterization of composites with halloysite // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2016. – Т. 68. – С. 248-255.
2. Диканова Н.С., Мацевич А.В., Коврига О.В., Аскадский А.А., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Исследование релаксационных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. – 2017. – № 3-4. – С. 14-18.
3. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Ермаков С.Н. Композиты на основе нанонаполненных полиолефинов с улучшенными свойствами // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 3 (143). – С. 119-122.
4. Нестеренкова А.И., Осипчик В.С., Аль Хело О., Кравченко Т.П. Регулирование структуры и свойств полипропилена органобентонитом // Пластические массы. – 2009. – № 2. – С. 29-32.
5. Liu K., Jiang L. // Nano Today. – 2011. – N 6. – P.155-175.
6. Костромина Н.В., Фам Куанг Тхуан, Чунг До Динь, Осипчик В.С. Влияние наномодификаторов на свойства эпоксидных композитов // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 43-48.
7. Осипчик В.С., Аристов В.М., Костромина Н.В., Лизунов Д.А., Савельев Д.Н. Исследование адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидный олигомер - наполнитель // Пластические массы. – 2011. – № 12. – С. 16-18.

УДК 661.7

Коленченко А.А., Панфилова Д.В., Поляков В.А.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ

Коленченко Александр Андреевич, студент 1 курса магистратуры химической технологии пластических масс, e-mail: alexk1595@gmail.com;

Панфилова Дарья Викторовна, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс;

Поляков Владимир Анатольевич, главный научный сотрудник ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений исследований в области химии полимеров и олигомеров является получение различных материалов с улучшенными свойствами. Карбоксильные производные циклофосфазенов могут быть использованы как модификаторы различных композиционных материалов, улучшающие их термо- и огнестойкость. В ходе данной работы было синтезировано карбоксильное производное на основе гексахлорциклотрифосфазена и мета-гидроксibenзальдегида, также содержащее двойные связи в органических радикалах.

Ключевые слова: фосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, карбоксильные производные циклофосфазенов, огнестойкость, термостойкость, мета-гидроксibenзальдегид, малоновая кислота.

SYNTHESIS OF CARBOXYLCYCLOTRIPHOSPHAZENES

Kolenchenko A.A, Panfilova D.V., Polyakov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Today one of the perspective areas of research in the field of the chemistry of polymers and oligomers is the obtaining of different materials with improved properties. Carboxylic derivatives of cyclophosphazenes can be used as modifiers of various composite materials, improving their thermal and fire resistance. In the course of this work, a carboxyl derivative of hexachlorocyclotriphosphazene and meta-hydroxybenzaldehyde, also containing double bonds in the organic radicals, was synthesized.

Keywords: phosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, carboxylic derivatives of cyclophosphazenes, fire resistance, heat resistance, meta-hydroxybenzaldehyde, malonic acid.

Разработка карбоксильных производных циклотрифосфазена в настоящее время является одним из актуальных направлений исследований. Данные соединения обладают особыми химическими свойствами и потенциально широким спектром практического применения. Органофосфазены можно использовать для модификации органических полимеров [1-4], синтеза термостойких полимеров с улучшенной перерабатываемостью [5], получения супрамолекулярных структур [6], отверждения эпоксидных смол и придания им огне- и термостойкости [7-11], а также улучшения их механических свойств [7, 11]. В стоматологии они применяются для улучшения свойств пломбировочных композиций [12-16]

Основная проблема карбоксилфосфазенов заключается в невозможности их получения в ходе прямой реакции галогенфосфазена и соединения, содержащего свободную карбоксильную группу (из-за протекающей побочной реакции ацидолиза и

последующей фосфазен-фосфазановой перегруппировки) [17], поэтому данных соединений синтезировано сравнительно немного, но, несмотря на это, карбоксильные производные фосфазенов обладают рядом свойств, делающих их перспективными для практического применения.

Ранее в работах [18] и [19] были описаны производные на основе ГХФ и гидроксibenзальдегидов (пара- и орто- соответственно). Получаемые формильные производные в дальнейшем подвергались реакции конденсации с малоновой кислотой (синтез Дебнера), в результате образовывались карбоксильные производные ГХФ, содержащие двойные связи в заместителях. Соответственно, данная работа посвящена исследованию мета-производного – гексакис[м-(β-карбоксиэтил-фенокси)]циклотрифосфазена, синтез которого приведен на схеме 1.

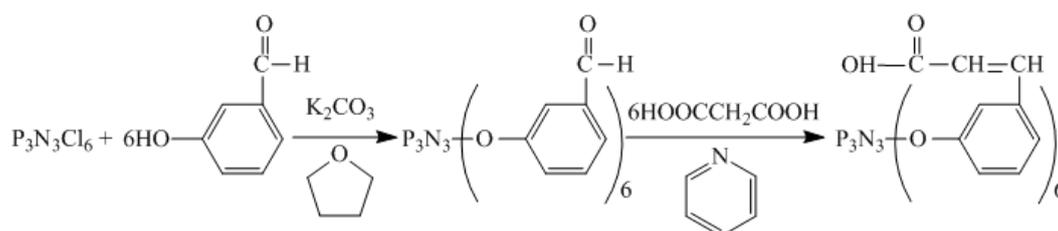


Схема 1. Синтез гексакис[м-(β-карбокси-этил-фенокси)]циклотрифосфазена

Согласно схеме на первой стадии была проведена реакция мета-гидроксibenзальдегида с ГХФ в тетрагидрофуране при температуре кипения растворителя. На второй стадии полученное формильное производное подвергалось реакции конденсации с малоновой кислотой в пиридине в течение 10 часов при температуре кипения растворителя. Синтезированный гексакис[м-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазен представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Данное карбоксильное производное было

охарактеризовано с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

На ^1H ЯМР-спектре (рис. 2) отсутствует сигнал протона формильных групп, из чего можно сделать вывод, что реакция конденсации Дибнера прошла полностью.

На MALDI-TOF масс-спектре (рис. 3) присутствует сигнал соединения с молекулярной массой 1115, соответствующей молекулярной массе целевого вещества, что также подтверждает полноту протекания реакции конденсации.

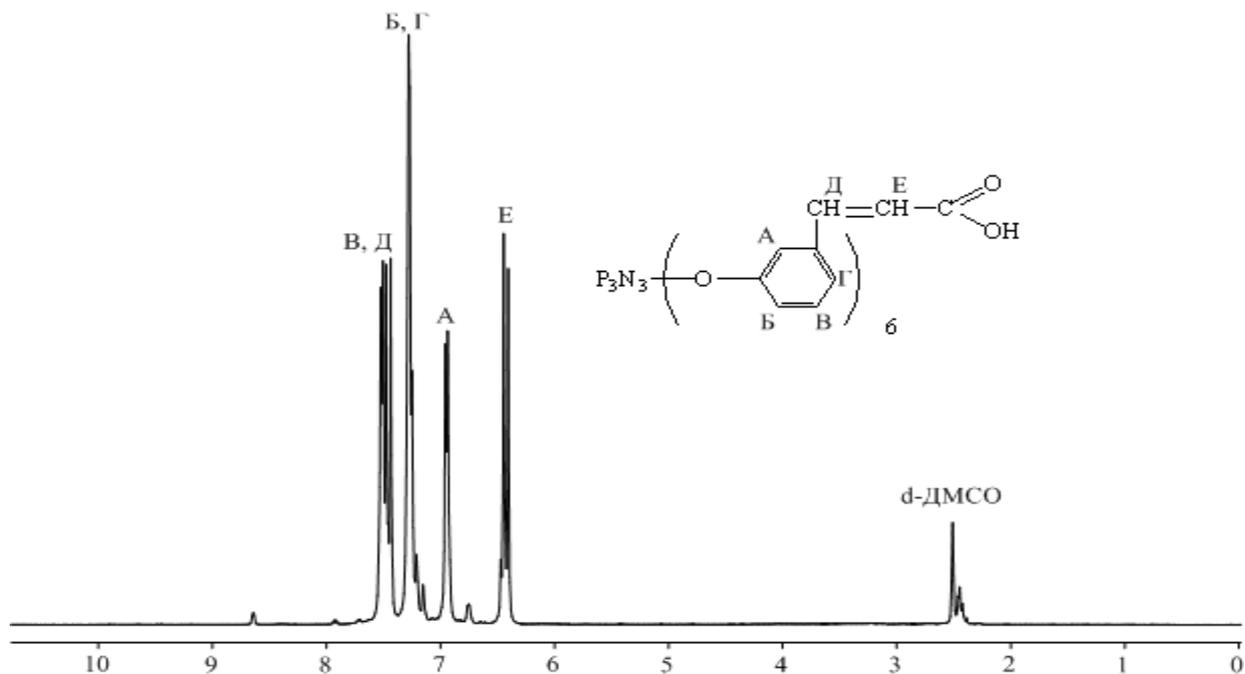


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр гексакис[м-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

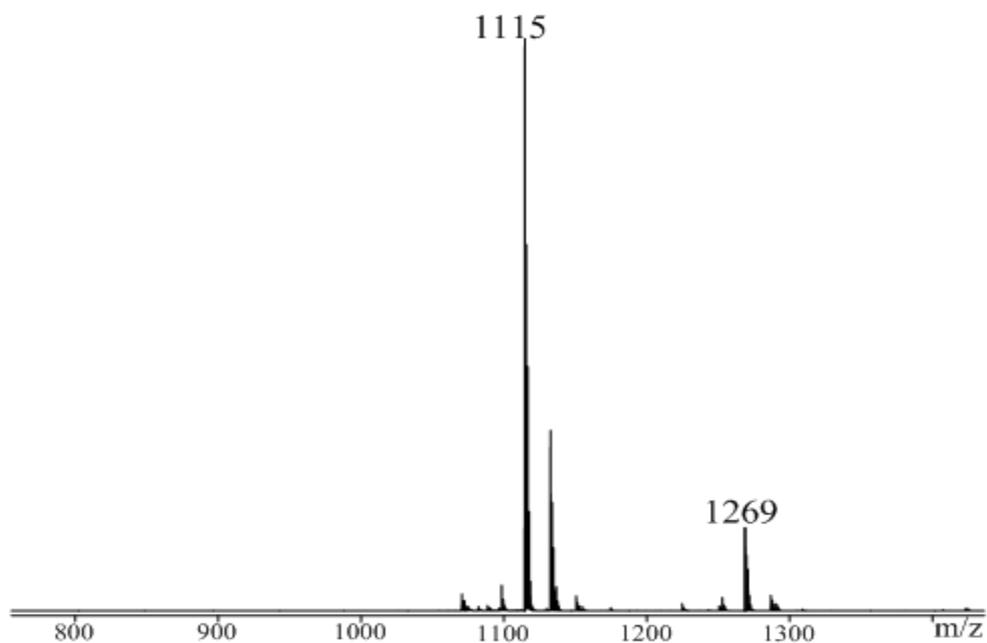


Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектр гексакис[м-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

Полученные карбоксильные производные фосфазенов могут найти применение в медицине, так как все фосфазены по своей природе не проявляют биологической активности и поэтому не представляют опасности для здоровья человека. На их основе в дальнейшем можно будет получить гидрогели, используемые в тканевой инженерии, мембраны и различные лекарственные средства.

Другой областью применения синтезированного соединения является промышленность. Промышленные эпоксидные смолы значительно повышают свою негорючесть при отверждении фосфазенами, вследствие большого содержания в них атомов фосфора и азота.

Описанное соединение представляет интерес для строительной, авиационной, оборонной и радиоэлектронной промышленности. Оно может быть использовано в качестве модифицирующей добавки к различным клеящим составам и лакам, что улучшит их эксплуатационные качества. Наличие в составе полученного вещества кратных связей может обеспечить возможность сополимеризации с различными виниловыми мономерами, а благодаря содержанию кислотных групп улучшается адгезия к металлам.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Список литературы

1. Киреев В.В. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксибензил-2,2-пропана // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2011. — Т. 53, № 7. — С. 1142-1149.
2. Бредов Н.С. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22, № 4 (84). — С. 86-90.
3. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23, № 5 (98). — С. 75-77.
4. Никовский И.А. Модификаторы полимерных материалов на основе дикетосодержащих циклофосфазенов // 5-я международная конференция-школа по химической технологии: сборник тезисов докладов сателлитной конференции 20-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.). — Москва, 2016. — С. 512-513.
5. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гексапара-гидроксиметилфеноксидциклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2012. — Т. 54, № 8. — С. 1330-1335.
6. Чистяков Е.М. Синтез и структура гексапара-ацетамидофеноксидциклотрифосфазена // Журнал общей химии. — 2012. — Т. 82, № 6. — С. 906-909.

7. Терехов И.В. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26, № 11 (140). — С. 46-50.
8. Терехов И.В. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с амино и гидроксигруппами // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26, № 4 (133). — С. 106-109.
9. Терехов И.В. Гексапара-аминофеноксидциклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // Синтез и технология полимеров. — 2014. — Пластические массы, № 3-4. — С. 18-20.
10. Панфилова Д.В. Синтез полисилсесквиоксанов с циклотрифосфазеновыми фрагментами // 5-я международная конференция-школа по химической технологии: сборник тезисов докладов сателлитной конференции 20-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.). — Москва, 2016. — С. 529-530.
11. Терехов И.В. Модификация эпоксидных материалов функциональными арилоксифосфазенами // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов 4-й международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, посвященной 80-летию со дня рождения П.Д. Саркисова (Москва, 24-25 октября 2012 г.). — Москва, 2012. — С. 168-169.
12. Чистяков Е.М. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2013. — Т. 55, № 6. — С. 718-722.
13. Чистяков Е.М. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22, № 5 (85). — С. 101-103.
14. Чистяков Е.М. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. — 2010. — Т. 24, № 2 (107). — С. 85-90.
15. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органооксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. — 2010, № 10. — С. 26-31
16. Патент РФ № 2008102871/15, 30.01.2008.
17. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения: Издательство «Мир». М. 1976. С. 563.
18. Chistyakov E. M. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. — 2017. — V. 1148. — P. 1-6.
19. Панфилова Д.В. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 11. — С. 90-92.

УДК 541.64:547.241

Колпинская Н.А., Карнаух К.М., Тупиков А.С.

СИНТЕЗ АЗОМЕТИНСОДЕРЖАЩЕГО АРИЛОКСИФОСФАЗЕНА НА ОСНОВЕ ПАРА-ФОРМИЛФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА И АЛЛИЛАМИНА

Колпинская Наталья Александровна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластмасс;
Карнаух Ксения Максимовна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластмасс;
Тупиков Антон Сергеевич, аспирант, учебный мастер кафедры химической технологии пластмасс;
 e-mail: antupikov@mail.ru;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
 Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе описан метод синтеза фосфазенсодержащего основания Шиффа. Полученное соединение охарактеризовано с помощью ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии. Термические свойства полученного соединения анализировались с помощью ДСК анализа.

Ключевые слова: фосфазены, арилоксифосфазены, фенолиз хлорфосфазенов, основания Шиффа.

SYNTHESIS OF AZOMETHIN-CONTAINING ARYLOXYPHOSPHAZENE BASED ON PARA-FORMYLPHENOXYCYCLO-TRIPHOSPHAZENE AND ALLYLAMINE

Kolpinskaya N. A., Karnaukh K. M., Tupikov A. S.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The method of synthesis of the phosphazene-containing Schiff base. The resulting compound was characterized by ^{31}P and ^1H NMR spectroscopy. The thermal properties of the resulting compound were analyzed by DSC analysis.

Keywords: phosphazenes, aryloxyphosphazenes, phenolysis of phosphazenes, Schiff base.

Фосфазены – важный класс соединений, включающий в себя вещества как линейного, так и циклического строения, имеющий широкое применение в различных областях науки и медицины [1-3]. Стоит отметить, что благодаря своей устойчивости к нагреванию и гидролизу, а также отсутствию фосфазен-фосфазеновой перегруппировки, наиболее перспективными являются функциональные арилоксифосфазены. Особенностью данных соединений является их способность улучшать следующие эксплуатационные свойства материалов: термо- и теплостойкость, светостойкость, устойчивость к горению, а также механические свойства [3-7]. Благодаря своим уникальным свойствам фосфазены нашли применение в стоматологии [8,9], электронике [10], в качестве

комплексообразователей [11], модификаторов полимерных материалов [12] и пластификаторов [13]. Кроме этого, интересными являются новые комплексы переходных металлов на основе фосфазенов, которые потенциально могут быть использованы в электрооптических приборах, для синтеза металлomezагенов, противоопухолевых лекарств и в производстве красителей.

Для синтеза фосфазенсодержащего основания Шиффа было использовано п-гидроксibenзальдегидное производное циклотрифосфазена, полученное по методике, описанной в статье [6]. Производное обрабатывалось аллиламином в присутствии осушающего агента, как показано на рисунке 1. Реакция протекает при комнатной температуре в растворителе хлороформе.

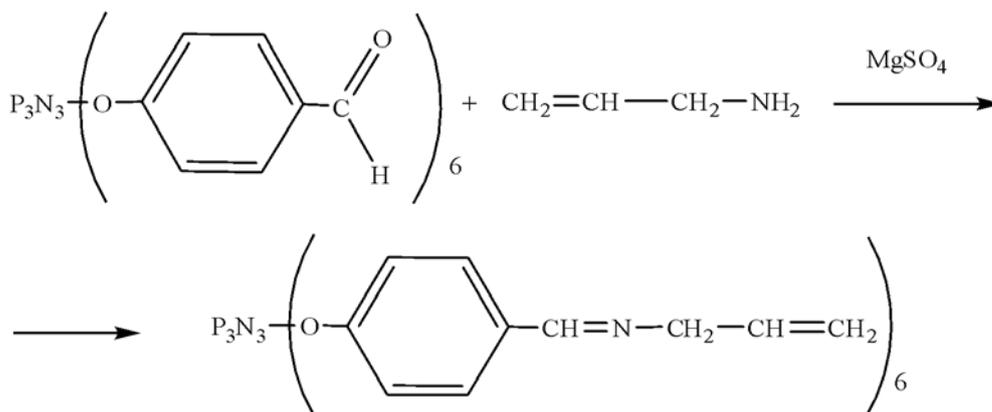


Рис. 1. Схема синтеза фосфазенсодержащего основания Шиффа

Полученное в результате реакции соединение представляет собой прозрачный кристаллический продукт желтого цвета. Вещество было охарактеризовано посредством ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Синглет на фосфорном спектре (рис.2) подтверждает, что реакция не затронула фосфазеновый цикл молекулы.

Получаемое соединение растворимо в большинстве органических растворителях, таких как тетрагидрофуран, хлороформ, ацетон. Протонный ЯМР спектр (рис.3) подтверждает отсутствие побочных реакций в органических радикалах.

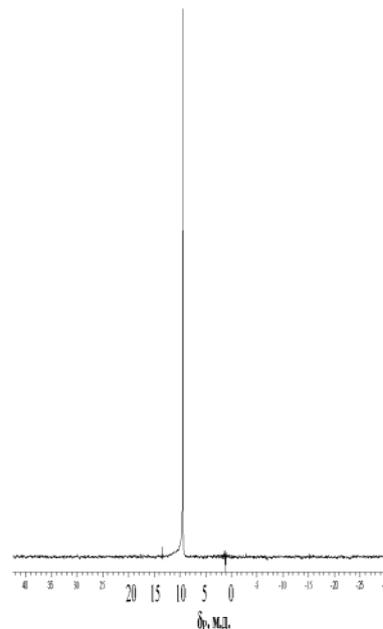


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектр фосфазенсодержащего основания Шиффа

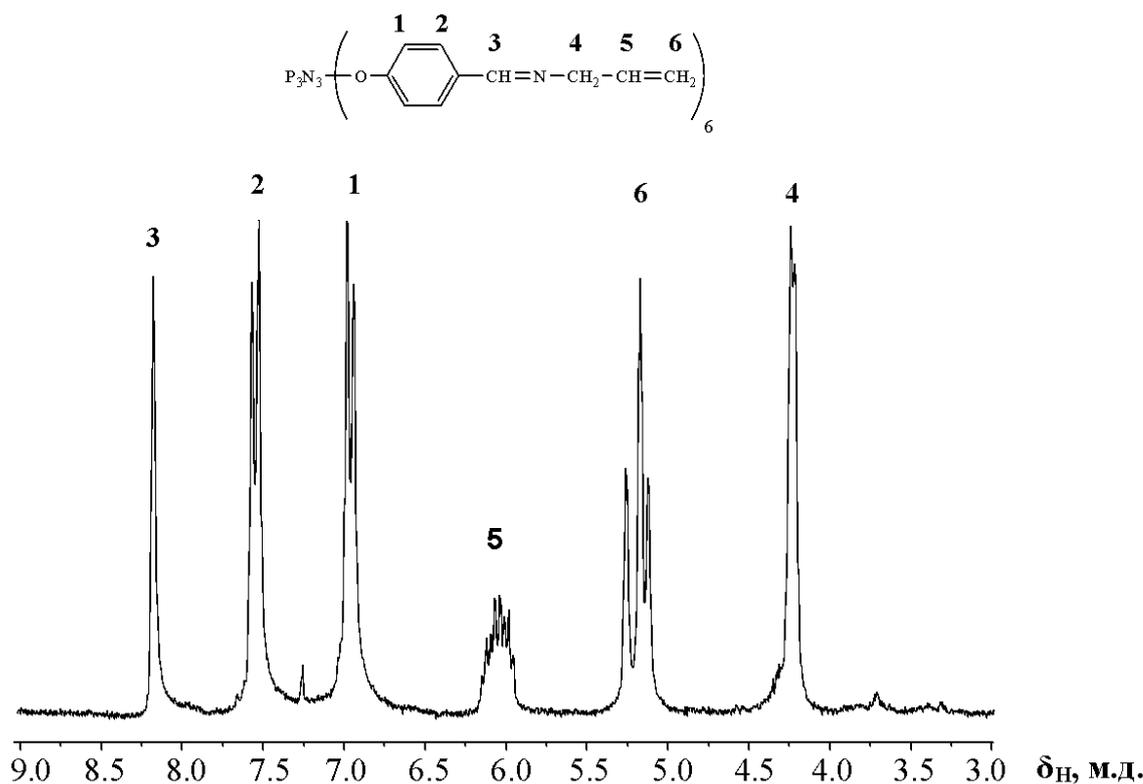


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр фосфазенсодержащего основания Шиффа

Температура плавления полученного соединения была измерена методом ДСК и составила $81,7^\circ\text{C}$. Вещество гидролитически нестабильно, длительное хранение на воздухе приводит к помутнению кристаллов и значительному снижению растворимости.

Экспериментальная часть

В круглодонную колбу 50 мл загружали п-гидроксibenзальдегидное производное циклотрифосфазена (1 г, 0,0012 моль) и растворяли его в 20 мл хлороформа, затем добавляли прокаленный сульфат магния, после чего добавляли аллиламин (0,58 мл, 0,0072 моль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 часов.

Продукт перекристаллизовывали из смеси хлороформ-гептан. Выход 0.986 г, 78,2 %.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P ЯМР снимали на спектрометре «Bruker AMX 200». В качестве внутреннего стандарта в ЯМР ^1H использовали тетраметилсилан, в качестве эталона в ^{31}P ЯМР выступала фосфорная кислота.

Выводы

Был получен функциональный циклотрифосфазен – азометиновое производное гекса-п-формилфеноксциклотрифосфазена.

Вещество было охарактеризовано методом ЯМР – спектроскопии, а методом ДСК определена его температура плавления. Была исследована реакция вещества на длительное пребывание на воздухе и его растворимость в различных органических растворителях.

Список литературы

1. Панфилова Д., Чистяков Е., Киреев В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо-и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VII Международная конференция. – Р. 168.
2. Терехов И., Чистяков Е., Филатов С., Киреев В., Бузин М. Гекса-пара-аминофеноксциклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // Пластические массы. – 2014. – № 3-4. – Р. 18-20.
3. Панфилова Д., Тупиков А., Чистяков Е., Филатов С. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры. : Волгоградский государственный технический университет (Волгоград), конференция: V международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015» Волгоград, 01-06 июня 2015 г.
4. Никовский И., Тупиков А., Чистяков Е., Киреев В. Модификаторы полимерных материалов на основе дикетосодержащих циклофосфазенов. V международная конференция-школа по химической технологии, Волгоград, 16-20 мая 2016 г. – Р. 512-513.
5. Терехов И., Чистяков Е., Филатов С., Киреев В. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на

основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – V. 26. – № 11. – Р. 46-50.

6. Терехов И., Чистяков Е., Филатов С., Деев И., Куршев Е., Лонский С. Факторы, влияющие на огнестойкость эпоксидных композиций, модифицированных эпоксисодержащими фосфазенами // Вопросы материаловедения. – 2018. – Т. 93. – №. 1. – С. 159-168.

7. Киреев В., Чистяков Е., Филатов С., Борисов Р., Прудсков Б. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4, 4'-дигидроксибензил-2, 2'-пропана // Высокомолек. соед. Б. – 2011. – V. 53. – № 7. – Р. 1142-1149.

8. Гапочкина Л.Л., Чуев В.П., Посохова В.Ф., Бредов Н.С., Чистяков Е.М., Санжиева Е.В., Киреев В.В. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – Р. 26-31.

9. Чистяков Е., Киреев В., Филатов С., Иванова Ю. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – V. 24. – Р. 85-91.

10. Bolink H.J., Santamaria S.G., Sudhakar S., Zhen C., Sellinger A. Solution processable phosphorescent dendrimers based on cyclic phosphazenes for use in organic light emitting diodes (OLEDs) // Chemical Communications. – 2008. – № 5. – Р. 618-620.

11. Тупиков А., Чистяков Е., Киреев В. Синтез-дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – V. 26. – № 4 – Р. 114-117.

12. Terekhov I., Chistyakov E., Filatov S., Kireev V., Buzin M. Hexa-para-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42. – № 7. – Р. Т31.

13. Эрькина М., Никовский И., Тупиков А., Поляков В. Получение фосфазен-содержащего пластификатора полимерных материалов // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – V. 31. – № 11 – Р. 149-151.

УДК 678.762

Конгапшев А.А., Бербекова И.А., Паштова Л.Р., Барокова Е.Б., Шустов Г.Б.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ $BaCO_3$ И $BaSO_4$ **Конгапшев Аскер Анибальевич**, студент 2 года магистратуры института химии и биологии, e-mail: asker.kongapshev.93@bk.ru;**Бербекова Индира Асланбиевна**, магистр экологии института химии и биологии;**Паштова Людмила Руслановна**, к.х.н., старший преподаватель кафедры химической экологии и биохимии;**Барокова Елена Беталовна**, к.х.н., преподаватель кафедры химической экологии и биохимии;**Шустов Геннадий Борисович**, доктор химических наук, профессор;

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова;

Россия, 360000, Республика Кабардино-Балкария, Нальчик, ул.Чернышевского, д.173.

В работе рассматривается возможное решение проблемы деградации полибутилентерефталата под действием температуры, света и кислорода. Порошкообразные металлы, соли и оксиды металлов очень хорошо отражают ультрафиолетовый свет. Это свойство может быть использовано для фотостабилизации полибутилентерефталата. Если добавка и в основном, и в возбужденном состоянии химически инертна, то в её присутствии скорость фотохимического превращения полимера станет меньше.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, фотостарение, фотостабилизация.

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON PBT AND METAL SALTS $BaCO_3$ AND $BaSO_4$

Kongapshev A. A., Berbekova I.A., Pashtova L.R., Barokova E.B., Shustov G.B.

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

The paper discusses a possible solution to the problem of degradation of polybutylene terephthalate under the influence of temperature, light and oxygen. Powdered salts and oxides of metals very well reflect UV light. This property can be used to photostabilization PBT. If the additive and mainly in the excited states are chemically inert, in her presence, the speed of the photochemical transformations of polymer will be less.

Keywords: polybutylene terephthalate, photodegradation, photostability.

В последнее время наблюдается непрерывный рост объема производства полимерных материалов. Соответственно расширяются и области их применения. В связи с этим большое значение приобретают вопросы повышения качества, надежности и долговечности получаемых из них изделий. Один из наиболее существенных недостатков всех полимерных материалов является их низкая светостойкость. Эту проблему можно решить с помощью светостабилизации промышленно выпускаемых полимеров. В этом случае удается за короткие сроки придать полимерному материалу необходимые свойства. Достигается это введением в полимер различных добавок многоцелевого характера [1,2].

Добавка любого поглощающего вещества снижает интенсивность света, действующего на полимер. Если добавка и в основном, и в возбужденном состоянии химически инертна, то в её присутствии скорость фотохимического превращения полимера станет меньше. Этот эффект снижения скорости за счёт ослабления света добавкой называют эффектом экранирования. Процесс деградации протекает таким образом только в тонком поверхностном слое. Образующееся при поглощении света возбужденное состояние светостабилизатора дезактивируется в результате

одного из ниже перечисленных процессов: люминесценции, внутренней конверсии, интеркомбинационной конверсии.

Порошкообразные металлы и их соли очень хорошо отражают ультрафиолетовый свет. В то же время порошок металла в полимерной матрице может действовать как набор случайным образом расположенных зеркал, что приводит к многократному отражению света, проходящего через полимер. Активность неорганических пигментов связана с их полупроводниковыми свойствами. Реакционную способность металлов, а также солей и оксидов металлов связывают с возникновением анион - радикалов кислорода O_2^- и O^- . В некоторых работах получены доказательства образования перекисей металлов и атомарного кислорода [5,6,7]. Очевидно, наблюдаемый эффект будет существенно зависеть от концентрации порошка, размеров частиц и природы металла. Однако в литературе отсутствуют данные о том, как влияют неорганические светостабилизаторы на фотоокисление полибутилентерефталата (ПБТФ). В связи с этим в данной работе предпринята попытка изучить изменение физико-механических свойств ПБТФ, стабилизированного неорганическими веществами при фотоокислительной деградации [2,3,4].

Изучив теоретические аспекты, в работе получали композиты ПБТФ с BaCO_3 и BaSO_4 . Рабочие композиции на основе ПБТФ и перечисленных выше фотостабилизаторов готовили экструзией при температуре 230 ± 10 °С на ленточном экструдере фирмы "Betol" (Великобритания) с диаметром шнека 25мм (температура формующей головки 220 ± 10 °С).

Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для физико-механических исследований.

Плѐночные образцы ПБТФ и его композиций готовили методом прессования под давлением согласно ГОСТ 16338-85 при температуре 230 °С и давлении 250 кгс/см^2 . Пластины на основе исходного ПБТФ и его композиций для измерения деформационно-прочностных свойств с размерами $100 \times 10 \times 1$ мм получали также методом прессования при температуре 240 °С и давлении 250 кгс/см^2 (ГОСТ 25.601-80). Фиксация формы изделия происходит в результате охлаждения в прессформе до температуры ниже температуры стеклования полимера (36-49 °С). Образцы, приготовленные для измерения деформационно-прочностных свойств были подвергнуты фотостарению под действием УФ-света.

Фотостарение исходного и стабилизированного ПБТФ.

Ускоренные испытания малой длительности проводились в устройстве для облучения (везерометре) согласно ГОСТ 11279.2-83. В везерометре образцы в виде пластинок устанавливаются на наружной стороне вертикального цилиндрического барабана, вращающегося вокруг ультрафиолетовой лампы. Облучение образцов происходит при температуре 40 °С и длине волны $\lambda \leq 300 \text{ нм}$. Известно, что облучение в течение 100ч в везерометре эквивалентно приблизительно одному году экранирования в природных условиях [1,3,4]. В везерометре устанавливались образцы в виде полосок размером $100 \times 10 \times 1$ мм. Изменение физико-химических характеристик исходного ПБТФ и композиций на его основе наблюдали в течение 20 суток (480 часов).

В работе был использован полибутилентерефталат промышленного производства марки – ПБТФ D-201 [7]. В качестве неорганических фотостабилизаторов были использованы сульфат бария и карбонат бария. Физико-механические показатели измеряли через каждые 5 суток. В начале работы для исходных композиций до фотостарения были определены скорости сгорания образцов. Значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Скорость горения образцов

№ п/п	Состав композиций	v, мм/мин
1	ПБТФ (D-201)	26,2
2	ПБТФ (D-201) + 1,0% BaCO_3	19,6
3	ПБТФ (D-201) + 1,0% BaSO_4	19,4

Добавление металлов уменьшает скорость горения.

Измерение показателя текучести расплава.

Показатель текучести расплава (ПТР), характеризующий реологические свойства расплавов ПБТФ и его композиций, определялся на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М при температуре 230 °С и нагрузке 2,16кг. Оценку величины средневесовой молекулярной массы M_w

ПБТФ и его композиций проводили по известным значениям ПТР по эмпирической формуле

$$\log ПТР_{2,16}^{230} = 2,911 - 3,446 * 10^{-3} * \overline{M}_w^{0,557} - 1,509 * 10^{-6} * \overline{M}_w^{1,114}$$

где верхний индекс у обозначения ПТР означает температуру испытаний в °С, нижний - нагрузку, при которой выполнены измерения ПТР в кг.

Изменение показателей текучести расплава (ПТР) образцов через каждые 5 суток фотостарения представлены на рисунке 1.

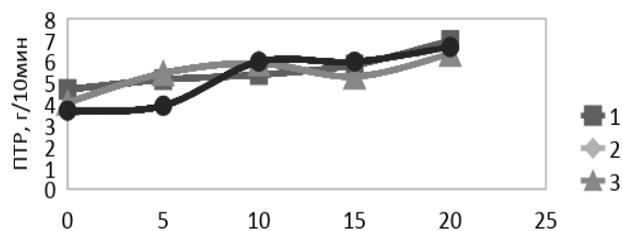


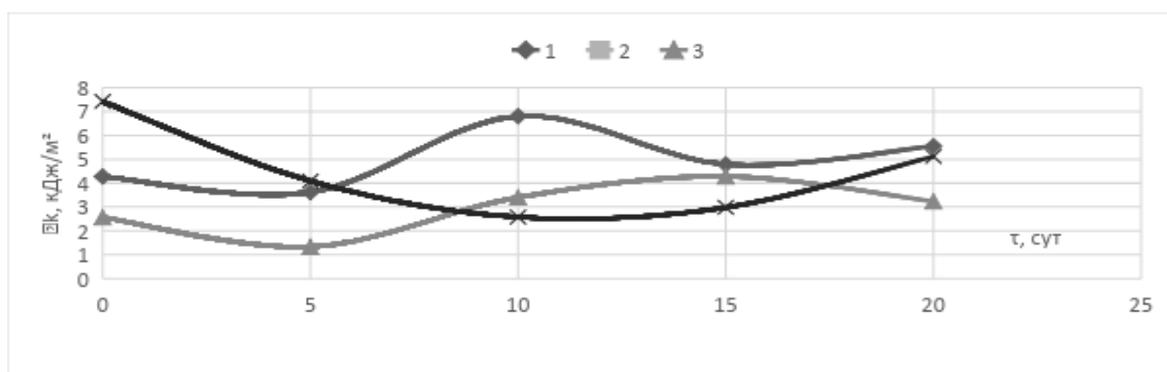
Рис.1. Изменение ПТР композиций образцов: 1- ПБТФ(D-201); 2- ПБТФ(D-201)+1,0% BaCO_3 ; 3- ПБТФ(D-201)+1,0% BaSO_4

При рассмотрении реологических свойств наблюдается небольшой рост ПТР, что свидетельствует о снижении вязкости образцов. Также определяли твердость образцов по Шору, по шкале D при нагрузке 5 кг (ГОСТ 24621-91)[5,6]. Результаты занесены в таблицу 2. Добавление металлов практически не меняет твердость образцов. Но и в этом случае образец ПБТФ (D-201) + 1,0% BaSO_4 показывает лучший результат. Теоретически вольфрам должен был увеличить твердость образца. По шкале Мооса коэффициент твердости вольфрама равен 6,0, а у меди – 3,0.

Следующим шагом стало определение ударной вязкости по Изоду при запасе энергии маятника $A=1 \text{ дж}$ (ГОСТ 19109-84). Сравнение показателей ударной вязкости через каждые 5 суток представлены на рисунке 2.

Таблица 2. Значения твердости по Шору, по шкале D при нагрузке 5 кг

№ п/п	Состав композиций	Твердость H _D									
		Max (1c)	Rel (15c)	Max (1c)	Rel (15c)	Max (1c)	Rel (15c)	Max (1c)	Rel (15c)	Max (1c)	Rel (15c)
		Время облучения τ, сут.									
		0		5		10		15		20	
1	ПБТФ (D-201)	68,1	67,4	69,9	68,9	70,8	67,9	67,7	65,9	71,1	67,7
2	ПБТФ (D-201) + 1,0% BaCO ₃	65,4	62,6	68,9	66,5	72,7	69,9	70,8	68,3	65,5	63,6
3	ПБТФ (D-201) + 1,0% BaSO ₄	73,2	70,2	67,7	65,4	68,7	66,5	69,8	66,9	68,4	64,8

Рис. 2. Изменение показателей ударной вязкости при облучении УФ-светом образцов: 1- ПБТФ(D-201); 2- ПБТФ(D-201)+1,0% BaCO₃; 3- ПБТФ(D-201)+1,0% BaSO₄

Как видно из диаграммы, добавление BaCO₃ и BaSO₄ снижает показатели ударной вязкости. Исследования показали, что УФ-свет очень негативно влияет на физико-механические свойства полимерного материала. Фотодеструкция приводит к ухудшению показателей ПТР, твердости, ударной вязкости. Возможным способом решения данной проблемы является добавление солей металлов в исходный полимерный материал. Свойства полученных образцов зависят от природы самого металла, от размерности частиц (чем меньше размерность частиц, тем фотостабилизатор более эффективен). Планируется провести дальнейшие исследования имеющихся образцов на зависимость разрывного напряжения от времени фотостарения, зависимость тангенса диэлектрических потерь от времени фотостарения. Проводится работа по получению нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата с добавлением солей и оксидов разных металлов.

Список литературы

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир. – 1978. – 675с.
2. Hare Clive H. Photolitically induced degradation – effects of pigments // J. Prot. Coat. and Lining. –2000. vol. 17– № 4. – С. 54–64.
3. Tullo A.H. Plastics. Additives steady evolution // Chem. And Eng. News. – 2000. vol. 78. – № 49. – p. 21– 31.
4. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия. –1983. – 288 с.
5. Паштова Л.Р. Фотостабилизация ПБТФ УФ-абсорберами различного механизма действия: Дис. канд. хим. наук. Нальчик. – 2004. – 116 с.
6. Борукаев Т.А., Машуков Н.И., Микитаев А.К. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками. Нальчик: Каб.-Балк. Ун-т. – 2002. – 80 с.
7. Gerald Scott, Some fundamental aspects of the photooxidation and stabilization of polymers. British polymer journal. – vol. 16. – 1984. –С. 271–283.

УДК 678.5

Костенко В.А., Бичевый Л.С., Повернов П.А., Борносуз Н.В., Горбунова И.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТОЙКОСТЬ К ТЕРМООКСИДЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА**Костенко Владислав Андреевич**, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: vlad77kare77@mail.ru;

Бичевый Лилия Сергеевна, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Повернов Павел Алексеевич**, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Борносуз Наталья Витальевна**, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Горбунова Ирина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: giy161@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

В работе были изучены кинетические параметры термоокисления связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и диаминодифенилсульфона, модифицированного термопластами. Для изучения процесса деструкции эпоксиаминных композиций использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии, а также метод ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, термоокислительная деструкция, модификация термопластами, кинетические параметры термоокисления.

INFLUENCE OF THERMOPLASTIC MODIFIATORS ON THE RESISTANCE TO THE THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF THE EPOXY POLYMER

Kostenko V. A., Bichevii L. S., Povernov P.A., Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The kinetic parameters of the thermooxidation of a binder based on the epoxy oligomer ED-20 and diaminodiphenylsulfone modified with thermoplastics were studied. To study the process of destruction of epoxyamine compositions, the differential scanning calorimetry method was used, as well as the IR spectroscopy method.

Keywords: epoxy resins; thermooxidative destruction; modification by thermoplastics; kinetic parameters of thermal oxidation.

Эпоксидные композиции являются важными термоустойчивыми полимерами. Их применение непрерывно растет во многих областях промышленности. Для повышения физико-механических свойств композиционного материала используется метод модификации их термопластами.

Практическое использование этих материалов требует знания их термической стабильности. Это вызывает необходимость изучения изотермической и неизотермической деструкции.

Для изучения процесса деструкции эпоксиаминных композиций использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ДСК дает возможность получать температурную зависимость теплоемкости исследуемого образца. При фазовых и релаксационных переходах на термограмме наблюдаются скачкообразные изменения теплоемкости. Фазовым переходам первого рода соответствуют экзо- и эндотермические пики.

ИК-спектры записывали на спектрометре Nicolet 380 с использованием образцов в виде пленок. ИК-спектры исследовали в области от 400 до 4000 cm^{-1} .

Скорость процесса деструкции в работе определяли по временной зависимости количества тепла, выделившегося при деструкции. Результаты

приведены на рисунке 1. Как видно из графиков, процесс деструкции является автокаталитическим: скорость увеличивается при увеличении времени выдержки образца.

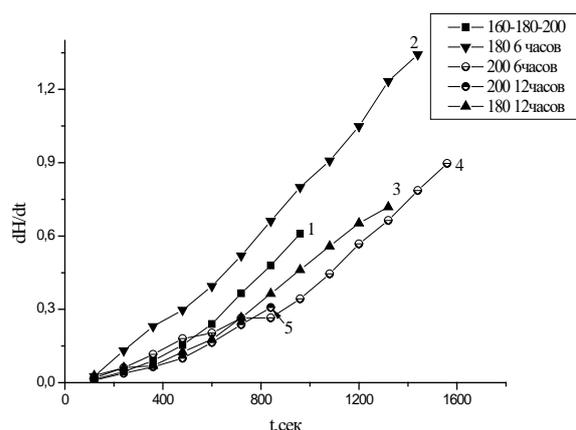


Рис.1. Изменение приведенной к массе теплоты термоокислительной деструкции для ЭД-20+ДАДФС при $T=(160-180-200)^\circ\text{C}$ и $\tau=(2-4-2)\text{ч}$ [1], при $T=180^\circ\text{C}$ и $\tau=6\text{ч}$ [2], при $T=180^\circ\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [3], при $T=200^\circ\text{C}$ и $\tau=6\text{ч}$ [4], при $T=200^\circ\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [5]

Режим отверждения существенно влияет на процесс деструкции композиции на основе

эпоксидной смолы ЭД-20 и диаминдифенилсульфона (ДАДФС). Степень отверждения оказывает существенное влияние на процесс деструкции: недоотверждение приводит к заметному ускорению разложения материала (рис.1, кривая 2). Быстрее всех деструктирует композиция, которая отверждалась при 180°C в течение 6 часов. Из рассматриваемых режимов самые устойчивые к термоокислительной деструкции пленки, отвержденные при 200°C по 6 и 12 часов (рис.1, кривые 4 и 5). При введении модификаторов влияние режима отверждения на последующий процесс деструкции уменьшается (рисунки 2 и 3).

Введение полисульфона ускоряет процесс деструкции исследуемых композиций, а полиэфиримид (ПЭИ) заметно уменьшает скорость

деструкции.

Как видно из таблицы 1 уменьшение скорости сканирования приводит к существенному повышению температуры начала термоокислительной деструкции. Введение полиэфиримид практически не влияет на температуру начала деструкции. При модификации полисульфоном композиции начинают деструктировать при значительно меньшей температуре. Температура начала деструкции зависит от режима отверждения композиций. Из всех рассмотренных режимов отверждения самая высокая температура деструкции наблюдалась при 200 °C и 12 часах, самая маленькая – при 180 °C и 12 часах соответственно.

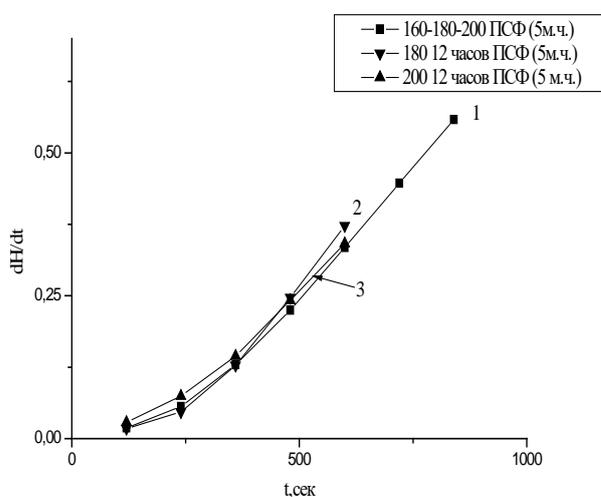


Рис.2. Изменение приведенной к массе образца теплоты термоокислительной деструкции для ЭД-20+ДАДФС+ПСФ при $T=(160-180-200)^{\circ}\text{C}$ и $\tau=(2-4-2)\text{ч}$ [1], при $T=180^{\circ}\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [2], при $T=200^{\circ}\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [3]

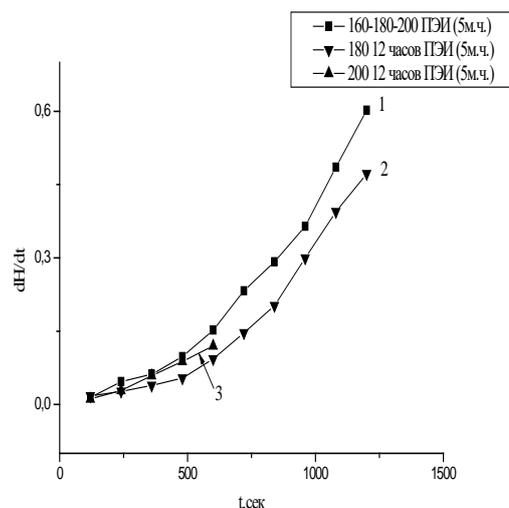


Рис.3. Изменение приведенной к массе образца теплоты термоокислительной деструкции для ЭД-20+ДАДФС+ПЭИ при $T=(160-180-200)^{\circ}\text{C}$ и $\tau=(2-4-2)\text{ч}$ [1], при $T=180^{\circ}\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [2], при $T=200^{\circ}\text{C}$ и $\tau=12\text{ч}$ [3]

Таблица 1. Температура начала деструкции отвержденных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и диаминдифенилсульфона

Режим отверждения, °C; ч	Композиция	Скорость сканирования, град/мин	Температура начала деструкции $T_{н.д.}$, °C
180;12	ЭД-20+ДАДФС	16	325
180;12	ЭД-20+ДАДФС	8	344
180;12	ЭД-20+ДАДФС	4	355
180;12	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ	4	320
180;12	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	4	353
200;12	ЭД-20+ДАДФС	16	300
200;12	ЭД-20+ДАДФС	8	307
200;12	ЭД-20+ДАДФС	4	393
200;12	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ-	4	333
200;12	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	4	398

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии отвержденных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и диаминдифенилсульфона

Режим отверждения, окисления °С; ч	Композиция	D _x / D ₁₈₄₀		
		-ОН	-C=O	эпоксигруппа
180;12; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС	7	7	1
180;12; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПСФ	4,6	3,8	0,5
180;12; окисл. 24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПЭИ	2,8	6,6	0,4
200;12; окисл.24 часа	ЭД-20 +ДАДФС	5,3	11,5	0,7
200;12; окисл.24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПСФ	2,5	2,8	0,6
200;12; окисл.24 часа	ЭД-20 +ДАДФС +ПЭИ	4,3	4,8	0,8

Таблица 3. Температура начала деструкции отвержденных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и диаминдифенилсульфона

Режим отверждения, °С; ч	Композиция	Скорость сканирования, град/мин	Температура начала деструкции Тн.д., °С
200;8	ЭД-20+ДАДФС	8	340
200;8	ЭД-20+ДАДФС +ПЭИ	8	360
200;8	ЭД-20+ДАДФС +ПСФ	8	352

Как видно из таблицы 2 в процессе окисления уменьшается число гидроксильных групп с ростом карбонильных соединений и убывают эпоксигруппы. Термоокислительная деструкция сопровождается распадом ОН-связей с образованием карбонильных групп (-C=O) и разрушением цепи. При добавлении модификаторов число карбонильных групп, образующихся в процессе окисления, меньше, чем при окислении немодифицированной композиции, что может свидетельствовать о торможении окисления при модификации. С увеличением температуры и времени отверждения скорость разрушения композиций уменьшается.

При отверждении при 200°С образец с ПЭИ является более термостойким, так как несмотря на близкое время начала (периода индукции) деструкции скорость процесса у ПЭИ много ниже, чем у системы без модификатора (таблица 3) Известно, что имидные группы могут играть роль ингибитора термоокисления. Кроме того, образовавшаяся фаза полимера также выступает в роли ультрадисперсного наполнителя, который способен равномерно распределять возникающие в системе внутренние напряжения, делокализуя

опасные зоны разрушения и снижая напряжения, способствующие протеканию процесса деструкции. С другой стороны, это может быть связано с тем, что модификатор не участвует в химических реакциях, приводящих к деструкции. В этом случае при термоокислительной деструкции модификатор может препятствовать проникновению кислорода и тем самым снижать ее скорость. Кроме того, возможно изменение механизма деструкции, о чем свидетельствует рост температуры начала деструкции.

Список литературы

1. C. Ciobany, D. Rosu, C. N. Cascaval, L. Rosu, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A38 (2001) 991-1005.
2. D. Rosu, C. N. Cascaval, L. Rosu. Effect of UV radiation on photolysis of epoxy maleate of bisphenol A "Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy. – 2005.
3. L. S. Shibryaeva, I. Yu. Gorbunova, and M. L. Kerber Thermooxidative Degradation of Compositions Based on an Epoxy Oligomer// Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 8. – No. 5. – pp. 733–744.

УДК 691.175.3

Крамарев Д.В., Чалая Н.М., Набиуллин А.Ф., Брыскина А.С., Осипчик В.В.

РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ**Крамарев Дмитрий Владимирович**, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: dkramarev@gmail.com**Чалая Наталья Михайловна**, к.т.н., с.н.с. - учёный секретарь ОАО «МИПП – НПО «Пластик», Москва, Россия; e-mail: tschalaya@yandex.ru;**Набиуллин Азат Фаритович**, магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Брыскина Александра Сергеевна**, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;**Осипчик Валерия Владимировна**, к.т.н., доцент кафедры высшей математики;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучаются свойства композиционных материалов на основе термопластичных полиимидов и полиарамидной ткани, межфазные процессы на границе «волокно-связующее», производится оценка изменения свойств материала после воздействия радиации и повышенных температур. Установлено, что пропитка полиарамидного волокна полиамидокислотой с последующей имидизацией позволяет сохранить высокие физико-механические свойства композиционного материала: усилие на разрыв ткани с модифицированным эпокси трифенольной смолой полиимидом, доза воздействия радиации составляла 5926 Н. После поглощения дозы радиации 10000 Мрад усилие на разрыв составило 5905 Н (для образцов материала размером 25x100 мм).

Ключевые слова: полиимиды, полиамидокислота, имидизация, полиарамидная ткань, радиационная стойкость, композиционные материалы.

RADIATION-RESISTANT COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYIMIDES

Kramarev D.V., Chalaya N.M., Nabiullin A.F., Brjeskina A.S., Osipchik V. V.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

JSC “MIPP – NPO“Plastic”, Moscow, Russia

We studied the properties of composite materials based on thermoplastic polyimides and polyaramidic fabric, interfacial processes at the fiber-binder boundary, and estimated the change in material properties after exposure to radiation and temperatures. It has been established that the impregnation of a polyaramid fiber with a PAA followed by imidization allows preserving the high mechanical properties of the composite material: the tensile force of the modified ETF-resin polyimide before exposure to radiation was 5926 N, after absorbing the radiation dose of 10,000 Mrad, the tensile force was 5905 N (for samples of material with a size of 25x100 mm).

Key words: polyimides, PAA, reaction of imidization, polyaramid fabric, resistance to radiation, composite materials.

Композиционные материалы на основе термопластичного полиимиды и полиарамидной ткани являются перспективными для использования в условиях ближнего космоса. Такие материалы обладают высокой прочностью и стойкостью к импульсному удару, высокой радиационной стойкостью, стабильностью свойств в широком интервале температур, низким весом. При создании таких материалов надо учитывать, что волокнистые композиционные материалы представляют собой сложные системы и прочностные свойства таких материалов зависят от множества факторов, тесно связанных друг с другом.

В качестве объектов исследования были использованы: полиимид, получаемый термической дегидратацией полиамидокислоты, синтезируемой из диангирида 3,3',4,4' - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира резорцина в растворе диметилформамида, эпокси трифенольная смола (ЭТФ), олигоэфирциклокарбонат марки Лапролат 301г, углеродные нанотрубки, ткань из полиарамидного волокна «Руслан». Из ранее проведенных исследований [1] известно, что

введение 2% масс. ЭТФ в полиамидокислоту позволяет увеличить прочность полиимидной плёнки с 56 МПа до 82 МПа, введение 15% масс. Лапролата 301 г увеличивает относительное удлинение при растяжении плёнки с 9% до 18%, введение суперконцентрации углеродных нанотрубок (0,15% масс. в Лапролате – Наномодификатор-2) способствует увеличению прочности при растяжении плёнки до 75 МПа.

Важнейшим фактором, определяющим прочность и механизм разрушения композиционных материалов, является адгезионная прочность, а адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, влияющими на связь между наполнителем и связующим на межфазной границе [2].

Адгезионную прочность оценивали методом вырыва комплексной нити из адгезионной ячейки. Для расчета адгезионной прочности было использовано выражение: $\tau_0 = F/T$, где F – усилие, необходимое для выдергивания нити из узла, скрепленного заимидизированным связующим (Н), T – линейная плотность комплексной нити (текс). Такая нормировка усилия обусловлена

невозможностью точного измерения площади контакта волокна и связующего. Величина адгезии связующего без модификатора, измеренная таким образом, составляет 0,28 Н/текс. Введение 2% масс. ЭТФ и 15% масс. Наномодификатора-2 практически не влияет на величину адгезии (0,28 и 0,27 Н/текс соответственно). Использование Лапролата 301г увеличивает прочность связи между волокном и связующим (адгезия составляет 0,33 Н/текс). Это показывает целесообразность введения олигоэфирциклокарбоната в качестве ПАВ, который увеличивает межфазовое взаимодействие между связующим и волокном.

Изменение Гиббсовской адсорбции во времени определяли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2МП.

Для всех исследуемых составов значение Гиббсовской адсорбции больше нуля (рис.1), что свидетельствует об увеличении концентрации растворенного вещества в приповерхностном слое

наполнителя и проявлении связующим поверхностно-активных свойств. При этом введение Лапролата одновременно увеличивает значение и приводит к уменьшению времени достижения равновесного значения Гиббсовской адсорбции. Введение в качестве модификатора ЭТФ не способствует увеличению значения Гиббсовской адсорбции, что, по-видимому, связано с низкой конформационной подвижностью молекул ЭТФ и, как следствие, увеличению вязкости связующего.

Для определения удельной свободной поверхностной энергии плёнок был использован двухжидкостной метод Оуэнса-Вендта-Кабли. Для нахождения полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения разработанных плёнок были определены углы смачивания этиленгликоля и воды на поверхностях этих плёнок. Полученные значения составляющих поверхностного натяжения представлены в таблице 1.

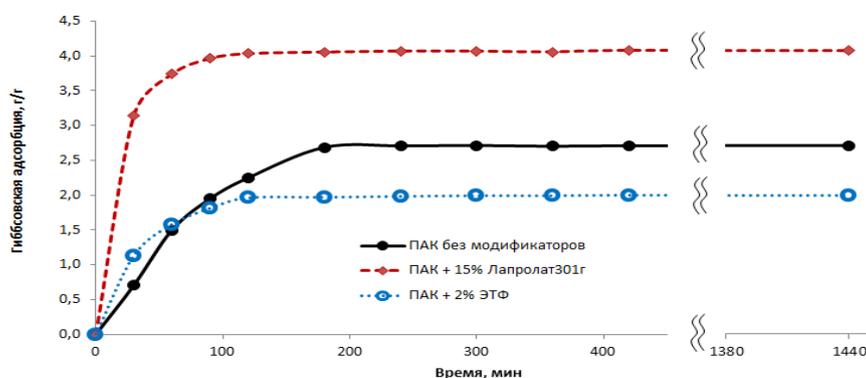


Рис. 1. Изотермы Гиббсовской адсорбции для связующих

Таблица 1. Поверхностное натяжение γ_{LV} , ее дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) разработанных плёнок

Модификатор	До имидизации			После имидизации		
	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
без модификатора	23,9	17,9	41,8	28,8	11,0	39,7
15% Лапролат 301г	17,0	28,0	45,0	14,7	29,5	44,2
15% Наномодификатор-2	25,1	18,6	43,6	25,7	11,6	37,3
2% ЭТФ	15,3	27,9	43,2	30,1	7,7	37,8

Уменьшение краевых углов смачивания можно связать с увеличением полярной компоненты поверхностного натяжения.

Как можно заметить из данных таблицы 1, имидизация плёнки без модификаторов приводит к увеличению дисперсионной составляющей поверхностного натяжения, но к уменьшению полярной. Такой же эффект наблюдается при введении Наномодификатора-2 и ЭТФ. Введение же Лапролата приводит к обратному эффекту при имидизации плёнки: уменьшение дисперсионной составляющей и увеличению полярной. При известном значении удельной свободной поверхностной энергии волокна максимальная разница между работой когезии и работой адгезии соответствует связующему с максимальным значением поверхностного натяжения, которое

может являться критерием выбора модификатора. В случае полярного полиарамидного волокна основной вклад вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии полиамидокислоты. При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна, соответствующая равенству работы когезии и работы адгезии. Соответственно, одним из критериев выбора модификатора может быть величина полярной составляющей поверхностной энергии.

Была произведена оценка физико-механических свойств композиционных материалов. Образец ткани пропитывался раствором связующего, затем помещался в термощкаф, где высушивался при температуре 100°C в течение 60 минут с целью испарения избытка растворителя. Затем в этом же

термошкафу образец нагревался до 240-250°C для проведения реакции имидизации и удаления остатков растворителя. Затем преиимидизированный образец устанавливался в пресс при температуре 280°C на 25-30 минут с целью завершения реакции имидизации и окончательной пропитки связующим пор ткани.

Полученные образцы извлекались из прессы и испытывались по ГОСТ 3813-72 (размеры образцов 25x100 мм, скорость растяжения – 50 мм/мин) на относительное удлинение и прочность при растяжении. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства композиционных материалов

Материал	Разрывная нагрузка по основе, Н	Относительное удлинение по основе, %	Массовая доля связующего, %	Средняя поверхностная плотность, кг/м ²	Удельная прочность при растяжении по основе, кН·м/кг
Ткань 86-294-05ВО (Руслан)	3090	15	-	0,174	17,76
Ткань + ПИ без модификаторов	5687	7	19	0,217	26,21
Ткань + ПИ + Лапролат 301г	4580	10	20	0,219	20,91
Ткань + ПИ + Суперконцентрат	5364	8	20	0,219	24,49
Ткань + ПИ + ЭТФ	5926	7	19	0,218	27,18

Как видно из представленных данных, пропитка полиарамидной ткани разработанными связующими увеличивает прочность при растяжении по основе ткани. Наибольшую прочность при этом удалось достичь при введении в состав полиимида термостойкой эпоксидной смолы ЭТФ. Такой характер изменения прочностных свойств можно объяснить механизмом взаимодействия волокон и связующего: раствор полиамидокислоты диффундирует в межволоконное пространство, вызывая его набухание, которое, с одной стороны, позволяет заполнить дефекты волокна и снять остаточные напряжения, а, с другой, может влиять на целостность и прочность фибриллярной структуры полиарамидного волокна, вызывая ее разрыхление [3]. Наибольшая прочность для композиционного материала с ЭТФ обусловлена, по-видимому, высоким значением прочности при растяжении плёночного связующего.

С точки зрения использования данных материалов в конструкциях летательных аппаратов необходим анализ весовых характеристик разработанных материалов: отношение разрывной нагрузки (кН) к поверхностной плотности материала (кг/м²). При прочих равных условиях предпочтение должно отдаваться материалам с более низкой массой. Данные по весовым характеристикам разработанных материалов представлены в таблице 2, из которых видно, что массовая доля связующего во всех системах составляла 19-20%, а средняя поверхностная плотность для всех материалов – 0,217-0,219 кг/м², т.е. почти не зависит от состава связующего. При этом удельная прочность при растяжении по основе была достигнута при использовании связующего с эпоксифенольной смолой, что обусловлено высокими прочностными свойствами плёночного связующего.

Оценить влияние радиации на физико-механические свойства композиционного материала можно, сравнив свойства материала до облучения со свойствами материала после воздействия радиации. Были испытаны образцы полиарамидной ткани без пропитки, а также композиционные материалы на основе немодифицированной полиамидокислоты и полиамидокислоты с ЭТФ (2% масс.). При поглощении дозы 10 000 Мрад (γ -излучение) наблюдается падение прочности непропитанной ткани по основе на 27% (с 3090 Н до 2565 Н для образца ткани размером 25x100 мм). Изменения же прочности по основе композиционных материалов на основе немодифицированного полиимида и полиимида с эпоксифенольной смолой не наблюдается (прочности после облучения радиацией дозой 10 000 Мрад равны соответственно 5710 и 5905 Н). Таким образом, можно заключить, что полиимидное связующее способно обеспечить стойкость к радиации всего композиционного материала в целом.

Список литературы

1. Крамарев Д.В., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б., Колесников А.В. Изучение закономерностей модифицирования полиимидных материалов, применяемых в многослойных конструкциях космических аппаратов // Пластические массы. – 2017. – №5-6. – С.41-45.
2. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие. МГУ им. М.В. Ломоносова. М. – 2010. – 66с.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология. – СПб: ЦОП «Профессия». – 2014. – С.164-165.

УДК 623.444:[677.4+678.7]

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Аристов В.М.

СТОЙКОСТЬ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАЩИТНЫХ ШЛЕМОВ К УДАРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ НОЖА

Куприянова Елена Владимировна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, ведущий конструктор отделения АО «ЦНИИСМ», e-mail: elena.kupreanova@yandex.ru;

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г. Хотьково;

Морозова Татьяна Владимировна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, инженер 1 категории АО «ЦНИИСМ»;

Дворцевая Анастасия Миркаримовна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, старший инженер ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР»;

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

С целью проектирования шлема, защищающего от ножевого воздействия, было исследовано поведение при ударе тонких композитных пластин. Для сравнения механизма разрушения были испытаны на пробиваемость и прогиб образцы на основе арамидной ткани и СВМПЭ UD-материала. Наилучшие результаты противопорезной стойкости были получены на комбинированном композитном материале, состоящем из жестких фронтальных слоев и эластичных тыльных слоев. При этом наиболее эффективная работа арамидных нитей была достигнута при пониженном количестве эластичного связующего.

Ключевые слова: стойкость к воздействию ножа, защитный шлем, композитный материал, связующее.

STAB RESISTANCE OF HIBRID COMPOSITE MATERIALS FOR PROTECTIVE HELMETS

Kupriyanova E.V., Morozova T.V., Dvortsevaya A.M., Aristov V.M..

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Joint-stock company «Central Scientific Research Institute of Special Machine Building», Russia, Hotkovo

In order to design a stab resistance helmet, the behavior of the impact of thin composite plates was investigated. For comparison of the mechanism of destruction, samples based on aramid fabric and UHMWPE UD material were tested for penetration and deflection. The best results of the stab protection were obtained on a combined composite material consisting of rigid front layers and elastic back layers. The most effective work of aramid yarns was achieved with a reduced amount of elastic binder.

Keywords: stab resistance, protective helmet, composite material, binder

Введение

Анализ информационных источников, в том числе зарубежных, показывает, что уличные беспорядки, криминальные действия, террористические акты сопровождаются применением не только огнестрельного, но и холодного оружия. В некоторых исследовательских работах указывается максимальная сила удара на уровне 212 Н и максимальная скорость 14,88 м/с [1]. В настоящее время много внимания уделяется защитным структурам от колюще-режущего оружия в составе бронежилетов и костюмов, и практически нет исследований в области средств защиты головы.

В войсках специального назначения используются противоударные шлемы, изготовленные на основе литьевого поликарбоната. Изделия эти являются довольно громоздкими и не обеспечивают достаточную защиту от низкоскоростных осколков и воздействия открытого пламени. Данные шлемы обычно имеют подтулейное устройство в виде вкладыша из вспененного полистирола, который также является

составной частью защитной конструкции и разрушается при ударном воздействии.

Таким образом, создание гибридного композитного материала и проектирование на его основе легкого малогабаритного противоударного шлема с защитной структурой, способной выдержать удар острыми предметами, является достаточно актуальной проблемой.

Методы испытания

Основным требованием к защитным свойствам противоударных шлемов является отсутствие проникновения острия ножа с энергией 30 Дж до поверхности макета головы. При этом методика испытания защитных касок по ГОСТ 12.4.091 предусматривает испытания шлема вместе с амортизирующим устройством. Существующие отечественные и зарубежные методики не позволяют оценить противоударную стойкость материалов для шлемов. Испытания образцов проводят на блоке, материал которого - пластилин или войлок - не обеспечивает реальный прогиб конструкции. Оценка ударного воздействия

проводится или по глубине выхода ножа из материала или по следам контрольных пластин, при этом прогиб конструкции в свободном состоянии не учитывается. В данной работе для испытания защитных структур противоударных шлемов использована конструкция испытательного стенда, позволяющая вместе со стойкостью на порез учитывать прогиб защитной структуры.

В качестве ударника был использован штык-нож. Энергия удара составила 15 Дж. Для регистрации длительности ударного воздействия была применена методика акустического измерения давления воздуха.

Материалы

Установлено, что наиболее эффективным механизмом разрушения гибких структур является вытягивание и растяжение нитей при отсутствии раздвижки нитей в плоскости слоя [2]. Хорошие результаты при испытаниях на порез и прокол показывают плоскоориентированные материалы на основе сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон (СВМПЭ), а также плотнонабитые ткани полотняного переплетения с металлическим и керамическим покрытием. Введение металлического покрытия предотвращает раздвижку нитей и способствует включению в работу большего количества армирующих элементов [3]. В композитных материалах роль «торможения» нитей играет связующее. При этом для обеспечения вытягивания нитей при ударе необходимо повышать эластичность и снижать его содержание.

С точки зрения обеспечения минимального прогиба при ударе связующее должно обладать достаточной конструкционной жесткостью. В данной работе было исследовано влияние количественного содержания эластичного и «жесткого» связующего на стойкость к порезу тонких композитных пластин.

Для определения влияния эластичности связующего на пробиваемость и прогиб композитной панели были изготовлены образцы с различной жесткостью по толщине. Для этого сначала слои ткани пропитывали более эластичным полиуретановым связующим марки СКУ. После частичного отверждения к ним добавляли слои на основе эпоксидного связующего марки ЭДП. Далее многослойный пакет прессовали под давлением 10 атм. Для обеспечения дополнительной жесткости использовалась конструкционная ткань на основе углеродных и стекловолокон. В качестве основного армирующего материала была выбрана арамидная ткань саржевого переплетения арт. 86-282. Для сравнения механизма работы композитных материалов на основе арамидных и полиэтиленовых волокон были изготовлены методом прессования образцы из СВМПЭ UD-материала марки G21 (производства Израиль) с содержанием связующего на уровне 15-20%.

Поверхностная плотность всех образцов для испытания составила от 1,3 до 1,6 кг/м².

Результаты испытаний и их обсуждение

Испытания образцов с помощью двух методик - на подложке и с воздушным зазором, показали существенные различия в поведении защитных структур. При испытании на подложке лучшие результаты показали образцы на основе СВМПЭ, внешний вид которых свидетельствует о минимальном количестве разрушенных волокон. В ходе испытаний с воздушным зазором по совместным показателям перемещения ножа и прогиба лучшие результаты показал комбинированный композитный материал (ККМ) на основе конструкционной стеклоткани, пропитанной эпоксидным связующим, и арамидной ткани саржевого переплетения арт. 86-282 с полиуретановым связующим. Было отмечено отсутствие расслоения в образце ККМ на границе эпоксидное/полиуретановое связующее. Хотя образец на основе СВМПЭ имел на 50% меньшую длину разреза, перемещение ножа было на 20% больше, чем у ККМ. Все образцы СВМПЭ после удара имели ярко выраженную зону прогиба и вытягивания волокон. Среднее время воздействия ножа при испытании на подложке составило от 8 до 10 мс, с воздушным зазором - от 17 до 20 мс.

На рисунке 1 показаны результаты испытаний на противопорезную стойкость образцов с различным содержанием связующего.



Рис. 1. Противопорезная стойкость тонких композитных пластин с поверхностной плотностью 1,3 кг/м²

Высокая противопорезная стойкость образца ККМ может быть объяснена эффективной работой каждой составной части материала. Первые, более жесткие слои, обеспечивают снижение прогиба тонкой пластины. В тыльных слоях благодаря эластичному связующему высокопрочные арамидные нити имеют возможность вытягиваться вслед за ударником. При этом раздвижка нитей практически отсутствует.

Увеличение количества эластичного связующего с 15 до 30% приводит к снижению противопорезной стойкости почти в 1,5 раза, при этом растет прогиб пластины. Причиной этого явления скорее всего является снижение способности нитей передвигаться

из-за трения на границе волокно-связующее. Поэтому большая часть нитей перерезается, время взаимодействия с ударником возрастает и увеличивается прогиб.

Главным отличием ККМ от СВМПЭ-образца является наличие жестких фронтальных слоев, прочно «сцепленных» с тыльными слоями благодаря хорошей совместимости эпоксидного и полиуретанового связующих. На рисунке 2 показаны особенности разрушения тыльных слоев СВМПЭ и ККМ образцов при воздействии ножа с энергией 15 Дж. На ККМ образце заметно наличие вытянутых нитей, что свидетельствует об их эффективной работе. Отсутствие ярко выраженных зон вытягивания нитей на образце ККМ может свидетельствовать о способности полиуретанового связующего реверсировать после удара, возвращая неповрежденные нити в исходное положение. Наличие связующего на разрушенных нитях (рисунок 2в) свидетельствует о хорошей ударной прочности соединения волокно-связующее.

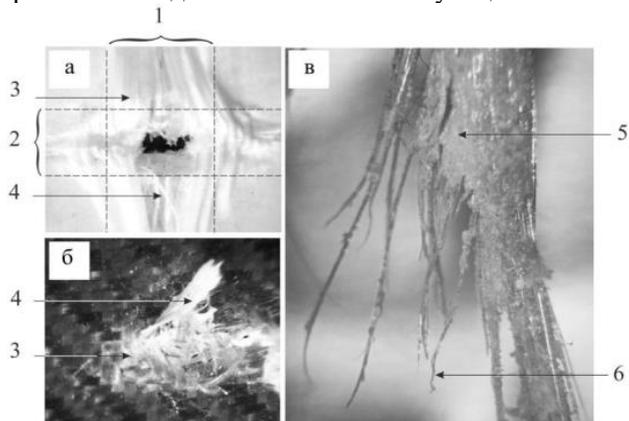


Рис. 2. Особенности разрушения СВМПЭ UD-материала (а) и комбинированного композитного материала (б, в) на основе арамидной ткани и высокоэластичного связующего при воздействии ножа с энергией 15 Дж
1, 2 – зона вытягивания нитей, 3 – раздвижка нитей, 4 – разрушенные нити; 5 – полиуретановое связующее; 6 – вытянутые и разрушенные нити

Работа будет продолжена в части исследования физико-механических и баллистических характеристик полученных композитных материалов, а также проектирования защитной структуры шлема, обеспечивающей при воздействии штык-ножа с энергией 30 Дж перемещение не более 20 мм.

Выводы

1. Был предложен и опробован испытательный стенд для исследования материалов защитных структур противоударных шлемов, позволяющий вместе со стойкостью на порез учитывать прогиб защитной структуры.
2. Наилучшие результаты противопорезной стойкости были получены на комбинированном композитном материале, состоящем из жестких фронтальных слоев и эластичных тыльных слоев на основе арамидной ткани. При этом наиболее эффективная работа арамидных нитей была достигнута при пониженном количестве полиуретанового связующего – 15%.
3. Испытания ККМ образцов показали отсутствие расслоения на границе эпоксидного и полиуретанового связующих, а также видимых зон вытягивания нитей.

Список литературы:

1. Bleetman A., Watson C., Horsfall I. Wounding patterns and human performance in knife attacks: optimising the protection provided by knife-resistant body armour//Journal of Forensic and Legal Medicine. – issue 4. – 2003. – С.243-248.
2. Харченко Е.Ф., Соловьева Е.А. Особенности взаимодействия холодного оружия типа штык-нож с гибкими материалами // Вопросы оборонной техники, Научно-технический сборник. – Серия 16. – Выпуск 9. – М. – 2013. – С.63-67.
3. Харченко Е. Ф., Ермоленко А. Ф. Композитные, текстильные и комбинированные бронематериалы. Монография. –Том 2. – М. – 2013. –С.7-8.

УДК 667.6

Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Лвин Ко Ко, аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: luyangyi2041@gmail.com;

Пелясова Дарья Александровна, магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Работа посвящена определению физико-химических свойств кадмий-полимерных покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения. Были проведены коррозионные испытания, гель-фракция и равновесное набухание.

Ключевые слова: кадмий-полимерные покрытия, полимерное покрытие, степень набухания, гель-фракция, коррозия.

DETERMINATION OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CADMIUM-POLYMER COATINGS APPLIED BY CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Lwin Ko Ko, Pelyasova D.A., Kvasnikov M. Y.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The work is devoted to the determination of physical and chemical properties of cadmium-polymer coatings obtained by cathodic electrodeposition. Corrosion tests, gel fraction and equilibrium swelling were carried out.

Keywords: cadmium-polymer coatings; polymer coating; swelling degree; gel fraction; corrosion.

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом. Набухание часто является начальным этапом растворения высокомолекулярных веществ [1]. При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости (или ее пара) проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы, что называется внутрипористым набуханием. В отличие от набухания линейных полимеров, набухание сшитых полимеров сопровождается высокоэластической деформацией, проявляющейся в распрямлении отрезков цепей между узлами сетки [2].

При набухании полимер иногда значительно увеличивается в весе без потери микроскопической однородности. Объем при этом может увеличиваться до 1000-1500 %. Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует со слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров, сольватированные молекулы которых легко переходят в раствор и равномерно распределяются по всему объему

растворителя, образуя гомогенную систему [3]. Можно сказать, что процесс набухания – это поглощение низкомолекулярного вещества полимером, сопровождаемое увеличением его массы, объема и изменением структуры.

На практике очень важно знать способность полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах. Эта способность оценивается по степени набухания, которая выражается количеством поглощенной полимером жидкости (или ее пара), отнесенным к единице массы или объема полимера. Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании сам полимер начинает растворяться, и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени [4].

У полученных нами кадмий-полимерных покрытий [5] необходимо было определить физико-механические характеристики. Пластины с отвержденным кадмий-полимерным покрытием и полимерным покрытием, взятые в качестве сравнительного образца, были помещены в эксикатор с парами бутилцеллозолява, ранее определенным как самый термодинамически активный растворитель. Через каждые 24 часа в течение 9 дней измеряли массу бутилцеллозолява, поглощенного полимером. На рисунке 1 представлены данные по равновесному набуханию

кадмий-полимерного покрытия в сравнении с полимерным покрытием.

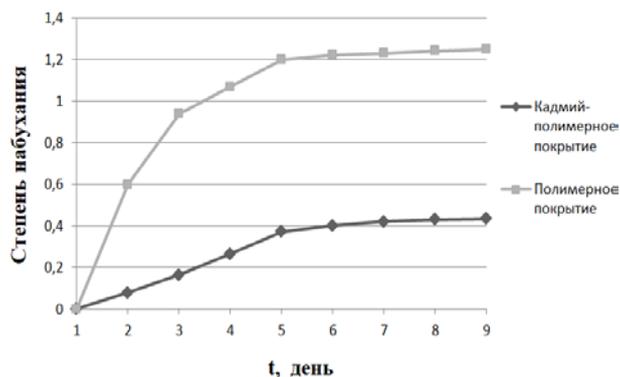


Рис. 1. Кинетика набухания кадмий-полимерного и полимерного покрытий в бутилцеллозоле

Из рисунка 1 видно, что максимальная скорость набухания для всех покрытий наблюдается в первые дни. При дальнейшей выдержке в растворе масса покрытий не изменяется, что свидетельствует о завершении процесса набухания. Из рисунка видно, что полимерное покрытие обладает более чем в 3 раза большей степенью набухания, что может свидетельствовать о большей степени сшивки полимерных макромолекул в присутствии кадмия.

Для изучения физико-механических свойств из каждой опытной партии были взяты образцы, полученные при оптимальных значениях напряжения и времени электроосаждения. Все испытания производились в соответствии с методиками ГОСТ для лакокрасочных материалов.

В таблице 1 представлены сравнительные результаты измерений для полимерного и металл-полимерного покрытий.

Таблица 1. Сравнение свойств полимерного и кадмий-полимерного покрытий

Свойства	Полимерное покрытие	Кадмий-полимерное покрытие
Толщина, мкм ГОСТ 31993-2013	23-25	9-10
Адгезия, балл ГОСТ 31149-2014	0	0
Прочность при ударе, см ГОСТ Р 53007-2008	70	100
Твердость по карандашу ГОСТ 54586-2011	3Н	8Н

Из представленных результатов видно, что кадмий-полимерное покрытие является более тонкослойным и при этом обладает столь же хорошей адгезией к подложке и большими показателями прочности при ударе и твердости по карандашу.

Метод, выбранный для исследования коррозионных свойств, заключается в определении декоративных и защитных свойств покрытий после воздействия 3% раствора соли NaCl в течение определенного времени. Перед испытаниями покрытия выдерживались в течение одного дня. На рисунке 2 представлены фотографии пластин с кадмий-полимерным покрытием и полимерным покрытием после коррозионных испытаний. Они находились в дистиллированной воде в течение 2920 часов (122 дня), рисунок 2 А, и в 3%-ном рабочем растворе NaCl в течение 1656 часов (69 дней), рисунок 2 Б. Из представленных рисунков видно, что наилучшие антикоррозионные свойства проявил образец с кадмий-полимерным покрытием, так как в дистиллированной воде он не подвергся коррозии в отличие от полимерного покрытия.

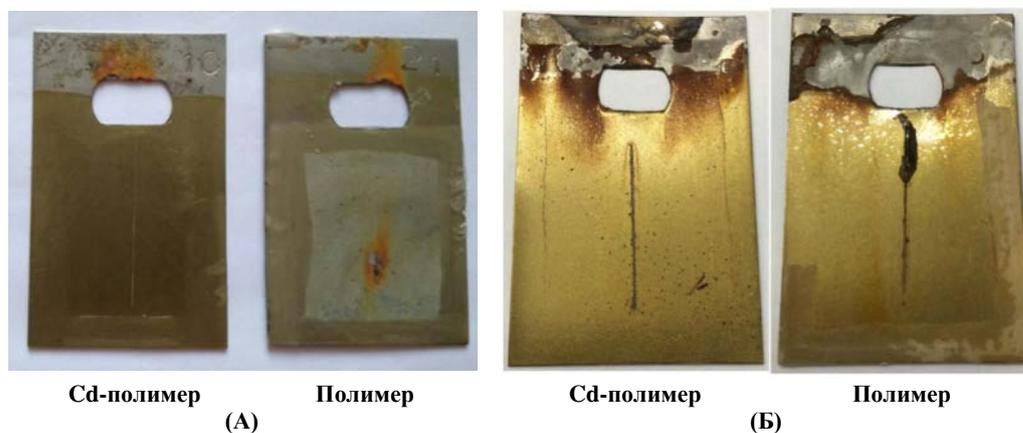


Рис. 2. Внешний вид покрытий после 2920 часов (122 дня) испытаний на коррозионную стойкость в дистиллированной воде (А) и внешний вид покрытий после 1656 часов (69 дней) испытаний на коррозионную стойкость в 3%-ном растворе NaCl (Б)

Образцы кадмий-полимерного покрытия, выдержанные в растворе соли, сохранили свои адгезионные свойства к подложке, в то время как полимерное покрытие от нее отделилось.

Предположение о большей степени сшивки подтверждаются определением гель-фракции в аппарате Сокслета. Результаты определения гель-фракции кадмий-полимерных покрытий и полимерных покрытий, полученных при различном напряжении нанесения, представлены на рисунке 3.

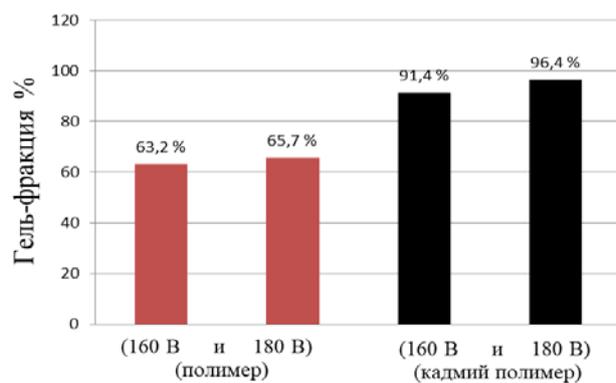


Рис. 3. Данные по гель-фракции кадмий-полимерных покрытий и полимерных покрытий

Видно, что гель-фракция кадмий-полимерных Пк (94 %) превышает гель-фракцию покрытия без кадмия (70 %). Высокие значения гель-фракции и

степени сшивки для кадмий –полимерных покрытий, можно объяснить каталитическим действием кадмия, снижающим необходимую энергию активации процесса, а также усиливающим влиянием кадмия на полимерную матрицу покрытия.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133).

Список литературы

1. Кузнецов А.К., Захаров И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров». – 2007. – С. 49-53.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Пер. с англ. под ред. В.К. Семенченко. М.-Л., Гостехтеоретиздат. –1950. – 492 с.
3. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 3. Практикум и задачи.– 1977. – 136 с.
4. Воуцкий С. С. Растворы высокомолекулярных соединений. 2 изд. – М. – 1960. – 132 с.
5. Квасников М.Ю., Пелясова Д.А., Лвин Ко Ко Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2017. – № 12. – С. 38-42.

УДК 667.6

Макаров А.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Маркина П.А., Рыльцова П.И.

РАЗРАБОТКА МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИХСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Макаров Алексей Викторович, магистрант 2 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: makarovalexey16@gmail.com;

Силаева Анна Александровна, аспирант кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Маркина Полина Александровна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Рыльцова Полина Игоревна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе показана возможность получения микрокапсул с олигомерной оболочкой и выбор подходящего восстанавливающего агента для самозаживляющихся лакокрасочных покрытий.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся покрытия, микрокапсулы, композиционные полимерные материалы.

PROPERTIES OF MICROCAPSULES FOR SELF-MADE COATINGS.

Makarov A.V., Silaeva A.A., Kvasnikov A.Y., Markina P.A., Rylcova. P.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The paper shows the possibility of obtaining microcapsules with an oligomeric shell and the choice of a suitable reducing agent for self-healing paint and varnish coatings.

Keywords: self-healing coating, microcapsules, fiberglass plastics, composite polymer materials.

На сегодняшний день разработано немало технологий самовосстановления полимерных материалов и покрытий, которые основаны на разнообразных механизмах: механических, химических, физических. Одним из способов получения таких покрытий заключается в том, что в состав композиции вводятся микро и/или микрокапсулы с залечивающим составом, которые придают покрытию свойства самозаживления. При механическом воздействии капсулы разрушаются, и залечивающий материал выделяется из капсулы и заполняет трещину.

Состав микрокапсул определяет механизм и особые свойства самовосстановления. В качестве таких составов для заполнения капсул может использоваться широкий круг соединений, а именно: мономер, катализатор, два реакционно-способных мономера, находящиеся в разных микрокапсулах, низкомолекулярный олигомер или активный мономер, который реагирует с кислородом или влагой воздуха, компонент, предотвращающий разрушение подложки под покрытием. При этом они должны быть относительно не растворимы в системе и инертны по отношению к другим ингредиентам. Микрокапсулы можно заполнять жидкими, твердыми или газообразными материалами. Однако, в области лакокрасочных материалов и покрытий капсулы с жидким наполнением представляют наибольший интерес и максимально возможное применение.

Проработка публикаций в области самовосстанавливающихся и самозалечивающихся полимерных композитов показала, что это новое направление, вызывающее огромный интерес исследователей в последние годы, особенно применительно к лакокрасочным покрытиям.

На основе анализа патентной и научно-технической литературы были выбраны несколько систем, на основе которых возможно добиться поставленной цели, то есть получить микрокапсулы, совместимые с полимерной матрицей, которая является основой лакокрасочного покрытия.

Первые исследования самозалечивающихся композиционных полимерных материалов с использованием микрокапсул были начаты применительно к конструкционным композициям. Большое внимание было уделено разработке самовосстанавливающейся эпоксидной смолы после первого введения микрокапсул в 2001 году Уайтом Р.С. Механизм заживления основан на восстанавливаемом агенте, которым являлся дициклопентадиен (ДЦПД), заключенном в микрокапсулы из мочевино-формальдегидного полимера. При механическом повреждении мочевиноформальдегидные капсулы разрушаются, восстанавливающий агент освобождается и реагирует с диспергированным в эпоксидной матрице химическим сшивателем (катализатором Грабса на основе рутения) [1]. Схема сшивки

ДЦПД представлена на рисунке 1. Для увеличения стабильности катализатора Граббса его добавляют в смесь в виде частиц, покрытых воском [2].

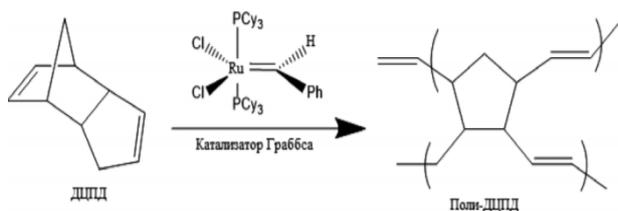


Рис. 1. Схема полимеризации ДЦПД

Идеальная капсула, применяемая для получения самовосстанавливающихся и самозалечивающихся покрытий, должна быть устойчива к растворителям, температурным и механическим нагрузкам. Во время производственных процессов (особенно высокоскоростного диспергирования) капсула обязана сохранять свою целостность. В то же время микрокапсула должна разрушаться (разрываться) при механическом повреждении внутри полимерного покрытия и высвобождать достаточное количество сшивающего материала для восстановления трещины.

Большое множество исследовательских работ в этом направлении сообщают о том, что возможно создать капсулы (контейнеры), которые соответствуют этим критериям. Исследователи использовали различные типы контейнеров:

полимерные капсулы, неорганические капсулы, различные волокна, нанотрубки и т.д. Диапазон размеров варьируется от десятков нанометров до нескольких микрон. На рисунке 2 показаны капсулы (контейнеры) разного происхождения, которые возможно использовать как микрокапсулы с восстанавливающим агентом внутри.

В качестве заживляющего агента выбраны пленкообразующие вещества, способные к окислительной полимеризации и способные образовывать стабильную эмульсию типа «масло в воде». В качестве оболочек микрокапсул были выбраны аминокальдегидные и фенолформальдегидные смолы. В качестве пленкообразователя были выбраны высыхающие под действием кислорода воздуха льняное масло, олифа и алкидные смолы. Была разработана технология получения микрокапсул.

Чтобы разработать тонкое полимерное покрытие, имеющее в своем составе капсулы, они должны быть микро, а лучше нано размера. Возможный нижний предел диаметра капсулы из КФО, полученный эмульсионной полимеризацией, составляет 10 мкм [1]. Гомогенную гидрофобную фазу, содержащую предварительно синтезированный полимер и восстанавливающий агент в общем растворителе, подвергли эмульгированию в водном растворе ПАВ для получения капель эмульсии. Описан способ получения капсул из полимеров с использованием растворителя и эмульсии [3].

Этапы получения микрокапсул показаны на рисунке 3.

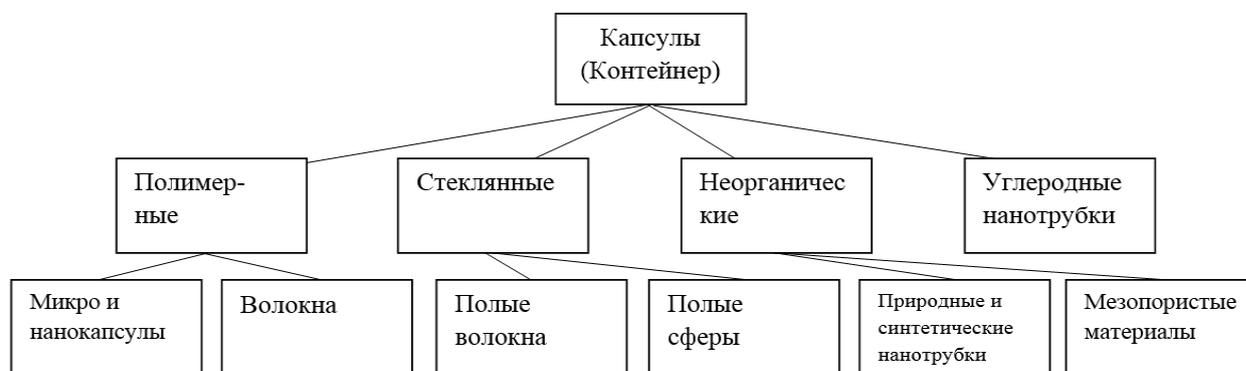


Рис. 2. Капсулы (контейнеры) различного происхождения

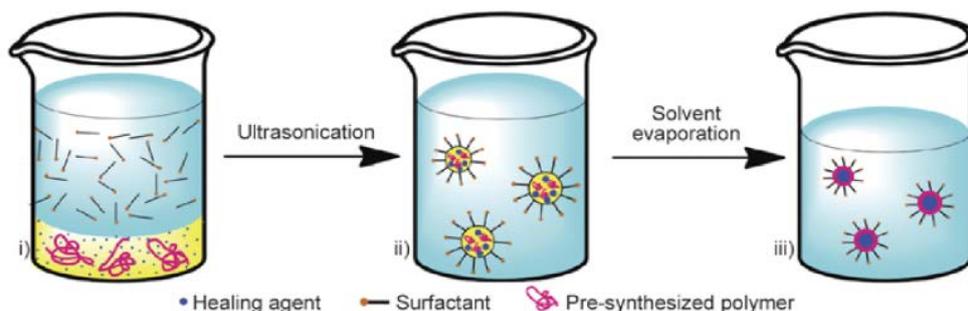


Рис. 3. Этапы получения микрокапсул в эмульсии

Для получения капсул малых размеров используют форполимеры или преконденсаты мочевино-формальдегидного олигомера, полученные реакцией мочевины и формальдегида в воде при щелочном катализе. Предпочтительными условиями получения этих форполимеров являются значения рН в интервале от 7,5 до 11 при температуре около 50°C и времени реакции от 15 минут до 3-х часов, при этом чем выше температура, тем требуется меньше времени для получения микрокапсул. Поскольку формальдегид обычно доступен в качестве формалина, который представляет собой 37%-ный раствор формальдегида в воде, стабилизированный небольшим количеством метанола, то удобно добавлять мочевины к формалину при получении водорастворимого конденсата.

На рисунке 4 приведены SEM-микротографии полученных микрокапсул, содержащих натуральную олифу диаметром от 5-20 мкм.

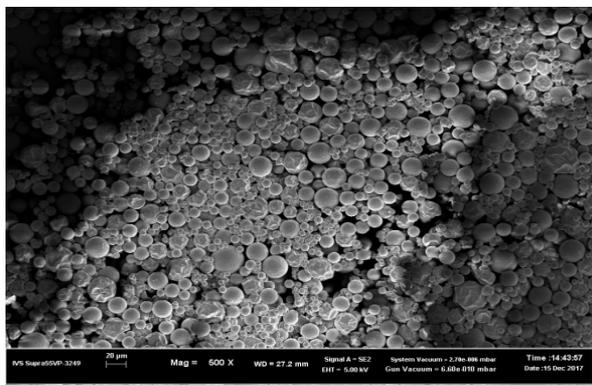


Рис. 4. SEM-микротография

На представленной микротографии заметно, что размер капсул различается значительно, поэтому необходимо оптимизировать параметры процесса с целью получения более однородных по размеру микрокапсул.

В дальнейших исследованиях полученные микрокапсулы будут вводиться в пленкообразователь, и созданные покрытия будут испытываться на способность к самозалечиванию.

Список литературы

1. Rule J., Brown E. N., Sottos N. R. et al. Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials // *Advanced Materials*.— 2005. — Vol. 72. — P. 205–208.
2. White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E.N., Viswanathan S.. Autonomic healing of polymer composites//*Nature*. — 2001. — Vol.409. — P. 794–797.
3. Zhao Y., Fickert J., Landfester K., Crespy D.: Encapsulation of self-healing agents in polymer nanocapsules // *Small*. — 2012. — Vol.8. — P.2954–2958.

УДК 678.5

Мараховский К.М., Панова Д.Н., Горшкова Е.А., Галыгина Е.Е., Трегубенко М.В.

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИНОВОЛАЧНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**Мараховский Константин Маркович**, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: k_mara67@mail.ru;**Панова Дарья Николаевна**, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Горшкова Екатерина Андреевна**, студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Галыгина Елизавета Евгеньевна**, студент бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Трегубенко Мария Владимировна**, студент бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

В работе были изучены реологические и прочностные свойства связующего без ускорителя и с ускорителем реакции отверждения. Проведены исследования реологических кривых и определены основные характеристики течения связующего, подобран режим отверждения для связующего с ускорителем.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, отверждение, ускоритель реакции, прочностные показатели, реологические свойства.

INFLUENCE OF THE ACCELERATOR CURING ON THE STRENGTH AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE EPOXY-LACTIK BINDING

Marakhovskii K. M., Panova D. N., Gorshkova E.A., Galygina E.E., Tregybenko M.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The rheological and strength properties of a binder without an accelerator and with an accelerator of the reaction of damage were studied. Investigations of rheological curves have been made and the main characteristics of the binder flow have been determined, the curing regime for the binder with the accelerator has been selected.

Keywords: epoxy resins, curing, reacceler accelerator, strength indicators, rheological properties.

Важной характеристикой для эпоксидных связующих является время и температура отверждения. При высокой температуре отверждения время гелеобразования и отверждения значительно уменьшаются, но при этом происходит некоторое уменьшение прочностных показателей, что связано с остаточными напряжениями в системе и с слишком быстрым образованием сетки зацеплений.

Целью данной работы было изучение изменения реологических и прочностных свойств при введении ускорителей реакции. При отверждении без ускорителя реакции УП-606/2 режим отверждения связующего выглядит следующим образом (рисунок 1).

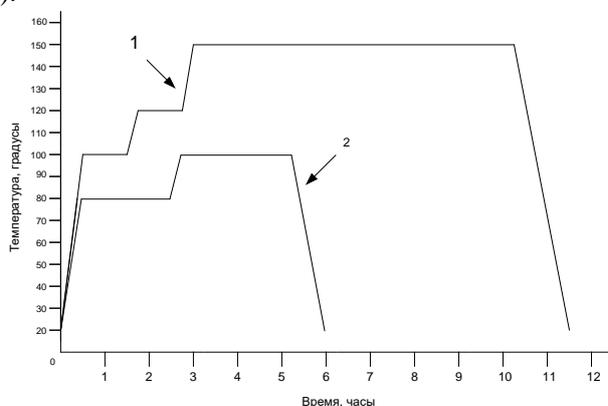


Рис.1. Режим ступенчатого отверждения для связующего без УП-606/2 (1) и с УП-606/2 (2)

Введение 1% УП-606/2 позволяет уменьшить температуру отверждения на 50 °С. При более подробном исследовании установлено, что наиболее

оптимальным режимом также является ступенчатое отверждение системы, но при более низких температурах.

Для определения наиболее оптимального режима отверждения системы было проведено исследование реологических свойств связующего при различных температурах отверждения, реологические кривые представлены на рисунке 2, на котором показана зависимость вязкости системы от времени при различных температурах для связующего с ускорителем и без него.

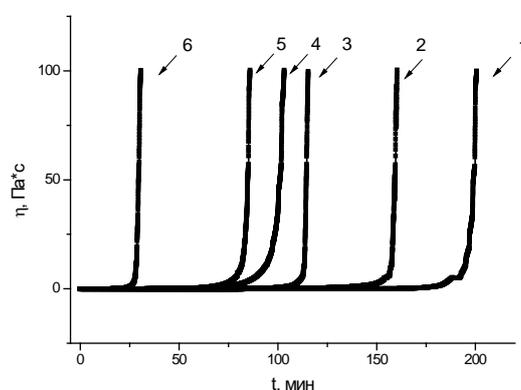


Рис.2. Зависимость вязкости от времени отверждения при различных температурах: (1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С) - 75% Д.Е.Н.-438 + 25% ЭД-16, (4 – 80 °С, 5 – 90 °С, 6 – 100 °С) - 75% Д.Е.Н.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2

Оценивая полученные реологические зависимости, был установлен наиболее оптимальный режим отверждения связующего с

ускорителем. Расположение кривой 4 рисунка 2 наглядно подтверждает, что вязкость возрастает постепенно, что позволяет снизить остаточные напряжения в системе, следовательно, деформационно-прочностные показатели должны увеличиться, очевидно, за счет менее хаотичной сшивки. Поэтому, при создании ступенчатого режима отверждения на первой ступени температура составляла 80 °С. После 1,5 часов отверждения при данной температуре, что примерно соответствует точке гелеобразования, температура увеличивается до 100 °С. Чтобы интенсифицировать процесс производится доотверждение системы в течение 3 часов. Также для сравнения прочностных показателей производился режим отверждения системы при 100 °С в течение 4 часов. Физико-механические показатели при различных режимах отверждения представлены в таблице 2.

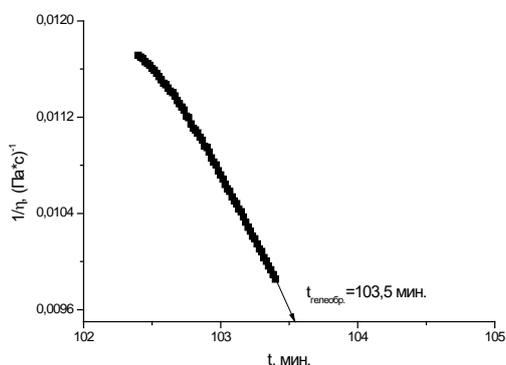


Рис. 3. Определение точки гелеобразования для 75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2 при 80 °С

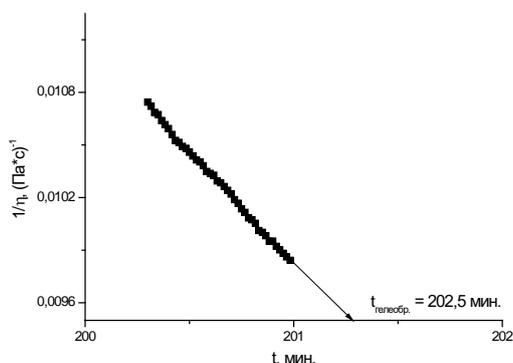


Рис. 4. Определение точки гелеобразования для 75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 при 140 °С

При наименьших температурах отверждения связующего с и без ускорителя реакции происходит почти двукратное уменьшение времени гелеобразования, что позволяет сократить режим отверждения примерно в 2 раза и уменьшить остаточные напряжения в системе (рисунки 3 и 4).

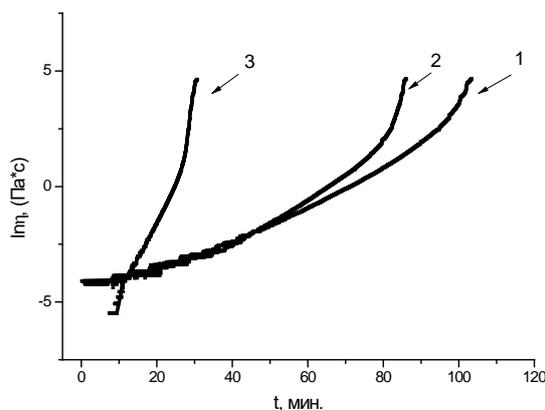


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от времени для 75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2 при различных температурах отверждения 1 – 100 °С, 2 – 90 °С, 3 – 80 °С

Из зависимостей рисунка 5 были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах, которые представлены в таблице 1. По характеру наклона кривой 3 можно сделать вывод о слишком быстром протекании реакции, что негативно отражается на деформационно-прочностных характеристиках композиции с ускорителем УП-606/2 (таблица 1).

Введение 1% УП-606/2 значительно сокращает как температуру отверждения, так и время гелеобразования системы. Это позволяет лучше контролировать процесс отверждения, что положительно сказывается на прочностных показателях системы.

Таблица 1. Время гелеобразования и константа скорости реакции композиций в зависимости от температуры отверждения

75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16			75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2		
140 °С	150 °С	160 °С	80 °С	90 °С	100 °С
202,5 мин.	160,6 мин.	116,5 мин.	103,5 мин.	86,2 мин.	30,8 мин.
0,045	0,0783	0,0914	0,073	0,092	0,3145

Таблица 2. Деформационно-прочностные показатели связующего в зависимости от режима отверждения

Композиция	σ_p , МПа	a_n , кДж/м ²	σ_a , МПа	A, %
75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 при 150 °С	14,2	5	3,3	95
75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2 при 80 °С	19,2	6,5	4,9	94
75% D.E.N.-438 + 25% ЭД-16 + 1% УП-606/2 при 100 °С	12,1	4,2	2,5	96

σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; a_n – ударная вязкость, кДж/м²; σ_a – адгезионная прочность, МПа; A – степень отверждения, %.

Как предполагалось ранее, существенное влияние на физико-механические характеристики оказывает режим отверждения. При высокой температуре процесс гелеобразования протекает слишком быстро, что негативно сказывается на деформационно-прочностных показателях, при этом значительно увеличиваются остаточные напряжения в системе, что приводит к увеличению хрупкости связующего.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о положительном влиянии ускорителя реакции как на реологические свойства, так и на деформационно-прочностные показатели композиций.

Список литературы

1. Технология полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. СПб: Профессия. – 2008. – 464 с.
2. Водовозов Г.А., Осипчик В.С., Мараховский К.М., Папина С.Н., Ключников С.А. Модификация

эпоксисодержащего связующего для создания высокопрочных композитов // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 10(169). – С.20-22.

3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров / Москва : Химия, 1977. – 440 с.

4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров / Москва : Химия, 1985. – 240 с.

5. Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О роли физической сетки при формировании сетчатых полимеров. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1999. – Т. 41. – №4. – С. 624–632.

6. Куличихин С.Г., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Реутов А.С., Мирошникова И.И., Малкин А.Я. Изменение вязкости олигомера при приближении к геле-точке // Механика композиционных материалов. – 1988. – №2. – 350 с.

УДК 678.58.625.85

Машкова А.А., Маркова М.А., Гайнутдинов А.Р., Сербин С.А., Олихова Ю.В.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Машкова Анастасия Алексеевна, студент 1 года магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Маркова Мария Александровна, студент 1 года магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Гайнутдинов Артем Романович, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Сербин Сергей Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
e-mail: tolikoserg@gmail.com

Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

В статье приведены результаты исследований по применению отходов резинотехнических изделий и бытовых полиолефиновых отходов в качестве модификаторов дорожных битумных вяжущих. Установлено, что их совместное использование позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации вяжущих. Показано, что введение бифункциональной добавки способствует повышению адгезии модифицированных вяжущих к минеральному материалу.

Ключевые слова: битумные вяжущие, резиновая крошка, отходы полиолефинов, адгезия, прочность

ECOLOGICAL ASPECTS OF CREATING MATERIALS FOR ROAD CONSTRUCTION

Mashkova A.A., Markova M.A., Gajnutdinov A.R., Serbin S.A., Olikhova Yu.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents the results of research on the use of waste rubbers and waste polyolefins as modifiers of road bituminous binders. It is established that their joint application allows to expand the temperature range of exploitation of the binders. It is shown that the introduction of a bifunctional additive promotes an increase in the adhesion of modified binders to mineral fillers.

Keywords: bitumen binders, waste rubber, waste polyolefines, adhesion, strength

Поддержание автомобильных дорог в состоянии, соответствующем требованиям растущих транспортных потоков невозможно без применения новых, прогрессивных материалов. Практика эксплуатации автомагистралей в России показывает, что долговечность асфальтобетонных покрытий на них значительно ниже нормативных сроков.

Качество дорожного полотна зависит, прежде всего, от свойств вяжущего, которое содержится в асфальтобетоне в количестве 5-7 масс. %. В настоящее время, согласно действующим нормативам, при производстве асфальтобетонных смесей применяются полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) на основе стирол-бутадиен-стирольных блоксополимеров. Известно применение и других полимерных модификаторов, в том числе отходов различной природы и происхождения [1-4]. Введение в состав битумного вяжущего полимерных добавок позволяет в широких пределах регулировать теплостойкость, эластичность, деформационно-прочностные и другие свойства, что, однако, приводит к существенному повышению стоимости вяжущих и времени их приготовления.

Одним из направлений совершенствования состава ПБВ является введение в резиновую крошку. Как правило, используется мелкодисперсная крошка, размеры частиц которой не превышают 1-2 мм [5-8]. Это позволяет не только улучшить

свойства дорожного покрытия (повысить эластичность, долговечность и прочностные характеристики), но и снизить его стоимость по сравнению с ПБВ на основе блоксополимеров.

Источником применяемой резиновой крошки могут служить отходы резинотехнических изделий (ОРТИ), образующиеся как при их производстве, так и в процессе эксплуатации. Особенно велики объемы образующихся ОРТИ в виде изношенных автомобильных шин в местах дислокации горнодобывающих предприятий. В этом случае возможность применения ОРТИ в дорожном строительстве может сыграть немаловажную роль в улучшении экологического состояния целых регионов [9].

Другой возможностью решения экологической проблемы ликвидации свалок является применение в составе дорожных битумных вяжущих бытовых полимерных отходов (ПО), представляющих собой, как правило, смесь полиолефинов и сложных полиэфиров.

Совместное применение резиновой крошки и полиолефинов известно [10, 11], однако в этих составах либо используются первичные полиолефины, либо применяются пластификаторы и добавки, снижающие теплостойкость битумных вяжущих.

Целью данной работы было исследование возможности получения теплостойкого полимерно-битумного вяжущего, комплексно модифицированного различными видами отходов.

Основным объектом исследования служил вязкий нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90, свойства которого соответствуют ГОСТ 22245-90. Модификацию вяжущего проводили с использованием ОРТИ, представляющих собой резиновый порошок (ТУ 38.305-088-2008) с дисперсностью 500 мкм, и смесевых ПО с температурой плавления 110-120 °С. Регулирование свойств осуществляли путем введения в состав вяжущего бифункциональной олигомерной добавки (жидкость светло-желтого цвета с вязкостью 75 мПа·с), содержащей органофильную и гидрофильную группы (ОД). Выбор данного модификатора обусловлен необходимостью облегчить совмещение битума с минеральным материалом и повысить адгезионное взаимодействие между ними.

Ранее [12] было оптимизировано содержание ОРТИ в составе битумного вяжущего. Оно составило 10 м.ч. На данном этапе исследований были получены образцы вяжущих, содержащих 10 м.ч. ОРТИ и различное количество модифицирующих добавок. Было установлено, что при введении ПО в битум наблюдается фазовое разделение смеси – образуется полимерная пленка на поверхности битума. В связи с этим процесс

приготовления вяжущего осуществляли путем смешения битума с ОРТИ в течение 30-40 минут с последующим добавлением ПО при перемешивании. Смешение компонентов осуществляли при 140-160 °С, поскольку при данных температурах процессы деструкции битума сведены к минимуму, а ПО находятся в вязкотекучем состоянии. При использовании подобного режима смешения компонентов пленка на поверхности вяжущего отсутствовала, что, вероятно, можно объяснить лучшей совместимостью ПО с низкомолекулярными продуктами деструкции ОРТИ, образующимися в процессе смешения ОРТИ с нагретым битумом.

Были определены свойства исследуемых вяжущих. Критериями оценки служили: температура размягчения (T_p), определяемая по методу кольца и шара (ГОСТ 11506-73), глубина проникания иглы, определяемая пенетрометром по ГОСТ 11501-78 при температурах 25 и 0 °С (P_{25} и P_0 соответственно), температура хрупкости (T_{xp}) и температурный интервал пластичности (ΔT).

Теплостойкость вяжущих оценивали по T_p , а морозостойкость – по T_{xp} , которую определяли расчетным методом по формуле [13]:

$$T_{xp} = 119,2 - 45,7 \lg P_{25} - T_p$$

Свойства вяжущих представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства разработанных вяжущих

Вяжущее	T_p , °С	P_{25} , 0,1 мм	P_0 , 0,1 мм	T_{xp} , °С	ΔT , °С
90 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ	72	45	26	-28	100
89 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ + 1 м.ч. ПО	80	42	25	-34	114
88 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ + 1 м.ч. ПО + 1 м.ч. ОД	86	40	23	-40	126

Как видно из таблицы, введение в резинобитумное вяжущее добавок (ПО и ОД) положительно сказывается на тепло- и морозостойкости модифицированных вяжущих. Очевидно, повышение теплостойкости вяжущего при введении ПО объясняется их более высокой теплостойкостью. Дальнейшее увеличение этого показателя при добавлении ОД, по-видимому, связано с возможностью образования этим бифункциональным соединением физических и химических связей с компонентами резинобитумного вяжущего.

На основании полученных данных был рассчитан температурный интервал пластичности резинобитумных вяжущих, как:

$$\Delta T = T_p - T_{xp}$$

В результате было установлено, что резинобитумное вяжущее, содержащее ПО и ОД, обладает большим температурным интервалом пластичности, т.е. может эксплуатироваться в более широком температурном диапазоне по сравнению с немодифицированным резинобитумным вяжущим.

Были проведены динамометрические испытания, получены зависимости напряжения от деформации для исследуемых составов и на основании полученных данных рассчитаны деформационно-прочностные свойства вяжущих (таблица 2): прочности при растяжении ($\sigma_{раст}$) и разрыве ($\sigma_{разр}$), относительное удлинение при максимальной нагрузке (ϵ_{max}) и разрыве ($\epsilon_{разр}$). Остаточные напряжения ($\sigma_{вн}$) определяли консольным методом.

Таблица 2. Деформационно-прочностные свойства вяжущих

Вяжущее	$\sigma_{\text{раст}}$, кПа	$\sigma_{\text{разр}}$, кПа	ϵ_{max} , %	$\epsilon_{\text{разр}}$, %	$\sigma_{\text{вн}}$, МПа
90 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ	126	0*	21	57	1,3
89 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ + 1 м.ч. ПО	234	26	20	55	0,9
88 м.ч. БНД 60/90 + 10 м.ч. ОРТИ + 1 м.ч. ПО + 1 м.ч. ОД	395	30	22	54	1,1

* образец сохранил целостность

Результаты, представленные в таблице, позволяют сделать вывод о повышении прочностных характеристик модифицированных вяжущих при незначительном изменении деформационных характеристик. Следует отметить, то введение модифицирующих добавок позволяет снизить остаточные напряжения, возникающие в резинобитумном вяжущем.

Определяющее значение для эффективной и долговременной эксплуатации асфальтобетона является высокая адгезия между битумным вяжущим и минеральным материалом, определяемая прочностью сцепления (ГОСТ 11508-74). Было установлено, что наибольшим сцеплением с каменным материалом обладает состав, содержащий, помимо резиновой крошки и отходов полиолефинов, реакционноспособную олигомерную добавку.

Таким образом, в результате проведенных исследований была показана возможность комплексной модификации нефтяного дорожного битума различными видами отходов: измельченной резиновой крошкой, полученной из отработанных автомобильных шин, и бытовыми отходами полиолефинов. Был предложен способ совмещения компонентов, позволяющий предотвратить выделение ПО в виде пленки и расслоение вяжущего.

Список литературы

1. Мировой рынок модификаторов битумов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5694&cat_id=&page_id=3 (дата обращения 02.03.2018)
2. Корнейчук Н.С., А.И. Лескин А.И., Н.А. Рахимова Н.А. Полимерно-битумное вяжущее на основе вторичного полипропилена для производства асфальтобетонных смесей // Инженерный вестник Дона: электронный научный журнал, 2017 № 2. URL: ivdon.ru/tu/magazine/archive/n2y2017/4240 (дата обращения: 02.03.2018)
3. Яковлев В.В., Асадуллина З.У. Асфальтобетон на битумном вяжущем, полученном из отходов ремонта кровель // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. № 1. – С. 49-52.

4. Сербин С.А., Кутукова Е.К., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С., Аристов В.М. Модифицированное резино-битумное связующее для дорожных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 11 (192). С. 108-110.

5. Гордеева И. В., Наумова Ю. А., Никольский В. Г., Красоткина И. А., Зверева У. Г. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 64-70.

6. Иванов С. А. Перспективы получения резино-битумных вяжущих для повышения долговечности автомобильных дорог // Молодой ученый. 2013. №3. С. 60-62.

7. Беляев П. С., Забавников М. В., Маликов О. Г. К вопросу получения резино-битумного концентрата для асфальтобетонных дорожных покрытий из изношенных автомобильных шин // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 2. С. 346-352.

8. ОДМД. Рекомендации по применению битумнорезиновых композиционных вяжущих материалов для строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог, утверждены распоряжением Минтранса России от 12.05.2003 г. № ОС-421-р.

9. Шабаев С.Н., Иванов С.А. Развитие технологии получения и эффективного использования в Кузбассе композиционных полимерно-битумных вяжущих на основе резиновой крошки. // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2014. – №3(8). – С. 63-72.

10. Патент РФ № 2266934, 05.08.2004.

11. Патент РФ № 2158742, 10.11.2000.

12. Маркова М.А., Машкова А.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Влияние модификаторов на свойства дорожных битумных вяжущих // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т.31, № 11. – С. 70-72.

13. Заровчатский А.Е. Сравнительный анализ свойств битумного, полимерно-битумного и резинобитумного вяжущего // Техника и технологии строительства, 2017. № 4. URL: <http://ttc.sibadi.org> (дата обращения: 21.03.2018)

УДК 678.742

Мжачих И.Е., Орозбекова Д.Р., Шель П.Н., Аристов В.М., Путилина П.М.

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Мжачих Иван Евгеньевич, аспирант 2 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;
Орозбекова Дарья Ратбековна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Шель Павел Николаевич, студент 2 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс, e-mail: aristov@muctr.ru;
Путилина Полина Максимовна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучено влияние модифицирующих добавок различной природы (Лапрол, Vistamaxx, СБС) на технологические отходы пленки биоксиальноориентированного полистирола после термоформования.

Ключевые слова: модификация, вторичная переработка пластмасс, отходы БОПС пленки, полистирол, лапрол, vistamaxx, термоэластопласт (СБС).

DEVELOPMENT OF MODIFIED COMPOSITIONS BASED ON SECONDARY POLYSTYRENE

Mshatschix I.E., Orosbekova D.R., Schel P.N., Aristov V.M., Putilina P.M.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of modifying additives of different nature (Laprol, Vistamaxx, SBS) on technological waste BOPS after thermoforming were studied in this work.

Key words: modification, recycling plastics, waste of bops film, ps, lapro, vistamaxx, thermoplastic elastomer (SBS).

В настоящее время широко применяют пищевую упаковку из полимерных материалов. Свою популярность полимерная упаковка приобрела в связи с доступностью, малым удельным весом, большим выбором форм и размеров, светопропускной способностью, окрашиваемостью, возможностью вторичной переработки. Существенным образом повторное использование полимеров сказывается на уменьшении материальных затрат производства, так как при термоформовании упаковочной тары для пищевых продуктов образуются отходы, которые составляют порядка 30 %. Кроме того, по мнению многих потребителей, упаковка из полимеров, в лучшем случае, просто не нужна, а в худшем - это серьезная экологическая угроза. Поэтому вторичная переработка может как уменьшить затраты на энергию и расход материала на единицу продукции, так и послужит улучшению экологической ситуации [1-3].

С целью создания композиции на основе вторичного полистирола следует решить следующие задачи:

- изучить технологические, эксплуатационные, физико-механические свойства вторичного полистирола, образующегося после термоформования пищевой упаковки;
- выбрать оптимальный режим измельчения и гранулирования для достижения простоты повторной переработки материала;
- подобрать модифицирующие добавки и получить модифицированные композиции с улучшенными

свойствами; изучить свойства модифицированных композиций.

Идеально подходит для изготовления пищевой и промышленной упаковки биоксиально ориентированная полистирольная пленка (БОПС-пленка) – соэкструдированная полистирольная пленка, ориентированная в двух направлениях.

Для получения БОПС-пленки используют полистирол (ПС) со стирол-бутадиен-стирольным блок-сополимером (СБС) торговой марки Styrolux компании BASF. Применяют СБС для увеличения эластичности материала, предназначенного для термоформования. Термоформование – метод формования изделий из листов и пленок при температуре выше температуры размягчения T_p (высокоэластическое (ВЭ) состояние). При этом модуль упругости термопластов снижается, что приводит к уменьшению усилий, которые потребуются для формования.

При производстве изделий из листов и пленок методом термоформования образуется большое количество промышленных отходов (30-40 %). Выход готовой продукции производства примерно 40-70%. Однако он может быть увеличен до 96-98 % при непрерывном возврате отходов в производство пленки.

Для достижения поставленной цели были проведены исследования по разработке композиции на основе вторичного БОПС и модифицирующих добавок. Были получены и исследованы следующие композиции: ПС + вторичный БОПС + Vistamaxx различного состава; ПС+ вторичный БОПС + Лапрол

различного состава; ПС + вторичный БОПС + СБС различного состава.

Характеристики БОПС-пленки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики БОПС пленки

Наименование показателей	Единица измерения	Значения
Плотность	кгс/м ³	105-110
Прочность при разрыве	МПа	60-70
Проницаемость по водяным парам	г/м ² за 24 часа	50-150
Проницаемость по кислороду	м ² /л атм за 24 часа	4500-6000
Проницаемость по CO ₂	м ² /л атм за 24 часа	12000-14000
Температура формования	°C	120-150

Vistamaxx – модификатор, состоящий из пропилена и распределенного в нем этилена. Модификатор имеет очень низкую вязкость, что позволяет использовать его для увеличения текучести при экструзии, сокращая время цикла и увеличивая производительность процесса. Характеристики Vistamaxx 8880 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики Vistamaxx 8880

Наименование показателей	Единица измерения	Значения
Плотность	гс/см ³	0,879
Содержание этилена	%	6
Вязкость	МПа	1200
Прочность при разрыве	МПа	6,2
Удлинение при разрыве	%	1237
Температура плавления	°C	97
Температура стеклования	°C	-22

Модификатор Лапрол – продукт щелочной полимеризации окиси пропилена с глицерином с последующей фосфатно-сорбентной очисткой. В таблице 3 представлены характеристики Лапрол 373 на основании ТУ 2226-017-10488057-94.

Таблица 3. Характеристики Лапрол 373

Наименование показателей	Значение	Метод испытания
Гидроксильное число, мг КОН/г	430-480	ГОСТ 25261 и п. 4.2
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,20	ГОСТ 25210 и п. 4.3.ТУ
pH	5,5-7,5	ГОСТ 25241 и п. 4.6 ТУ
Содержание воды, макс., %	0,1	ГОСТ 14870 и п. 4.4 ТУ
Вязкость динамическая при 25 °C, МПа	400-500	ОСТ 6-05-422 и п. 4.5ТУ

СБС - стирол-бутадиен-стирольный каучук (СБС) относится к группе стирольных блоксополимеров, полученных путем сополимеризации стирола, бутадиена и стирола для улучшения технологических и прочностных характеристик. Сегментированная и радиальная молекулярная структура позволяет ему иметь ту же гибкость и физические свойства, что и у обычной резины, но без процесса вулканизации. Кроме того СБС обладает достойными характеристиками упругости, текучести, стойкости к атмосферным воздействиям.

Таблица 4. Показатели текучести расплава композиций различных составов

Композиция	ПТР 200 °C/5 кг, г/10мин
Отходы БОПС	0,89
ПС	1,47
ПС+20%БОПС+3%Лапрол	3,38
ПС+20%БОПС+5%Лапрол	3,59
ПС+20%БОПС+5%Vistamaxx (одношнековый)	17,97
ПС+30%БОПС+5%Vistamaxx (одношнековый)	15,08
ПС+40%БОПС+5%Vistamaxx (одношнековый)	12,00
ПС+20%БОПС+5%Vistamaxx (двушнековый)	6,77
ПС+30%БОПС+5%Vistamaxx (двушнековый)	4,98
ПС+40%БОПС+5%Vistamaxx (двушнековый)	4,00
ПС+20%БОПС+3%СБС (двушнековый)	1,59
ПС+20%БОПС+5%СБС (двушнековый)	1,80
ПС+20%БОПС+3%Vistamaxx +3%Лапрол (двушнековый)	2,78

Важной технологической характеристикой термопластичного полимера является показатель текучести расплава (ПТР). Результаты измерения ПТР для исходного ПС, вторичного БОПС и исследуемых композиций представлены в таблице 4. Анализ таблицы показывает, что ПТР исходного полистирола выше, чем ПТР вторичного БОПС после термоформования. Снижение текучести происходит возможно из-за процессов реструктуризации полистирола после переработки.

Первой задачей исследований было повысить текучесть вторичного БОПС. С этой целью во вторичный материал были введены различные модификаторы. Введение модификаторов Vistamaxx и Лапрол как отдельно, так и совместно, позволяет повысить текучесть отходов БОПС. Такая же тенденция наблюдается при добавлении блоксополимер СБС. Влияние кратности переработки ПС на ПТР представлено на рисунке 1, из которого видно значительное увеличение ПТР уже после 3

циклов, что связано с уменьшением молекулярной массы ПС из-за разрыва цепей макромолекул в результате термоокислительной и термомеханической деструкций.



Рис.1. Влияние кратности переработки полистирола на показатель текучести расплава

Результаты исследования изменения прочностных свойств модифицированных композиций на основе вторичного БОПС приведены в таблице 5. Анализ таблицы показывает, что для композиции ПС+ БОПС+5% Vista maxx прочность при разрыве немного, но повышается с увеличением содержания БОПС от 20% до 40% масс, что также может быть связано со сшиванием БОПС, которое происходило во время первичной переработки и эксплуатации. Добавление Лапрола к таким композициям приводит к значительному повышению прочности при разрыве. Вероятно, активные радикалы Лапрола служат совместителем модификаторов с полимерной матрицей ПС, что

позволило улучшить структурную морфологию композиции.

Таблица 5. Значение прочности при разрыве композиций различных составов

Композиция	Прочность на разрыв, МПа
БОПС	16,90
ПС+20%БОПС+5%Vista maxx	17,05
ПС+30%БОПС+5%Vista maxx	18,70
ПС+40%БОПС+5%Vista maxx	20,46
ПС+20%БОПС+3%Vista maxx+3%Лапрол	28,88
ПС+20%БОПС+3% СБС	28,40
ПС+20%БОПС+5% СБС	29,30

Таким образом, показано, что для повторной переработки материала необходимо введение добавок, повышающих текучесть и прочность материала.

Список литературы

1. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантя (ред.), пер. с англ. под. ред. Г. Е. Заикова — СПб.: Профессия. — 2006. — 400 с.
2. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: Учебн. пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. — 2005. — 80 с.
3. Шипинский В. Г. Оборудование и оснастка упаковочного производства: учебное пособие. — Минск: Вышэйшая школа. — 2015. — 382 с.

УДК 544.777

Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ**Мичуров Дмитрий Алексеевич**, студент 4 курса факультета химико-фармацевтических технологий, e-mail: dmitrii17.8@gmail.com; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125480, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Колосова Ольга Юрьевна, научный сотрудник, к.х.н. Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова;**Лозинский Владимир Иосифович**, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии биополимеров, ИХЭОС РАН; Россия 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28.

Криогели поливинилового спирта представляют существенный научный и прикладной интерес. Они находят широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности. Присутствие низкомолекулярных веществ в криогелях поливинилового спирта оказывает влияние на физико-механические характеристики сформированных гелевых систем. В данной работе криогели поливинилового спирта были получены из растворов полимера в диметилсульфоксиде в присутствии различных концентраций мочевины. Были оценены физико-химические и термические характеристики полученных образцов криогелей.

Ключевые слова: криогели ПВС, криотропное гелеобразование, ДМСО, мочевины.

PROPERTIES OF POLY(VINYL) ALCOHOL CRYOGELS FORMED IN DIMETHYLSULFOXIDE MEDIUM IN THE PRESENCE OF UREA

Michurov D.A., Kolosova O.Yu., Lozinsky V.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Cryogels of poly(vinyl) alcohol are of significant theoretical and practical interest. They are widely used in the field of biotechnology, medicine, food industry. The presence of low-weight substances in poly(vinyl) alcohol cryogels influence on the physico-mechanical characteristics of formed cryogels. In present work poly(vinyl) alcohol cryogels were formed in dimethylsulfoxide medium in the presence of various concentrations of urea. Rheological and thermal properties of the resulting cryogels have been evaluated.

Keywords: cryogels PVA, cryotropic gelation, DMSO, urea.

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания исходных растворов поливинилового спирта. При этом обязательным условием формирования гетерогенных гелей является кристаллизация (замерзание) основной массы низкомолекулярной жидкости (растворителя). После ее размораживания получают анизотропные макропористые гелеобразные продукты, называемые криогелями или криоструктуратами [1]. Физико-химические свойства и пористая структура криогелей ПВС зависят от многих факторов, таких как характеристики самого поливинилового спирта (молекулярная масса полимера, тактичность цепей, количество неомыленных О-ацильных группировок), концентрация полимера, режимы замораживания системы, ее выдерживании в замороженном состоянии и скорость оттаивания, количество циклов «замораживания-оттаивания» [2]. Чаще всего в качестве растворителя при получении исходных растворов ПВС, подвергаемых дальнейшей криогенной обработке, используют водные среды. Однако в литературе описаны криогели ПВС, сформированные из растворов полимера в органических растворителях, в частности, в среде диметилсульфоксида (ДМСО) [3].

Физико-механические, а также теплофизические свойства криогелей ПВС, сформированных из ДМСО-растворов сильно отличаются от свойств криогелей ПВС, полученных из водной среды в аналогичных условиях криогенной обработки. Так, криогели ПВС,

сформированные из исходных растворов ПВС в ДМСО, оказались наименее жесткими и менее теплостойкими, чем образцы, сформированные из водных растворов полимера [4]. Поскольку ДМСО является термодинамически более хорошим растворителем для поливинилового спирта, чем вода, то есть сродство полимера к ДМСО выше, это снижает эффективность гелеобразования из-за конкуренции взаимодействия полимер-растворитель и полимер-полимер.

Кроме того, хорошо известно, что введение низкомолекулярных веществ в исходный раствор ПВС, оказывает влияние на криотропное гелеобразование и свойства получаемых образцов. Так, изучено влияние хаотропных и космотропных добавок на теплофизические и реологические свойства криогелей ПВС, сформированных из водной среды [5, 6], но известны лишь единичные случаи о влиянии низкомолекулярных добавок на образцы, сформированные из ДМСО-растворов [7]. Таким образом, целью нашей работы было изучение влияния органического растворителя и добавок мочевины (рис.1) на свойства получаемых криогелей ПВС.

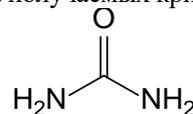


Рис. 1. Формула мочевины

Формирование КГПВС для измерения их физико-механических характеристик осуществляли в разъемных цилиндрических дюралюминиевых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой

10 мм. Для определения температуры плавления криогелей их формировали в прозрачных полиэтиленовых пробирках с внутренним диаметром 1 см. Контейнеры и пробирки переносили в камеру прецизионного программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при заданной отрицательной температуре в течение 12 ч, а затем нагревали для оттаивания со скоростью 0.03 °С/мин, которая задавалась микропроцессором криостата.

Особенности влияния мочевины на свойства криогелей ПВС

При исследовании воздействия мочевины на свойства формируемых в ее присутствии криогелей ПВС мы провели серию экспериментов, варьируя концентрацию низкомолекулярного агента. Поскольку температура заморозки ДМСО $T_0=18.4^\circ\text{C}$, то при описании режима криогенной обработки подобных систем удобнее использовать не абсолютное значение температуры, а разностное значение $\Delta T = T_i - T_0$, где T_0 и T_i – соответственно значения температуры кристаллизации чистого растворителя и температура конкретного эксперимента (выраженная в градусах Цельсия). В нашем случае, температура криогенной обработки была -21.6°C , таким образом $\Delta T = -40^\circ\text{C}$. Измеряемыми параметрами были значения модулей упругости (E) и температуры плавления (T_f) соответствующих образцов.

Мочевина – классический хаотропный агент, в водной среде ингибирует межмолекулярное водородное связывание ОН групп полимера, что приводит к снижению жесткости и теплостойкости образующихся криогелей. Как было показано ранее, значения модулей упругости и теплостойкость криогелей ПВС, сформированных в водной среде в присутствии мочевины, падают с ростом концентрации мочевины [5].

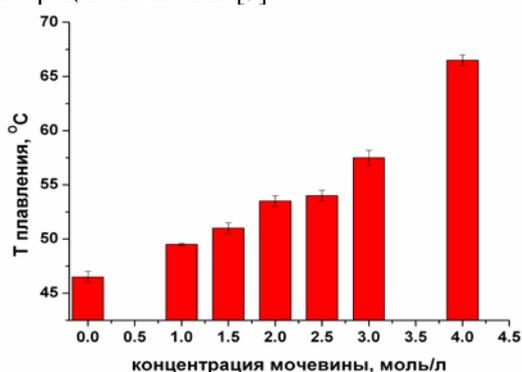


Рис. 2. Зависимость температуры плавления криогелей ПВС от концентрации мочевины в образцах, сформированных в среде ДМСО

Однако, как видно из диаграмм, приведенных на рисунках 2 и 3, в случае криогелей ПВС, сформированных из ДМСО-растворов, с возрастанием концентрации мочевины в образцах повышаются значения как температуры плавления, так и модуля упругости. Так, при содержании мочевины в образце 4 моль/л, температура плавления повышалась на 20°C по сравнению с криогелем ПВС, сформированным без добавок, а значения модуля упругости E увеличивались в 26 раз. То есть, для криогелей ПВС, формируемых из ДМСО-растворов полимера, нами

был обнаружен аномальный эффект мочевины, когда она выступает в качестве космотропного агента.

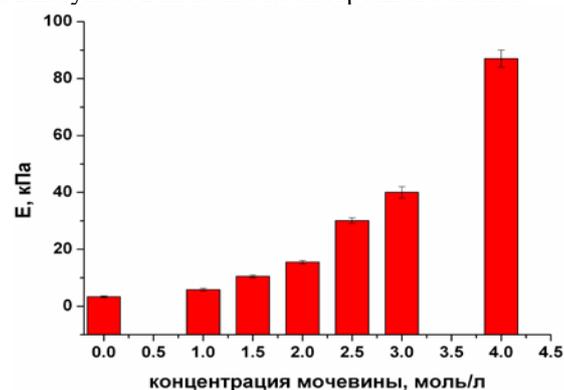


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E криогелей ПВС от концентрации мочевины в образцах, сформированных в среде ДМСО

Исследование влияния природы органического растворителя на физико-химические характеристики криогелей ПВС, формируемых из растворов полимера в ДМСО с добавками мочевины различной концентрации, показало, что образуются гетерофазные криогели, имеющие более высокие значения жесткости и теплостойкости, чем криогели состава ДМСО–ПВС. Поскольку в настоящее время различные КГПВС находят достаточно широкое применение, в первую очередь как материалы биотехнологического и биомедицинского назначения, обнаруженные особенности свойств криогелей ПВС, формируемых в органической среде, могут служить основой для разработки подобных гелевых материалов, но с новыми полезными для практики характеристиками.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Том 67. – №7. – С. 649-650.
2. C.N. Hassan, N.A. Peppas. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V.153. – P.37-65.
3. F. Horii, K. Masuda, H. Kaji. CP/MAS 13C NMR Spectra of Frozen Solutions of Poly(vinyl alcohol) with Different Tacticities // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – № 8. – P. 2519-2520.
4. Trieu H. Qutubuddin S. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: Effects of Processing Parameters on Structure and Properties // Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 2531-2539.
5. Колосова О.Ю., Кондратьева Е.А., Лозинский В.И. Исследование влияния ряда хаотропных и космотропных веществ на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Том XXVII. – №3. – С.73-77.
6. Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкалн Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. Журн. – 2011. – Т. 73. – №2. – С. 225-234.
7. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В., Бакеева И.В. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. Физико-химические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимеров в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами // Коллоид. Журн. – 2017. – Т. 79. – №6. – С. 756-765.

УДК 623.445

Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Зайцева Л.В., Осипчик В.С.

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СРЕДСТВАХ БРОНЕЗАЩИТЫ

Морозова Татьяна Владимировна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс, инженер 1 категории АО «ЦНИИСМ», e-mail: morozova-tv@mail.ru,

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г. Хотьково;

Дворцевая Анастасия Миркаримовна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс, старший инженер ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР»;

Зайцева Любовь Валентиновна, старший инженер ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР»;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технология переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125480, Москва, Миусская площадь, д. 9.

При повышении баллистических требований к средствам защиты и использовании сверхвысокопрочных текстильных материалов в изделиях встает необходимость введения в структуру бронезиления композитных материалов, обладающих стойкостью к высокоскоростному удару и не снижающих его общие защитные свойства. В настоящей работе исследованы различные композитные материалы на противоосколочную стойкость и стойкость к удару.

Ключевые слова: композитные материалы, матрица, наполнитель, бронезиление, стойкость.

PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS USED IN THE MEANS OF ARMOR PROTECTION

Morozova T.V., Dvortsevaya A.M., Zaitseva L.V., Osipchik V.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Limited liability company Research and production enterprise "ARMOCOM-CENTRE", Hotkovo, Russia

With increasing requirements for ballistic protection and use of extra-strong textile materials in the products arises the necessity of introducing in the structure of composite body armor material with resistance to high speed impact and does not reduce its overall protective properties. In the present work various composite materials on anti-shatter resistance and resistance to impact are investigated.

Keywords: composite materials, matrix, filler, body armor, resistance.

При проектировании бронезиленов основных показателями, на которые следует ориентироваться, являются противоосколочная и противопульная стойкость, масса и толщина изделия, эргономика. Однако, даже при соблюдении всех этих требований можно столкнуться с еще одной немаловажной проблемой – заброневая контузионная травма. Современные бронезиленов первого класса защиты состоят из мягких пакетов на основе арамидных или полиэтиленовых материалов. Они очень хорошо удерживают пули и осколки, но в силу своей мягкости легко деформируются под действием высокоскоростного удара, что приводит к значительному запреградному эффекту. Для того чтобы решить эту проблему возможно использование композитных материалов в качестве подложки.

В настоящее время многими предприятиями, занимающимися средствами индивидуальной защиты, проведены достаточно полные исследования в области баллистических свойств тканых защитных структур. Исследованы зависимости баллистической стойкости от различных видов переплетения нитей в тканях, от текстуры составляющих нитей, а также от количества элементарных составляющих в нитях, используемых для производства армирующих материалов [1, 2].

На основании проведенных исследований можно достаточно достоверно прогнозировать противопульную и противоосколочную стойкость подбираемых тканых составляющих для «мягких» защитных структур бронезиленов. Однако, баллистические свойства композитных материалов, подвергаемых воздействиям ударных нагрузок с высокой энергией удара, изучены недостаточно.

По результатам анализа прочностных характеристик тканых броневых структур для проведения исследований механизма разрушения и реализации баллистических свойств композитных материалов были выбраны ткани на основе арамидных нитей Руслан линейной плотности 58,8 текс с наиболее распространенной текстильной структурой – полотняным и саржевым переплетением.

В качестве матриц были выбраны материалы, имеющие различную химическую природу:

- эпоксидная композиция на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, активного разбавителя - алифатической смолы ДЭГ-1 и отвердителя аминного типа;

- полиуретановая композиция;

- термопласт полиолефинового ряда.

При изготовлении образцов композитных материалов основополагающим фактором являлась одинаковая поверхностная плотность пакетов армирующего наполнителя.

Все композитные материалы, изготовленные на основе выше перечисленных наполнителей и матриц, подвергались испытаниям по определению противоосколочной стойкости V_{50} (скорость 50% непробития имитатором осколка в виде стального шарика диаметром 6,3мм, массой 1,05г). Полученные данные представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что текстильная структура наполнителя не влияет на противоосколочную стойкость композита в целом. Проанализировав характер разрушения композитных материалов, сделаны следующие наблюдения и выводы.

С фронтальной стороны у всех композитных материалов с использованием эпоксидной матрицы наблюдается разрушение нитей перпендикулярно длине волокон со значительной выпучиной наружных слоев композитного материала в сторону, обратную движению осколка (рисунок 1а). То есть для наружных слоев композитного материала критична работа на срез. Подобное явление обусловлено достаточно жесткой структурой сшивки связующего, топологическая структура которого имеет сетчатый вид с мелким размером ячеек.

Таблица 1. Противоосколочная стойкость композитов

Армирующий материал	Связующее	Удлинение связующего, %	V_{50} , м/с, композита
Арамидная ткань полотняного переплетения из нити Руслан 58,8 текс	Эпоксидное	4	391
	Полиуретановое	450	457
	Термопластичное	550	538
Арамидная ткань саржевого переплетения из нити Руслан 58,8 текс	Эпоксидное	4	386
	Полиуретановое	450	468
	Термопластичное	550	517

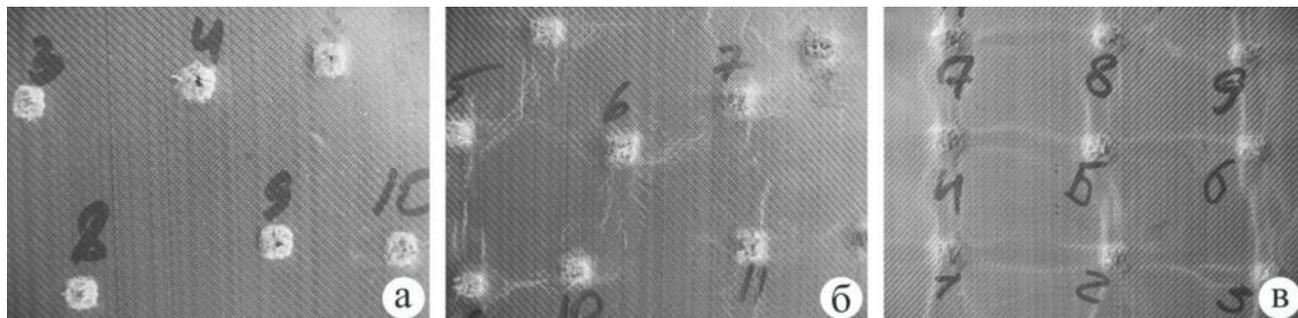


Рис 1. Характер разрушения композита на основе арамидной ткани и эпоксидного связующего (а), полиуретанового связующего (б), термопластичного полиолефинового связующего (в) после осколочного воздействия

С тыльной стороны наблюдается следующее явление. Волна сжатия, распространяясь по толщине, частично отражается от поверхности раздела соседних (верхних) слоев и частично проходит через эту поверхность, порождая новые волны, и, проходя до тыльной поверхности, она трансформируется в волну растяжения, способную вызвать разрушение типа отрыва, как внутри слоя, так и между слоями.

Для того чтобы предотвратить возникновение подобных дефектов в композитных материалах на основе эпоксидной матрицы (или любой другой реактопластичной жестко сшитой матрицы) необходимо проводить модификацию матричных материалов веществами, способными изменить топологическую структуру матрицы. Подобными модификаторами могут выступать высокомолекулярные бутадиен-акрилонитрильные каучуки с активными концевыми группами типа СКН-30КТРА, которые могут вступать в химическую реакцию с основными компонентами матричных материалов, а также образовывать особые эластифицированные зоны в матрице, обладающие демпфирующими свойствами. Таким образом, противоударная стойкость композитных материалов на их основе может быть значительно увеличена.

Композитные материалы, в качестве матриц которых использовалось эластичное полиуретановое связующее, отвержденное при комнатной температуре (процесс полимеризации при этом протекает в основном в линейном направлении, формируя вытянутые ячейки), показали совершенно другую картину.

С фронтальной стороны наблюдаются локальные (незначительные) отслоения в наружных слоях композитного материала, обусловленные тем, что эластичное полиуретановое связующее позволяет нитям вытягиваться и реализовывать баллистические свойства в наиболее полном объеме (рисунок 1б).

С тыльной стороны композитный материал сохраняет свою монолитность, то есть полиуретановая матрица способствует равномерному (равностороннему) распространению ударной волны.

Наиболее интересные выводы можно сделать на основе анализа баллистических испытаний композитных материалов с термопластичной полиолефиновой матрицей.

На лицевой поверхности наблюдается утяжка нитей в армирующем наполнителе крестообразно с частичным расслоением в наружных слоях композитного материала (рисунок 1в). Размер расслоений обусловлен размером утяжки нитей, что

объясняется высоким относительным удлинением матричного материала и низкой адгезионной прочностью на границе раздела матрица-наполнитель.

С тыльной стороны после баллистических испытаний происходит расслоение композитного материала, обусловленное тем, что термопласты полиолефинового ряда обладают низкой адгезией к волокнам армирующего наполнителя и низкой пропитывающей способностью, образуя при прессовании «псевдокомпозиты» [3].

Для проведения исследований по влиянию матриц различной химической природы на баллистические характеристики композитов были выбраны в качестве наполнителя арамидная ткань, в качестве матриц - реактопласты различной химической природы и термопластичные матрицы на основе полиолефинов и их химических и физических модификаций.

Виды матриц:

- полипропиленовая термовытянутая пленка - ПП;
- фенолокаучуковая клеящая пленка ВК-3;
- пленка полиформ (пяτισлойная пленка, где 1-й и 5-й слой - полиэтилен низкого давления, 2-й и 4-й слой - СЭВА, 3-й слой - полиамид 6) - ПФ;

- пленка растягивающаяся из сополимера полиэтилена с винилацетатом - СЭВА;

- пленка полиэтиленовая сшивающаяся - литера

"О", с перекисно-обработанной поверхностью - ПЭш;

- пленка комбинированная 30% СЭВА + 70% полиэтилена - ПЭ+СЭВА;

- эпоксидное связующее на основе эпоксидиановой смолы и отвердителя аминного типа - ЭД.

Для каждого вида композиционных материалов, на основе вышеперечисленных матриц был подобран оптимальный способ изготовления и режимы переработки (температура, удельное давление и время термообработки).

Отформованные плоские образцы композиционных материалов подвергались следующим видам испытаний: определение физико-механических характеристик, адгезионной прочности по границе раздела полимер - ткань, стойкость к ударным воздействиям на установке УТ-1 с энергией нагружения 42Дж, противоосколочная стойкость (таблица 2).

Таблица 2. Свойства композитных материалов, изготовленных на основе матриц различной химической природы

Показатели	ВК-3	ЭД	ПЭ+СЭВА	ПЭш	СЭВА	ПФ	ПП
Прочность при изгибе, кгс/мм ²	6,1	15,6	4,6	6,4	2,8	3,6	7,4
Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ²	60	-	98	261	77	62	296
Адгезия, кгс	4,0	2,0	2,0	2,0	1,5	1,0	2,0
Стойкость к удару 42 Дж	Скв.	Скв.	Скв.	Непроб.	Непроб.	Непроб.	Непроб.
Противоосколочная стойкость, V ₅₀ , м/с	210	280	-	323	349	339	353

Таким образом, наивысшей противоосколочной стойкостью обладают композиты на основе термопластичной матрицы. Однако недостатком таких материалов является то, что в условиях эксплуатации (при воздействии теплоты, кислорода, света и ионизирующих излучений) происходит окислительная деструкция полимера, приводящая к охрупчиванию композитного материала, и, как следствие, значительному сокращению срока службы изделий на их основе.

Жесткие реактопласты показали худшие баллистические характеристики. Но, с другой стороны, связующие данного типа хорошо сохраняют конструкцию изделий.

Весьма перспективными являются связующие типа полиуретанов, которые сочетают достоинства выше перечисленных материалов.

Список литературы

1. Харченко Е.Ф., Морозова Т.В., Анискович В.А., Клепиков И.В. Исследование противоосколочной стойкости различных текстильных бронематериалов на основе арамидных нитей // Вопросы оборонной техники. Научно-технический сборник. – Серия 15. – Выпуск 1(138). – № 2(139). – 2005.
2. Харченко Е.Ф., Морозова Т.В., Анискович В.А., Клепиков И.В. Исследование противоосколочной стойкости и характера разрушения арамидных бронематериалов на основе микрофиламентных нитей// Вопросы оборонной техники. Научно-технический сборник. – Серия 15. – Выпуск 3(140)-4(141). – 2005.
3. Зайцева Л.В., Морозова Т.В. О механизме разрушения и реализации баллистических свойств в различных типах композитов. Девятая международная научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты». Тезисы докладов. М. – 2007. – 156 с.

УДК 541.64:547.241

Муслинов Р.А., Оганян М.Г., Ерошенко А.В., Биличенко Ю.В.

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Муслинов Роман Алексеевич, студент магистратуры 2 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: musinovroman@mail.ru;

Оганян Мария Гагиковна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Ерошенко Анастасия Владимировна, студент магистратуры 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Создание новых полимерных композиционных материалов стоматологического назначения с целью повышения прочности и эластичности материала, его адгезии к тканям зуба и к гидроксипатиту, а также снижения усадки, является основным направлением в развитии современной стоматологии. Использование органоциклофосфазенов, содержащих карбоксильные группы, позволит улучшить физико-механические свойства в целом, повысить технологичность и адгезионные характеристики композиции. В настоящей работе исследован синтез карбоксилсодержащих модификаторов и охарактеризованы новые функциональные производные фосфазенов.

Ключевые слова: циклофосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, арилоксициклофосфазены, карбоксифосфазены, функциональные органоциклофосфазены.

SYNTHESIS OF NEW PHOSPHAZENE-CONTAINING MODIFIERS FOR STOMATOLOGICAL COMPOSITE MATERIAL

Musinov R.A., Ohanian M.G., Eroshenko A.V., Bilichenko Yu.V.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia

The creation of new polymer composite materials for dental purposes in order to increase the strength and elasticity of the material, its adhesion to tooth tissues and to hydroxyapatite, as well as to reduce shrinkage, is the main direction in the development of modern dentistry. The use of organocyclophosphazenes containing carboxyl group will improve the physical and mechanical properties in general, improve the processability and adhesion characteristics of the composition. In the present work, the synthesis of carboxyl-containing modifiers has been studied and new functional derivatives of phosphazenes have been characterized.

Keywords: cyclophosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, aryloxycyclophosphazenes, carboxyphosphazenes, functional organocyclophosphazenes.

Синтетические полимеры сыграли важную роль в успешном развитии медицины, однако использовались они без значительной реорганизации для медицинского использования. И хотя данная стратегия позволила решить многие проблемы, использование типичных полимеров уже не приемлемо, так как часто требуются сочетание комплекса уникальных характеристик [1]. В связи с этим все большее внимание к себе привлекают фосфазены – макромолекулы с фосфорно-азотным неорганическим скелетом и органическими боковыми заместителями при атоме фосфора [2].

За счет высокой реакционной способности атомов хлора фосфазенов становится возможным синтез новых функциональных фосфазенов, сочетающих преимущества всех групп при минимизации их индивидуальных недостатков [3]. Введение карбоксильной группы в фосфазен возможно путем её защиты сложной эфирной группой и последующим снятием этой защиты с помощью гидролиза. Внедрение же карбоксильных групп напрямую приведет к фосфазен-фосфазановой перегруппировке с последующим раскрытием

кольца и деструкцией до низкомолекулярных продуктов [4].

Экспериментальная часть

Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена.

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5 г (0,0144 моль) гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), 6,57 г (0,0431 моль) метилпарабена, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакционную смесь нагревали до температуры 56 °С и процесс вели в течение 2 часов. В отдельной колбе готовили фенолят эвгенола на основе 7,078 г (0,0431 моль) эвгенола и 0,991 г (0,0431 моль) металлического натрия в 50 мл диоксана. После полного растворения натрия реакционную смесь смешивали с ранее полученным производным ГХФ и вели процесс в течение 8 часов при температуре 101 °С. Полученный продукт также фильтровали от соли, удаляли растворитель при пониженном давлении и

сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена.

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 23,6 г (0,2454 моль) трет-бутоксид натрия и 150 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Смесь охлаждали до 0 °С при интенсивном перемешивании. Второй раствор готовили в конической колбе, используя 5 г (0,00464 моль) трис(4-аллил-2-метоксифенокси)трис(4-метилкарбоксилатофенокси)-циклотрифосфазена, полученного ранее и 50 мл ТГФ. В трехгорлую колбу с первой смесью добавляли поочередно 1 мл дистиллированной воды и второй раствор. Реакционную массу перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре. По окончании процесса раствор высаждали в 1000 мл подкисленной воды, промывали образовавшийся продукт дистиллированной водой и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 85 °С. Продукт реакции – коричневые кристаллы, растворимые в большинстве органических растворителей.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ использовались методы ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ^{31}P -ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» при частоте 81 МГц. MALDI-TOF масс-спектрометрию проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

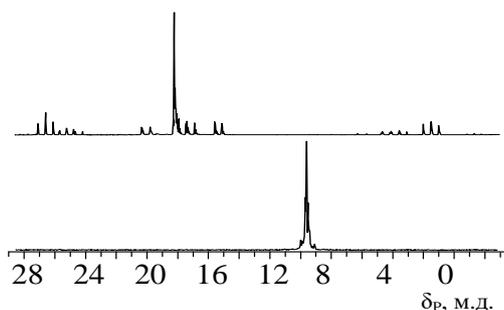
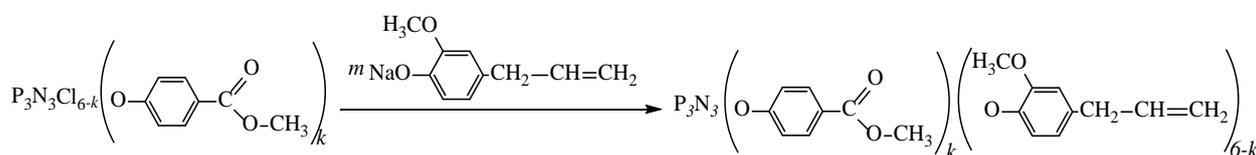
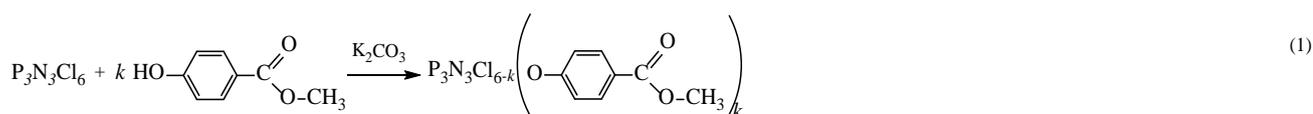
Обсуждение результатов

Введение в молекулу циклофосфазена карбоксильных групп является перспективным направлением и благодаря высокой реакционной способности карбоксильных групп может служить отправной точкой для создания широкого спектра

органопроизводных фосфазенов. Боковые кислотные группы способны связываться с различными акрилатами, являющимися основным компонентом в стоматологических композициях в роли связующего. Однако, полное замещение, в случае гексахлорциклотрифосфазена, всех шести атомов хлора на карбоксильные группы имеет значительный недостаток, а именно малая растворимость в большинстве органических растворителей, что отрицательно сказывается на дальнейшей переработке и оптимизации процесса. Введение сразу нескольких заместителей позволило решить данную проблему за счет снижения функциональности. В качестве таких заместителей были выбраны метилпарабен и эвгенол, которые вводили постадийно с целью снижения общего времени процесса и увеличения выхода. Конечный продукт может быть рекомендован для медицинского применения за счет антисептических и антибактериальных свойств исходных заместителей.

На первой стадии процесса в молекулу ГХФ вводили метилпарабен при соотношении 1:3 в присутствии карбоната калия, выступающего в роли акцептора выделяющегося хлороводорода (реакция 1). В качестве растворителя был выбран ацетон за счет его высокой полярности, растворяющей способности, легколетучести и доступности. На второй стадии для полного замещения всех атомов хлора к полученному тризамещенному производному ГХФ добавляли фенолятную форму эвгенола вследствие плохой реакционной способности эвгенола в присутствии акцепторов (реакция 2).

Степень замещения атомов хлора контролировали методом ^{31}P -ЯМР спектроскопии путем отбора пробы до (рис.1а) и после (рис.1б) введения эвгенола.



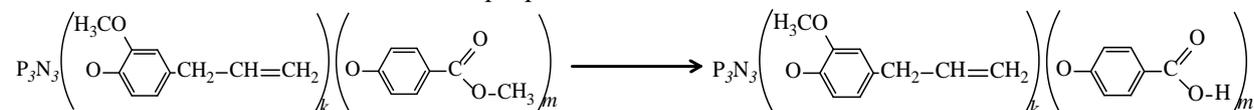
Сигнал в области 18,1 м.д. на рисунке 1а соответствует негеманально замещенному трикис(4-метилкарбоксифенокси)трихлорциклотрифосфазену, а также на ^{31}P -ЯМР спектре присутствуют сигналы в области 2, 17 и 26 м.д. геманально замещенного производного и сигналы малой интенсивности, принадлежащие ди- и тетразамещенным производным ГХФ. После введения фенолята эвгенола на ^{31}P -ЯМР спектре, представленного на рисунке 1б, присутствует лишь единичный сигнал в виде синглета в области 9,8 м.д., свидетельствующий о полном завершении процесса

Рис.1. ^{31}P -ЯМР спектры производных органофосфазена на основе ГХФ, метилпарабена и фенолята эвгенола: а) до введения фенолята эвгенола; б) после введения фенолята эвгенола

и замещении всех атомов хлора в ГХФ на органические фенолы.

Полученный продукт – трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-

трис(4метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазен представляет собой кристаллический продукт коричневого цвета, растворимый в большинстве органических растворителей. Данное соединение было использовано для дальнейшего превращения –



Продукт был выделен, очищен и охарактеризован методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис.2). Масс-спектр позволил убедиться в полноте завершения процесса, сохранении целостности фосфазенового кольца при действии на него щелочных условий и в отсутствии негидролизированных групп метилпарабеновых фрагментов. Основной сигнал на MALDI-TOF масс-спектре с $m/z=1035$ принадлежит трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазену, представляющего собой кристаллы коричневого цвета, растворимые в большинстве органических растворителей в отличие от производного, содержащего шесть карбоксильных групп. На спектре также присутствуют сигналы малой интенсивности с $m/z = 1009$ и 1062 , соответствующие производным ГХФ с соотношением карбоксильных и эвгенольных групп 2:4 и 4:2 соответственно.

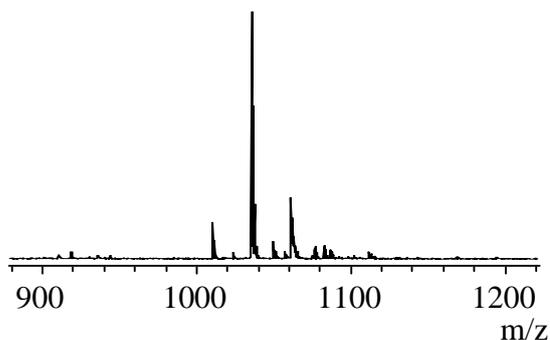


Рис.2. MALDI-TOF масс-спектр карбоксилсодержащих производных органофосфазенов

щелочного гидролиза метильных фрагментов метилпарабеновых боковых групп с целью образования карбоксильных групп в молекуле ГХФ.

Щелочной гидролиз протекает в достаточно мягких условиях в присутствии трет-бутоксид натрия, выступающего в роли сильного основания (реакция 3).

Полученный продукт может найти свое применение в качестве модификатора стоматологических композиций, который позволит улучшить прочность сцепления с поверхностью ткани зуба, прочность при жевательных нагрузках, биосовместимость и механические показатели в целом.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0171 по теме: Разработка новых полимерных стоматологических композиционных материалов на основе акриловых и эпоксидных связующих, модифицированных силиксановыми или фосфазеновыми наночастицами. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0171».

Список литературы

1. Andrianov A.K., Langer R. Polyphosphazene for biology and medicine: current status and future prospects // Polyphosphazenes for biomedical applications. – 2008. – P. 1-13.
2. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. — М.: Мир, 1976. — 563 с.
3. Reed C.S. Thermal Stability and Compressive Strength of Calcium-Deficient Hydroxyapatite – Poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] Composites // Chemistry of materials. – 1996. – Vol. 8. – № 2. – P. 440-447.
4. Allcock H.R. The synthesis of functional polyphosphazenes and their surfaces // Applied organometallic chemistry. – 1998. – Vol. 12. – P. 659-666.

УДК 678.6

Набиуллин А.Ф., Осипчик В.С., Кочетков А.И., Жуков А.Ф., Крыльцов И.С.

РАЗРАБОТКА ЭПОКСИКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ**Набиуллин Азат Фаритович**, магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: faritowich@gmail.com;**Осипчик Владимир Семенович**, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;**Кочетков Александр Иванович**, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;**Жуков Александр Федорович**, к.х.н., профессор кафедры аналитической химии;**Крыльцов Игорь Сергеевич**, магистрант 1 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе проведено исследование зависимости механических свойств эпоксикремнийорганического связующего и стеклопластика на его основе от содержания эпоксидиановой смолы марки ЭД-20, а также подбор оптимального содержания отверждающих агентов.

Ключевые слова: кремнийорганическое связующее, эпоксикремнийорганическое связующее, стеклопластики, физико-механические свойства

DEVELOPMENT OF EPOXY-SILICONE BINDER FOR FIBERGLASS PLASTIC

Nabiullin A.F., Osipchik V.S., Kochetkov A.I., Zhukov A.F., Kryltsov I.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper presents research of the epoxy-silicone-type binder mechanical properties dependence on the content of the epoxy resin, as well as the selection of the optimum content of curing agents.

Keywords: silicone binder, epoxy silicone binder, fiberglass plastics, physical and mechanical properties

Кремнийорганические смолы нашли широкое применение в ряде таких отраслей промышленности, как авиастроение, электротехника, они применяются в качестве связующих армированных пластиков. Однако, несмотря на то, что кремнийорганические смолы отличаются термостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами, их физико-механические характеристики и адгезия уступают ряду подобных материалов. Поэтому в целях увеличения эксплуатационных характеристик для модификации исходной полиметилфенилсилоксановой смолы была выбрана эпоксидиановая смола.

Была изучена зависимость таких физико-механических характеристик полученного композиционного материала, как адгезионная прочность и прочность на разрыв, от содержания эпоксидиановой смолы. Было изучено влияние содержания в композиционном материале отверждающих агентов для кремнийорганической и эпоксидиановой смол аминокпропилтриэтоксисилана

и дициандиамида на процесс отверждения. Также был произведен подбор оптимальных параметров отверждения.

В работе была выбрана полиметилфенилсилоксановая смола марки К-9 (производитель ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»), эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (производитель ООО «Нефтьхимполимер»), аминокпропилтриэтоксисилан (АГМ-9) (производитель ООО «Пента-91»), дициандиамид (ДЦДА) производства «AlzChem» (Германия).

На первом этапе работы было изучено влияние аминокпропилтриэтоксисилана (АГМ-9) на процесс отверждения композиций. Степень отверждения композиций определялась методом экстрагирования в аппарате Сокслета. Из данных на рисунке 1 видно, что введение АГМ-9 в количестве 5% масс. положительно влияет на процесс отверждения, значительно ускоряя его и снижая энергозатраты при получении композитов.

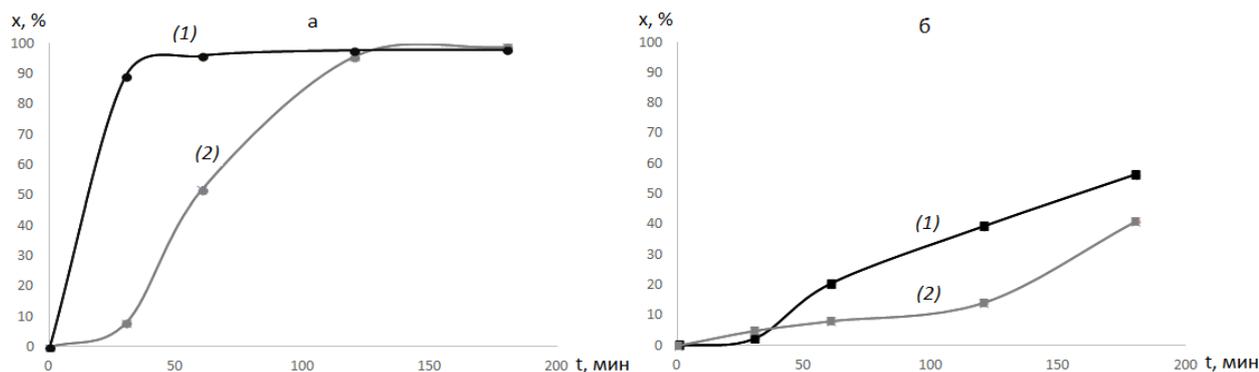


Рис. 1. Зависимость степени отверждения смолы от времени выдержки для образцов с АГМ-9 (5%) (а) и без АГМ-9 (б) при 190°C (2) и 200°C (1)

В работе [1] показано, что оптимальной концентрацией АГМ-9 является концентрация 4-6 % масс. Из сравнения рисунков 1 (а) и 1 (б) видно, что введение АГМ-9 в количестве 5% масс. позволяет добиться необходимой степени отверждения (>90%) композиции при температуре 200°C при выдержке в течение 30-40 минут. В то же время в отсутствие сшивающего агента при тех же условиях отверждение практически не происходит (~3-5%). Таким образом, данные экстрагирования позволили выбрать оптимальные условия отверждения для создания композиционных материалов.

На втором этапе работы для определения оптимального состава связующего были приготовлены образцы следующих составов (таблица 1):

Таблица 1. Составы образцов связующих с различным содержанием ЭД-20 и ДЦДА

№	К-9, масс.ч.	ЭД-20, масс.ч.	ДЦДА, масс.ч.	АГМ-9, масс.ч.
1	100	0	0	0
2	100	0	0	5
3	100	1	0,1	5
4	100	3	0,3	5
5	100	5	0,5	5
6	100	10	1	5
7	100	20	2	5
8	100	30	3	5

Для полученных связующих были получены зависимости адгезионных прочностей от содержания каждого из модификаторов. На рисунке 1 видно, что введение ЭД-20 в состав связующего значительно увеличивает адгезионную прочность.

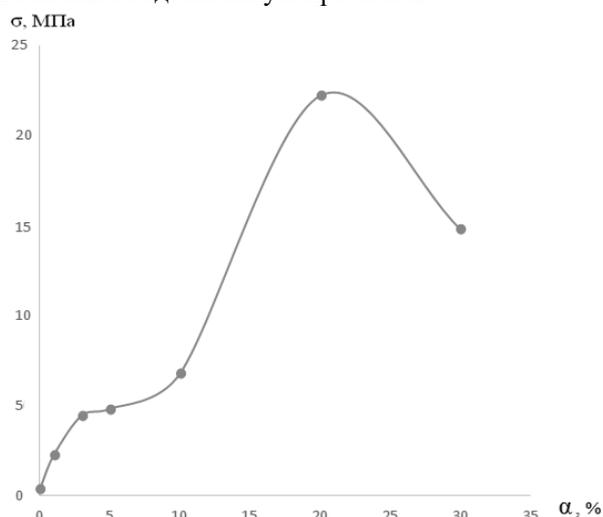


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности от содержания ЭД-20

Из представленного графика видно, что оптимальным является содержание 20% масс. эпоксидиановой смолы. Снижение адгезионной прочности в области содержаний ЭД-20 свыше 20% можно объяснить тем, что при горячем отверждении входящий в состав связующего ДЦДА разлагается с выделением газообразного аммиака, образуя микропористую структуру полученного материала, тем самым снижая прочность полученных структур и площадь поверхности.

Методом пропитки через раствор на основе стеклоткани марки Т-23 были приготовлены препреги с различными составами связующих, указанными в таблице 1, из которых затем методом горячего прессования были изготовлены образцы стеклопластиков для испытания на разрывную прочность. Зависимость прочности на разрыв стеклопластиков от содержания ЭД-20 показана на рисунке 2.

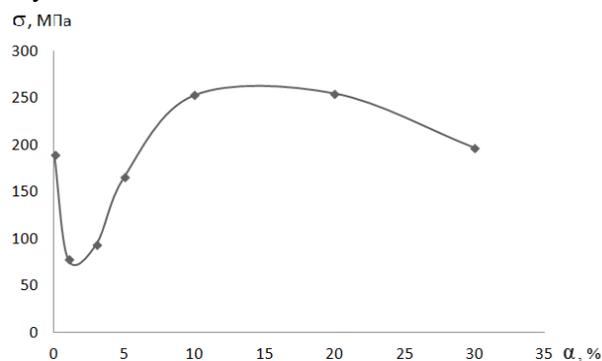


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности стеклопластика от содержания ЭД-20

По данным, представленным на рисунке 2, видно резкое снижение прочности на разрыв в области малых концентраций эпоксидиановой смолы. Скорее всего, это связано с формированием взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Возникновение межфазной области в результате термодинамической несовместимости полимеров ведет к определенным структурным изменениям. Из литературы [2] известно, что энтальпия смешения некоторых полимеров проходит через минимум в области малых содержаний одного из компонентов, что указывает на ограниченную совместимость полимеров. Увеличение несовместимости при увеличении содержания одного из компонентов в области малых концентраций сопровождается ростом доли межфазной переходной области, где собственно и проявляется несовместимость. С увеличением доли межфазного слоя возникает более рыхлая структура переходного слоя по сравнению со структурами составляющих сеток, что отрицательно влияет на физико-механические характеристики получаемых композиционных материалов.

Вместе с тем, начиная с определенной концентрации в композиции эпоксидиановой смолы ЭД-20, имеют место положительные значения энтальпии смешения, что может говорить о том, что с ростом содержания второго компонента (ЭД-20) доля рыхлой переходной области падает, вследствие чего происходит увеличение прочности материала.

При этом увеличение прочности на разрыв выше малых концентраций также не происходит монотонно, а снижается после оптимальной концентрации в 10-20%, что, вероятно, также можно связать с разложением дициандиамида с образованием микропористых структур, снижающих прочностные характеристики получаемых композиционных материалов.

По данным, полученным в ходе работы, был выбран оптимальный состав связующего, содержащий 100 масс.ч. К-9, 20 масс.ч. ЭД-20, 2 масс.ч. ДЦДА и 5 масс.ч. АГМ-9 (образец №7 в таблице 1), который был испытан на ИК-Фурье-спектрометре. Ниже представлены полученные данные ИК-Фурье-спектроскопии неотвержденного (рисунок 3, а) и отвержденного (рисунок 3, б) образцов.

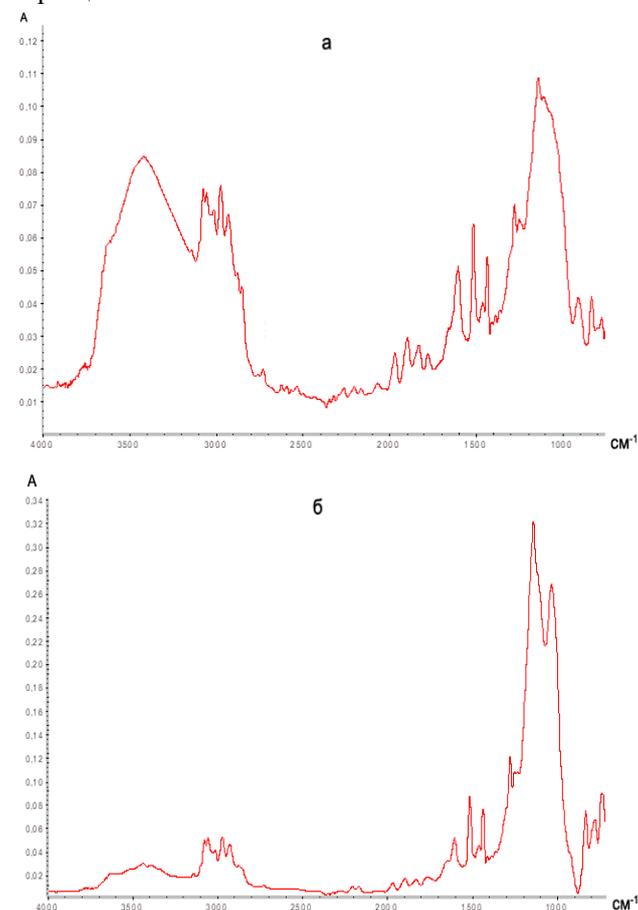


Рис. 4. Данные ИК-Фурье-спектроскопии для неотвержденного (а) и отвержденного (б) образцов

Сравнивая данные ИК спектров отвержденного и неотвержденного образцов оптимального состава, можно выделить то, что, во-первых, процесс отверждения прошел в полной мере, так как пики в области $2700-3700\text{ см}^{-1}$ уменьшились в несколько раз. Во-вторых, отчетливо виден дуплет в области $1029-1137\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании прочной Si-O-Si связи, что также говорит о том, что отверждение образца при подобранных условиях прошло в достаточной мере для достижения удовлетворительных эксплуатационных характеристик [3].

Таким образом, в результате исследований, приведенных в данной статье, были сделаны следующие выводы: введение аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) в качестве сшивающего агента целесообразно и позволяет снизить энергозатраты при создании композиционных материалов; были подобраны оптимальные условия получения композиционных материалов с использованием АГМ-9 в качестве сшивающего агента; были подобраны оптимальные технологические параметры прессования; был подобран оптимальный состав связующего, содержащий 100 масс.ч. К-9, 20 масс.ч. ЭД-20, 2 масс.ч. ДЦДА и 5 масс.ч. АГМ-9; были изучены физико-химические и структурные параметры процесса отверждения связующего с оптимальным составом.

Список литературы

1. Нескин В.А. Разработка и исследование композиции на основе кремнийорганического полимера для ликвидации выноса песка в газовых скважинах: дис.... канд. тех. наук. – М. – 2016. – С. 96-98.
2. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочное пособие. – М. – МГУ. – 2012. – 54 с.
3. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова думка. – 1980. – 260 с.

УДК: 678.01.53:537.87:623.62:620.22:661.66

Нагорная В.С., Осипчик В.С., Соловьянчик Л.В.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ САЖЕЙ

Нагорная Валерия Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: nagornaya.valera@yandex.ru ;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Соловьянчик Людмила Владимировна, аспирант 2 курса кафедры материаловедения ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»; Россия, 105005, Москва, ул. Радио, 17.

В работе предложен метод функционализации углеродных нанотрубок электростатической сажей. Изготовлены образцы электропроводящих покрытий на основе эпоксидной матрицы, проведены исследования их электропроводящих и адгезионных характеристик. Установлено, что использование углеродных нанотрубок функционализированных сажей позволяет получать покрытия с электропроводностью на уровне покрытий с углеродными нанотрубками и в 3 раза выше по сравнению с покрытиями с сажей. Полученные покрытия обладают адгезионными характеристиками на уровне покрытий с углеродными нанотрубками и значительно лучшими по сравнению с покрытиями сажей.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электропроводность, сажа, электропроводящие покрытия, углерод, функционализация, эпоксидная матрица.

FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES ELECTROSTATIC SOOT

Nagornaya V.S., Osipchik V.S., Solovjanchik L.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Federal state unitary enterprise "Russian research Institute of aviation materials»

The paper proposes a method of carbon nanotubes functionalization of electrostatic soot. Samples of conductive coatings based on epoxy matrix were produced, their conductive and adhesive characteristics were studied. It is established that the use of carbon nanotubes functionalized soot allows to obtain coatings with electrical conductivity at the level of coatings with carbon nanotubes and 3 times higher compared to coatings with soot. The obtained coatings have adhesive characteristics at the level of coatings with CNT and are much better compared to coatings with soot.

Keywords: carbon nanotubes, electrical conductivity, carbon black, conductive coatings, carbon, functionalization, epoxy matrix.

Введение

Для большинства полимерных композиционных материалов (ПКМ) существуют проблемы накопления зарядов статического электричества, приводящего к образованию искрового разряда и, как следствие, к возникновению очагов пожара. Одним из основных методов решения данной проблемы является применение электропроводящих грунтов и красок, что также позволяет защищать ПКМ от внешних факторов. Преимущественно в качестве электропроводящего наполнителя используют металлические частицы, например, серебро [1], что является экономически невыгодно, а также углеродные частицы, например, электростатическая сажа [2], обеспечивающие поверхностное сопротивление не менее 10^2 Ом/см. Также за последнее десятилетие было широко исследовано применение углеродных нанотрубок (УНТ) в составе ПКМ, описанное в следующих обзорных статьях [3, 4 – 7], обладающие проводимостью до 10^{-2} См/см.

В обзорной статье [8], посвященной электропроводящим материалам с УНТ установлено,

что одним из факторов, которые определяют величину электропроводности, является характер распределения наполнителя по объему. Для направленного распределения используют два типа функционализации: ковалентную, например, прививая функциональные группы в газовой фазе [9], что является достаточно сложным технологическим процессом, а также нековалентную, путем введения в систему различных модификаторов. В работе [10] описан метод нековалентной модификации УНТ фторкремнийорганическим сополимером, позволяющим повышать электропроводность материала путем фазового распада, однако, использование данного метода может негативно сказаться на механических характеристиках материала.

В настоящей работе предложен метод функционализации УНТ электростатической сажей для придания электропроводящих свойств покрытиям на основе эпоксидной матрицы. Изготовлены образцы нанокомпозитных покрытий, исследованы их электропроводящие и адгезионные

характеристики. Исследуемые в работе покрытия могут быть применимы в качестве подслоя для функциональных полимерных покрытий.

Методики эксперимента и обсуждение

В работе были использованы в качестве полимерной матрицы эпоксидная смола, представляющая из себя растворенный в толуоле эпихлоргидрин с дифенилпропаном, отверждаемая полиамидной смолой, УНТ марки «Таунит-МД» производства «НаноТехЦентр» г. Тамбов, электростатическая сажа.

Измерения поверхностного сопротивления проводились на Потенциостате Р-30I (Elins) методом Ван-Дер-Пау [4].

Измерения адгезии покрытия проводили методом решетчатого надреза по ГОСТ 31149-2014.

В работе были получены три типа покрытий с концентрациями наполнителя 5 и 10 %: покрытия с УНТ, покрытия с сажой, покрытия с УНТ, функционализированными сажой.

Для функционализации УНТ, нанотрубки совместно с сажой в соотношении 1:1 диспергировали при помощи ультразвукового погружного диспергатора в ацетоне до образования объемной пены.

Для получения покрытий необходимое количество наполнителя диспергировали в ацетоне при помощи погружного диспергатора в течение 4 минут, после чего добавляли в раствор полимерной матрицы и перемешивали в закрытой таре не менее 3ч. Полученные композиции наносили на подложку из полиамида в 4 – 5 слоев при помощи пульверизатора с промежуточной сушкой 20 – 30 мин. После нанесения финального слоя образцы сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 17 часов.

Полученные покрытия представляют из себя плотные пленки черного цвета без посторонних включений толщиной 240 – 280 мкм (рис. 1).

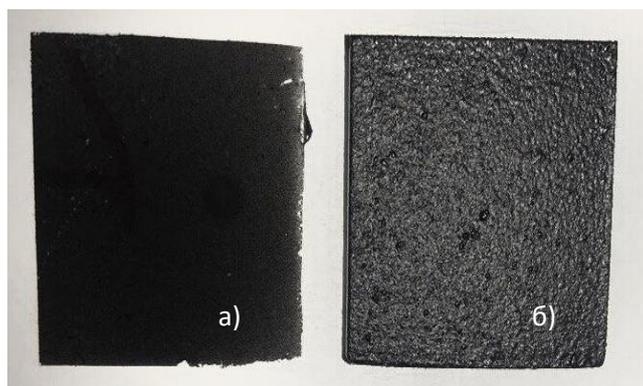


Рис. 1. Фотография покрытия с УНТ(а) и УНТ+сажа(б)

Результаты эксперимента

Для исследования электропроводящих свойств, на образцы наклеивались токопроводящие шины в четыре угла. Сопротивление измерялось методом Ван-Дер-Пау при постоянном токе 20 мА. В таблице 1 представлены результаты измерения

поверхностного сопротивления полученных образцов методом Ван-Дер-Пау.

Таблица 1. Поверхностное электрическое сопротивление образцов

Концентрация, %	Тип наполнителя		
	УНТ	УНТ+сажа (1:1)	Сажа
0	10 Ом		
5	1000-1100 Ом	1300-1400 Ом	4500-5000 Ом
10	250-350 Ом	750-850 Ом	3000-3800 Ом

Из представленных данных видно, что образцы с УНТ обладают наименьшим поверхностным сопротивлением (230 – 350) Ом для 10% и (1,0 – 1,1) КОм для 5%. Поверхностное сопротивление покрытий с сажой лежит в диапазоне (3 – 5) КОм. А покрытия с УНТ и сажой обладают поверхностным сопротивлением (1,3 – 1,4) КОм для 5% и (750 – 850) Ом для 10%.

Данные результаты позволяют утверждать, что использование в составе покрытий сочетание УНТ и сажи позволяет снижать поверхностное сопротивление по сравнению с образцами на основе «чистой» сажи, а поскольку данные материалы являются родственными, предположительно, это происходит без фазового разделения, соответственно не должно влиять на механические характеристики.

Одной из основных характеристик любого покрытия является его адгезия к подложке, в данном случае к полиамидной. В таблице 2 представлены результаты измерения адгезии полученных покрытий к подложке из полиамида.

Таблица 2. Адгезионные характеристики покрытий

Концентрация, %	Тип наполнителя		
	УНТ	УНТ + сажа	Сажа
5	1	1	3
10	2	2	3

Из представленных данных видно, что наилучшими адгезионными характеристиками 1 балл обладают покрытия с 5 % УНТ и 5% УНТ+сажа. На данных образцах при отрыве нет признаков отслаивания, в отличие от образцов с 5 и 10% сажи, адгезия которых составляет 3 балла. При отрыве данные покрытия отслаивались по границам решетки, что связано с крупной дисперсностью сажи, частички которой друг с другом химически не взаимодействуют. Таким образом, функционализация УНТ сажой позволяет при снижении содержания УНТ получать электропроводящие покрытия с аналогичными адгезионными характеристиками.

Заключение

В работе предложен метод функционализации УНТ электростатической сажой. Изготовлены образцы электропроводящих покрытий на основе эпоксидной матрицы, проведены исследования их электропроводящих и адгезионных характеристик.

Установлено, что использование углеродных нанотрубок функционализированных сажой позволяет получать покрытия с электропроводностью на уровне покрытий с УНТ и в 3 раза выше по сравнению с покрытиями с сажой. Данные покрытия обладают адгезионными характеристиками на уровне покрытий с УНТ и значительно лучшими по сравнению с покрытиями с сажой.

Список литературы

1. «Электропроводящая краска» Титомир А.К., Платонов Ю.М. Патент на изобретение 2041694. Россия.
2. Плагин Ал.А. Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: разработка составов // ISSN 2079-0821. Вісник НТУ «ХП». – 2013. – №64 (1037). – С.13-18.
3. Fan-Long J., Soo-Jin P. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites //Carbon Letters. – 2011. –Vol. 12 . –No. 2. – pp. 57-69.

4. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites //Composites Science and Technology. – 2009. – V. 69. – P. 1486–1498.
5. Polymer–carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. Edited by Tony McNally and Petra Pötschke. Woodhead Publishing Limited. – 2011. – 820 p.
6. Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites // Edited by Siva Yellampalli. Published by InTech . – 2011. – 396 p.
7. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками //Успехи химии . – 2011 . – №8. – С. 821-839.
8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. –2016. –№3. – С. 7. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
9. Дьячкова, Т.П. «Газофазная функционализация углеродных нанотрубок»/ Т.П. Дьячкова//LAP Lambert Academic Publishing. Saarbrucken. –2015. – С. 108.
10. Кондрашов Э.К. Лакокрасочные покрытия специального назначения //Лакокрасочные материалы и их применения. –1994 . –№11-12. 7с.

УДК 678.5.046

Нгуен Ван Нган, Малаховский С.С., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Нгуен Ван Нган, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Малаховский Семён Сергеевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: nkostromina@muctr.ru;

Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Приведены результаты реологических исследований применяемых в настоящее время систем «холодного» отверждения эпоксидных олигомеров. Проанализировано влияние кремнийорганических соединений на структуру и свойства конечных продуктов на основе эпоксидного олигомера. Показано, что кремнийорганические соединения являются эффективными регуляторами структуры и скорости отверждения эпоксидного олигомера.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, отверждение, модификация, кремнийорганические соединения, реологические исследования.

INFLUENCE OF THE SILICONORGANIC MODIFICATOR FOR THE CURING OF THE CURING OF THE EPOXY OLIGOMER

Nguyen Van Ngan, Malaxovskii S.S., Kostromina N.V., Ivashkina V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of rheological studies of currently used «cold» curing systems for epoxy oligomers are presented. The effect of organosilicon compounds on the structure and properties of final products based on an epoxy oligomer is analyzed. It is shown that organosilicon compounds are effective regulators of the structure and cure rate of epoxy oligomer.

Keywords: epoxy oligomer, curing, modification, organosilicon compounds, rheological studies.

Ввиду значительной хрупкости и жесткости эпоксидных материалов, особую актуальность приобретает проблема повышения их эластичности при сохранении удовлетворительного уровня других физико-механических характеристик. При высоких значениях прочности на растяжение, сжатие и изгиб и при высоком модуле эластичности они обладают низкими показателями относительного удлинения при разрыве и небольшой ударной вязкостью [1-3].

В таких жестких материалах легко возникают внутренние напряжения, которые часто являются причиной растрескивания изделий из эпоксидных смол. Возникновение внутренних напряжений и их концентрация в определенных местах имеют несколько причин. Внутренние напряжения в жесткой отвержденной эпоксидной смоле возникают, прежде всего, из-за расширения образца при повышении температуры или сжатия его при понижении температуры. Изменения температуры особенно опасны, когда они происходят очень быстро, так что внутренние напряжения не успевают «разойтись» и в системе происходит их накопление.

Внутренние напряжения часто возникают при соприкосновении эпоксидных смол с другими материалами, такими как металл, бетон, стекло, вследствие различия коэффициентов теплового расширения. Кроме того, возникновение внутренних напряжений в эпоксидных смолах может быть результатом уменьшения объема смеси смолы и отвердителя в результате химических реакций (химическая усадка). Хотя усадка эпоксидных смол

обычно не превышает 0,1 – 3 %, она, однако, играет заметную роль в возникновении внутренних напряжений [4, 5].

При существующем разнообразии способов модификации, а также большом количестве химических соединений, потенциально пригодных для целей модификации, выбор обычно проводят исходя из свойств, присущих модификатору, и именно тех, которых не хватает у модифицируемой системы.

Повышение эластичности эпоксидных смол осуществляется разнообразными способами. Когда эластичность повышается за счет удлинения цепи смолы или отвердителя, модификацию называют флексибилизацией. Для повышения эластичности в состав эпоксидных олигомеров вводят модификаторы, которые условно могут быть разделены на две группы: инертные и реакционноспособные. Типичными представителями первой группы являются соединения, которые в силу своего строения не могут химически взаимодействовать с компонентами эпоксидной системы. Инертные добавки интенсивно улетучиваются при отверждении уже при комнатной температуре. Итогом этого процесса, который продолжается и при старении изделий, является удаление добавки из системы, приводящее к потере эластичности, нарастанию внутренних напряжений и снижению адгезионной прочности. Сохранение нелетучих добавок кинетически затрудняет процесс

фазового разделения и улетучивания модификатора, но не решает проблемы.

Если уменьшение стабильности механических свойств модифицированных инертными добавками эпоксидных полимеров может длительное время не сказываться на работоспособности систем, то в случае адгезионных соединений фазовое разделение и диффузия модификатора на границу раздела весьма быстро уменьшает прочность сцепления адгезива с подложкой.

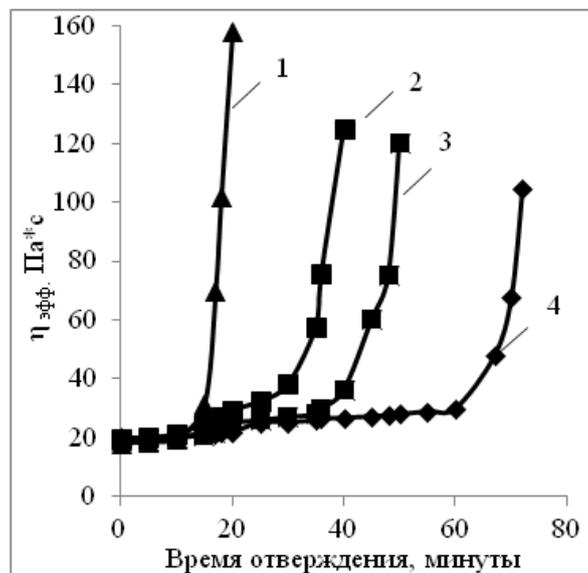
Представителями второй группы являются специальные соединения, которые содержат функциональные группы, способные реагировать со смолой или отвердителем и благодаря этому входят в состав пространственной сетки отвержденной смолы.

Кроме того, химическая модификация может достигаться нарушением соотношения реагирующих в процессе отверждения функциональных групп, либо введением в процесс отверждения эпоксиаминных композиций активных модификаторов различного типа действия. В составе молекул активных модификаторов могут содержаться одна (монофункциональные) или несколько (полифункциональные) реакционноспособных групп. Монофункциональные модификаторы, участвуя в реакции образования трехмерной полимерной матрицы, уменьшают функциональность системы и обрывают полимерные цепи. Полифункциональные модификаторы, встраиваясь в трехмерную сетку, могут увеличивать межузловое расстояние в отвержденной системе за счет большей молекулярной массы, обеспечивая более свободное движение поперечно сшитой структуры под действием приложенных усилий, а в некоторых случаях повышать плотность поперечных связей за счет большего числа функциональных групп по сравнению с основным олигомером.

В качестве реакционного модификатора в работе использовали кремнийорганический каучук с концевыми гидроксильными группами, при совмещении которого с аминным отвердителем были получены аддукты, используемые для отверждения эпоксидного олигомера.

Первую стадию процесса отверждения – гелеобразование – изучали вискозиметрическим методом. На вискозиметре с рабочим узлом конус – плоскость были получены зависимости эффективной вязкости от времени отверждения эпоксидных композиций. Исследуемый материал помещается в клинообразную щель, образуемую между неподвижной пластиной и конусом, который вращается с постоянной скоростью.

Результаты влияния кремнийорганического соединения на реологические свойства (эффективную вязкость – $\eta_{\text{эфф}}$) эпоксидного связующего представлены на рисунке 1.



Содержание в связующем кремнийорганического каучука: 1 – 0 масс. %, 2 – 5 масс. %, 3 – 7 масс. %, 4 – 10 масс. %

Рис. 1. Зависимость изменения эффективной вязкости эпоксидных олигомеров с различным содержанием кремнийорганического каучука от времени отверждения при $T=20^\circ\text{C}$

Период индукции и скорость нарастания вязкости являются важными характеристиками, определяющими максимально допустимое время переработки материала. Временные зависимости вязкости всех систем имеет индукционный период, в течение которого вязкость меняется мало. После этого участка начинается интенсивный рост вязкости. С повышением содержания в связующем кремнийорганического модификатора до 10 %, все кинетические кривые отверждения сдвигаются в область больших времен индукционного периода, что свидетельствует об замедлении химических реакций, сопровождающих отверждение эпоксидных олигомеров. Скорости нарастания вязкости олигомеров, модифицированных кремнийорганическими соединениями, значительно ниже в сравнении с немодифицированными.

Таким образом, раскрывается возможность структурной модификации сетчатых полимеров путем направленного действия на исходные олигомеры. Это должно привести к изменению ассоциативной структуры (строения, иерархии) полимерной связующей матрицы, которая может наследовать структурные признаки исходных олигомеров [6].

В литературе гелеобразование определяется как точка, в которой вязкость резко возрастает, или как точка, в которой происходит срыв потока при минимальной скорости сдвига [7]. Момент гелеобразования может определяться как время, при котором отношение $1/\eta_{\text{эфф}}$ стремится к нулю, и система теряет текучесть. Параметры кинетики отверждения систем на основе эпоксидного олигомера представлены в таблице 1: индукционный период ($t_{\text{инд}}$), время гелеобразования ($t_{\text{гел}}$), время жизнеспособности ($t_{\text{жизн}}$).

Таблица 1. Параметры кинетики отверждения эпоксидных олигомеров с различным содержанием кремнийорганического каучука при T=20 °C

Показатели	Содержание каучука, масс. %			
	0	5	7	10
t _{инд} , минуты	10	20	35	60
t _{гел} , минуты	20	45	53	75
t _{жизн} , минуты	18	38	50	70

При использовании аминного отвердителя наблюдали самые высокие скорости отверждения в системах холодного отверждения. Процесс идет практически без индукционного периода, и существенным недостатком такой системы является малое время жизни композиционного материала. Введение кремнийорганического модификатора позволяет эффективно регулировать процесс отверждения эпоксидного олигомера и повышает индукционный период отверждения с 10 минут для немодифицированного состава до 60 минут, содержащего 10 масс. % кремнийорганического каучука. В таблице 2 представлены свойства исследуемых систем: прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$), прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$), ударная вязкость (A), адгезионная прочность ($\sigma_{адг}$), водопоглощение (W) и открытая пористость (П).

Таблица 2. Свойства связующих на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с различным содержанием кремнийорганического каучука

Показатели	Содержание каучука, масс. %			
	0	5	7	10
$\sigma_{изг}$, МПа	30	33	48	30
$\sigma_{сж}$, МПа	73	70	68	65
A, кгс/см ²	15	17	17	14
$\sigma_{адг}$, МПа	10,2	11,8	9,0	9,2
W, %	0,8	0,06	0,05	0,05
П, %	1,3	0,6	0,6	0,6

Таким образом, используемый кремнийорганический модификатор позволяет эффективно регулировать реологические, физико-механические и эксплуатационные свойства

эпоксидных связующих. При этом необходимо учитывать, что определенный вид модификатора подходит для регулирования определенного параметра. Только комплексный подход в изучении и применении модифицирующих добавок, позволит достигнуть высоких результатов и стабильных свойств композиций.

Список литературы

1. Суменкова О.Д., Лебедева Е.Д., Осипчик В.С. Композиции «холодного» отверждения на основе ЭД-20, модифицированные кремний-элементоорганическими соединениями // Пластические массы. – 2003. – № 12. – С. 18-21.
2. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 3. – С. 19-22.
3. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Регулирование технологических свойств полиорганосилоксанов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 10. – С. 21-23.
4. Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. – 2017. – № 5-6. – С. 9-13.
5. Kostromina N.V., Olikhova Y.V., Osipchik V.S. Regulation of technological properties in polyorganosiloxanes // Polymer Science. Series D. – 2011. – Т. 4. – № 2. – С. 129-131.
6. Фатеров С.А., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Исследование процессов структурирования силиконовых олигомеров и их влияние на технологические свойства резиновых композиций // Пластические массы. – 2005. – № 10. – С. 16-19.
7. A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. Rheokinetics of Curing of Epoxy Resins Near the Glass Transition // Polymer Engineering and Science. – 1997. – V. 37, – No. 8. – P. 1322-1330.

УДК 678.5

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Чан Ван Кыонг

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОГЛИНЫ НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА В СМЕСЯХ С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Нгуен Минь Туан, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: mtuan1801@gmail.com;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Чан Ван Кыонг, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;

Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., с.н.с., учёный секретарь ОАО «МИПП – НПО «Пластик».

Исследовано влияние органофицированного монтмориллонита (ОММТ) на характер распределения частиц металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ) в его смесях с полипропиленом (ПП). Введение 1-3% масс. ОММТ в смеси ПП/мЭПЭ приводит к снижению размера частиц мЭПЭ, но добавление 5% масс. ОММТ вызывает увеличение их размера. Несмотря на это во всех исследуемых в данной работе композициях размер частиц эластомера находится в пределах 0,1 – 0,3 мкм, что позволяет сохранять значение их ударной вязкости по сравнению со смесью ПП/мЭПЭ на том же уровне.

Ключевые слова: полипропилен, металлоценовый этиленпропиленовый эластомер, органоглина, монтмориллонит, распределение частиц.

INFLUENCE OF ORGANOCLAY ON THE CHARACTER OF PARTICLE DISTRIBUTION OF METALLOCENE ETHYLENE-PROPYLENE ELASTOMER IN ITS MIXTURES WITH POLYPROPYLENE

Nguyen Minh Tuan, Chalaya N.M., Osipchik V. S., Tran Van Cuong

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

JSC “MIPP – NPO“Plastic”, Moscow, Russia

The effect of organo-modified montmorillonite (OMMT) on the particle distribution of metallocene ethylene-propylene elastomer (mEPE) in its mixtures with polypropylene (PP) was studied. Introduction 1-3%wt. OMMT in mixture PP/mEPE leads to a decrease in the particle size of mEPE, but addition of 5%wt. OMMT causes an increase in their size. Despite this, in all materials studied in this work, the particle size of the elastomer is preferably in the range 0.1– 0.3 μm, which allows to maintain the level of their toughness compared to the PP/mEPE mixture.

Key words: polypropylene, metallocene ethylene-propylene elastomer, organoclay, montmorillonite, particle distribution

Известным путем получения композитов на основе полипропилена (ПП) с ожидаемым балансом жесткости и ударной вязкости является совместное введение в него эластомера и минерального наполнителя [1]. В последние годы выпускаются в промышленном масштабе многообразные металлоценовые эластомеры, обладающие улучшенными структурными характеристиками по сравнению с традиционными полиолефиновыми каучуками, которые получают на катализаторах Циглера-Натта. В нашей предыдущей работе [2] показана эффективность металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ) с низким содержанием этилена в качестве модификатора ударопрочности для ПП. Однако введение 20-30% масс. мЭПЭ в ПП приводит к снижению жесткости и прочности при растяжении, что можно компенсировать добавлением органоглины, которая в настоящее время все больше применяется при создании нанокомпозитов на основе различных полимеров, в том числе и ПП. Ударная прочность как бинарных смесей ПП/эластомера, так и наполненных композитов на их основе во многом определяется характером распределения частиц эластомера по размерам и по форме в матрице [3].

В связи с этим целью данной работы было изучение влияния органоглины на характер распределения частиц металлоценового этиленпропиленового эластомера в его смесях с полипропиленом.

В качестве исходных компонентов выбраны ПП марки PPG1035-08 «Ставролен», металлоценовый этиленпропиленовый эластомер (мЭПЭ) марки Vistamaxx 6102 «Еххонмобил» с содержанием этилена 16% масс. (т.е. с высоким содержанием пропилена - 84% масс.), органофицированный монтмориллонит (ОММТ) марки МОНАМЕТ 101 «Метаклэй». Для облегчения диспергирования частиц ОММТ и также повышения их адгезии с ПП матрицей применяли компатибилизатор, который представляет собой малеинизированный полипропилен (МАПП) марки Еххелор РО 1020 «Еххонмобил».

Композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП получали двухстадийным методом смешения в расплаве. Сначала изготавливали концентраты (ПП+50%мЭПЭ) и (МАПП+30%ОММТ) на лабораторном двухшнековом экструдере, затем конечные композиты получали смешиванием

исходного ПП с этими концентратами в определенных отношениях.

Ударная вязкость по Шарпи при разных температурах (-30 , -10 и $+23^{\circ}\text{C}$) определена на образцах с надрезом, полученных методом литья под давлением.

Морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на типовых образцах, изготовленных для испытаний на ударную вязкость. При этом сначала

проводили хрупкое разрушение образцов после их погружения на 2 часа в жидком азоте. Затем образцы обрабатывали о-ксилолом при 50°C в течение 15 минут для того, чтобы растворить частицы эластомерной фазы, находящиеся на поверхности разрушения, и таким образом образованные полости вместо этих частиц можно было увидеть на фоне ПП матрицы. Измерение размера частиц проводили на СЭМ фотографиях с помощью программы обеспечения ImageJ.

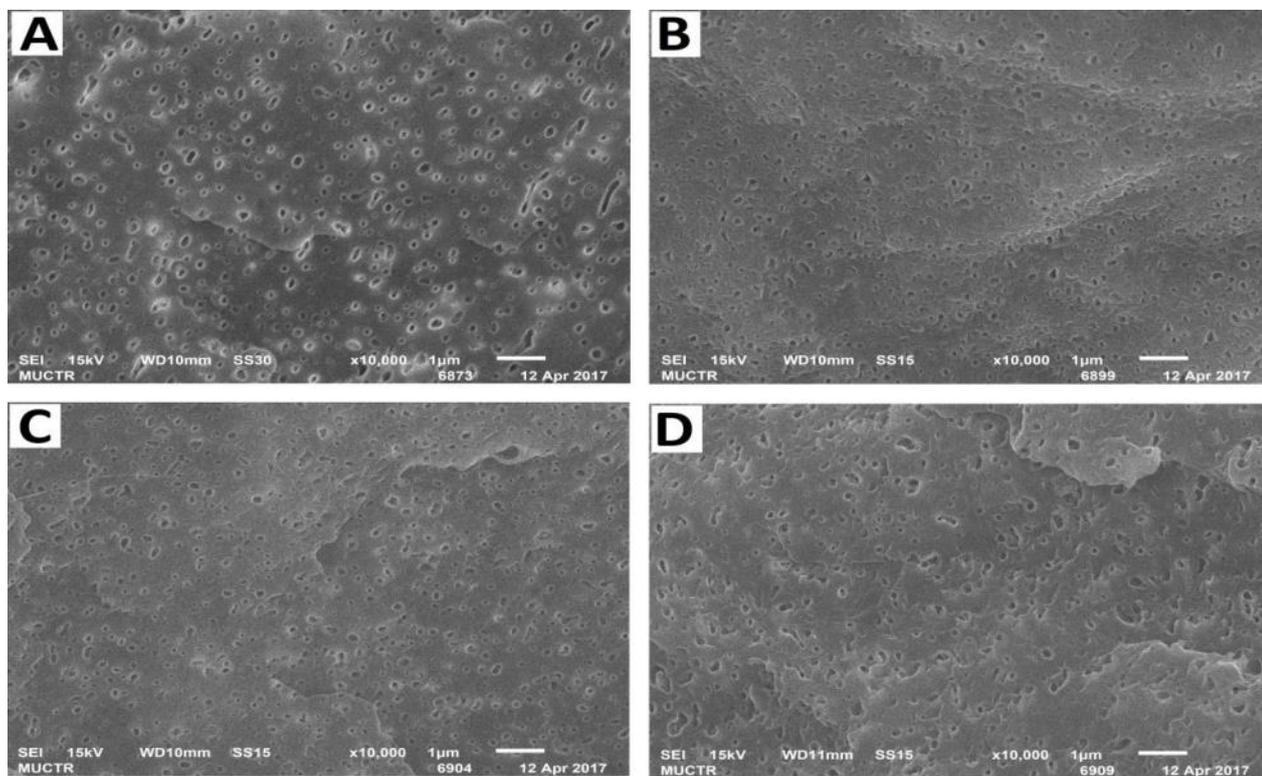


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения исследуемых материалов: А- ПП/ЭПЭ составом 80/20; В, С, D - Композиты ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП с 1, 3, 5% масс. ОММТ, соответственно (в этих композитах фиксировано содержание мЭПЭ-20% масс.)

На рисунке 1 представлены СЭМ фотографии смесей ПП/20%мЭПЭ и исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП, в которых варьировали содержание ОММТ в пределах 1-5% масс. при фиксированном содержании мЭПЭ - 20% масс. и отношении ОММТ к МАПП =3: 7. Видно, что в исследуемых материалах частицы эластомера мЭПЭ равномерно распределены в ПП матрице.

На рисунке 2 представлены гистограммы числового распределения частиц эластомера по размерам на приведенных выше микрофотографиях исследуемых материалов. Добавление 1-3% масс. ОММТ в смеси ПП/мЭПЭ приводит к смещению распределения частиц мЭПЭ по размерам в сторону низких значений. По мнению многих исследователей [4,5], это явление, возможно, объясняется «барьерным эффектом» частиц ОММТ, препятствующих слиянию (коалесценции) капель расплава эластомера в процессах компаундирования и переработки. Такой эффект тем сильнее, чем больше степень диспергирования слоистых частиц ОММТ в матрице (т.е. тем больше степень их расслаивания). Другими словами, можно сказать, что для исследуемых композитов

ПП/мЭПЭ/ОММТ/МАПП хорошая степень диспергирования частиц эластомера также свидетельствует о хорошей степени диспергирования частиц ОММТ в ПП матрице. У композита с 3% масс. ОММТ самая высокая доля фракции, в которой средний размер частиц мЭПЭ - 0,1 мкм. В то же время увеличение концентрации введенного ОММТ до 5% масс., наоборот, приводит к повышению размера частиц эластомера мЭПЭ, что, возможно, связано со снижением степени расслаивания частиц ОММТ из-за увеличения вероятности их агломерации. При этом, как видно на рис 1-D, форма частиц эластомера также становится более нерегулярной. Таким образом, величина оптимальной концентрации введенного ОММТ в смеси ПП/20%мЭПЭ находится на уровне 3% масс.

Несмотря на наблюдаемые изменения характера распределения частиц эластомера по размерам, во всех исследуемых композитах распределены достаточно маленькие частицы эластомера мЭПЭ, размер которых находится в диапазоне 0,1–0,3 мкм. Это, в основном, связано с хорошей смешиваемостью ПП матрицы с эластомером мЭПЭ благодаря высокому содержанию пропилена в нем

(84%масс.). Такой диапазон размера частиц мЭПЭ считается оптимальным для повышения ударной прочности ПП по механизму сдвигового течения, особенно при комнатных температурах [2]. Поэтому ударная вязкость смеси ПП/20%мЭПЭ мало изменяется после введения в нее 1-5%масс. ОММТ,

что видно из таблицы 1. Необходимо отметить, что степень диспергирования частиц ОММТ и адгезия между ними и ПП матрицей также могут значительно влиять на ударную прочность исследуемых композитов.

Таблица 1. Ударная вязкость по Шарпи исследуемых материалов при разных температурах

Свойства Композиции	Ударная прочность по Шарпи, кДж/м ²		
	При +23 ⁰ С	При -10 ⁰ С	При -30 ⁰ С
ПП/ мЭПЭ (с 20% мЭПЭ)	15,3 (±0,8)	9,7 (±0,7)	4,1 (±0,5)
ПП ₁ / мЭПЭ ₁ / ОММТ/ МАПП (с 1% ОММТ и 20% мЭПЭ)	15,6 (±0,9)	8,5 (±0,6)	4,2 (±0,4)
ПП ₁ / мЭПЭ ₁ / ОММТ/ МАПП (с 3% ОММТ и 20% мЭПЭ)	14,5 (±0,8)	7,9 (±0,6)	4,1 (±0,4)
ПП ₁ / мЭПЭ ₁ / ОММТ/ МАПП (с 5% ОММТ и 20% мЭПЭ)	14 (±0,7)	7,2 (±0,6)	4,1 (±0,5)

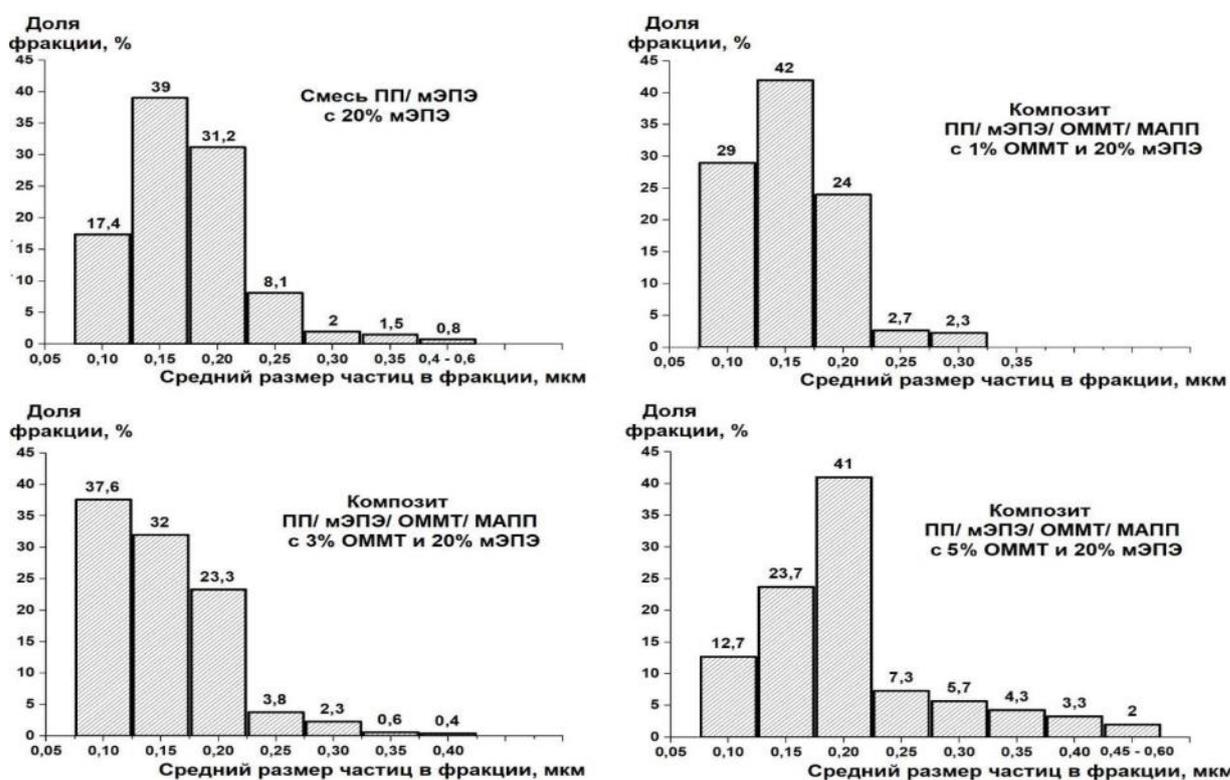


Рис. 2. Гистограммы числового распределения частиц эластомера мЭПЭ по размерам в исследуемых материалах

Таким образом, в работе было исследовано влияние ОММТ на диспергирование частиц эластомера в композитах на основе смесей ПП/мЭПЭ. Показано, что изменения характера распределения частиц эластомера по размерам произошли в пределах оптимального диапазона, необходимого для повышения ударопрочности полипропилена.

Список литературы

1. Narutun G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. – Second Edition, Revised and Expanded. – NY.: Marcel Dekker, 2003. – 576 p.
2. Нгуен Минь Туан, Н. М. Чалая, В. С. Осипчик. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового

этиленпропиленового эластомера // Пластические массы. – 2017. – № 9-10. – С. 12-16.

3. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. — СПб.: Научные основы и технологии. – 2009. – 606 с.

4. Thermoplastic olefin/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties / Sameer Mehta, Francis M. Mirabella, Karl Rufener, Ayush Bafna // Journal of Applied Polymer Science, – 2004. – Vol.92. – p. 928–936.

5. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties / Hyuk-soo Lee, Paula D.Fasulo, William R.Rodgers, D.R.Paul // Polymer, – 2005. – Vol.46. – p. 11673-11689.

УДК 678.5

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С., Совык Д.Н., Нгуен Конг Тинь

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИТЬЕВЫХ ОБРАЗЦОВ НАПОЛНЕННЫХ КОРОТКИМИ БАЗАЛЬТОВЫМИ ВОЛОКНАМИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

Нгуен Минь Туан, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: mtuan1801@gmail.com;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Нгуен Конг Тинь, студент IV курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева;

Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., с.н.с., учёный секретарь ОАО «МИПП – НПО «Пластик», Москва, Россия.

Совык Дмитрий Николаевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник института общей физики им. А. М. Прохорова РАН

Показано, что для наполненных короткими базальтовыми волокнами композитов на основе смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера в приповерхностных слоях литьевых образцов волокна ориентируются предпочтительно в направлении течения расплава, но располагаются случайно в центре образцов. Частицы эластомера металлоценового этиленпропиленового эластомера равномерно распределены в матрице полипропилена.

Ключевые слова: полипропилен, металлоценовый этиленпропиленовый эластомер, базальтовое волокно, литье под давлением.

STRUCTURE INVESTIGATION OF INJECTION MOLDING SPECIMENS OF SHORT BASALT FIBERS FILLED COMPOSITES BASED ON MIXTURES OF POLYPROPYLENE AND METALLOCENE ETHYLENE-PROPYLENE ELASTOMER

Nguyen Minh Tuan, Chalaya N.M., Osipchik V. S., Sovyk D. N., Nguyen Cong Tinh

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

JSC "MIPP – NPO "Plastic", Moscow, Russia

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences

It is shown that for short basalt fibers filled composites based on mixtures of polypropylene (PP) and metallocene ethylene-propylene elastomer (mEPE) in the near-surface layers of injection molding specimens, the fibers are oriented preferably in the direction of melt flow, but they are located randomly in the center of the samples. The mEPE elastomer particles are evenly distributed in the PP matrix.

Key words: polypropylene, metallocene ethylene-propylene elastomer, basalt fiber, injection molding.

Исследование наполненных короткими базальтовыми волокнами композитов на основе смесей полипропилена (ПП) с эластомером различного типа является актуальной задачей с целью создания материалов, обладающих одновременно высоким модулем упругости и улучшенной ударной вязкостью. Базальтовое волокно (БВ) также является потенциальным кандидатом для замены стекловолокна во многих областях применения [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана эффективность металлоценового этиленпропиленового эластомера (мЭПЭ) с низким содержанием этилена в качестве модификатора ударопрочности для ПП. Однако при этом снижаются жесткость и прочность при растяжении, что можно компенсировать добавлением коротких базальтовых волокон. Механические свойства изделий из композитов ПП/эластомер/БВ в основном зависят от структурных факторов, таких как: характер распределения и диспергирования частиц эластомера и БВ, степень их ориентации в ПП матрице, которые определяются не только природой исходных компонентов, способом их модификации, но и методами и условиями процессов

компаундирования и переработки. Поэтому в настоящей работе нас интересовала формируемая структура в получаемых методом литья под давлением образцах композитов ПП/мЭПЭ/БВ, в которых также добавлен малеинизированный полипропилен (МАПП) в качестве компатибилизатора.

В качестве исходных компонентов были выбраны ПП марки PPG1035-08 «Ставролен», эластомер мЭПЭ марки Vistamaxx 6102 «Еххонмобил» с содержанием этилена 16%масс. (т.е. с высоким содержанием пропилена - 84%масс.), рубленные базальтовые волокна марки KB02 «Каменный век» с диаметром волокна 10-22 мкм и средней длиной волокна 3,2 мм. В качестве компатибилизатора применили МАПП марки Exxelcor PO 1020 «Еххонмобил».

Композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП получали методом компаундирования в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере с температурным профилем 210-220-210°C (2 зоны нагрева и головка, соответственно) и скоростью вращения шнека 85-90 об/мин. Выходящие стренги проходили через водяную ванну для охлаждения,

затем их гранулировали и сушили. Были приготовлены и исследованы композиты ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с составом 66/20/10/4 и 52/20/20/8, в которых фиксировали содержание мЭПЭ-20%масс. и отношением БВ к МАПП = 5/2.

Образцы в виде бруска (размером 60x6x4 мм) для исследования структуры получали методом литья под давлением на термопластавтомате KuASY со следующим режимом: температурный профиль цилиндра 190-210-235°C, температура формы 40°C, давление впрыска 1110 бар, время выдержки под давлением – 10 с., время охлаждения – 30 с.

Структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL 1610LV в центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Для изучения характера распределения и ориентации волокон, образцы (в виде бруска) были разрушены при комнатной температуре (23°C) как перпендикулярно, так и параллельно направлению течения расплава в форме, а затем проводили сканирование поверхностей разрушения методом СЭМ.

На рисунках 1 и 2 представлены СЭМ микрофотографии литьевого образца композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с составом 52/20/20/8 в случае плоскости разрушения, параллельной направлению течения расплава в форме. Проводив фокусирование в приповерхностных слоях образца (рис. 1) видно, что в этих слоях волокна ориентируются преимущественно в направлении течения расплава.

Это объясняется тем, что при впрыске расплава композита в форму при высоких напряжениях сдвига волокна ориентируются в направлении течения расплава, и эта ориентация сохраняется в приповерхностных слоях благодаря быстрому затвердеванию расплава из-за близости к стенке формы.

При фокусировании на центральных областях образца (рис. 2) видно случайное расположение волокон. Это связано с тем, что центральные слои расплава испытывают при течении меньшие напряжения и охлаждаются медленнее, чем поверхностные слои из-за малой теплопроводности полимера [3]. Поэтому в этих областях релаксация напряжений успевает происходить во время выдержки под давлением и охлаждения в форме, что приводит к случайному расположению волокон.

Хаотичность расположения коротких БВ в центре образца также видно на рисунке 3, когда плоскость разрушения перпендикулярна направлению течения расплава. При этом были обнаружены волокна, большая часть которых лежит на поверхности разрушения (т.е. перпендикулярна направлению течения расплава). Также наблюдали небольшие круги, которые являются либо кончиками волокон, ориентированных параллельно направлению течения расплава, либо следами волокон после разрушения или вырывания из матрицы. Более того хорошо видны вырванные из матрицы части волокон, расположенных под наклоном к направлению течения расплава.

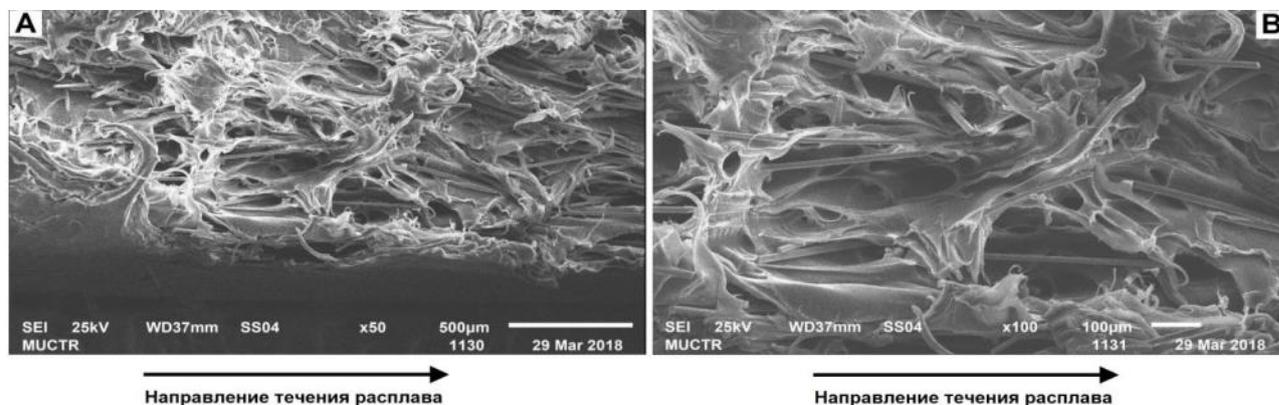


Рис. 1. СЭМ микрофотография приповерхностных слоев литьевого образца (бруска) композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с составом 52/20/20/8 в случае плоскости разрушения, параллельной направлению течения расплава (образец разрушен при 23°C): А, В - кратность увеличения 50 и 100, соответственно

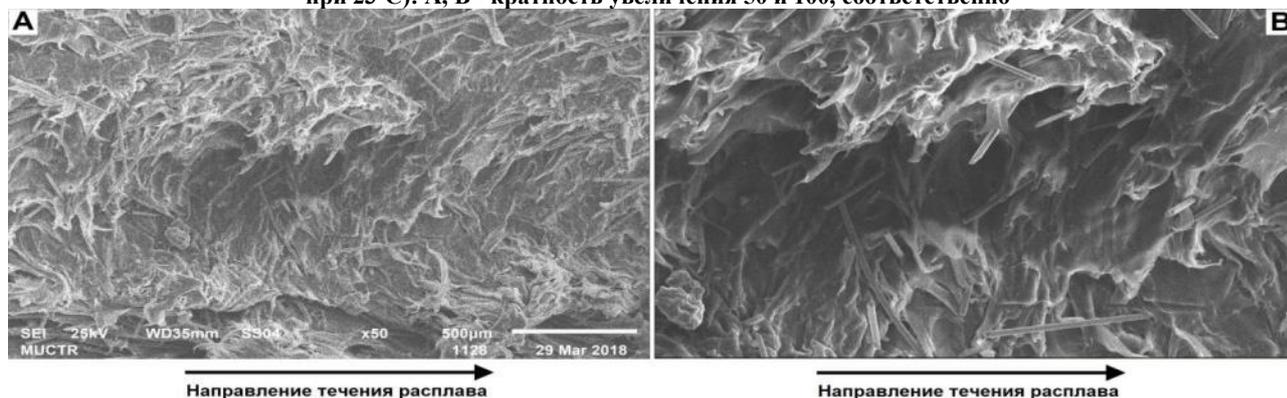


Рис. 2. СЭМ микрофотография центральной области литьевого образца (бруска) композита ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с составом 52/20/20/8 в случае плоскости разрушения, параллельной направлению течения расплава (образец разрушен при 23°C): А, В - кратность увеличения 50 и 100, соответственно

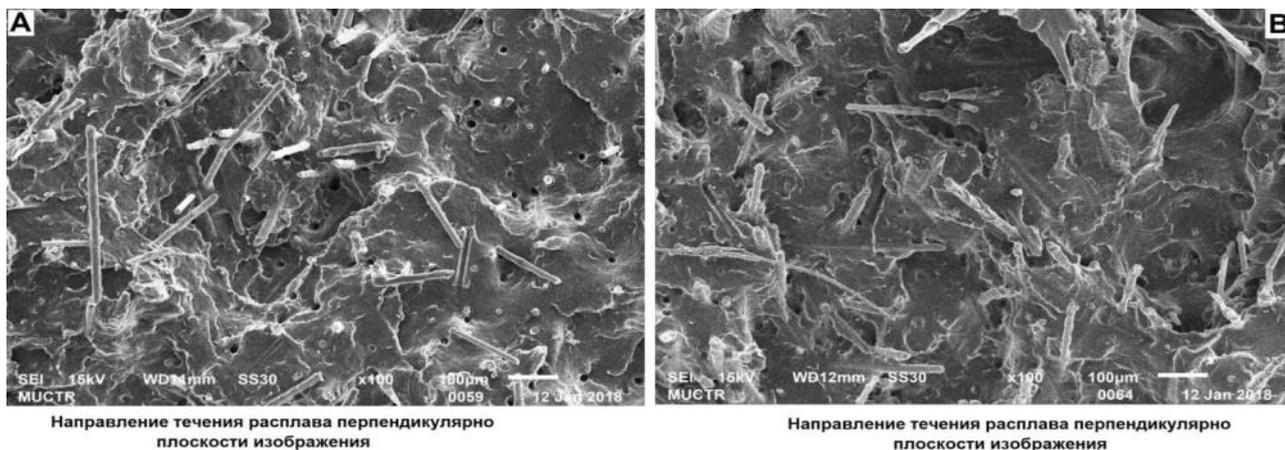


Рис. 3. СЭМ микрофотографии центральной области литьевого образца (бруска) в случае плоскости разрушения, перпендикулярно направлению течения расплава (образце разрушен при 23⁰С): А, В – композиты ПП/ мЭПЭ/ БВ/ МАПП с составом 66/20/10/4 и 52/20/20/8, соответственно

Для изучения морфологии эластомерной фазы сначала образец (в виде бруска) был хрупко разрушен после погружения 2 часа в жидком азоте. Затем поверхность разрушения обрабатывали оксидолом при 50⁰С в течение 15 мин, чтобы растворить частицы эластомера. Таким образом, образованные полости вместо этих частиц можно увидеть на фоне ПП матрицы при сканировании этой поверхности методом СЭМ. Это видно на рисунке 4, на котором представлены микрофотографии полимерной области между волокнами для образцов композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП с составом 66/20/10/4 (рис. 4-А) и 55/20/20/8 (рис. 4-В). При этом было

обнаружено, что частицы эластомера равномерно распределены в ПП матрице.

В исследуемых композитах зафиксировано содержание эластомера мЭПЭ – 20%масс. и отношение БВ к МАПП = 5/2, поэтому с увеличением содержания БВ от 10 до 20%масс. естественно снижается содержание ПП матрицы, и, впоследствии также снижается отношение ПП к мЭПЭ, т.е. увеличивается отношение эластомера мЭПЭ к ПП матрице. Последнее повышает вероятность агломерации капель расплава мЭПЭ в ПП матрице при компаундировании, что приводит к увеличению размера его частиц, форма которых при этом также становится более нерегулярной (рис. 4-В).

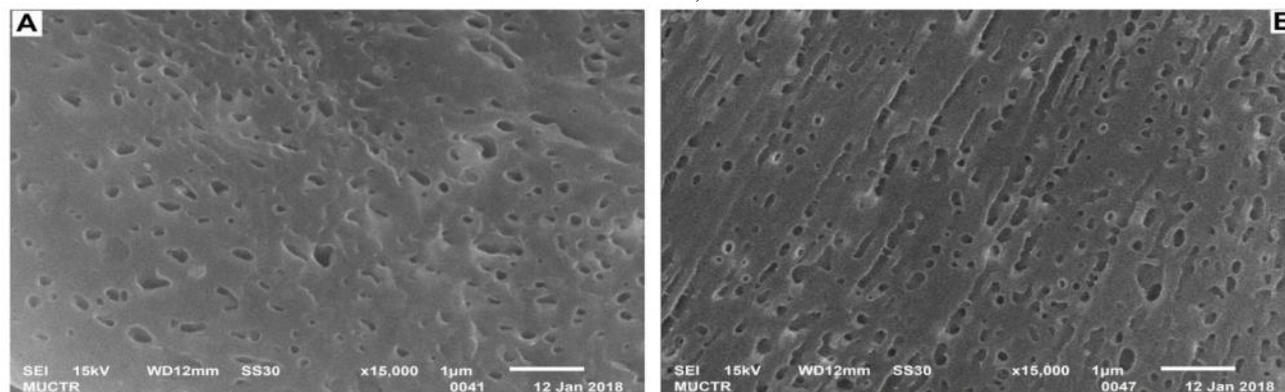


Рис. 4. СЭМ микрофотографии полимерной области между волокнами на поверхности разрушения литьевого образца (бруска) после хрупкого разрушения и обработки поверхности разрушения оксидолом при 50⁰С в течение 15 мин. (плоскость разрушения перпендикулярно направлению течения расплава): А, В – композиты ПП/ мЭПЭ/ БВ/ МАПП с составом 66/20/10/4 и 52/20/20/8, соответственно

Таким образом, для исследуемых композитов ПП/мЭПЭ/БВ/МАПП в приповерхностных слоях литевых образцов короткие БВ чаще всего ориентируются в направлении течения расплава, но в центральной части образца располагаются хаотично. В то же время частицы эластомера мЭПЭ равномерно распределены в ПП матрице, хотя характер диспергирования мЭПЭ сильно меняется при варьировании состава композитов, что в дальнейшем требует более подробного исследования.

Список литературы

1. Vikas G. A Review on Properties of Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites / G. Vikas, M. Sudheer // American Journal of Materials Science, –2017. –Vol. 7. –р. 156-165.
2. Нгуен Минь Туан, Н. М. Чалая, В. С. Осипчик. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Пластические массы. –2017. – № 9-10. – С. 12-16.
3. Борнитков В. Г. Основы технологии переработки пластических масс: Учебное пособие для вузов. –Л.: Химия. – 1983. – 304 с.

УДК 541.64:547.241

Никовский И. А., Тупиков А. С.

СИНТЕЗ ДИКЕТОКАРБОКСИЛ-СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАЗЕНА

Никовский Игорь Алексеевич, студент магистратуры 2 курса кафедры химической технологии пластмасс, e-mail: igornikovskiy@mail.ru;

Тупиков Антон Сергеевич, аспирант, учебный мастер кафедры химической технологии пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе описан метод синтеза гекса-п-бутилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена. Полученное соединение было апробировано в реакции сложноэфирной конденсации. Все полученные соединения охарактеризованы с помощью ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии. Предложено применение полученного соединения в качестве комплексообразователя.

Ключевые слова: фосфазены, арилоксифосфазены, лиганды, дикетофосфазены.

SYNTHESIS OF DIKETOCARBOXYL-CONTAINING PHOSPHAZENE

Nikovskiy I.A., Tupikov A.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method for the synthesis of hexa-p-butylcarboxyphenoxy-cyclotriphosphazene is described. The resulting compound was tested in the ester condensation reaction. All the compounds obtained were characterized by ^{31}P and ^1H NMR spectroscopy. The use of the obtained compound as a complexing agent is substantiated.

Keywords: phosphazenes, aryloxyphosphazenes, ligands, diketophosphazenes.

В настоящее время активно проявляется интерес научного сообщества к мультикоординационным лигандам. Наиболее удобной основой для синтеза подобных соединений являются циклические фосфазены [1]. Данный класс соединений проявляет впечатляющий спектр полезных свойств благодаря наличию атомов фосфора у циклических фосфазенов, соединения и композиции на их основе отличаются высокой как термо- так и теплостойкостью, а также светостойкостью и устойчивостью к горению [2-5]. Соединения, имеющие в составе фосфазеновую составляющую, применяются в таких областях науки и техники, как огнеупорные материалы [6], стоматология [7], электроника [8], в качестве модификаторов полимерных материалов [9, 10]. Особое внимание стоит уделить использованию фосфазеносодержащих соединений в качестве комплексообразователей [11,12]. Благодаря высокой функциональности исходных циклофосфазенов (функциональность увеличивается с увеличением размера цикла) возможен синтез разветвленных координационных полимеров [1]. Не только дикето-, но и карбоксильные группы наилучшим образом подходят в качестве комплексообразующих [13]. Подобные комплексы в перспективе могут найти применение в OLED технологиях [14].

Наиболее простым способом синтеза дикето-соединений является конденсация Кляйзена, таким образом первостепенной задачей является получение циклофосфазена с сложноэфирными группами, для дальнейшей их конденсации и омыления. Для

синтеза эфира на основе фосфазена в качестве исходных соединений были использованы гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и п-гидроксibuтилбензоат, реакция протекает по схеме, представленной на рисунке 1.

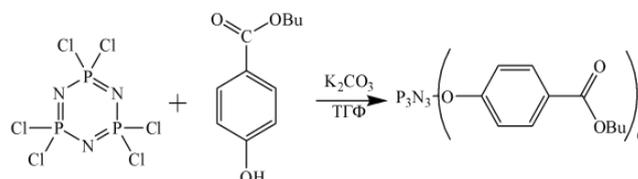


Рис. 1. Схема синтеза гекса-п-бутилкарбоксифенокси-циклотрифосфазена

Причина синтеза именно бутилового эфира заключается в том, что при конденсации или омылении бутильный радикал является более лучшей уходящей группой чем, к примеру, метильный. Полученное соединение представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления $79\text{ }^{\circ}\text{C}$, структура полностью подтверждается данными ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии представленными на рисунке 2.

Полученный эфир был апробирован в реакции конденсации с ацетоном в присутствии натрия, реакция протекает по схеме, представленной на рисунке 3.

Структура ДКФ подтверждена ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 4).

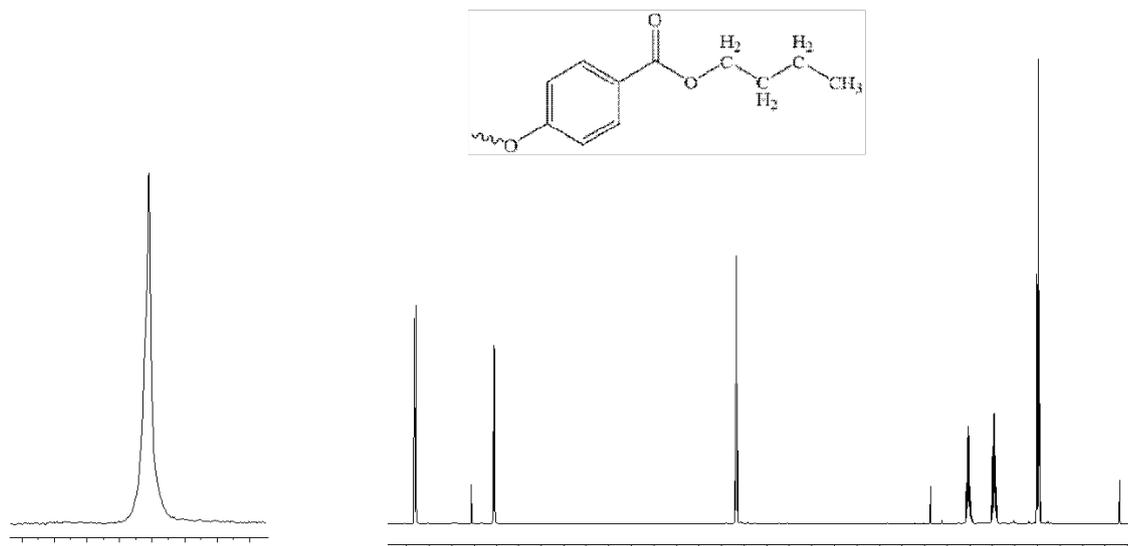
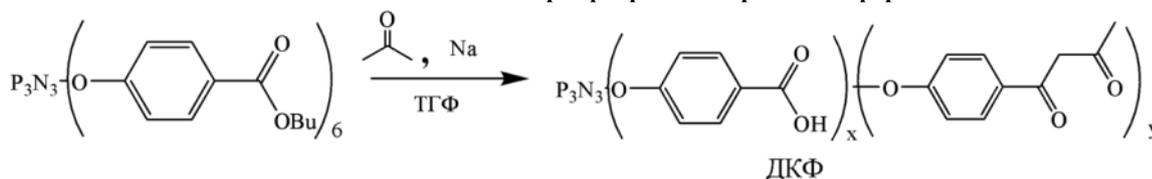
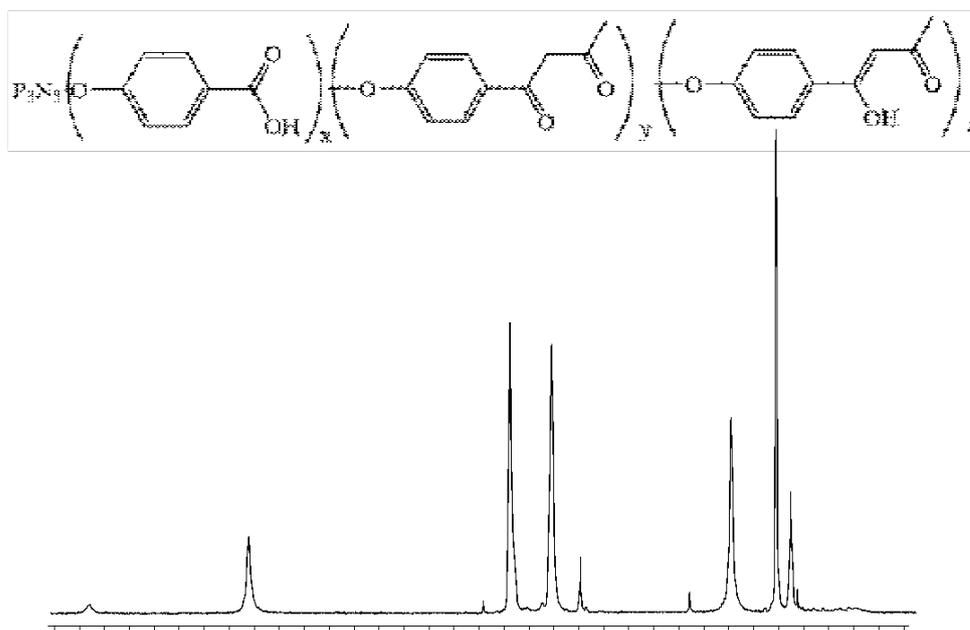
Рис. 2. ^{31}P и ^1H ЯМР спектры фосфазен-содержащего эфира

Рис. 3. Схема синтеза дикетокислотсодержащего фосфазена

Рис. 4. ^1H ЯМР спектр дикетокислотсодержащего фосфазена

Полученное соединение можно использовать в качестве комплексообразователя. За счёт своей полифункциональности подобное соединение может образовывать координационные полимеры с разными металлами и их солями и разной степени разветвленности. Это открывает перспективы использования его в качестве экстрагента редкоземельных металлов.

Экспериментальная часть

Синтез гекса-п-бутилкарбокситефеноксид-циклотрифосфазена

п-Гидроксibuтилбензоат (4,45 г; 0,023 моль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (1 г; 0,00287 моль) в ТГФ (50 мл), полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (2,96 г; 0,0287 моль). Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 22 часов при температуре кипения растворителя, после чего отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном

испарителе, полученное вещество растворяли в хлороформе и промывали щелочной водой три раза на делительной воронке. После данной операции хлороформ отгоняли, полученное вещество сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход продукта реакции составил 78%.

Синтез ДКФ

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и инертной атмосферой готовили дисперсию натрия (0,35 г 0,0154 моль) в ТГФ (15 мл) и приливали ацетон (1,8 мл, 0,024 моля), через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали раствор гекса-п-бутилкарбоксифеноксид-циклотрифосфазена (2 г 0,00154 моля) в ТГФ (20 мл). Процесс вели 4 часа при 40°C, после чего реакцию смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы. Вещество очищали переосаждением из смеси ацетон-вода. Выход составил 1,43 г., 37 %.

Список литературы

1. Никовский И.А., Чистяков Е.М., Тупиков А.С. Фосфазенсодержащие лиганды и комплексы на их основе // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – № 3. – С. 447-467.
2. Никовский И.А., Тупиков А.С., Чистяков Е.М. и др. Модификаторы полимерных материалов на основе дикетосодержащих циклофосфазенов. // V Международная конференция-школа по химической технологии: тезисы докл. Сател. конф. (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.)— Волгоград, 2016. — С. 512-513..
3. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., и др.. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 11. – С. 46-50.
4. Гусев К.И., Киреев В.В., Биличенко Ю.В. и др. Модификация композиционных материалов эпоксидными циклотрифосфазеновыми производными // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. V. 22.– № 4. – С.98-101.
5. Chistyakov E. M., Panfilova D. V., Kireev V. V. etc. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethylphenoxy) cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1148. – P. 1-6.
6. Terekhov I. V., Filatov S. N., Chistyakov E. M., Borisov R. S., Kireev V. V. Synthesis of oligomeric epoxy cyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2017. – V. 192. – №. 5. – P. 544-554.
7. Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н. и др. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – V. 24. – № 2. – P.85-90.
8. Bolink H.J., Santamaria S.G., Sudhakar S. etc. Solution processable phosphorescent dendrimers based on cyclic phosphazenes for use in organic light emitting diodes (OLEDs) // Chemical Communications. – 2008. – № 5. – P. 618-620.
9. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез-дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксидциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. № 4. – С.114-117.
10. Ражева Т.А., Никовский И.А., Тупиков А.С. Получение гекса-п-ацетофеноксидциклотрифосфазена и б-дикетона на его основе // Успехи в химии и химической технологии.– 2016.– Т. 30.–№ 10.– С. 82-84.
11. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N. etc. Hexa-para-aminophenoxy cyclo-triphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // International Polymer Science and Technology. – 2015. – V. 42.– № 7. – P. 31.
12. Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N. etc. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88. – № 5. – P. 866-870.
13. Чистяков Е. М., Панфилова Д. В., Киреев В. В. Карбоксильные производные фосфазенов // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №. 5. – С. 807-816.
14. Nishimoto, T., Yasuda, T., Lee, S. Y. etc. Six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs // Materials Horizons. – 2014. – V. 1. – №. 2. – P. 264-269.

УДК 678.5

Никонов В.А., Хасянов Р.Ш., Жданов И.А., Шаталова Е.А., Рудаковская Е.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ГРАФИТОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6

Никонов Владислав Алексеевич, магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Хасянов Рушан Шамильевич, прикрепленец кафедры технологии переработки пластмасс;
Жданов Игорь Андреевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Шаталова Екатерина Андреевна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Рудаковская Елена Георгиевна, к.т.н., заведующая кафедрой математики;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
 Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Работа посвящена созданию теплопроводных композиционных материалов, предназначенных для использования в электротехнике и машиностроении. Проведены исследования влияния степени наполнения графита на теплопроводность и деформационно-прочностные свойства композита.

Ключевые слова: полиамид, композиты, графит, теплопроводность.

AN INVESTIGATION ON THERMAL CONDUCTIVITY AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THERMAL CONDUCTING GRAPHITE FILLED COMPOSITES BASED ON POLYAMIDE 6

Nikonov V.A., Khasyanov R.Sh., Zdanov I.A., Shatalova E.A., Rudakovskaja E.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work is dedicated to the creation of heat-conductive composite materials designed for use in electrical and mechanical engineering. The investigations of the influence of the graphite's degree of filling on thermal conductivity, mechanical strength and elongation. properties of the composite were carried out.

Keywords: polyamide, composites, graphite, thermal conductivity.

Введение

Явление теплопроводности заключается в том, что кинетическая энергия атомов и молекул, которая определяет температуру тела, передаётся другому телу при их взаимодействии или передаётся из более нагретых областей тела к менее нагретым областям.

Теплопроводность — это процесс переноса внутренней энергии от более нагретых частей тела (или тел) к менее нагретым частям (или телам), осуществляемый хаотически движущимися частицами тела (атомами, молекулами, электронами и т.п.).

Теплоперенос в полимерах в значительной степени зависит от структуры полимера в целом, степени упорядоченности структурных элементов в пределах одной макромолекулы и внутримолекулярной подвижности.

Теплопроводные полимерные композиты могут заменить металлы во многих областях применения. Это является нестандартным решением, поскольку полимеры обычно используются из-за их теплоизоляционных свойств. Преимущества теплопроводящих полимеров над металлами — это их меньшая плотность, повышенная коррозионная и химическая стойкость. Однако полимеры имеют много недостатков: например, ползучесть, термическая нестабильность и др. Основным применением теплопроводящих полимеров являются радиаторы и компоненты электротехнических изделий. Другими возможными преимуществами являются более быстрое время цикла литья под давлением и улучшенная термическая стабильность[1].

Возрастающий спрос на более мелкие, более легкие и быстрые машины и электронику вызывает потребность в новых материалах. Кроме того, отрасль имеет растущую потребность в адаптации свойств материалов к определенным требованиям, в том числе к теплопроводности.

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования являлся полиамид 6 для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, поставляемый компанией ОАО "Гродно Азот", который наполняли графитом марки "ГАС - 3" (ГОСТ 4404-78), производимый ООО "Тайгинский карьер".

Перед смешиванием гранулы ПА6 и графит сушили при 80 ° С в течение 10 часов. Сырье и наполнители без введения каких-либо модификаторов были предварительно смешаны и подвергались интенсивному перемешиванию в течение 10 мин. Подробные составы композиций ПА6 / графит приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначения и составы композитов

Композиции	ПА-6 (масс. %)	Графит (масс. %)
ПГ0	100	0
ПГ10	90	10
ПГ20	80	20
ПГ30	70	30
ПГ40	60	40
ПГ50	50	50

Композитные системы были изготовлены на шестизонном двушнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков компании

Nanjing Chuangbo Machinery Co. при температурах от 250 до 265°C и с отношением L/D = 42 (D = 26мм). Затем экструдат гранулировали и сушили в течение 8 ч при 80 °С. После чего гранулы формовали в круглые пластины диаметром 12,7 мм и толщиной 2 мм и образцы типа 1В по ГОСТ 11262-2017 [2] с помощью термопластавтомата.

Образцы круглых пластин диаметром 12,7 мм и толщиной 2 мм использовали для испытания на теплопроводность (по плоскости) с помощью метода лазерной вспышки (ГОСТ Р 57943-2017 (ИСО 22007-4:2008)) при температуре 30°C.

Обсуждение результатов

Теплопроводность композитов ПА6/графита показана на рисунке 1. Теплопроводность медленно возрастает при содержания графита ниже 40 мас.%. и резко увеличивается, когда содержание графита превышает 40 мас.%. Очевидно, это связано с тем, что частицы чешуйчатого графита могут занимать достаточный объем в матрице ПА6 чтобы контактировать друг с другом и образовывать теплопроводные сети, когда содержание графита превышает 40 мас.%, а тепловая энергия могла быстро проходить по теплопроводящим сетям.

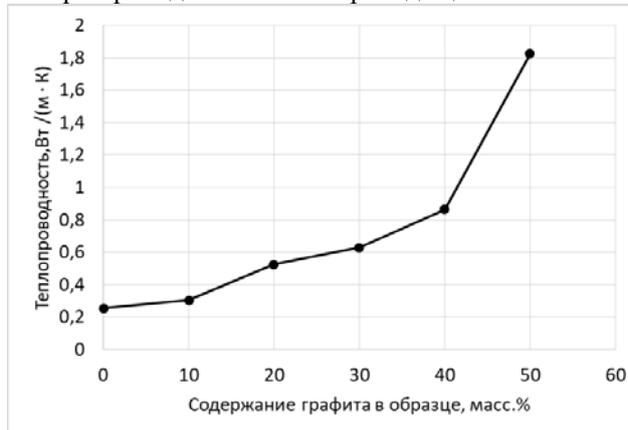


Рис. 1. Зависимость теплопроводности композита от степени наполнения композита

Теплопроводность композита ПГ50 достигает 1,852 Вт/(м · К), что почти в 10 раз выше значения чистого ПА6.

Были проведены испытания по определению механической прочности и деформации при растяжении. Испытания проводились по ГОСТ 11262.

Как видно из данных, представленных на рисунке 2, прочность образцов растет с увеличением содержания графита. Общее повышение значений прочности можно объяснить следующим образом. Возможно, ввиду того что частицы графита имеют высокое количество активных функциональных групп, адгезия наполнителя к матрице достаточно велика, в свою очередь частицы наполнителя обладают достаточно высоким аспектным числом.

Некоторые отклонения в прочностных показателях могут быть связаны с недостаточно равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице.

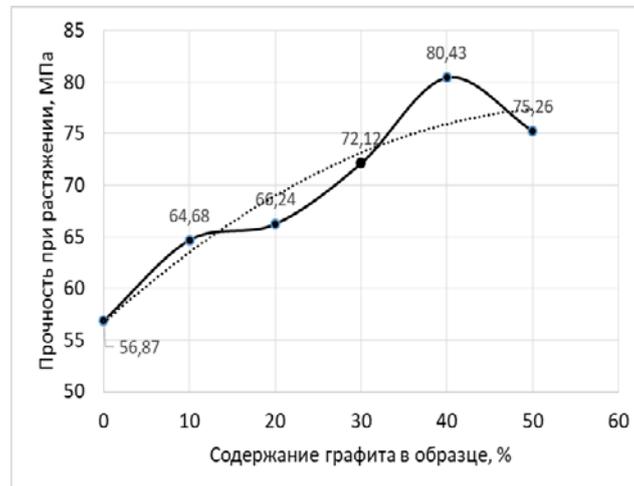


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении композита от степени наполнения графитом

Деформация образцов многократно падает при введении уже 10% наполнителя и практически не меняется впоследствии. Это может быть связано с тем, что при наполнении термопластов жесткими наполнителями в количестве более 20% наблюдается переход от пластического течения к хрупкому разрушению [3]. Однако, в данном случае этот переход наблюдается уже при 10% наполнении.

Полученные результаты сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Удлинение образцов

Образец	Удлинение, %
ПГ0	433,32
ПГ10	10,99
ПГ20	12,68
ПГ30	10,57
ПГ40	8,11
ПГ50	9,24

Выводы

Проведенные исследования показывают, что наибольший интерес представляют высоконаполненные композиции, так как удлинение образцов практически не зависит от концентрации графита. Так, при использовании образца ПГ50 можно добиться некоторого повышения прочности и многократного увеличения теплопроводности.

Значение этой работы заключается в том, что улучшение теплопроводящих свойств композитов ПА6/графит достигается при использовании метода экструдирования и литьевого формования, что может быть эффективно при промышленном производстве теплопроводящих полимерных композитов.

Список литературы

1. Erik H. Weber. Development and Modeling of Thermally Conductive Polymer//Carbon Composite. Houghton, Michigan, December. – 2001. – P.3.
2. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытаний на растяжение. – Введ. 10.01.2018 М.: Стандартиформ, 2018. – 24 с.
3. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А Берлина – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

УДК 678.5

Новоселова Ю.И., Пауков А.М., Шерышев М.А., Акимов К.В., Диканова Н.С.

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ В CAD-СИСТЕМАХ НА ПРИМЕРЕ ПРОГРАММЫ SOLID WORKS

Новоселова Юлия Ильинична, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nrm-9@mail.ru;

Пауков Алексей Михайлович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Акимов Кирил Владимирович, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Диканова Наталья Сергеевна, магистрант 2 года кафедры технологии переработки пластмасс,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Описываются способы технологической подготовки производства для литья полимерных изделий с помощью метода 3D-моделирования, а также рассматриваются проблемы, возникающие на этапах подготовки, и предлагаются пути их решения.

Ключевые слова: 3D-модель, программное моделирование, литье под давлением, проектирование, испытания, пластмассовое изделие.

3D-MODELING IN CAD-SYSTEMS ON THE EXAMPLE OF THE SOLID WORKS PROGRAM

Novoselova Y.I., Paukov A.M., Sheryshev M.A., Akimov K.V., Dikanova N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The methods of technological preparation of the production for molding polymer products using the 3D modeling method are described, as well as problems encountered during the preparation stages and ways of their solution are suggested.

Keywords: 3D-model, software modeling, injection molding, engineering, testing, plastic product.

Современное производство невозможно представить без допроизводственного моделирования продукции. С появлением 3D-технологий производители полимерных изделий получили возможность значительной экономии времени и уменьшения финансовых затрат. С помощью 3D-моделирования конструкторы создают трехмерные изображения деталей и объектов, которые в дальнейшем можно использовать для прототипов объекта и создания пресс-форм.

Разработка 3D-моделей является очень важным этапом проектирования, так как в последующем именно трехмерная модель изделия выступает в роли исходных данных для проведения расчетов, САЕ-анализа, выпуска конструкторской документации, создания технологических процессов, проектирования приспособлений, разработки управляющих программ для станков с ЧПУ и множества других проектных задач. Для получения качественного изделия 3D-модель должна быть максимально точной, проработанной до мельчайших подробностей, так как от этого напрямую зависит конечный результат.

Поскольку процесс проектирования носит итерационный характер, проектировщик вынужден неоднократно вносить изменения в проект с целью улучшения технических характеристик проектируемого объекта. Контролировать эти изменения вручную достаточно сложно, учитывая большое количество варьируемых проектных параметров. Ошибки, допущенные на ранних этапах

проектирования, могут коренным образом повлиять на характеристики разрабатываемого изделия и существенно снизить его конкурентоспособность. В связи с этим вопрос ускорения процесса проектирования для большинства предприятий и конструкторских бюро приобретает в настоящий момент особую актуальность. Качественный выигрыш от использования САПР достигается за счет увеличения степени типизации принимаемых проектных решений, а также за счет принципиальной возможности при меньших издержках решить более сложные технические задачи.

Используя возможности программного моделирования, можно построить и создать трехмерные полимерные изделия различной степени сложности, формы, конфигурации, составлять из них сборки узлов и агрегатов, проводить прочностные расчеты спроектированных деталей, создавать анимации и фотореалистичные изображения конструкций узлов, оформлять качественные чертежи в соответствии с ЕСКД. Данным методом проектируются объекты машиностроения, архитектуры, мебельного производства.

В качестве примера на рисунке 1 показан образец спроектированной модели в программе Solid Works изделия доска разделочная [1].

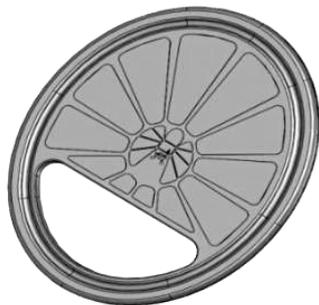


Рис.1. Доска разделочная

После создания 3D-модели изделия проводят серию подготовительных процессов перед стартом производства (рис. 2).

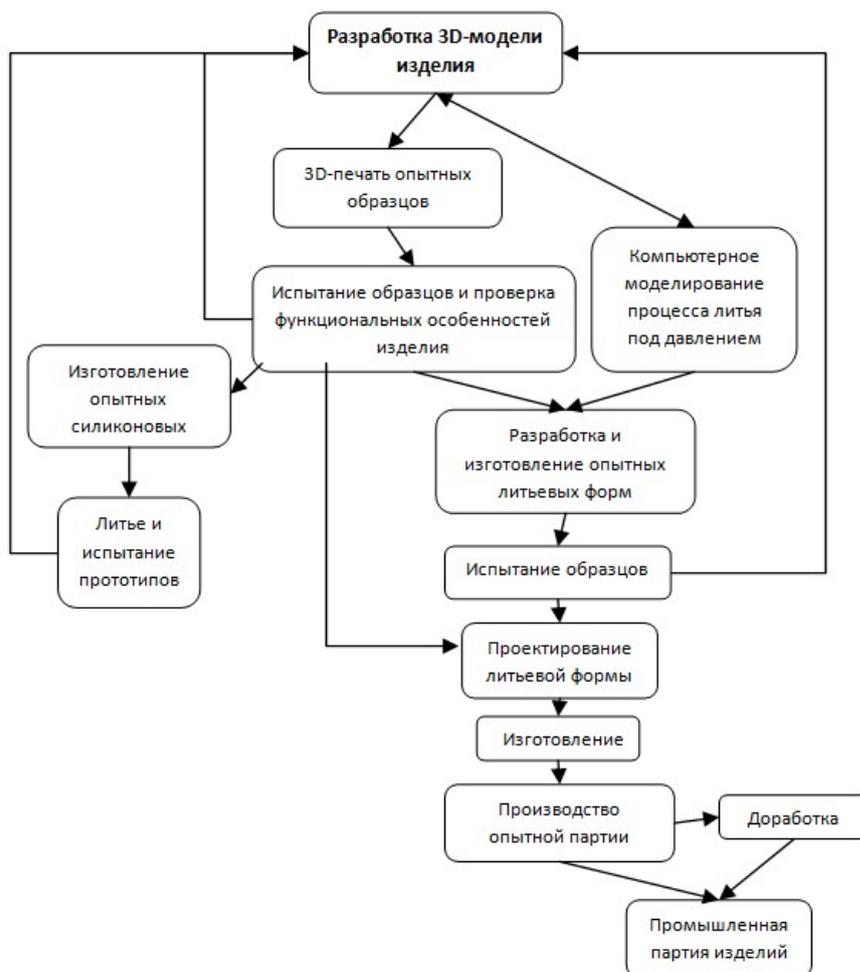


Рис.2. Полный цикл процесса подготовки изделия

После создания виртуального прототипа, в роли которого выступает 3D-модель, исходя из поставленных задач, мы можем приступить к печати на 3D-принтере опытных образцов. Физический прототип используют в целях последующего изготовления пресс-форм или штампов. Далее следует процесс изготовления силиконовых форм, отливки прототипов и их испытания.

Следующий вариант анализа изделия заключается в использовании компьютерного моделирования процесса литья под давлением, где есть возможность воспроизвести и проконтролировать процесс литья образца. Это

позволит проанализировать конструкцию изделия и литниковой системы, определить примерные технологические параметры литья.

На протяжении всего процесса разработки изделия, прототипы используются в четырех целях: изучения принимаемых проектных решений; информирования руководства и сторонних участников проекта; проверки интегрируемости компонент; демонстрации достигнутых результатов.

Прототипы могут снижать риск проведения дорогостоящих итераций. Во многих случаях результаты контроля или тестирования могут говорить о том, что определенный этап разработки

нужно выполнить заново. Например, если отлитая из пластмассы деталь недостаточно хорошо стыкуется с сопрягаемыми деталями, то это может привести к повторному проектированию и изготовлению пресс-формы. Если же выполнить обработку сопряжения детали с другими деталями с помощью прототипа, то вероятность проведения дорогостоящей итерации по проектированию и изготовлению пресс-формы может быть снижена [2]. Убедившись в том, что модель конструктивно нас устраивает, а процесс литья по технологическим параметрам соответствует требованиям, можно приступать к следующим этапам производства: разработке, изготовлению опытных литьевых форм и последующим испытанием в них образцов. Если отливка в формах проходит успешно, то далее происходит проектирование литьевой формы, ее изготовление и затем производство опытной партии изделий. В противном же случае, если образцы отливаются с дефектами, мы возвращаемся к исходной 3D-модели и дорабатываем ее [3]. В случае успешной отливки образцов, начинается производство опытной партии изделий, ее проверка на сходство с требуемыми параметрами и далее производство промышленной партии. Если в испытуемом изделии обнаружались внешние или геометрические дефекты, то необходимо доработать литьевую форму. По данному алгоритму было спроектировано и создано изделие: доска разделочная. 3D-модель сборки и ее чертеж представлены на рисунках 3,4.

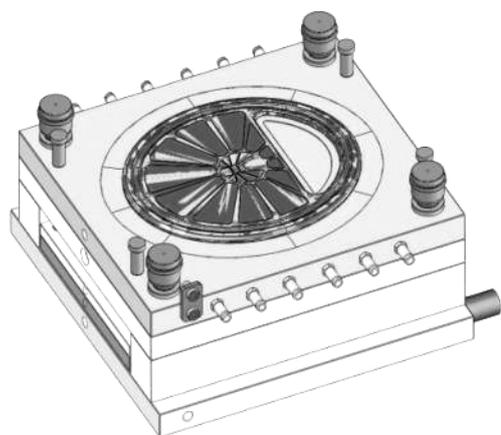


Рис. 3. Сборка изделия доска разделочная

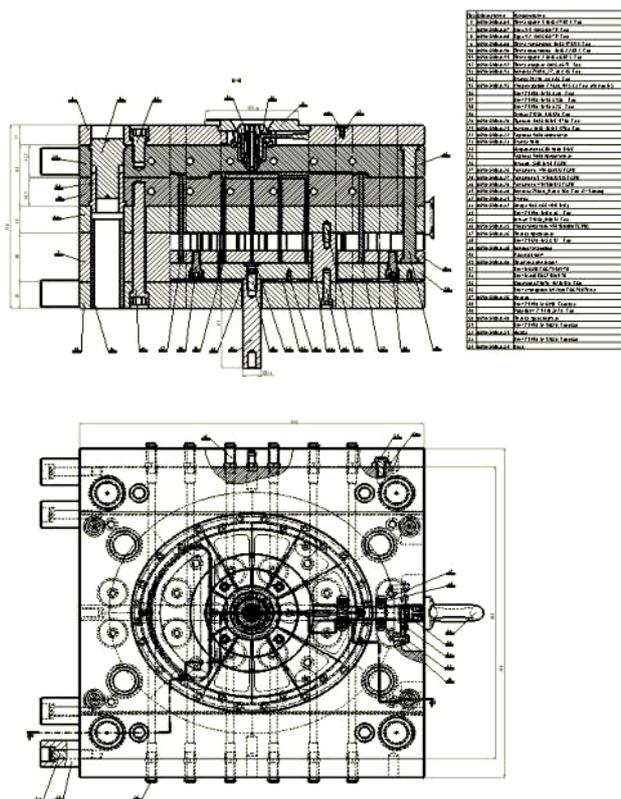


Рис. 4. Чертеж сборки изделия доска разделочная

В результате, используя предложенный алгоритм подготовительных процессов, мы можем сделать производство пластмассовых изделий более качественным и эффективным.

Авторы выражают благодарность коллективу конструкторского отдела ООО «ТЭК Техоснастка» за предоставление материалов, использованных при написании статьи.

Список литературы

1. Руководство SolidWorks 2007/ Н.Ю. Дударева, С.А. Загайко. — Спб.: БХВ-Петербург, 2007. — С.42-45.
2. 3D-моделирование в AutoCAD, КОМПАС-3D, SolidWorks, Inventor, T-Flex: Учебный курс./ Большаков В.П., Бочков А.Л., Сергеев А.А. — Спб.: Питер, 2011. — С.65-71.
3. Конструирование литьевых форм в 130 примерах / Г.Гастров, Э.Линднер, П.Унгер; под ред. А.П. Пантелеева, А.А. Пантелеева. — Спб.: Профессия, 2006. — С.112-113.

УДК 541.64:547.241

Орлов А.В., Сарычев И.А., Сиротин И.С.

СИНТЕЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА БАЗЕ ФОСФАЗЕНОВ СО СПИРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Орлов Алексей Владимирович, магистрант второго курса кафедры химической технологии технических масс, e-mail: alexeyorlovvladimirovich3829@gmail.com;

Сарычев Игорь Анатольевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Сиротин Игорь Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Разработка новых экологически безопасных связующих для термостойких полимерных композиционных материалов является актуальной проблемой в наше время. В настоящей работе представлены методика синтеза фосфазенсодержащей эпоксидной смолы со спироциклическими фрагментами, анализ полученных продуктов и их структура.

Ключевые слова: фосфазены, эпоксидные смолы, спироциклы, полимерные композиционные материалы.

SYNTHESIS OF EPOXY RESIN CONTAINING SPIROCYCLIC FRAGMENT BASED ON PHOSPHAZENES

Orlov A.V., Sarychev I.A., Sirotn I.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The development of new environmentally friendly binders for heat-resistant polymer composite materials is an actual problem in our time. In this paper, we present a methodology for the synthesis of phosphazene-containing epoxy resin with spirocyclic fragments, analysis of the products obtained and their structure.

Keywords: phosphazenes, epoxy resins, spirocycles, polymer composites materials.

Введение

В настоящее время, полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко распространены во многих областях деятельности человека. К ним относятся лакокрасочная промышленность и производство заливочных компаундов для электротехники, клеев и герметиков. ПКМ выступают в роли высоко ответственных изделий, предназначенных для авиационных и космических технологий, судо- и машиностроения. Композиты на основе полимерных матриц обладают свойствами, превосходящими по своим показателям традиционные материалы, к ним относятся: прочность на разрыв и сжатие, модуль прочности и растяжения, хим-, водо-, свето- и коррозионная стойкость, прекрасные диэлектрические показатели. Именно высокие значения вышеперечисленных характеристик ПКМ в совокупности с простотой изготовления изделий из них стали причиной их повсеместного применения [1]. Несмотря на достоинства композитов на основе полимерных связующих, к их существенным недостаткам относят высокую горючесть и низкие показатели тепло- и термостойкости [1]. Для устранения перечисленных недостатков прибегают к модификации пропиточного состава, заключающейся в применении либо аддитивных, либо реактивных способов. Аддитивная методология подразумевает введение в состав связующего карбоната кальция, диоксида кремния, оксида титана, алюминия или порошка их перламутра [2]. Существенным недостатком описанного способа является значительное снижение показателей физико-механического комплекса за счёт неравномерного распределения и выслаивания, что сужает круг применения модифицированных

материалов. В отличие от аддитивного метода, реактивный способ заключается во введении в состав связующего таких соединений, которые в процессе отверждения химически связываются с матрицей композиции, что, в свою очередь, исключает неравномерное распределение в связующем и выслаивание модификатора [2]. Среди соединений, применяемых в качестве модификаторов реактивного типа, наиболее распространенными являются вещества, содержащие в своём составе атомы фосфора, азота или их комбинации. Одним из представителей фосфорсодержащего класса модификаторов является 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфобензотриазин-10-оксид (DOPO) и его производные, показывающие прекрасные огнестойкие характеристики, но существенно снижающие тепло- и термостойкие показатели композиций [3]. Однако, наибольший интерес учёных и исследователей занимают хлорфосфазены, содержащие атомы фосфора, азота и хлора. Последние позволяют вводить в состав фосфазенов различные органические радикалы, что расширяет возможности их применения и модификации [4]. Среди фосфоразотистых соединений немалое внимание уделяется фосфазенсодержащим эпоксидным смолам, относящимся к модификаторам реактивного типа и позволяющие регулировать свойства композиций на основе эпоксидных связующих в широких пределах [2, 5, 6]. Основным веществом, с которым работают учёные и исследователи является гексахлорциклотрифосфазен, представляющий собой шестичленный гетероцикл, состоящий из чередующихся атомов фосфора и азота, с двумя атомами хлора у каждого фосфора. Данное соединение является модельным, что обусловлено

относительной простотой его получения, идентификации и модификации. Ввиду наличия шести атомов хлора в молекуле гексахлорциклотрифосфазена, зачастую прибегают к снижению функциональности цикла во избежание межмолекулярных сшивок в процессе получения других соединений на его основе. Чаще всего для этих целей используют либо монофункциональные фенолы, такие как фенол, крезолы, либо бифункциональные вещества, такие как пирокатехин или о-фенилендиамин. Spirocyclophosphazenes характеризуются высокой температурой плавления, что может сыграть решающую роль в повышении как тепло- и термостойкости, так и огнестойкости композиций, модифицированных данными соединениями [4].

В качестве прототипа одностадийного синтеза был выбран патент № 2537403 сотрудников кафедры ХТП РХТУ им. Д. И. Менделеева, в котором подробно описан одностадийный способ получения эпоксидной смолы, модифицированной эпоксифосфазенами [7].

В настоящей работе представлена методика одностадийного синтеза смеси, состоящей из частично замещённого эпоксидированного спироциклофосфазена и диглицидилового эфира дифенилолпропана.

Экспериментальная часть

В трёхгорлую круглодонную колбу объёмом 250 мл, снабжённую механическим перемешивающим

устройством и прямым холодильником, загружают 1,00 г (0,0028 моль) гексахлорциклотрифосфазена и 0,54 г (0,0028 моль) 2,2'-дигидроксибифенила и 50 мл эпихлоргидрина. Нагревают реакционную массу до 65 °С и термостатируют при этой температуре до полного растворения веществ. После чего порционно загружают сухую калиевую щёлочь в количестве 1,61 г (0,0287 моль) и продолжают реакцию в течение 30 минут (реакция 1). Затем в колбу порционно вносят раствор 5,24 г (0,0230 моль) бисфенола А в 50 мл эпихлоргидрина, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 70 °С и ведут реакцию в течение одного часа (реакция 2). По истечении времени, содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и отгоняют фильтрат на вакуумно-ротаторном испарителе при температуре не более 90 °С в течение 2 часов. На выходе получают 7,0 г (86,6 %) светло-желтой стеклообразной массы с эпоксидным числом 16,50 %.

Обсуждение результатов

Анализ продуктов реакции проводили при помощи ³¹P ЯМР спектроскопии и MALDI TOF масспектрометрии.

Из фосфорного ЯМР спектра (рисунок 1) видно, что на первой стадии реакции образуется моноспироциклофосфазен с характерной группой сигналов в области 25,00 м.д. (дублет) и 11-12,5 м.д. (триплет).

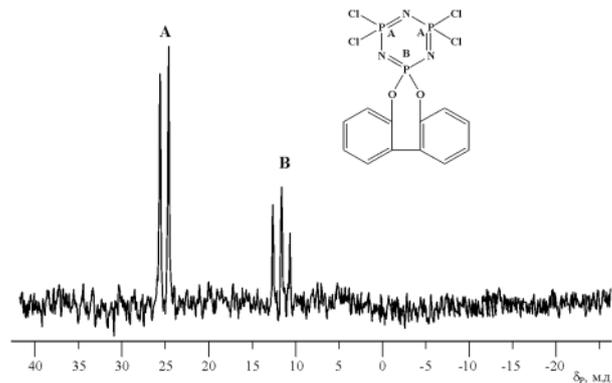
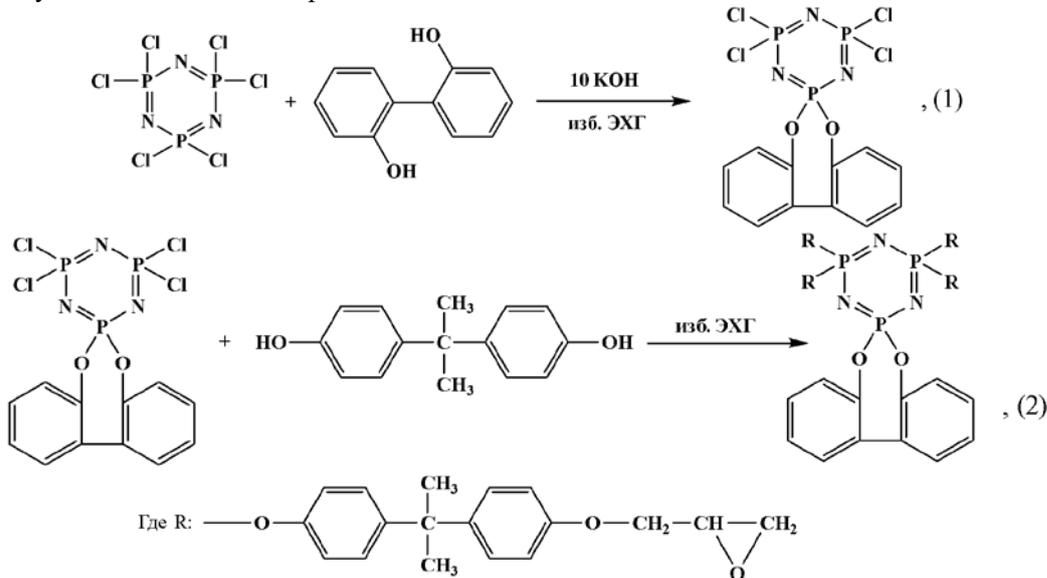


Рис. 1. ³¹P ЯМР спектр моноспирофосфазена

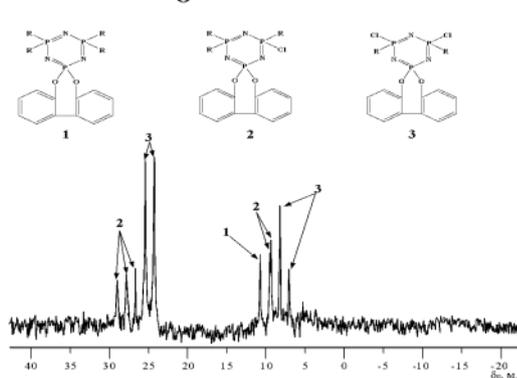


Рис. 2 ³¹P ЯМР спектр смеси эпоксиспирофосфазенов

Из фосфорного ЯМР спектра (рисунок 2) второй стадии видно, что в ходе реакции в данных условиях образуется смесь тетра- (характерная система дублет (23-24 м.д.) и триплет (8,26 м.д.), пента- (система триплет (26 м.д.) и дублет (10 м.д.) и смесь гексазамещённых (синглет 11 м.д.) продуктов.

Протонный ЯМР спектр полученных олигомеров идентичен протонному спектру эпоксидной смолы ЭД-20.

Из MALDI TOF масс спектрометра продуктов реакции (рисунок 3) видно, что помимо целевого продукта реакции с соотношением $m/z = 1452$, в готовой смоле присутствуют олигомеры с разной степенью замещения фосфазенового кольца и разветвления ($m/z = 1071$; $m/z = 1204$; $m/z = 1729$; $m/z = 2013$). Также в смеси в очень малых количествах обнаружены олигомеры с $m/z = 2013$, представляющие собой сшитые молекулой 2,2'-дигидроксибифенила полностью замещённые фосфазеновые кольца с удлинённым на одно звено диана олигомерным участком.

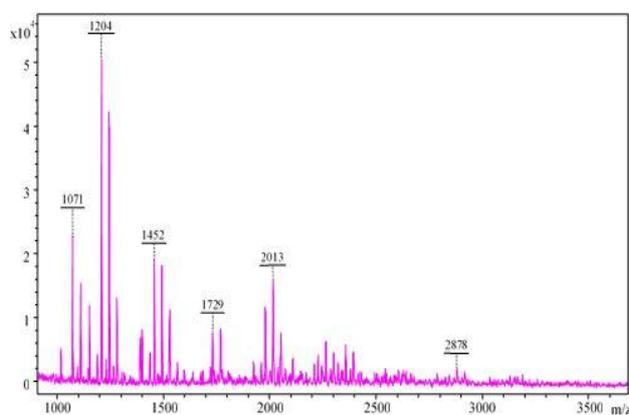


Рис.3. MALDI TOF масс спектрометр продуктов реакции 2

Таблица 1. Расшифровка MALDI TOF масс спектра

Формула	m/z
$P_3N_3Cl_2(C_{12}H_8O_2)(C_{18}H_{20}O_3Cl)_2$	1071
$P_3N_3Cl_1(C_{12}H_8O_2)(C_{18}H_{19}O_3)_3$	1204
$P_3N_3(C_{12}H_8O_2)(C_{18}H_{19}O_3)_4$	1452
$P_3N_3(C_{12}H_8O_2)(C_{18}H_{19}O_3)_3(C_{18}H_{19}O_2(OH)C_{18}H_{19}O_3)$	1729
$P_3N_3(C_{12}H_8O_2)(C_{18}H_{19}O_3)_2(C_{18}H_{19}O_2(OH)C_{18}H_{19}O_3)_2$	2013
$P_6N_6(C_{12}H_8O_2)_2(C_{18}H_{19}O_3)_4(C_{18}H_{20}O_3Cl)(C_{18}H_{19}O_2(OH)C_{18}H_{19}O_3)$	2878

Как видно из ЯМР и MALDI TOF спектров в ходе проведения реакции между гексахлорциклотрифосфазеном, 2,2'-дигидроксибифенилом и бисфенолом А в условиях патента имеется возможность получения искомого спироэпоксициклотрифосфазена. Однако продукты реакции представляют собой сложную смесь, состоящую из олигомеров разной степени замещённости и гидролиза эпоксидных групп, что объясняет меньшее по сравнению с теоретическим эпоксидное число полученной смеси. Исходя из анализа полученных данных, можно сделать вывод, что одностадийный способ получения спироэпоксициклотрифосфазенов удовлетворительно подходит в качестве быстрого, экономичного и легкого метода получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Недостатками одностадийности синтеза являются неполнота замещения в фосфазеновом кольце, межмолекулярные сшивки и частичный гидролиз эпоксидных групп, которые планируется устранить в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58316X0056

Список литературы

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб: Профессия, 2009. – С.556.
2. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе : дис. канд. хим. наук. М.: 2014. РХТУ им. Д. И. Менделеева, С. 124.
3. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent // Xu W. [et al]. Polym. Degrad. Stab. 2015. – Vol. 122. – P. 44–51.
4. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М., Мир. – 1976. – С. 563.
5. Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе: дис. канд. хим. наук. М.: 2013. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 129 с.
6. Панфилова Д.В. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11 (192). – С. 90–92.
7. Патент РФ № 2537403 03.07.2013.

УДК 543.08

Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Павлов А.В., Алексеенко А.В.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**Павлов Сергей Алексеевич**, д.х.н., профессор, главный специалист кафедры ЛКМ, e-mail: chemlab.info@yandex.ru;**Павлов Алексей Сергеевич**, к.х.н., инженер кафедры ЛКМ;**Максимова Елена Юрьевна**, зав. лабораторией кафедры ЛКМ;**Павлов Александр Валерьевич**, ассистент кафедры ЛКМ;**Алексеенко Антон Владимирович**, инженер кафедры ЛКМ;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*В работе приведены новые перспективы создания оптических химических сенсоров на основе квантовых точек, обладающих целым рядом уникальных оптических и электрофизических свойств.***Ключевые слова:** квантовые точки, оптические химические сенсоры.**QUANTUM DOTS: NEW PERSPECTIVES OF CREATING OPTICAL CHEMICAL SENSORS**Pavlov S.A., Pavlov A.S., Maksimova E.Yu., Pavlov A.V., Alekseenko A.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*The paper presents new prospects for the creation of optical chemical sensors based on quantum dots, possessing a number of unique optical and electrophysical properties.***Keywords:** quantum dots, optical chemical sensors.

Основным направлением аналитической химии в последние годы является разработка сенсоров, чувствительных к различным веществам. В настоящее время сенсоры находят широкое применение в различных областях науки и техники: физике, химии, биохимии, медицине, для проведения биохимических анализов в клинических условиях и даже для проведения индивидуального химического анализа в домашних условиях. Преимуществом использования сенсоров по сравнению с другими методами анализа является то, что можно проводить анализ в реальном времени, не прибегая к необходимости работать в лаборатории. Современные сенсоры характеризуются высокой чувствительностью и селективностью и используются там, где требуется быстрое получение информации о наличии в окружающей среде или в интересующем нас объекте интересующих нас веществ – аналитов. Если аналитический сигнал создается с участием биологических или биохимических компонентов или реакций, то такой сенсор часто называют биосенсором [1]. Также биосенсорами называю любые датчики, которые используются в медицинских, биохимических или биологических средах (рис.1).

Наибольший интерес в данной области вызывают так называемые химические оптические сенсоры [2].

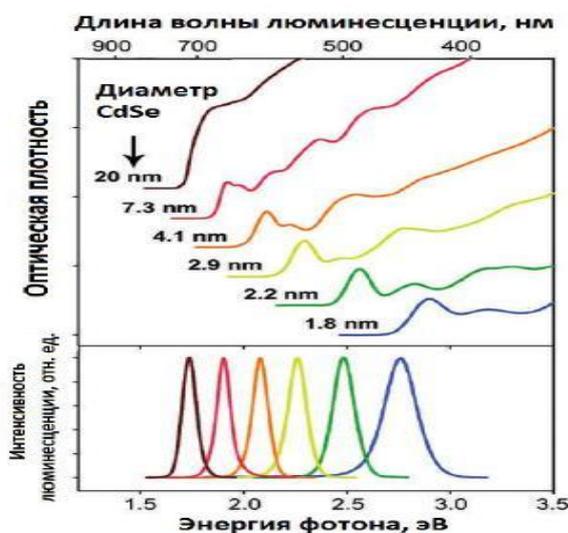


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в зависимости от их характеристического размера

Эти приборы отличаются высокой чувствительностью, селективностью и стабильностью в работе. Химические оптические сенсоры используют следующие принципы действия. Во-первых, это может быть регистрация изменения спектра поглощения при прохождении света через чувствительный элемент. Во-вторых, это изменение спектров диффузного рассеяние или отражения света от подложки, в качестве которой используется чувствительный элемент. В-третьих, аналитический сигнал может быть сформирован изменением интенсивности люминесценции

чувствительного элемента. Остановимся на последнем методе более подробно.

Люминесцентные сенсоры являются в последнее время наиболее перспективными. Чувствительный элемент этих датчиков, как правило, содержит органические люминофоры, характер люминесценции которых определенным образом зависит от взаимодействия с молекулами определяемого вещества. Так, например, целый ряд красителей (таких как метиловый красный, нитрофенол, тринатриевая соль гидроксипирентрисульфоната и некоторые другие) может изменять характер люминесценции при изменении pH среды. Галогенид-анионы оказывают влияние на люминесценцию катионов акридиния и хинидиния. Имеется также ряд органических красителей, люминесценция которых реагирует на присутствие ионов калия и натрия - в растворе, кислорода, озона и сернистого газа- в газовой фазе.

Большие перспективы в создании люминесцентных сенсоров открыло создание в последние годы нового поколения коллоидных полупроводниковых люминофоров на основе халькогенидов кадмия – так называемых квантовых точек (КТ) [3]. Квантовые точки это полупроводниковые нанокристаллы с характеристическим размером 1-10 нм, которые обладают управляемой фотолюминесценцией благодаря эффекту размерного квантования. КТ обладают целым рядом уникальных оптических и электрофизических свойств, делающих их особо ценными для использования в качестве оптических сенсоров.

1. Широкая полоса (практически сплошного) оптического поглощения, распространяющаяся от синей видимой до ближней ультрафиолетовой областей спектра, что позволяет возбуждать эмиссию одновременно на любой длине волны видимого спектра.

2. Узкая симметричная форма пика поглощения с полушириной не более 30-35 нм. Спектры поглощения и люминесценции квантовых точек приведены на рисунке 1.

3. Высокий стоксовский сдвиг более 200 нм.

4. Высокий квантовый выход 60-90%.

5. Высокая фотостабильность и светостойкость, существенно более высокая, чем у традиционных органических люминофоров.

6. Существенно более высокая яркость эмиссии, чем у традиционных люминофоров.

Другой особенностью КТ является зависимость интенсивности люминесценции от состава окружающей среды, что представляется особо важным для использования в люминесцентных оптических сенсорах. Указанные выше квантовые точки, как правило, представляют собой ядро из CdSe, покрытое оболочкой из полупроводника с более широкой запрещенной зоной, состоящей из CdS и ZnS. Покрытие ядра полупроводниковой оболочкой существенно повышает квантовый выход за счет того, что оболочка пассивирует поверхностные электронные состояния, через

которые может происходить безызлучательная рекомбинация. Схема формирования зонной структуры квантовой точки приведена на рисунке 2.

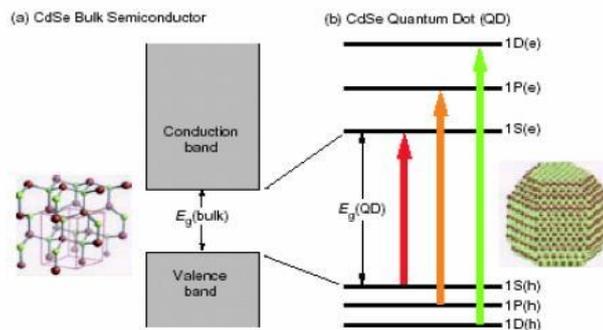


Рис. 2. Схема формирования зонной структуры квантовых точек на основе CdSe/CdS/ZnS

Основой формирования аналитического сигнала от чувствительного элемента является изменение интенсивности эмиссии за счет избирательного тушения молекулами аналита. Механизмы такого тушения достаточно разнообразны. Это может быть образование уровней на поверхности наночастиц, участвующих в процессах безызлучательной рекомбинации избыточных носителей. По таким механизмам, возможно, протекает тушение молекулами синглетного кислорода, озона, пероксида водорода, галогенов и многими другими. Квантовые точки были также использованы для анализа паров метанола и этанола, взаимодействие с которыми также приводит к разгоранию люминесценции, что связано со способностью молекул спиртов отдавать электроны и пассивировать поверхностные состояния.

Возможно также протекание процессов тушения за счет резонансной передачи энергии электронного возбуждения, в частности, за счет ферстеровского диполь-дипольного механизма, где КТ выполняют роль донора. Эти механизмы могут быть эффективно использованы для детектирования ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , а также Zn^{2+} и др.) [4]. Нами было установлено, что линейная зависимость падения интенсивности люминесценции наблюдается от концентрации ионов тяжелых металлов от 10^{-4} ммоль/г до 10^{-2} моль/г. Интересно также отметить, что здесь могут иметь место эффекты «включения». Если тушение проводится в присутствии анионов серы, то появление ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} вызывает разгорание эмиссии благодаря образованию сульфидов цинка и кадмия.

Важным аспектом разработки оптических сенсоров является придание им совместимости с анализируемыми биологическими средами [5]. Для получения высококачественных квантовых точек с высоким квантовым выходом следует применять методы синтеза в неполярных некоординирующих высококипящих растворителях. Этот метод приводит к получению гидрофобного водонерастворимого продукта, что заметно ограничивает возможность применения в водных и водно-спиртовых биологических средах. Для

придания квантовым точкам гидрофильности и биосовместимости используется ряд экспериментальных приемов. Так, перевод КТ в водную фазу может быть осуществлен путем замещения гидрофобной оболочки триоктилфосфиноксида полярными лигандами. Для этого достаточно использовать простую меркаптановую кислоту. Аналогичным образом гидрофобные КТ могут быть заключены в гидрофильные полимерные микросферы. Здесь следует отметить, что формирование полимерной оболочки вокруг множества флуоресцентных КТ, заключаемых таким образом в полимерную микросферу, позволяет решить все три основные проблемы применения полупроводниковых нанокристаллов в биологии: изоляцию нанокристаллов, их сольubilизацию и ковалентное присоединение к ним биологических молекул.

Принципиальная схема датчика на квантовых точках приведена на рисунке 3. Соответствующая ей измерительная установка, моделирующая оптический датчик, состояла из следующих элементов: планарного конденсатора с нанесенным на него чувствительным слоем, источником возбуждающего излучения, приемником люминесцентного излучения, связанного световодом со спектрометром USB4000, управляемым компьютером. В качестве возбуждающего источника использовали лазер или светодиод с длиной волны излучения 395-405 нм. Электропроводность чувствительного слоя измеряли с помощью измерителя импеданса E7-20 на частоте 1 кГц.

Такое устройство позволило параллельно зарегистрировать как интенсивности люминесценции чувствительного слоя, так и изменение его проводимости.

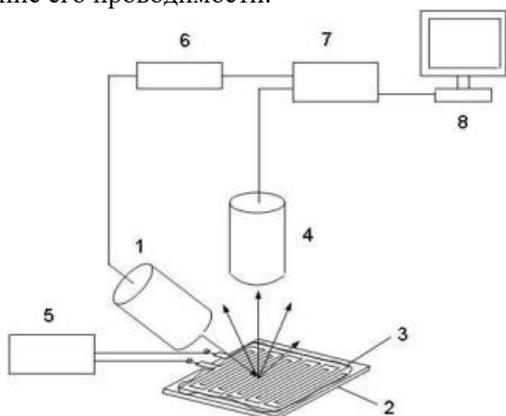


Рис. 3. Оптическая схема датчика, позволяющая проводить одновременные измерения интенсивности фотолюминесценции и электрофизических свойств чувствительного слоя: 1 – источник возбуждающего излучения; 2 – компланарная ячейки типа ВШС на нейтральной подложке; 3 – нанесенный чувствительный слой; 4 – приемник рассеянного излучения; 5 – измеритель импеданса; 6 – блок управления источником возбуждающего излучения (светодиодом или лазером); 7 – спектрометр; 8 – компьютер

В заключение следует отметить, что современные достижения в развитии методов синтеза флуоресцентных нанокристаллов (квантовых точек) с заданными свойствами и методов функционализации их поверхности открыли новые пути создания нового класса флуорофоров для многочисленных биологических и медицинских применений, причем люминесцентные сенсоры на квантовых точках показывают существенно более высокие характеристики, чем аналогичные приборы, построенные на традиционных люминофорах. Мы полагаем, что дальнейшее развитие описанных в настоящей работе наносенсоров позволит решить многие вопросы диагностики и мониторинга медицинских и биологических сред практически во всем интересующем диапазоне концентраций.

Настоящая статья является популярным обзором работ при поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0185 уникальнй идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0185).

Список литературы

1. Биосенсоры: основы и приложения. Под ред. Э.Тернер, И. Карубе, Дж. Уилсон. М.: Мир, 1992. – 614 с.
2. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. М.: Техносфера, 2005. – 366 с.
3. Штыков С. Н., Русанова Т. Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, – № 2. – С. 92.
4. Махаринец А.В. Модель сенсора тяжелых металлов, выполненная на основе квантовых точек // Прикаспийский Журнал: управление и высокие технологии. – 2013. – № 2 (22). Физика твердого тела, наносистем и материалов. – 160с.
5. Смытына В.А., Скодбеева В.М., Малущин Н.В. Полупроводниковые квантовые точки как функциональные элементы для люминесцентных сенсоров. //Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах. Под ред. В.А.Смытыны. Одесса: ОНУ, 2015. – 240с.

УДК 667.6

Павлов А.В., Сивцева К.Т., Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Квасников М.Ю.

ЛАКОКРАСОЧНАЯ СИСТЕМА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО ГРУНТА И САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГОСЯ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЛАКА

Павлов Александр Валерьевич, ассистент кафедры ЛКМ; e-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru;

Сивцева Карина Таллановна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры ЛКМ;

Зеленская Александра Дмитриевна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры ЛКМ;

Федякова Наталия Владимировна, к.т.н, ассистент кафедры ЛКМ;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры ЛКМ;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Целью данной работы являлась разработка системы лакокрасочных покрытий на основе цинк-полимерного катафорезного грунтовочного покрытия и финишного лакового покрытия на основе самовосстанавливающихся полиуретанов. Установлено, что покрытия хорошо совместимы друг с другом, лаковое покрытие способно восстанавливать блеск.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, лакокрасочные покрытия, полиуретаны, катодное электроосаждение.

PAINT AND PAINT SYSTEM OF COATINGS BASED ON METAL-POLYMER PRIMER AND SELF-HEALING POLYURETHANE VARNISH

Pavlov A.V., Sivtseva K.T., Zelenskaya A.D., Fedyakova N.V., Kvasnikov M. Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The purpose of this work was to develop a system of paint coatings based on zinc-polymer cathaphoretic primer coating and finishing lacquer coating based on self-healing polyurethanes. It is established that the coatings are well compatible with each other, the varnish coating is capable of restoring gloss.

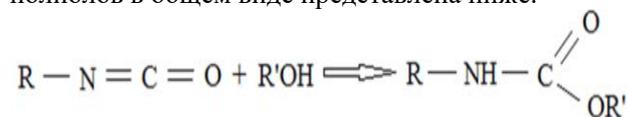
Keywords: paint and varnish materials, paint coatings, polyurethanes, cathodic electrodeposition.

Сочетанием высокой твердости при сохранении высокой эластичности характеризуется полиуретановое покрытие на основе двухупаковочного лакокрасочного материала: олигоэфира и изоцианата. Полиэфиры, как правило, имеют высокое гидроксильное число, низкое кислотное число, и низкую среднюю молекулярную массу (800-3000) [1]. Наиболее широко в промышленности для реакции отверждения применяют бифункциональные изоцианаты и диизоцианаты, например, толуилендиизоцианат, метилendifенилдиизоцианат, гексаметилendifенилдиизоцианат, изофорондиизоцианат и др. Ароматические изоцианаты реагируют значительно быстрее, чем алифатические и, тем более циклоалифатические.

При внедрении в структуру материала эластичные сегменты и увеличении плотности сшивки можно добиться способности к самозалечиванию и устойчивости к царапанию, причем восстановление будет проходить как при повышенных температурах, так и при комнатной только с разной скоростью. Применение таких полимеров может помочь снизить затраты за счет увеличения срока службы изделий, а также избежать затрат на восстановление ЛКП после повреждения покрытия в процессе эксплуатации [2]. Для

получения эффективных самозалечивающихся лакокрасочных покрытий, обладающих пластической деформацией и способностью к регенерации пленки, как полиол, так и полиизоцианат должны обладать высокой функциональностью и эластичностью.

Схема взаимодействия изоцианатов и полиолов в общем виде представлена ниже.



В результате ранее проделанных исследований сотрудниками кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева [3,4,5] было получено методом катодного электроосаждения грунтовочное цинк-полимерное покрытие. Цинк-полимерное покрытие представляет собой наноструктурированное покрытие, которое образуется путем совместного осаждения (in situ) промышленного пигментированного пленкообразователя (эпоксиминовый аддукт, модифицированный блокированным изоцианатом) и металлического наночинка из смеси водных растворов указанного пленкообразователя и ацетата цинка на катоде. Покрытие обладало ценным комплексом свойств, в частности, большей твердостью и более высокой

эластичностью при неизменных адгезии и прочности, а также улучшенными барьерными свойствами по сравнению с обычным пигментированным катафорезным покрытием. Усиленные барьерные свойства, по предположению авторов, связаны с увеличением плотности шивки катафорезного покрытия, а также образованием оксидов и гидроксидов цинка в прикатодном слое в процессе катодного электроосаждения.

В последнее время все большую актуальность приобретают функциональные материалы, это касается и лакокрасочных покрытий. Авторы данной работы впервые создали самовосстанавливающуюся систему покрытий на основе цинк-полимерного катафорезного грунтовочного покрытия и полиуретанового самовосстанавливающего лакового покрытия и изучили ее способность к самовосстановлению при комнатной и повышенной температуре.

Для создания верхнего самозалечивающегося слоя были использованы полиуретановые лакокрасочные материалы фирмы «Attika». В качестве полиольных компонентов выступили Synthoester TH 2325 и Synthoester TH 2532. Synthoester TH 2325 представляет собой 65%-ную гидроксифункциональную полиэфирную смолу в бутилацетате (содержание гидроксильных групп — 6,7%, вязкость по Брукфильду — 2000–5000 мПа×с), а Synthoester TH 2532 представляет собой 70%-ную гидроксифункциональную полиэфирную смолу в бутилацетате (содержание гидроксильных групп — 6,7%, вязкость по Брукфильду 1200–2600 мПа×с). В качестве изоцианатного отвердителя был взят отвердитель фирмы «Attika» Attonate AL 3600. Для создания двухкомпонентного полиуретанового лакокрасочного материала на 100 г Synthoester TH 2325 требуется 40,5 г Attonate AL 3600, а на 100 грамм Synthoester TH 2532 требуется 43,5 г. Характеристики указанных веществ указаны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Характеристики полиольных компонентов

Характеристики полиола	Synthoester TH 2325	Synthoester TH 2532
Гидроксильное число	200-240	200-240
Содержание гидроксильных групп, %	6,1-7,3	6,1-7,3
Кислотное число	Меньше 6	Меньше 6

Таблица 2. Характеристика изоцианатного отвердителя

Характеристика изоцианата	Attonate AL 3600
Массовая доля нелетучих веществ, %	100
Содержание NCO групп, %	23,0-24,0

Нижний грунтовочный слой получали методом катодного электроосаждения при следующих параметрах: напряжение 170 В, продолжительность 120 сек, соотношение пленкообразователь/ацетат цинка по сухому остатку 22 к 1 соответственно. Процесс катодного электроосаждения вели при температуре 30 °С в лабораторной ванне окунания при интенсивном перемешивании и постоянном напряжении, в качестве анода использовали пластину из нержавеющей стали.

Системы покрытий наносились на предварительно обезжиренную органическими растворителями (пластины протирали ветошью, смоченной уайт-спиритом, а затем ветошью, смоченной ацетоном) сталь марки 08 КП. Толщина цинк-полимерных покрытий составила 16-18 мкм, а толщина полиуретановых покрытий, наносимых методом пневматического распыления 80-85 мкм. Для разбавления полиуретановых композиций во время нанесения использовали растворитель Р-189. Рабочая вязкость составила 15-18 секунд по ВЗ-4, а давление при нанесении 2,5 атмосферы.

Способность к самовосстановлению проверялась при нанесении на покрытия дефектов (протиры губкой Scotch Brite). Протиры наносили вручную движением губки по поверхности с одинаковым нажимом. После протиров блеск покрытий падал.

Процесс восстановления происходит при комнатной или при температуре 60 °С (выдержка в сушильном шкафу 2 часа). После окончания эксперимента наблюдалось восстановление блеска только с разной скоростью. Мы объясняем восстановление блеска покрытий подвижностью полимерных сегментов в покрытии, увеличивающихся с ростом температуры.

Данные по оценке эффекта самовосстановления системы покрытий представлены в таблице 3.

Таблица 3. Оценка эффекта восстановления финишных покрытий на основе Synthoester TH 2325 и Synthoester TH 2532 отвердителя Attonate AL 3600

Основа материала финишного покрытия	Synthoester TH 2325		Synthoester TH 2532	
	Воздействие на покрытие губкой Scotch Brite			
Блеск под углом	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
Изначальный блеск	60	87	78	88
Блеск после 30 двойных протиров	11	40	17	46
Потеря блеска, %	82	54	78	48
Блеск после восстановления через 1 сутки при комнатной температуре	11	40	19	51
Блеск после восстановления через 2 часа при t= 60 °С	44	78	67	82
Безвозвратные потери блеска, %	27	10	14	7
Изначальный блеск	65	87	82	89
Блеск после 60 двойных протиров	13	41	14	41
Потеря блеска, %	80	53	83	54
Блеск после восстановления через 1 сутки при комнатной температуре	19	50	18	47
Блеск после восстановления через 2 часа при t= 60 °С	63	84	76	87
Безвозвратные потери блеска, %	3	3	7	2

На основании проведенных исследований лакокрасочную систему покрытий, состоящую из катафорезного грунтовочного наноструктурированного пигментированного цинк-полимерного покрытия и полиуретанового лакового покрытия на основе полиола Synthoester TH 2325 и изоцианатного отвердителя Attonate AL 3600 или полиола Synthoester TH 2532 и Attonate AL 3600, можно рекомендовать как функциональную систему, способную к проявлению барьерных свойств и эффекта самовосстановления.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133).

Список литературы

1. Галкина Ю.В. Самовосстанавливающиеся покрытия //Лакокрасочные материалы и их применение. –2016. –№9. – С. 28-29.
2. Б. Мюллер, Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. –М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.

3. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Милютин Ю.В., Меркулова А.С., Пожарицкая А.В., Королев Ю.М. Структура и свойства цинк-полимерных лакокрасочных покрытий, получаемых одновременным электросаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектролита и цинка //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 1-2. – С. 68-71.

4. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Баранов Н.О., Зеленская А.Д., Баталов Р.С. Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения на основе полиэлектролитного пленкообразователя и ацетата цинка //Лакокрасочные материалы и их применение. –2017. –№ 1-2. – С. 48-50.

5. Квасников М.Ю., Павлов А.В., Силаева А.А., Варанкин А.В., Антипов Е.М., Киселев М.Р., Крылова И.А., Королев Ю.М. свойства металлополимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов //Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. –Т. 52. – № 6. –С. 640-649.

УДК 539.53:678.84

Панова М.О., Романченко Е.А., Клабукова Л.Ф., Краснов А.П., Мачуленко Л.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛФТАЛЕИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Панова Мария Олеговна, аспирант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: maxi4@list.ru;

Романченко Евгения Александровна, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Клабукова Людмила Федоровна, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Краснов Александр Петрович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории полиариленов;

Мачуленко Людмила Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полиариленов;

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

В данной работе изучены свойства композитов на основе фенолоформальдегидного полимера, армированного полиоксадиазольным волокном, модифицированного кардовым фенолфталеиновым фрагментом.

Ключевые слова: фенолоформальдегидные полимеры, фенолфталеинформальдегидные полимеры, полиоксадиазольные волокна, коэффициент трения, физико-механические свойства.

STUDY OF THE PROPERTIES OF PHENOLPHTHALEIN FORMALDEHYDE COMPOSITES

Panova M.O., Romanchenko E.A., Klabukova L.F., Krasnov A.P., Machulenko L.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this work, the properties of composites reinforced with polyoxadiazole fiber based on phenol-formaldehyde polymer modified with a cardo phenolphthalein fragment are studied.

Keywords: phenol-phormaldehyde polymer, phenolphthalein formaldehyde polymer, polyoxadiazole fiber, friction coefficient, physical and mechanical properties.

Введение

Фенолоформальдегидные (ФФ) полимеры продолжают применять в качестве термостойкого связующего при разработке антифрикционных подшипниковых материалов на основе термостойких волокон. Было доказано [1], что полиоксадиазольное волокно («Арселон») обладает высокой прочностью, износостойкостью и трибохимической стабильностью, что явилось причиной выбора в качестве армирующего наполнителя исследуемых ФФ-композитов. Как правило, для повышения термостойкости, улучшения механических и антифрикционных свойств композитов ФФ-полимер модифицируют дисперсными полимерными (политетрафторэтилен) и полимер-минеральными модификаторами (графит, дисульфид молибдена) [2, 3].

Создание кардовой смолы ФФ-40 обусловлено развитием работ по созданию теплозащитных материалов, при термообработке которых можно получить более высокие значения коксового числа, чем у традиционного ФФ полимера [4-6]. Как правило, для этой цели в полимеры вводили фрагменты с максимальным количеством углерода. В случае с ФФ-40 в качестве модификатора в синтезе наряду с фенолом использовали фенолфталеин. Эта смола практически не была исследована как связующее волоконармированных материалов.

Целью исследования является установление влияния кардового фрагмента на структуру и свойства отвержденного полимера ФФ-40.

Экспериментальная часть

Для изготовления полимерных композиционных материалов использовали полиоксадиазольную ткань («Арселон»), а в качестве связующего применяли резольную фенолоформальдегидную смолу марки ЛБС-8 (ГОСТ 901-78) и резольную фенолфталеинформальдегидную смолу ФФ-40, содержащую 40% масс. (16,7% мол.) фенолфталеиновой группы (методика синтеза описана в [4]). Смолу разбавляли этиловым спиртом, и затем пропитывали ткань (содержание полимерного связующего 40% масс.). Далее для удаления спирта и влаги проводили сушку в вытяжном шкафу в течение 1 суток и затем в термошкафу 1 час при 80 °С. Исследуемые образцы композиционного материала получали прямым прессованием из препрегов. Термообработку образцов проводили в течение 6 часов в термошкафу при T = 120 °С.

Трибологические свойства полученных композитов определяли на машине торцевого трения в течение 30 минут при скорости 0,5 м/сек. Применяли два типа стальных контртел: втулку Ø22x12 мм, P = 0,032 МПа и контртело с тремя стальными шарами Ø5 мм, P = 15 МПа. Коэффициент трения фиксировали непрерывно, износ – после проведения испытаний.

Твердость образцов по Бринеллю измеряли на твердомере ТП-1 путем вдавливания индентора – стального шарика Ø5 мм с постоянной скоростью деформации и статической нагрузкой 25 кг в течение 1 мин.

Микротвердость поверхности определяли на приборе ПМТ-3 путем вдавливания индентора – алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями 136° при нагрузке 20 г в течение 20 сек.

Обсуждение результатов

Особенность проведенного эксперимента состояла в использовании стальных контртел двух типов: контртела, представляющего собой торцевую поверхность втулки, и контртела с тремя шарами $\varnothing 5$ мм. Использование контртела в виде торца втулки с коэффициентом взаимного перекрытия, равным 1, позволяло определить влияние химического строения поверхности полимеров при трении ФФ-полимера по стали. При использовании контртела с тремя шарами коэффициент взаимного перекрытия пары трения, особенно в начальный период, ничтожен. В связи с этим, использование такого контртела позволяет повысить нагрузку до давления 10-15 МПа. Такая схема пары трения позволяет свести к минимуму развитие фрикционного нагрева, которое в паре полимерной втулки по стали и может вызывать развитие температуры и приводить к быстрым изменениям на поверхности полимера при формировании так называемого «третьего тела».

На рисунке 1 приведены фрикционные кривые, полученные при трении термообработанной традиционной ФФ-смолы типа ЛБС-8. Можно видеть, что при трении пары втулка-втулка процесс сопровождается интенсивными колебаниями коэффициента трения, на грани заедания. Величина износа в данном случае достаточно велика и составила 0,0014 г.

На интенсивность такого «адгезионного» взаимодействия активно влияет площадь контактирующих поверхностей. Можно видеть, что при трении шариками, где площадь контактирующих поверхностей сведена к минимальной, резко улучшается процесс трения. Практически прекращаются колебания коэффициента трения, его значение снижается до 0,33, а износа до 0,0009 г, несмотря на высокое давление 15 МПа.

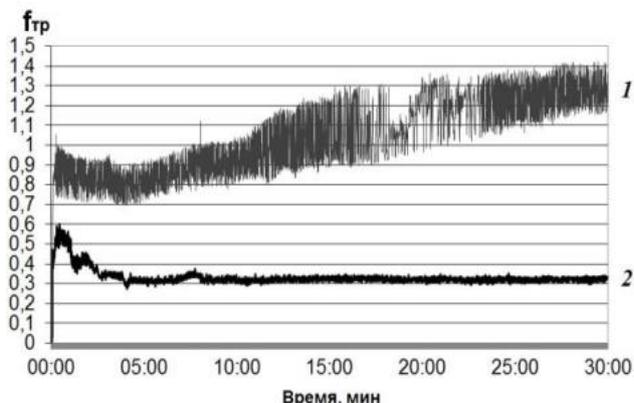


Рис. 1. Фрикционные кривые композитов на основе смолы ЛБС-8, армированных тканью «Арселон», термообработанных 6 часов при 120°C , время испытания 30 мин., $v = 0,5$ м/с: (1) – контртело втулка, $P = 0,032$ МПа, (2) – контртело с тремя шарами, $P = 15$ МПа

Значительное улучшение фрикционных свойств, в отличие от традиционного ФФ полимера, происходит при использовании в качестве связующего более термостойкой смолы ФФ-40, содержащей 40% масс. (16,7% мол.) фенолфталеиновой группы.

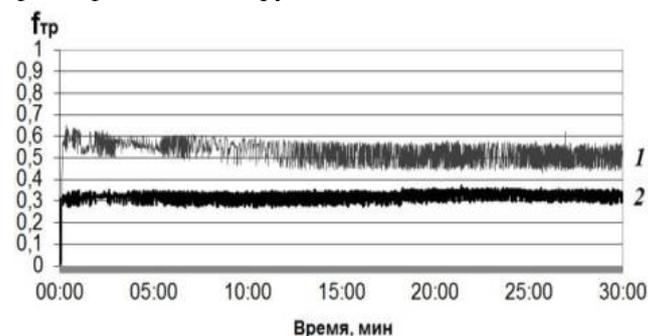


Рис. 2. Фрикционные кривые композитов на основе смолы ФФ-40, армированных тканью «Арселон», термообработанных 6 часов при 120°C , время испытания 30 мин., $v = 0,5$ м/с: (1) – контртело втулка, $P = 0,032$ МПа, (2) – контртело с тремя шарами, $P = 15$ МПа

При трении торцами втулок, где коэффициент взаимного перекрытия равен 1, величина и колебания коэффициента трения снижаются, ту же тенденцию имеет износ, понижающийся до 0,0004 г.

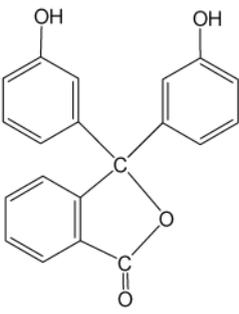
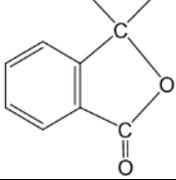
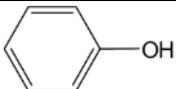
Трение с использованием контртела с тремя шарами приводит к такому же износу 0,0004 г, величина коэффициента трения полимера ФФ-40 по сравнению с ФФ полимером не меняется, однако амплитуда выше. Вероятно, в условиях высокого давления и малой площади контакта интенсивнее проявляется роль градиента механических свойств, поскольку введение кардового фрагмента несколько снижает физико-механические показатели твердости и микротвердости (табл. 1).

Таблица 1. Твердость и микротвердость композитов на основе ФФ полимера и смолы ФФ-40, армированных тканью «Арселон»

Связующее	Твердость ($P = 25$ кг), H_B , кг/мм ²	Микротвердость ($P = 20$ г)	
		H_M , кг/мм ²	Глубина внедрения индентора, мкм
ЛБС-8	7,8	4,5	4,1
ФФ-40	7,3	3,9	4,4

Наличие в ФФ полимере фенолфталеиновой группы позволяет предположить, что улучшение трибологических характеристик обусловлено изменением в структуре полимера. Как видно из таблицы 2, общий объем этой группы составляет $297,4 \text{ \AA}^3$, что в три раза превышает объем фенола, входящего в сетку полимера. Объем собственно кардового фталидного фрагмента составляет $107,6 \text{ \AA}^3$. При этом кардовая группа не реакционно способна, образует только слабые дисперсные, либо диполь-дипольные связи, но не химические ковалентные.

Таблица 2. Объемы фрагментов полимерной сетки

Структурная схема	Объем, Å ³
	297,4
	107,6
	94,9

Поскольку в условиях переработки и эксплуатации фталидный фрагмент связан с основной цепью, но неактивен, при увеличении степени отверждения полимера сильнее проявляется эффект пространственного объема.

Заключение

Таким образом, благодаря наличию кардового фрагмента в структуре фенолфталеинформальдегидного полимера, он обладает более гибкой сеткой, и, следовательно, меньшей хрупкостью, что делает его более антифрикционным и устойчивым при трибодеструкционных процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта I.16 Программы фундаментальных исследований президиума РАН.

Список литературы

1. Буяев Д.И., Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С., Афоничева О.В., Голубь А.Ю., Горюшков М.В., Бузин М.И. Влияние химического строения и структуры полиарамидных и полиоксадиазольных волокон на трение органоластов // Трение и износ. – 2016. – №4. – С. – 452-459.
2. Wang J., Liu N., Yang J., Han G., Yan F. Combined effect of chemical surface treatment of Kevlar fabric and PTFE fillers on the water-involved tribological performance of Kevlar fabric/phenolic laminate // Tribology Transactions. – 2016. – Т. 59. – №2. – P. 385-390.
3. Cai P., Wang T., Wang Q. Effect of several solid lubricants on the mechanical and tribological properties of phenolic resin-based composites // Polymer Composites. – 2015. – Т. 36. – №12. – P. 2203-2211.
4. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А., Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий В.Ф., Киселев Б.А., Яременко В.В. Фенолфталеинсодержащие термореактивные сополимеры // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т (А) 10. – №5. – С. 1085-1091.
5. Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И., Швец Н. И., Застрогина О. Б. Фенолформальдегидные фталидсодержащие новоллаки, отверждаемые с минимальным выделением низкомолекулярных веществ, и сшитые сополимеры на их основе // Пластические массы. – 2016. – №. – 9-10. – С. 18-21.
6. Мачуленко Л. Н., Нечаев А. И., Салазкин С. Н. и др. Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола // Пластические массы. – 2011. – №4. – С. 16-20.

УДК 678.5

Пауков А.М., Новоселова Ю.И., Шерышев М.А. Толич А.И., Кропачев В.М.

ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕРЖНЕВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ, НАПОЛНЕННОГО ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА

Пауков Алексей Михайлович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nrm-9@mail.ru;

Новоселова Юлия Ильинична, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Толич Альбина Игоревна, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Кропачев Владислав Михайлович, магистрант 2 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Описывается технологический процесс изготовления стержневых заготовок из сополимера этилена с тетрафторэтиленом, наполненного двуокисью титана, а также процесс таблетирования, прессования и процесс контроля качества.

Ключевые слова: фторопласт, таблетирование, прессование, контроль качества, композиционный материал.

ANALYSIS OF CONSTRUCTIONAL CAUSES OF DEFECTS OF THIN-WALLED INJECTION MOLDED PRODUCTS

Paukov A.M., Novoselova Y.I., Sheryshev M.A., Tolich A.I., Kropachev V.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The technological process of manufacturing rod blanks from ethylene copolymer with tetrafluoroethylene filled with titanium dioxide is described, as well as the process of tableting, pressing and quality control

Keywords: fluoroplastic, tableting, pressing, quality control, composite material.

Исходный фторопласт-40 марки П («Ф-40П») - это сополимер этилена с тетрафторэтиленом, обладающий рядом свойств, отличающих его от политетрафторэтилена более высокой механической прочностью, твердостью, упругостью, износостойкостью, отсутствием ползучести под нагрузкой, самой высокой из всех фторопластов радиационной стойкостью, способностью перерабатываться в изделия обычными для термопластов методами экструзии, пресс-литья, литья под давлением и т.д. [1].

Ф-40П обладает твердостью, не хладотекуч, стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45 %-го раствора едкого натра и большинства известных растворителей [2].

Ф-40П не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии, способен окрашиваться в разные цвета. Высокая химическая стойкость и термостойкость (для большинства изделий из различных марок Ф-40 рабочий интервал температур от минус 100 °С до плюс 200 °С), отличные диэлектрические свойства и высокая стойкость к радиационному излучению делают Ф-40 незаменимым материалом для изготовления изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях: высоких температурах, повышенных радиационных излучениях и агрессивных средах [3].

Ф-40П используется в атомной и химической промышленности, машиностроении, электротехнике, электронике и радиоэлектронике,

авиации, космической индустрии и строительстве. Данный полимер применяется для изготовления изоляции проводов и кабелей, конструкционных узлов, уплотнений, стойких к радиации, к агрессивным средам, маслам, топливу [4].

Перед запуском в производство проводят входной контроль исходного Ф-40П на соответствие требованиям ТУ 301-05-17-89, утвержденных в установленном порядке.

Кроме того обязательно проверяется качество упаковки, маркировка, наличие паспорта с печатью ОТК, а также соответствие паспортных данных нормам показателей указанных выше технических условий.

Категорически запрещается производить входной контроль при несоответствии паспортных данных ТУ 301-05-17-89, нарушении упаковки, маркировки, при неполноте оформленном паспорте или истекшем гарантийном сроке хранения Ф-40П.

Отбор средней пробы Ф-40П и проведение анализа на соответствие техническим условиям проводят по показателям:

- 1) внешний вид порошка;
- 2) внешний вид отпрессованной пластины;
- 3) разрушающее напряжение при растяжении

и относительное удлинение при разрыве.

Определение внешнего вида порошка Ф-40П необходимо производить визуальным осмотром пробы через полиэтиленовую упаковку в отраженном свете при дневном освещении лампой

мощностью 100 Вт, находящейся от пробы на расстоянии (0,5–1,0)м [5].

Изготовление образцов производится в пресс-форме, состоящей из двух стальных пластин и ограничителя размером, обеспечивающим вырезку образцов лопаток типа 1 по ГОСТ 11262-80, а также прокладок из алюминиевой фольги толщиной (0,05–0,20) мм по ГОСТ 618-2014, помещенными между пластинами и полимером.

Перед прессованием пластины необходимо произвести таблетирование порошка Ф-40П при температуре не ниже 19 °С и удельном давлении 350 кгс/см². Массу навески в граммах рассчитают по формуле $m=K \cdot V \cdot P$, где K – коэффициент избытка фторопласта, V – объем прессованной пластины, см³, P – плотность используемого фторопласта, равная 1,7г/см³.

Навеску, рассчитанную по формуле, следует поместить в пресс-форму и равномерно распределить по всей ее поверхности. Пресс-форму с навеской полимера затем необходимо поместить на плиту пресса, создать давление 350кгс/см² и при этом давлении выдержать 2 – 3 мин [6].

По окончании выдержки давление сбрасывается, таблетка извлекается из пресс-формы и помещается в ограничитель для прессования. Предварительно на стальную пластину надо наложить алюминиевую фольгу, смазанную тонким слоем смазки ПЭС-5 (ГОСТ 13004-77). Затем устанавливается ограничитель.

Таблетку, помещенную в ограничитель, необходимо накрыть фольгой, также смазанной тонким слоем смазки ПЭС-5, а затем накрыть пластиной.

Пресс-форму с таблеткой полимера устанавливают на плиту пресса, снабженную электрообогревом и находящуюся при температуре 290–300 °С, и выдерживают при указанной температуре в течение 15–20 мин [7].

После выдержки производится прессование при удельном давлении от 300 до 325 кг/см² в течение 2–3 мин. Затем обогрев выключается и пресс-форму с запрессованной навеской охлаждают под давлением до температуры от 252,5 до 255,0 °С, после чего давление сбрасывается.

Отпрессованную пластину быстро охлаждают в ванне с проточной водой при температуре от 3 до 25 °С и форму раскрывают вручную.

После этого производится контроль качества пластины. Пластина должна быть кремового или серого цвета от светлого до темного тона. На поверхности пластины допускаются ворсинки, светлые разводы материала, темные частицы от смазки при спекании. Из полученной пластины в любом направлении вырезают образцы типа 1 по ГОСТ 11262-80 в количестве 5 штук. Образцы должны иметь гладкую ровную поверхность без сколов, трещин, раковин и других дефектов. Пластину перед вырубкой образцов необходимо прогреть при температуре 100 °С в течение 5–7 мин. На образцах не должно быть зазубрин и трещин. Образцы непосредственно после изготовления

необходимо выдержать при температуре 20–22 °С в течение 16 часов. Испытание образцов на соответствие техническим условиям производят по следующим показателям: разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве. Испытание проводят при скорости раздвижения захватов испытательной машины 100–110 мм/мин [8].

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение пяти определений, расхождение между которыми не превышает 50 кгс/см² по показателю разрушающее напряжение при растяжении и 50 % по показателю относительное удлинение при разрыве от среднего значения.

При получении композиционного материала из фторопласта-40Т необходимо подготовить навески Ф-40П и навески порошка двуокиси титана марки Р-02 в соответствии с ГОСТ 9808-75 (0,5% от навески фторопласта-40П).

Подсушка порошка двуокиси титана при температуре 150–153 °С производится в течение не менее 5 часов. Затем нужно загрузить навеску порошка Ф-40П и двуокиси титана Р-02 в шаровую мельницу, загрузить фарфоровые шары – 3/4 от общей навески составляющих компонентов. Загрузка шаровой мельницы должна быть не более 50% ее объема. Мельницу необходимо плотно закрыть и включить ротор. Перемешивание производить не менее 6 часов при температуре окружающей среды.

Далее выключаем мельницу, выгружаем композицию и просеиваем через сито с металлической сеткой для отделения фарфоровых шаров.

Отбираем среднюю пробу фторопласта-40Т и проводим анализ на соответствие СП 211-43-85 по показателям:

- 1) внешний вид материала (визуально);
- 2) внешний вид отпрессованной пластины (визуально);
- 3) разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262-80).

После этого подготавливаем пресс-форму для таблетирования порошка фторопласт-40Т. Удаляем консервирующую смазку с пресс-формы, устанавливаем ее на пресс и проверяем взаимодействие пресса и смыкание формы на холостом ходу. Протираем оформляющие части пресс-формы марлей, смоченной этиловым спиртом в начале таблетирования и затем через каждые 5 прессосъемов.

При дозировке материала необходимо взвесить навеску порошка в количестве 183–185 г, загрузить в пресс-форму и равномерно распределить порошок. Далее сомкнуть пресс-форму, дать давление 220 кг/см² и выдержать под давлением 30–45 сек. Затем снять давление, разомкнуть пресс-форму, и извлечь таблетку.

Контроль качества таблеток: не допускается наличие отколов, трещин, недопрессовок и т.д. [9].

После этого необходимо завернуть таблетки в полиэтиленовый мешок и уложить их в металлический шкаф, а затем передать таблетки на прессование.

При прессовании произвести нагрев плит пресса до температуры 180–200 °С. При подготовке пресс-формы протереть оформляющие части пресс-формы бязью, смоченной этиловым спиртом. Затем собрать пресс-форму, смазать ее оформляющие части смазкой ПЭС-5 и протереть бязью. Далее уложить 2 таблетки по 183–185 г и закрыть пуансоном пресс-формы. Собранный комплект пресс-формы с таблетками поместить между плитами пресса, нагретыми до температуры 180–200 °С. Опустить верхнюю плиту пресса до смыкания ее с пуансоном пресс-формы и создать давление 45–50 кгс/см². Прогреть плиты пресса до температуры от 290 до 300 °С [10].

Выдержать пресс-форму с таблетками между плитами пресса с температурой 290–300 °С в течение 25–30 мин, не повышая давление, созданное при смыкании. Отключить обогревы и охладить плиты пресса и пресс-формы при температуре окружающей среды до температуры 252,5–250,0 °С.

Далее дать давление 320–340 кгс/см² и выдержать при том же давлении до достижения температуры 200 °С. Затем давление сбросить и пресс-форму с заготовкой стержней охладить в ванне с проточной водой и распрессовать вручную.

После этого обрезать заусенцы у заготовки и уложить плиту на рихтовочный ручной пресс и сомкнуть его плиты до соприкосновения с поверхностью заготовки, выдержать в течение 10–15 мин при температуре помещения [11].

После охлаждения набор заготовок термообработать при температуре 190–200 °С в течение 10,5 часов. Термообработанные заготовки извлечь из термопечи при температуре 190 °С и уложить в рихтовочный винтовой пресс, сомкнуть его плиты до соприкосновения с поверхностью заготовки и выдержать до полного охлаждения. Затем полученные заготовки направляют на рентгенографию [12].

Определение дефектов в заготовках методом рентгенографии проводится в количестве 100 % рентгеновским снимком.

При изготовлении конечного продукта производят проверку технологических паспортов и качества исходных материалов, проверку размеров, проверку внешнего вида, проверку пустот и трещин, определение включений.

Данный метод производства стержневых заготовок очень актуален на сегодняшний день, так как он используется в атомной и химической промышленности, машиностроении,

электротехнике, электронике и радиоэлектронике, авиации, космической промышленности и строительстве.

Производство изделий из полимеров – один из инновационных секторов, к которому переработчики проявляют сейчас все больший интерес. Использовать полимеры вместо металлов и резинотехнических изделий гораздо целесообразней, не только потому, что они дешевле и долговечнее, но еще и потому, что обладают в сравнении с традиционными материалами целым рядом преимуществ.

Список литературы

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология // под ред. Берлина А.А.-СПб: Профессия, 2009. – 560 с.
2. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты // Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 192 с.
3. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики: Пер. с англ., под ред. И.С. Лишанского. – Л.: Химия, 1981. – 327 с.
4. Технология полимерных материалов/ А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. – Под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
5. Технические свойства полимерных материалов, под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
6. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
7. Ньюмен С. Модификация пластмасс каучуками // Полимерные смеси. Под ред. Пола Д., Ньюмена С.- М.: Мир, 1981. – Т.2. – С. 70-98.
8. Машков Ю.К. Трибофизика: учебное пособие / Ю.К. Машков, О.В. Малий; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск: Изд-во Омгту. – 2015. – 256 с.
9. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н.-СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 461 с.
10. Справочник по проектированию оснастки для переработки пластмасс. А.П. Пантелеев, М.Ю. Шевцов, И.А. Горячев.- М.: Машиностроение, 1986. – 400 с.
11. Гастров Г. Конструирование литьевых форм в 130 примерах.- СПб.: Профессия, 2006. – 712 с.
12. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.

УДК 667.6

Пелясова Д.А., Лвин Ко Ко, Квасников М.Ю.

ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Пелясова Дарья Александровна, магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: billie.redson@gmail.com;

Лвин Ко Ко, аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В настоящей работе представлены результаты исследований получения пигментированных кадмий-полимерных покрытий. Были определены оптимальное соотношение пигмент/связующее, время и напряжение нанесения.

Ключевые слова: электроосаждение, лакокрасочные покрытия; металл-полимерные покрытия.

PIGMENTED CADMIUM-POLYMER COATINGS

Pelyasova D.A., Lwin Ko Ko, Kvasnikov M. Y.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

This article presents the results of these studies to obtain pigmented cadmium-polymer coatings. The optimum ratio of pigment/binder, time and stress of application were determined.

Keywords: electrodeposition; paints and varnishes; metal-polymer coatings.

В состав большинства лакокрасочных систем кроме пленкообразователей входят пигменты и наполнители. Пигмент влияет не только на внешний вид и свойства покрытий, но также на протекание процесса электроосаждения. Осаждение частиц пигмента на катоде при протекании электрического тока целиком зависит от пленкообразователя. Однако пигмент, как составная часть формирующейся пленки, влияет на параметры процесса электроосаждения и свойства образующегося покрытия. При этом изменяются электрические и временные параметры электроосаждения.

Введение пигмента влияет на рассеивающую способность лакокрасочного материала, которая зависит от ряда факторов, в частности от способности пигмента изменять электрическое сопротивление осажденной пленки. Толщина пленки, получаемой электроосаждением, зависит от ее сопротивления, поэтому пигмент влияет на толщину покрытия.

С увеличением продолжительности процесса электроосаждения толщина покрытия возрастает до определенного предела. С ростом напряжения выход покрытия, как правило, увеличивается, но после превышения некоторого его значения на покрытии образуется так называемый «дефект переосаждения» («наплывы» или «апельсиновая корка»), а также могут возникать кратеры на покрытии. Рост электрических параметров интенсифицирует побочные реакции, которые наблюдаются при электроосаждении. Электролиз воды при этом ускоряется, что сопровождается повышенным

газообразованием и, как следствие, кратерообразованием на покрытиях. На практике стараются работать при максимально допустимом напряжении, так как рассеивающая способность пропорциональна напряжению. Продолжительность процесса электроосаждения, как правило, составляет 1,5-3 минуты.

С ростом продолжительности процесса и электрических параметров рассеивающая способность системы и защитные свойства покрытия улучшаются, но эта зависимость не является прямо пропорциональной. На кривых, выражающих эту зависимость, имеются максимумы, соответствующие возникновению указанного выше дефекта «переосаждения».

Обычно электроосаждение осуществляется при постоянных величинах напряжения (потенциостатический режим) или силы тока (гальваностатический режим). Оптимальные параметры зависят от типа лакокрасочных материалов (ЛКМ)[1].

Работа проводилась с использованием промышленного лакокрасочного материала фирмы «BASF» CATHOGUARD 580 ASM10 FARBLOS, поставляемого в двух упаковочной форме: водного раствора эпоксиаминного аддукта, модифицированного блокированным изоцианатом, нейтрализованного уксусной кислотой и пигментной пасты на основе указанного пленкообразователя с добавлением сажи и диоксида титана.

Готовили водный раствор олигомерного полиэлектролита при концентрации 15 % масс. по сухому остатку с добавлением пигментной пасты

для достижения различных соотношений пигмент/связующее, а именно 1:3, 1:4, 1:5. Установлено, что водные растворы ацетата кадмия и полиэлектrolита полностью совместимы в широком диапазоне соотношений компонентов. При этом ни агрегативная, ни кинетическая устойчивость систем не нарушаются. К раствору олигомера при перемешивании добавлялся раствор ацетата кадмия до достижения концентрации в композиции 11,7 г/л.

Электроосаждение проводили в термостатируемой ванне объемом 500 мл. Катодами служили предварительно обезжиренные пластинки из стали марки 08 КП (AISIA622) площадью 0,2 дм² обезжиренные и подготовленные согласно требованиям ISO 1513:2010. Поскольку матрица покрытия формируется на основе полиэлектrolитного компонента, оптимальными условиями для получения покрытия были признаны параметры процесса, приближенные к параметрам катодного электроосаждения полиэлектrolита, а именно: режим постоянного напряжения в пределах от 100 до 220 В, температура рабочего раствора 30-35°C, pH – 5-5,5. Термоотверждение проводили при 180°C для полимерного покрытия и 170°C для кадмий-полимерного в течение 25 минут. В указанных условиях формировались бездефектные

ровные покрытия, удовлетворяющие по внешнему виду ISO 4628 (ГОСТ Р 51691–2008). Таким образом, были получены пигментированные лакокрасочные полимерные и металл-полимерные покрытия [2].

Введение проводящих пигментов, например, некоторых сортов сажи, при высокой степени пигментирования настолько снижает сопротивление пленки, что позволяет получить методом электроосаждения двухслойные покрытия [1]. В данной работе в качестве пигментной пасты использовалась система с высоким содержанием сажи. Предполагалось, что благодаря понижению общего сопротивления пленки, оптимальные условия нанесения изменятся, а именно: напряжение уменьшится, а время увеличится.

Проведены практические исследования для проверки выдвинутых предположений.

Для выбора оптимального соотношения пигмент/связующее были приготовлены композиции с различным содержанием пигмента и полиэлектrolита. Исходя из рекомендаций производителя по содержанию сухого остатка 20% от объема ванны, были рассчитаны рецептуры трех композиций с соотношениями 1:3, 1:4 и 1:5 и получены покрытия на их основе (рисунок 1).

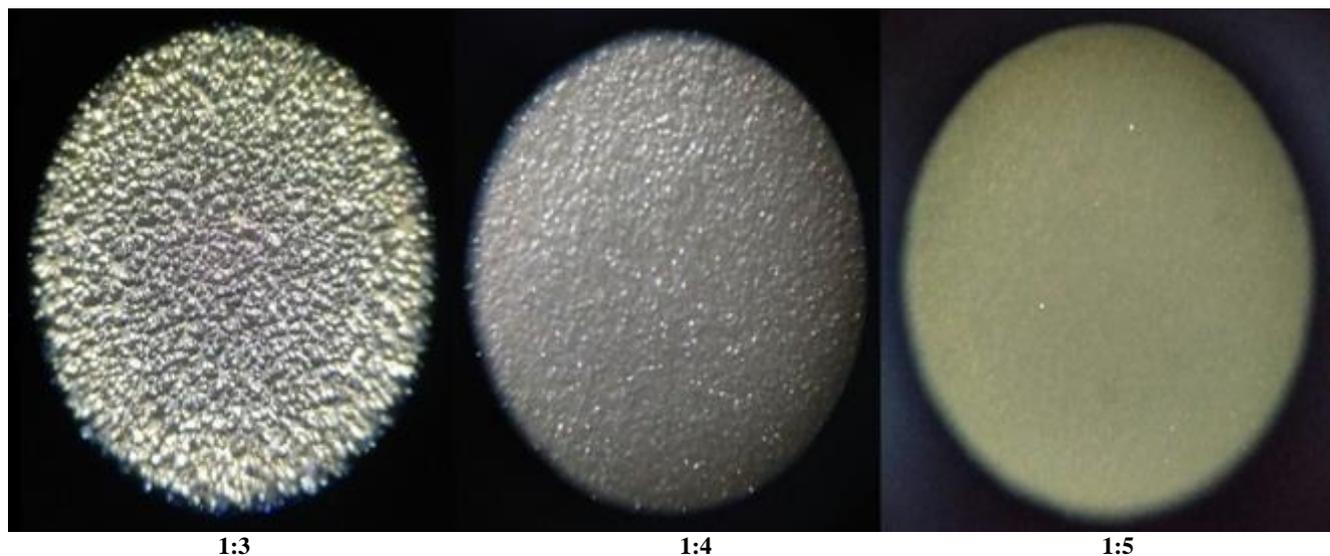


Рис. 1. Внешний вид покрытий, полученных при различных соотношениях пигмент/связующее

Из представленных фотографий видно, что при увеличении количества связующего уменьшается шероховатость покрытия. Благодаря оптимальному балансу компонентов наблюдается гладкое качественное покрытие в случае соотношения 1:5. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано именно это соотношение.

Для определения оптимального времени нанесения композиций были проведены эксперименты при постоянном напряжении 180 В и различных значениях времени от 10 до 210 секунд. На рисунке 2 представлены результаты определения удельной массы покрытий в зависимости от продолжительности электроосаждения.

Из рисунка 2 видно, что оптимальным временем нанесения является 180 секунд. Это подтверждает предположение о том, что с увеличением содержания проводящего пигмента время нанесения увеличится (для непигментированных композиций оно составляло 120 секунд [2]) за счет уменьшения сопротивления пленки.

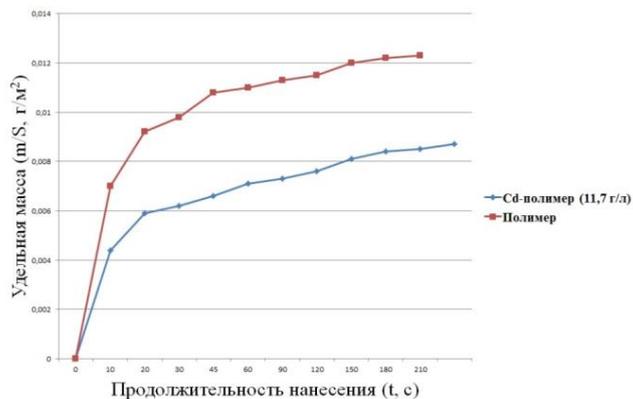


Рис. 2. Выбор оптимального времени проведения процесса электроосаждения

Для определения оптимального напряжения были проведены эксперименты в течение 180 секунд при постоянном напряжении при различных его значениях от 100 до 220 В. На рисунке 3 представлены результаты определения удельной массы покрытий в зависимости от напряжения.

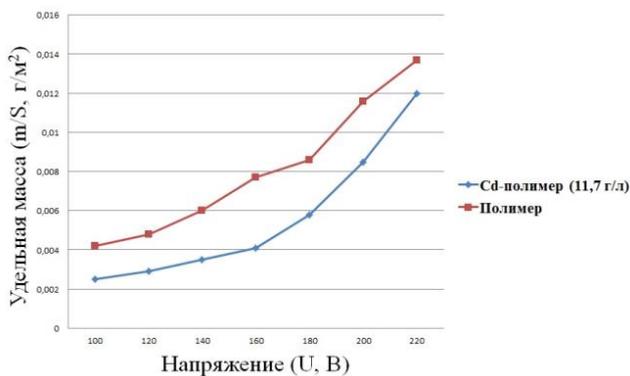


Рис. 3. Выбор оптимального напряжения проведения процесса электроосаждения

В качестве оптимального напряжения было выбрано значение 180 В. Покрытия, полученные в этом режиме, обладают оптимальной толщиной и хорошим качеством.

В ходе данной работы были получены пигментированные кадмий-полимерные покрытия с использованием композиций с различным соотношением пигмент/связующее. Были определены оптимальные условия нанесения композиций, а также оптимальное соотношение пигмент/связующее.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133)

Список литературы

1. Крылова И.А., Квасников М.Ю. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 4-6. – С. 10, С. 24, С. 26.
2. Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2017. – № 12. – С. 38-42.

УДК 678.5

Пиминова К.С., Петунова М.Д., Старожицкий М.В., Кравченко Т.П., Аскадский А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**Пиминова Ксения Сергеевна**, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;**Петунова Маргарита Дмитриевна**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН;**Старожицкий Михаил Владиславович**, инженер-исследователь лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН;**Кравченко Татьяна Петровна**, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.**Аскадский Андрей Александрович**, д.х.н., заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН; Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.*В данной работе представлены результаты исследований полиэпоксиизоциануратных полимеров, описан их синтез и изучены термические и механические свойства конечных материалов.***Ключевые слова:** полиэпоксиизоциануратные полимеры, 2,4-толулендиизоцианат, эпоксидный олигомер, прочностные и термические свойства.**PRODUCTION OF POLYEPOXYIZOCYANURATE POLYMER MATERIALS AND RESEARCH OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES**

Piminova K.S., Petunova M.D., Starozhitskii M.V., Kravchenko T.P., Askadskii A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*In this paper, we present the results of studies of polyepoxyisocyanurate polymers, describe their synthesis, and study the thermal and mechanical properties of the final materials.***Keywords:** polyepoxyisocyanurate polymers, 2,4-tolylene diisocyanate, epoxy oligomer, strength and thermal properties**Введение**

В настоящее время проведены обширные исследования в области получения полиизоциануратных и полиуретанизоциануратных полимерных материалов, чему предшествовало опубликование большого количества работ [1, 2]. Теоретические основы синтеза полиуретанизоциануратных полимеров заключались в предсказании многих физико-химических свойств, рассчитанных соответствующей ЭВМ-программой по их химическому строению [3]. В процессе синтеза полимеров формируются сетчатые структуры, состоящие из объемистых узлов сшивки и коротких и гибких фрагментов, соединяющих эти узлы. Такие полимерные материалы обладают упругими свойствами в температурном интервале при переходе из высокоэластического состояния в стеклообразное, а их механические свойства изменяются в широких пределах.

Данная работа посвящена получению полиэпоксиизоциануратных полимерных материалов и изучению их термических и прочностных свойств.

Экспериментальная часть

Для улучшения как термических, так и прочностных свойств полиэпоксиизоциануратных материалов осуществлен синтез полимеров, связанный с модификацией химического состава, его условий и температурного режима отверждения. Для получения конечных полимеров использовали следующие исходные компоненты: полиокситетраметиленгликоль (ПТМГ), 2,4-

толулендиизоцианат (2,4-ТДИ), эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20 (ЭД), диметилбензиламин (в качестве катализатора).

Изучение хода реакций и идентификация конечных полимеров проведены методом ИК спектроскопического анализа; спектры записывали на ИК-фурье спектрометре NicoletMagna 750 в диапазоне частот от 440 до 4000 см⁻¹.

Исследование хода реакции проводилось методом обратного титрования NCO групп. Метод основан на реакции взаимодействия NCO групп с 0,2 М раствором дибутиламина, избыток которого оттитровывали

0,1 М раствором соляной кислоты. В результате получены зависимости изменения концентрации NCO групп от времени.

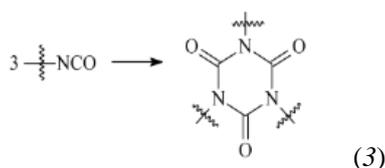
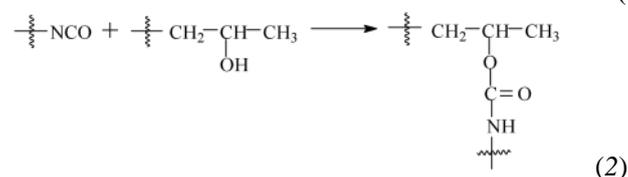
Изучены термомеханические свойства полученных образцов. Эксперимент проведен в условиях линейного возрастания температуры со скоростью 5 град/мин при постоянной нагрузке 100 г на пуансон диаметром 2 мм на термомеханическом анализаторе Q400 Instrument.

Испытания механических свойств образцов проведены в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре со скоростью деформирования 0,75 мм/мин на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова-Регеля. В результате эксперимента получены кривые сжатия, по которым определен модуль упругости. Динамический механический анализ образцов с получением температурных зависимостей модуля накопления, модуля потерь и

тангенса угла механических потерь проведен на приборе DMA-983 фирмы DuPont при частоте 1 Гц при скорости нагревания 1 град/мин в интервале температур от -100 до 360°C.

Обсуждение результатов

Процесс синтеза может быть описан целым рядом протекающих в данных системах реакций, основные из которых представлены на схемах 1-3. Изначально взаимодействие ПТМГ и 2,4-ТДИ приводит к промежуточной линейной структуре олигомера (1). Дальнейшее добавление ЭД способствует реакции остаточных изоцианатных групп олигомера (1) со свободными гидроксильными группами ЭД с последующим образованием разветвленной структуры (2). В результате серий дальнейших превращений протекает реакция циклотримеризации изоцианатов (3) с образованием изоциануратов.



В процессе синтеза получены образцы конечных полимеров ПЭИ – полиэпоксиизоцианураты (ПЭИ-I и ПЭИ-II). Соотношение исходных продуктов для образца ПЭИ-I составляет 62, 29, 9 мас.%; ПТМГ, 2,4-ТДИ, ЭД, соответственно, и для образца ПЭИ-II – 36, 53, 11 мас.% (ПТМГ, 2,4-ТДИ, ЭД). Отличие в химическом составе оказывает влияние на процесс термоотверждения полимеров, и, таким образом, структурирование образца ПЭИ-I завершается при конечной температуре 90-100°C, в то время как образца ПЭИ-II – при 190-200°C.

Ход реакций подтверждается проведенным методом ИК-спектроскопии; в качестве примера на рисунке 1 представлены спектры исходной полимерной смеси (1) и конечного полимера ПЭИ-I (2). Анализ спектров позволяет сделать предположение о том, что спектры конечного продукта могут соответствовать как спектрам полиизоциануратов, так и полиуретанов.

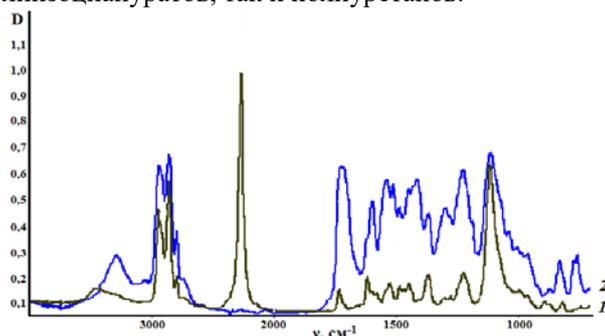


Рис. 1. ИК-спектры исходной полимерной смеси (1) и конечного полимера (2)

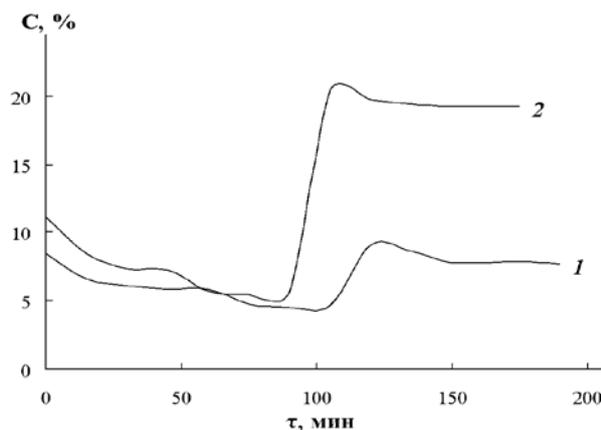


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации NCO групп в процессе реакций образец ПЭИ-I, 2 – образец ПЭИ-II

Химический анализ образующихся полимеров (образцы ПЭИ-I, ПЭИ-II), проведенный методом обратного титрования, показывает зависимости концентрации анализируемых групп NCO от времени. Как видно, ход кривых 1 и 2 имеет идентичный характер, что проявляется в монотонном снижении концентрации изоцианатных групп при малых временах превращений. При больших временах превращений характер кривых приобретает значительные различия, что проявляется в резком скачке (более чем в 3,7 раза), связанным с увеличением концентрации анализируемых групп на кривой 2 образца ПЭИ-II по сравнению с кривой 1, полученной при анализе образца ПЭИ-I. Дальнейшее протекание реакции отражается на кривых 1 и 2 в незначительном снижении концентрации NCO групп, после чего их концентрация практически не изменяется, что может быть связано с диффузионными затруднениями на данной стадии процесса.

Были измерены динамические механические характеристики (ДМА), и получены температурные зависимости модуля накопления G' , модуля потерь G'' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. Образец ПЭИ-I (рис. 3, кривая 1) при $T = -100^\circ\text{C}$ обладает высоким модулем накопления, поскольку его температура стеклования составляет по данным G'' примерно -60°C . Далее с ростом температуры модуль накопления быстро снижается и при 60°C G' достигает величины $10^{6,8}$ Па. При этом $\tan \delta$ до температуры примерно 40°C сохраняет небольшие значения и резко возрастает при дальнейшем повышении температуры. Образец ПЭИ-II (рис. 3, кривая 2) обнаруживает плавное уменьшение модуля упругости от $10^{8,8}$ Па при 30°C до $10^{7,8}$ Па при 220°C и вплоть до 270°C не меняется. $\tan \delta$ имеет очень маленькое значение, что свидетельствует об упругом механическом поведении материала и начинает возрастать при температуре свыше 260°C .

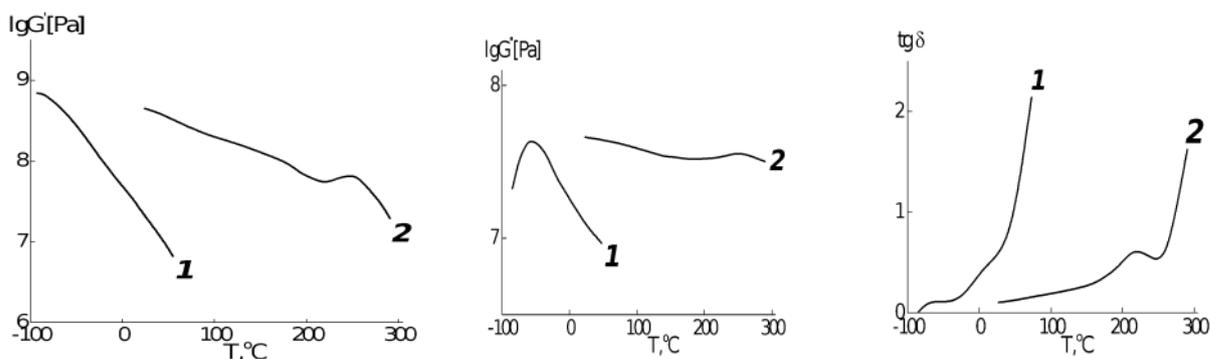


Рис. 3. Динамический механический анализ образцов ПЭИ: 1 – образец ПЭИ-I, 2 – образец ПЭИ-II

Термомеханические свойства исследуемых образцов также демонстрируют значительные отличия в зависимости от химического состава сетки. Полученная ТМА-кривая образца ПЭИ-II (рис. 4, кривая 2) показывает, что устойчивость образца к термической деформации под нагрузкой наблюдается вплоть до 320°C, и дальнейшее повышение температуры выше 330°C приводит уже к размягчению материала и нарушению в структуре сетки, что проявляется на ТМА-кривых в виде температурного перехода к деформационному подъему при 340°C. По ТМА-кривой для образца ПЭИ-I (рис. 4, кривая 1) можно судить о снижении его термоустойчивости по сравнению с образцом ПЭИ-II. Отметим, что для образца ПЭИ-I явных низкотемпературных переходов не обнаруживается, а высокотемпературный – при 250°C. В данном случае наблюдается смещение температуры размягчения материала в область меньших температур вплоть до 260°C, в которой уже происходит разрушение полимерной сетки за счет деструктивных процессов. Так, различный химический состав полимерных сеток оказывает значительное влияние на характер термического поведения конечных полимеров.

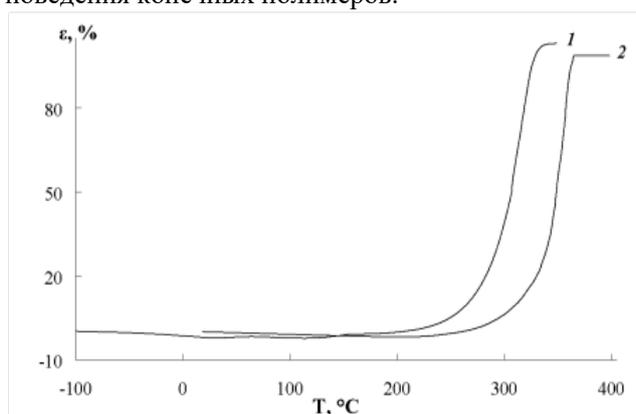


Рис. 4. Термомеханические кривые образцов ПЭИ: 1 – образец ПЭИ-I, 2 – образец ПЭИ-II

Кривые сжатия, полученные в результате механических испытаний, и рассчитанные значения модуля упругости (E) показывают значительный интервал, в котором происходит изменение величин E

(таблица 1). Также для исследуемых образцов ПЭИ-I и ПЭИ-II проведены измерения твердости по Шору, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства образцов

Образцы	E , МПа	Твердость по Шору	
		ед. Шор А	ед. Шор D
ПЭИ-I	40	83	-
ПЭИ-II	1300	-	78

Установлено, что E для образца ПЭИ-II показывает приблизительно в 30 раз большие значения, которые составляют 1300 МПа, а для образца ПЭИ-I – 40 МПа. Также можно наблюдать значительные изменения значений твердости по Шору. Таким образом, показана зависимость исследуемых свойств полученных полимеров от структуры сформированной сетки, что проявляется в увеличении термоустойчивости образца ПЭИ-II более чем на 70°C по сравнению с образцом ПЭИ-I, и также в различных значениях модуля упругости конечных полимеров; для образца ПЭИ-II E составляет 1300 МПа, что более чем в 30 раз больше, чем у образца ПЭИ-I.

Список литературы

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. Градиентные разномодульные полимерные материалы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т.37. – №5. – С.829-841.
2. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д. Градиентные полимерные материалы // Обзорный журнал по химии. – 2012. – Т.2. – №2. – С.1-50.
3. Аскадский А.А. Методы расчета физических свойств полимеров // Обзорный журнал по химии. – 2015. – Т.5. – №2. – С.101.

УДК 678.5

Полунин С.В., Ижа Д. Г., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Донсков Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Полунин Степан Владимирович, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: mcnion@gmail.com;

Ижа Дарья Георгиевна, студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Клабукова Людмила Федоровна, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. .

Горошков Михаил Владимирович, аспирант 3 курса ИНЭОС РАН; младший научный сотрудник лаборатории полиариленов;

Донсков Евгений Александрович, инженер-исследователь лаборатории полиариленов;

Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А.Н. Несмеянова; Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

В данной работе изучено поведение при термомеханических испытаниях полимерных смесей полиариленэфиркетон на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона с кардовыми полиариленэфиркетонами, а также проведена оценка их теоретической совместимости.

Ключевые слова: полиариленэфиркетоны, смеси полимеров, кардовые полимеры, пластометрические кривые, совместимость полимеров, температура размягчения.

STUDY OF THERMODEFORMATION BEHAVIOR OF POLYARYLENE ETHER KETONES BLENDS

Polunin S.V., Izha D.G., Klavukova L.F., Goroshkov M.V., Donskov E. A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this paper thermomechanical behavior of polymer blends obtained through a solution of polyarylene ether ketones based on bisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone with cardo polyarylene ether ketones was studied, and evaluation of their theoretical compatibility was carried out.

Keywords: polyarylene ether ketones, polymer blends, cardo polymers, plastometric curves, polymer compatibility, softening point.

Введение

Разработка полимерных термопластичных матриц с улучшенными эксплуатационными и функциональными показателями для различных областей применения является актуальной задачей вследствие постоянно растущих требований к подобным материалам [1]. Основным способом создания новых полимерных материалов является синтез, но, несмотря на огромное число новых синтезированных термопластов, в настоящее время находят применение смеси полимеров [2].

Известны способы смешения при температурах выше температуры стеклования или плавления, смешение в растворе с последующим удалением растворителя, смешение олигомеров с последующим повышением их молекулярной массы [3]. Для целенаправленного создания новых полимерных материалов с заданными свойствами путем смешения полимеров необходимо знать закономерности, связывающие состав, условия смешения, структуру и свойства смесей полимеров [4].

Особый интерес заслуживают полимеры, относящиеся к классу тепло-, термостойких полиариленэфиркетон (ПАЭК). Отличительной особенностью многих ПАЭК наряду с высокими физико-механическими показателями является

аморфность и хорошая растворимость в ряде органических растворителей [5].

Целью данной работы является исследование смесей полиариленэфиркетона на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона (диановый ПАЭК) с сополиариленэфиркетонами на основе бисфенола А, 4,4'-дифторбензофенона и кардового бисфенола анилида фенолфталеина с различным содержанием кардовых групп (кардовые со-ПАЭК). Была проведена оценка теоретической совместимости полимеров, подобрано оптимальное соотношение полиариленэфиркетон в смеси и исследовано термомеханическое поведение смесей этих полимеров.

Экспериментальная часть

Смеси полимеров были получены смешением 5% растворов ПАЭК (табл. 1) в метилхлориде, с ультразвуковым воздействием в течение 5 мин. на полученный раствор смеси и последующей сушкой в термошкафу пленок полимерных смесей до содержания остаточного растворителя менее 1% масс.

Из полученных пленок, предварительно высушенных в течение двух часов в термошкафу при 120 °С для удаления влаги, были отпрессованы образцы дисковой формы $d = 6$ мм, $h = 1$ мм при

температуре 200 °С, давлении 3,5 МПа и времени воздействия нагрузки 30 секунд.

Определение температуры размягчения полимерных образцов проводили на плоскостном пластометре ПП-1, работающем по принципу сжатия образца между параллельными плоскостями под действием постоянной нагрузки 1 МПа в условиях линейного подъема температуры со скоростью 10 °С/мин, образцы нагревали до температуры 300 °С.

Обсуждение результатов

Уровень теоретической совместимости оценивали расчетным методом, предложенным профессором А.А. Аскадским, по показателям поверхностного натяжения (γ), показателя растворимости Гильдебранта (δ) и мольного объема полимера (V_n) (табл. 2) [6,7].

Таблица 1. Структурные формулы полиарилэфиркетонов и сополиарилэфиркетонов

Полимер	$l_{пр}$, дл/Г	Структурная формула
ПАЭК-11	0,41-2,49	
со-ПАЭК-13 p/q = 0,25/0,75	0,52	
со-ПАЭК-14 p/q = 0,75/0,25	0,70	

Таблица 2. Оценка совместимости ПАЭК-11 с кардовыми сополимерами со-ПАЭК-13 и со-ПАЭК-14

Полимер	δ , (Дж/см ³) ^{0,5}	γ , мН/м	V_n , см ³ /моль	Критерий совместимости	Совместимость с ПАЭК-11
ПАЭК-11	19,4	33,1	344	-	-
со-ПАЭК-13	20,3	36,4	434,4	0,91<1,31 1,09<1,30	Полная совместимость
со-ПАЭК-14	19,7	34,4	404,13	0,97<1,35 1,03<1,34	Полная совместимость

Результаты расчета показывают, что со-ПАЭК-13 и со-ПАЭК-14 полностью совместимы с ПАЭК-11 (табл. 2).

Были приготовлены несколько смесей полимеров на основе дианового ПАЭК (ПАЭК-11) и двух кардовых сополимеров (со-ПАЭК-13, со-ПАЭК-14) в различных соотношениях: 70/30, 30/70, 50/50, 60/40, 40/60 (% масс.) дианового полиарилэфиркетона к кардовому сополимеру соответственно.

Температура размягчения ПАЭК-11 (кривая 1) составляет приблизительно 135-140 °С, температура размягчения со-ПАЭК-13 (кривая 7) составляет 200-210 °С (рис. 2). Видно, что образец полимерной смеси в соотношении 60/40 (кривая 3) лучше течет по сравнению с остальными исследованными смесями, достигает деформации 100% при 300 °С, и имеет температуру размягчения 175-180 °С. Это выше, чем у чистого дианового полиарилэфиркетона.

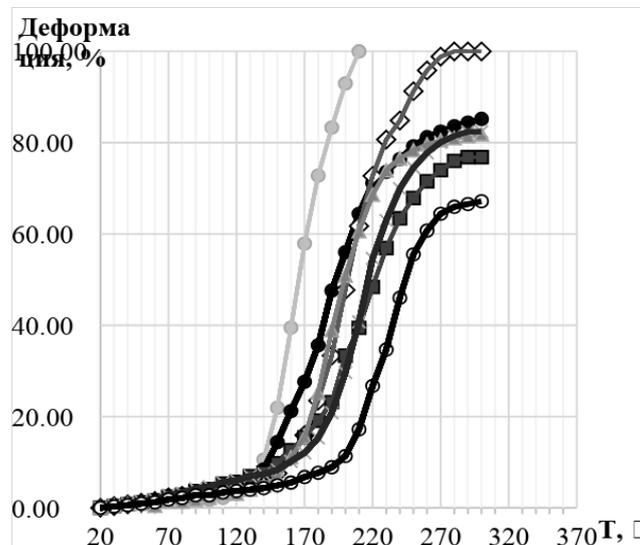


Рис. 1. Пластометрические кривые ПАЭК-11, со-ПАЭК-13, полимерных смесей: 1 – ПАЭК-11; 2 – 70/30; 3 – 60/40; 4 – 50/50; 5 – 40/60; 6 – 30/70; 7 – со-ПАЭК-13

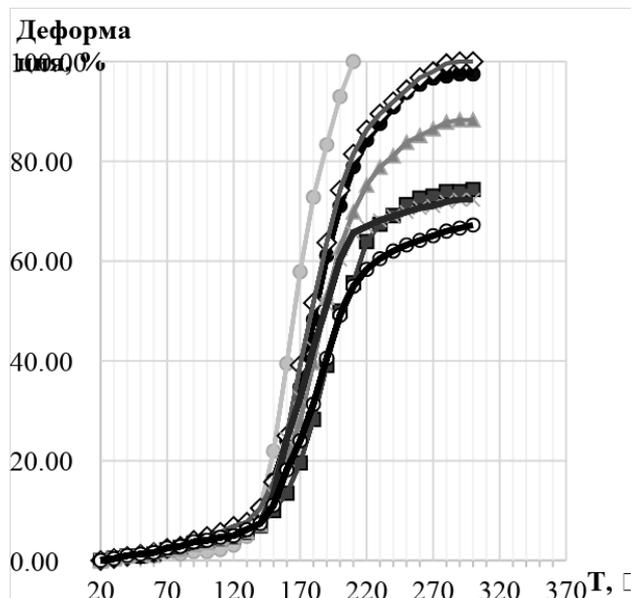


Рис. 2. Пластометрические кривые ПАЭК-11, со-ПАЭК-14, полимерных смесей: 1 – ПАЭК-11; 2 – 70/30; 3 – 60/40; 4 – 50/50; 5 – 40/60; 6 – 30/70; 7 – со-ПАЭК-14

Температура размягчения со-ПАЭК-14 (кривая 7) составляет 155-160°C (рис.3). Видно, что образец полимерной смеси в соотношении 40/60 (кривая 5) имеет лучшую текучесть чем у чистого кардового сополимера со-ПАЭК-14 при сохранении температуры размягчения. Образец смеси достигает деформации 95% при 300 °C в отличие от кардового сополимера.

Из представленных выше десяти различных полимерных смесевых систем были отобраны две: ПАЭК-11/со-ПАЭК-13 (60/40) и ПАЭК-11/со-ПАЭК-14 (40/60). Эти смеси демонстрируют прирост температуры размягчения на 15-50 °C по сравнению с чистым диановым ПАЭК-11, при этом достигнуты

значения практически 100% деформации при температуре 300 °C.

Заключение

Таким образом, определены соотношения дианового полиарилэнэфиркетона и кардового сополимера полиарилэнэфиркетона, рассчитана теоретическая совместимость полимеров, определено их термодформационное поведение на пластометре.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта I.16 Программы фундаментальных исследований президиума РАН.

Список литературы

1. Zhaobin Ch., Li T., Yang Y., Liu X., Renguo Lv. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends/. *Wear.* – 2004. –V. 257. –P. 696–707.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир. 2007. – 576 с.
3. Полимерные смеси. Том I: Систематика / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.
4. L.A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*, Chapman and Hall, London, 1998.
5. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Синтез и свойства полиарилэнэфиркетонатов, *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2014. –10. –С. 2213-2223.
6. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. – М.: Научный мир. – 2009. – 384 с.
7. Michael M. Coleman, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends.* – Routledge, New York. – 2017. –P. 516.

УДК 544.777

Ражева Т.В., Степанов Н.А., Подорожко Е.А., Ефременко Е.Н., Лозинский В.И.

СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, НАПОЛНЕННЫХ НАНОВОЛОКНАМИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ражева Татьяна Владимировна, магистрант 1 года кафедры биоматериалов,
e-mail: razhevatanya@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Степанов Николай Алексеевич, научный сотрудник кафедры химической энзимологии, Химический факультет
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова;
119991, Москва, Ленинские горы, 11/1.

Подорожко Елена Анатольевна, старший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров,
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН;

Ефременко Елена Николаевна, заведующая лабораторией экобиокатализа, Химический факультет Московского
государственного университета им.М.В.Ломоносова 119991, Москва, Ленинские горы, 11/1

Лозинский Владимир Иосифович, заведующий лабораторией криохимии (био)полимеров, Институт
элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН;
119991, Москва, ул. Вавилова, 28.

Изучены свойства (физико-механические, теплофизические) композитных криогелей поливинилового спирта, наполненных нановолокнами бактериальной целлюлозы. Исследовано влияние параметров криогенного воздействия (температуры замораживания, количество циклов) на изменение свойств композитных криогелей.

Ключевые слова: композитные криогели ПВС, нановолокна, целлюлоза.

PROPERTIES OF COMPOSITE POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS FILLED WITH NANOFIBRILLAR BACTERIAL CELLULOSE

Razheva T.V., Stepanov N.A., Podorozhko E.A., Efremenko E.N., Lozinsky V.I.

D.I.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

M.V.Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Properties (physico-mechanical, thermophysical) of composite poly(vinyl alcohol) cryogels filled with the nanofibers of bacterial cellulose were studied. The influence of the parameters of cryogenic processing (freezing temperature, number of freeze-thaw cycles) on the properties of composite cryogels has been evaluated.

Key words: composite cryogels PVA, nanofibers, cellulose.

Введение. Нековалентные криогели поливинилового спирта (ПВС) формируются в результате криогенного воздействия (замораживания - выдерживания в замороженном состоянии - оттаивания) концентрированных растворов ПВС. За последние 15-20 лет интерес к таким системам неуклонно растет благодаря их уникальным свойствам. Нетоксичность, биосовместимость в сочетании с превосходными физико-механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами делают криогели ПВС привлекательными для медицины, биотехнологии, биоинженерии [1]. Наиболее распространенными направлениями применения криогелей ПВС является моделирование тканеподобных материалов, мембран, носителей для иммобилизации бактерий, депо для контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и т.д. Регулирование физико-химических свойств данных криогелей может осуществляться как за счет варьирования концентрации и свойств полимера, изменения параметров

низкотемпературного воздействия, так и путем введения в криогель различных растворимых и нерастворимых модификаторов, в частности наполнителей [2]. Для разработки материалов медицинского назначения предпочтительно использование наполнителей наноразмера для придания «деликатных» свойств криогелям в контакте с мягкими биологическими тканями [3,4].

Использование наполнителей на основе природных полимеров имеет ряд преимуществ с экологической и экономической точек зрения. Древесина и хлопок являются ключевыми источниками из-за их естественного изобилия, широкого распространения, доступности, высокого содержания в них целлюлозы (94%). Для получения микрофибриллярной целлюлозы (МФЦ) и очистки ее от примесей лигнина и гемицеллюлозы применяется кислотный гидролиз. Хотя стоимость сырья невысокая, технология выделения и очистки такой целлюлозы сопряжена с большим объемом сточных вод. Бактериальная нановолокнистая

целлюлоза (БНВЦ) образуется в виде готового наноматериала непосредственно в процессе биосинтеза. Бактерии культивируют в обычных водных питательных средах [5,6], а БНВЦ выводится как экзополисахарид на границе раздела с воздухом, в результате получается устойчивый и стабильный БНВЦ-гидрогель, состоящий из нановолоконной сети (диаметр волокна: 20-100 нм), вмещающей до 99% воды. БНВЦ является очень чистой целлюлозой с высокой среднемолекулярной массой (M_w), высокой кристаллическостью и хорошей механической стабильностью. После простой очистки такая целлюлоза не содержит примесей и никаких функциональных групп, отличных от гидроксильных. Нановолокна БНВЦ имеют большую поверхность, что обеспечивает высокую влагоудерживающую способность, и по этой причине БНВЦ может хорошо совмещаться с водными растворами ПВС. При криогенном воздействии такой композитной системы поливиниловый спирт выступает в качестве гелеобразующего агента, формирующего матрицу, а бактериальная целлюлоза - играет роль «активного» наполнителя.

Обсуждение результатов. Композитные криогели были получены путем замораживания (-20°C), инкубации в замороженном состоянии (12 ч) и последующего оттаивания со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ предварительно приготовленных суспензий бактериальной целлюлозы в растворе ПВС. Было изучено влияние концентрации дисперсной фазы на свойства композитных криогелей. Увеличение содержания БНВЦ до 1.1 мас.% в композите приводит к росту компрессионного модуля упругости композитного криогеля в 4 раза по сравнению с ненаполненным криогелем (рис.1). Это свидетельствует об усиливающем действии наполнителя – целлюлозы – при формировании таких композитов. Другой немаловажной характеристикой для физических криогелей является температура их плавления ($T_{пл}$), характеризующая количество термодиссоциируемых межмолекулярных водородных связей пространственной сетки криогеля ПВС в зависимости от условий криоструктурирования. Зачастую существует прямая зависимость между физико-механическими и термическими характеристиками таких физических криогелей. Температура плавления композитных криогелей ПВС растет с повышением концентрации БНВЦ в системе на 5°C по сравнению с ненаполненным образцом (рис.2), что вызвано усиливающим действием целлюлозного наполнителя при криоструктурировании ПВС в ходе операций замораживания-оттаивания.

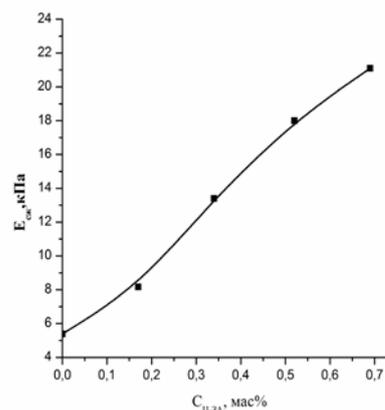


Рис.1. Зависимость модуля упругости криогелей от содержания наполнителя

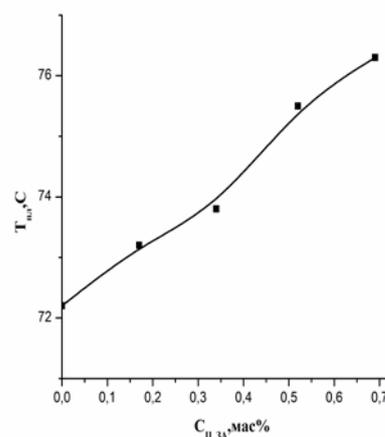


Рис.2. Зависимость температуры плавления криогелей от содержания наполнителя

Также на морфологию и свойства криогелей ПВС влияют параметры криогенного воздействия, в частности, температура замораживания и число циклов замораживания-оттаивания [7]. Изменение модуля упругости композитных криогелей ПВС, полученных в температурном интервале $-10 \dots -30^{\circ}\text{C}$, приведены на рисунке 3. Кроме того, было найдено, что понижение температуры замораживания с -10 до -30°C вызывало возрастание показателя жесткости в 3 раза.

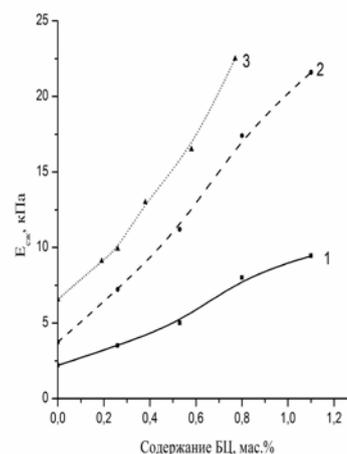


Рис.3. Зависимость модуля упругости криогелей, полученных при температурах замораживания -10 (1), -20 (2) и -30°C (3), от содержания наполнителя

Увеличение числа циклов замораживания-оттаивания до 4 раз тоже приводит к значительному повышению жесткости криогелей ПВС (рис.4). При небольшом содержании БНВЦ (0,26 мас.%) модуль упругости криогеля после четырехкратного замораживания-оттаивания возрастает в 2 раза. При дальнейшем повышении содержания наполнителя в композите рост жесткости материала не столь резко выражен. Поэтому повышение концентрации бактериальной целлюлозы в композите выше 1,1 мас.% нецелесообразно.

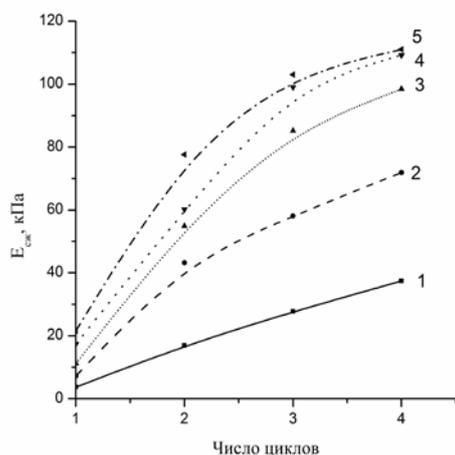


Рис.4. Зависимость модуля упругости криогелей при содержании наполнителя 0 (1); 0,26 (2); 0,53 (3); 0,80 (4) и 1,1% (5) от числа циклов замораживания-оттаивания

На рисунке 5 приведены микрофотографии (световая микроскопия) тонких срезов (10 мкм) композитного криогеля, подвергнутого одно- (а) и 4-х кратному (б) замораживанию-оттаиванию. Темные участки соответствуют гелевой фазе, а светлые – порам.

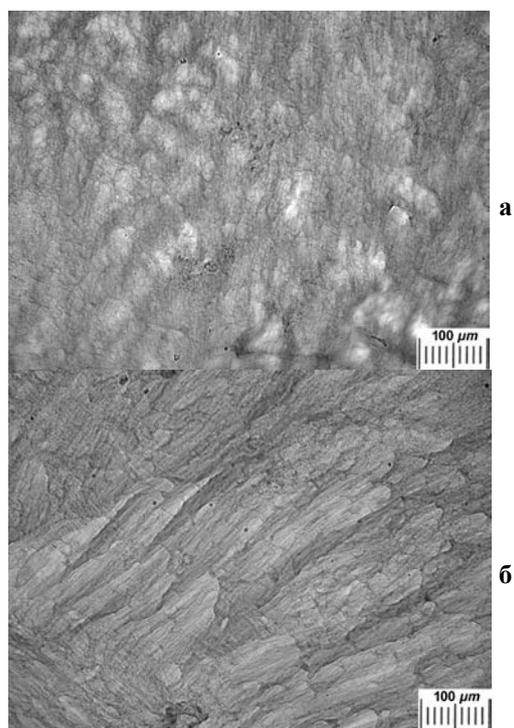


Рис.5. Микрофотографии тонких срезов композитных криогелей ПВС-бактериальная целлюлоза при одном (а) и четырех (б) циклах замораживания-оттаивания.

Композитный криогель ПВС при однократном замораживании-оттаивании (рис.5а) характеризуется более диффузной структурой и меньшим размером пор по сравнению с образцом криогеля, подвергнутого 4 циклам замораживания (рис.5б).

Заключение. Проведенные исследования показали, что при наполнении криогелей поливинилового спирта нановолокнами бактериальной целлюлозы происходит повышение жесткости и теплостойкости композитов по сравнению с ненаполненными образцами. Объяснением наблюдаемых эффектов может быть присутствие в химической структуре целлюлозы большого числа гидроксильных групп, которые могут связываться с ОН-группами поливинилового спирта, что должно приводить к образованию развитого адсорбционного слоя и, тем самым, повышать прочность композитных криогелей ПВС. Рост прочностных показателей композитных криогелей ПВС также достигается снижением температуры замораживания и дополнительными циклами криогенного воздействия.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – Т.71. – С.559-585.
2. Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Кильдеева Н.Р., Тихонов В.Е, Антонов Ю.А., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 41. Комплексные и композитные криогели поливинилового спирта, содержащие, соответственно, растворимую и нерастворимую формы хитозана // Коллоидный журнал. – 2016. – Т.78. – №.1. – С. 75-87.
3. Millon L. E., Guhadós G., Wan W. Anisotropic polyvinyl alcohol—Bacterial cellulose nanocomposite for biomedical applications // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2008. – V. 86. – №. 2. – P. 444-452.
4. Nixon K. R., Lu T., Sell S. A. A comprehensive review of cryogels and their roles in tissue engineering applications // Acta biomaterialia. – 2017. – V. 62. – P. 29-41.
5. Stepanov N.A., Efremenko E.N. "Deceived" concentrated immobilized cell as biocatalyst for intensive bacterial cellulose production from various sources // Catalysts. – 2018. – V.8. – P.33-49.
6. Klemm D. et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – V. 50. – №. 24. – P. 5438-5466.
7. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70. – №2. – С.212-222.

УДК 625.7.06

Сакина А. И., Свиридова Е.С., Калинина Н.К., Безруков Н.П., Пессяникова Е.Д.,

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Сакина Александра Ивановна, аспирантка 3 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Свиридова Екатерина Сергеевна, студентка 2 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;

Калинина Нина Константиновна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: kalininank@ya.ru;

Безруков Николай Петрович, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Пессяникова Елизавета Дмитриевна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Работа посвящена получению наполненных полимерно-битумных композиций с повышенными адгезионными характеристиками. Изучено влияние лакового битума марки Г, эпоксидного олигомера на физико-механические свойства хлорсульфированного полиэтилена при наполнении резиновой крошкой.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, битум, эпоксидный олигомер, резиновая крошка, наполнение, кровельная мастика, прочность, адгезия.

DEVELOPMENT OF FILLED POLYMER-BITUMEN COMPOSITIONS

Sakina A.I., Sviridova E.S., Kalinina N.K., Bezrukov N.P., Pesjanikova E.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work is devoted to the preparation of filled polymer-bitumen compositions with enhanced adhesion characteristics. The effect of G grade varnish bitumen on the physico-mechanical properties of chlorosulfonated polyethylene when filled with rubber crumb has been studied.

Keywords: chlorosulfonated polyethylene, bitumen, epoxy resins, rubber crumb, filling, roofing mastic, strength, adhesion.

Хлорсульфированные полиэтилены (ХСПЭ) - промышленные эластомеры, которые получают химической модификацией полиэтилена высокого или низкого давления в растворе хлороформа и сернистого ангидрида.

ХСПЭ получил широкое распространение в промышленности, что связано с благоприятным сочетанием его свойств: отличной коррозионной и химической стойкостью, эластичностью в широком интервале температур, низкой газо- и паропроницаемостью, высокой адгезией к большинству поверхностей (за исключением стали) и, что особенно важно, негорючестью. ХСПЭ хорошо растворим в ароматических углеводородах (толуоле, ксилоле) и образует растворы невысокой вязкости, благодаря чему их можно использовать как основу для различных лаков и эмалей, клеевых композиций и герметиков. Помимо перечисленных достоинств, ХСПЭ имеет еще одно: в химическом строении этого полимера присутствуют функциональные группы (хлоридные и сульфохлоридные). Это дает возможность направленно проводить его физико-химическую и химическую модификацию, придавая полимеру требуемый комплекс свойств [1].

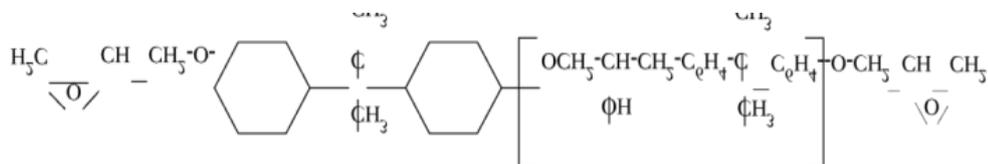
На основании работ, проведенных ранее на кафедре [2], было предложено использовать в качестве модификатора ХСПЭ битум. Введение битума в композиции ХСПЭ позволяет достичь сразу нескольких целей: дополнительно снизить водопоглощение пленок, улучшить адгезию к различным подложкам, повысить сухой остаток

композиций, а также существенно снизить их стоимость. Кроме того, добавка битума способствует повышению стойкости к УФ-облучению [3]. К тому же композиции на основе битума могут использоваться не только как защитные, но и как кровельные изоляционные мастики.

Были разработаны системы, содержащие ХСПЭ, битум, резиновую крошку и суперсмачиватель Пента-69.

Введение в композиции битума улучшает адгезию покрытий к стальной поверхности, однако в некоторых случаях требуется применение покрытий с более высокими адгезионными свойствами. Как известно, эпоксидные олигомеры обладают очень высокой адгезией к большинству поверхностей. Они хорошо совмещаются с ХСПЭ и оказывают стабилизирующее влияние на материалы на его основе при атмосферном старении. Применение эпоксидных олигомеров дает возможность получения композитов с повышенными характеристиками, которые могут быть использованы для создания материалов функционального назначения, в качестве компаундов, герметизирующих составов, ремонтных материалов, клеев с повышенной эластичностью, адгезией и ударной вязкостью. В данной работе был использован эпоксидный олигомер ЭД-20 в сочетании с отвердителем Этал-45.

Эпоксидный олигомер ЭД-20 имеет следующую структурную формулу:



ЭД-20 вводили в количестве 15 м.ч. на 100 м.ч. ХСПЭ, а отвердителя - 30 м.ч. от содержания ЭД-20.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства пленок ХСПЭ, содержащих битум, эпоксидный олигомер ЭД-20 и различное количество резиновой крошки с добавлением суперсмачивателя Пента-69.

Таблица 1. Физико-механические свойства пленок ХСПЭ, содержащих 30 м.ч. битума, 15 м.ч. ЭД-20 и различное количество резиновой крошки и Пента-69

Содержание резиновой крошки, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	1,15	1050
10	1,03	990
20	1,00	950
30	0,97	910
50	0,93	900

На рисунке 1 приведены зависимости прочности при разрыве пленок ХСПЭ обозначенного состава, содержащих и не содержащих ЭД-20. Из рисунка хорошо видно, что введение ЭД-20 позволяет дополнительно несколько повысить прочность пленок. При этом, однако, неминуемо снижается относительное удлинение, оставаясь, впрочем, на вполне приемлемом для кровельных материалов уровне.

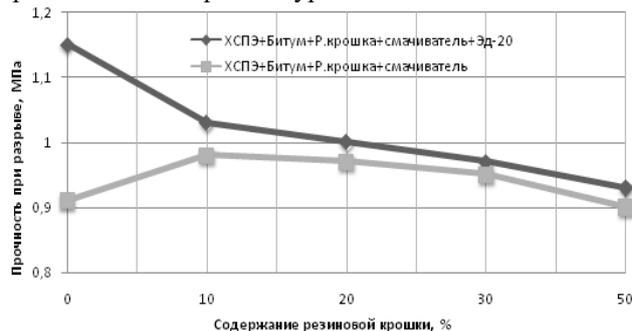


Рис.1 Зависимость прочности при разрыве пленок ХСПЭ различного состава от содержания резиновой крошки

Адгезию получаемых композиций к стали также оценивали методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140-78). Введение ЭД-20 улучшает адгезию покрытий к стали. Композиции, содержащие до 10 м.ч. наполнителя, обладают наилучшей адгезией к стали. Увеличение содержания резиновой крошки в композициях снижает их адгезионные свойства. По-видимому, при увеличении содержания наполнителя требуется большее количество ЭД-20, однако при

разработке таких рецептур следует обращать внимание на их жизнеспособность.

Что касается жизнеспособности полученных композиций, то она составляет не менее 1 часа. Регулировать эту характеристику можно также, изменяя содержание резиновой крошки.

Так как защитные покрытия в процессе эксплуатации подвергаются воздействию атмосферных факторов, было важно оценить способность разработанных материалов сохранять свои характеристики при воздействии УФ-облучения и отрицательных температур. На рисунках 2-5 приведены изменения физико-механических свойств пленок ХСПЭ в результате обозначенных факторов.

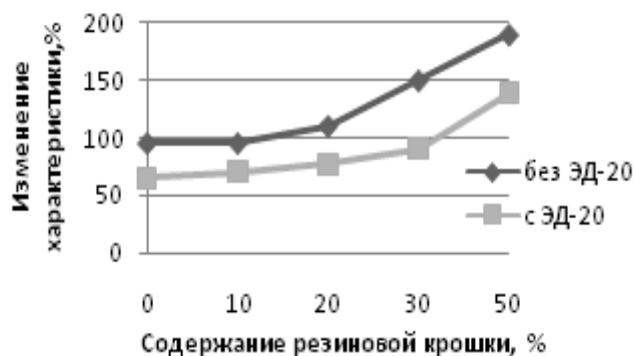


Рис. 2. Зависимость изменения прочности при разрыве пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки при воздействии УФ-облучения

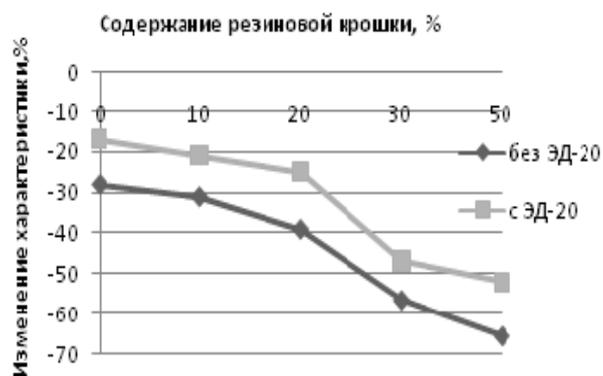


Рис. 3. Зависимость изменения относительного удлинения пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки при воздействии УФ-облучения

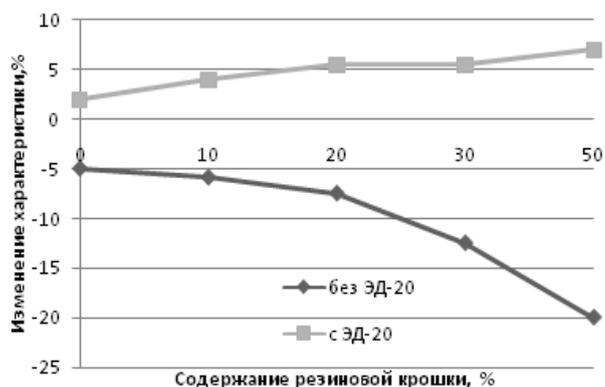


Рис. 4. Зависимость изменения прочности при разрыве пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки при воздействии отрицательных температур

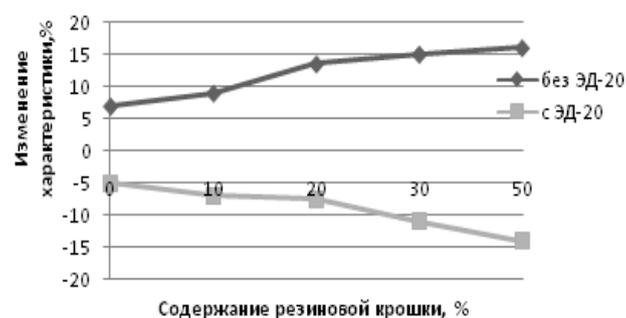


Рис. 5. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки при воздействии отрицательных температур

Из приведенных графиков видно, что введение в композиции ЭД-20 позволяет стабилизировать свойства пленок ХСПЭ при воздействии атмосферных факторов. Причем наиболее выраженный эффект наблюдается у пленок, содержащих до 20 м.ч. наполнителя (резиновой крошки). Кроме того, было экспериментально установлено, что все пленки обладают теплоустойкостью не менее 70°C (ГОСТ 26589-94).

Таким образом, изменяя содержание наполнителя, можно регулировать реологические и технологические свойства композиций и получать материалы различного назначения (защитные покрытия, кровельные мастики, герметики, ремонтные составы и т.д.).

Список литературы

1. Ронкин Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен. ЦНИИТЭнефтехим, М., 1977. – С.16-21
2. Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И., Калинина Н.К. Разработка наполненных полимерно битумных композиций для кровельных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. XXXI. – № 11. – С.23-25.
3. Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технологии: учеб. пособие.- изд. переработ. / под ред. А.А.Берлина – СПб.: Профессия, 2009. – С.223-235.

УДК 674.812.2

Сербин С.А., Тиманцев Я.А., Яковлева К.А., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Сербин Сергей Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Тиманцев Ярослав Андреевич, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;

Яковлева Ксения Андреевна, студентка бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru;

Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Переработка отходов полимерного сырья является наиболее перспективным и активно развивающимся способом утилизации полимерных отходов. Вторичное полимерное сырье может быть использовано в качестве компонента композиционного материала, что значительно сокращает расходы на производство и стоимость полученного материала. В данной статье рассматриваются способы переработки вторичного полимерного сырья в композиционный материал. Разработан способ получения резинопластов с использованием в качестве полимерных матриц смесей вторичных термопластов.

Ключевые слова: резинопласты, модификация, резиновая крошка, вторичные полиолефины, термопласты, физико-механические свойства.

STUDY OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS OBTAINED ON SECONDARY POLYOLEPHINES

Serbin S.A., Timantsev Ya.A., Yakovleva K.A., Kostromina N.V., Ivachkina V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Processing of waste polymeric raw materials is the most promising and actively developing way of recycling polymer waste. Secondary polymer raw materials can be used as a component of the composite material, which significantly reduces the cost of production and the cost of the material obtained. In this article, methods of processing secondary polymeric raw materials into a composite material are considered. A method has been developed for the production of rubber plastics using mixtures of secondary thermoplastics as polymer matrices.

Keywords: rubber plastics, modification, rubber crumb, secondary polyolefins, thermoplastics, physical and mechanical properties.

Одной из задач технологии полимерных композитов является разработка материалов с заданными свойствами. В настоящее время создан большой ассортимент полимерных материалов на основе полиолефинов с широким диапазоном эксплуатационных свойств. Самыми крупнотоннажными полимерными отходами являются отходы потребления термопластов, среди которых наибольшую долю составляют полиолефины (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полипропилен). Среди отходов, содержащих эластомеры, основная часть приходится на изношенные автомобильные шины, объем переработки которых в настоящее время весьма невелик. Введение наполнителей в полимерную матрицу позволяет не только снизить расход базового полимера, но и получить композиции с желаемыми свойствами [1-3]. Для этой цели могут быть использованы отходы производства, утилизация которых не только экономически эффективна, но и способствует уменьшению загрязнения окружающей среды.

Одним из таких наполнителей являются отходы шинной промышленности – резиновая крошка. Проблема утилизации продуктов переработки автопокрышек приобрела в настоящее время особую актуальность во все мире в связи с резким увеличением количества автомобилей. Шины обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания оказывают вредное влияние на окружающую среду.

Анализ проведенных на кафедре технологии переработки пластмасс работ показывает, что низкая адгезия резиновой крошки из изношенных шин к полиолефинам не позволяет получать высоконаполненные резинопласты с высокими деформационно-прочностными свойствами [4-7]. Изменить межфазное взаимодействие на границе раздела резиновая крошка - полиолефин можно путем введения реакционноспособных модификаторов. Повышение совместимости компонентов смеси позволяет улучшить прочностные свойства резинопластов.

В качестве реакционноспособных модификаторов в работе использовали эпоксициклические полиэфирные олигомеры, которые вводили в композицию из полиолефинов и резиновой крошки предварительной обработкой резиновой крошки добавками. Содержание резиновой крошки фракции 0,6 мм в полиолефинах варьировали от 20 % до 80 %. Композиции готовили на одношнековом лабораторном экструдере с 2 зонами обогрева цилиндра со следующими характеристиками: диаметр шнека – 32 мм; отношение длины шнека к его диаметру – 12, частота вращения шнека 25 оборотов/мин. В лабораторном экструдере смешивали полиолефины (температура в 1 зоне – 140 °С, температура во 2 зоне – 160 °С). Для получения листов толщиной 2 мм прессование проводили на гидрпрессе при следующих режимах: давление прессования – 10 МПа; температура прессования – 160 °С, время выдержки под давлением – 10 мин.

Прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-80. Для определения каждого показателя испытывали по 10-12 образцов. На рисунках 1-3 представлено изменение деформационно-прочностных свойств (σ_p – прочность при разрыве, ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, E – модуль упругости) наполненных вторичных полиолефинов от содержания резиновой крошки. При применении одношнекового экструдера возможно получение смешения компонентов при однократной экструзии смеси, обуславливающее стабильные характеристики материала при введении резиновой крошки в смеси вторичные полиолефины до 10 масс. %. При дальнейшем содержании резиновой крошки материал становится хрупким и деформационно-прочностные характеристики резко снижаются.

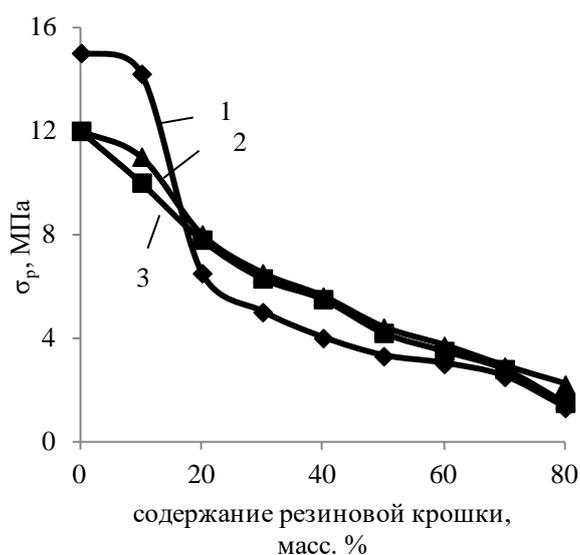


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности наполненных вторичных полиолефинов от количества резиновой крошки: 1 – один пропуск через экструдер; 2 – два пропуска через экструдер; 3 – три пропуска через экструдер



Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве наполненных вторичных полиолефинов от количества резиновой крошки: 1 – один пропуск через экструдер; 2 – два пропуска через экструдер; 3 – три пропуска через экструдер

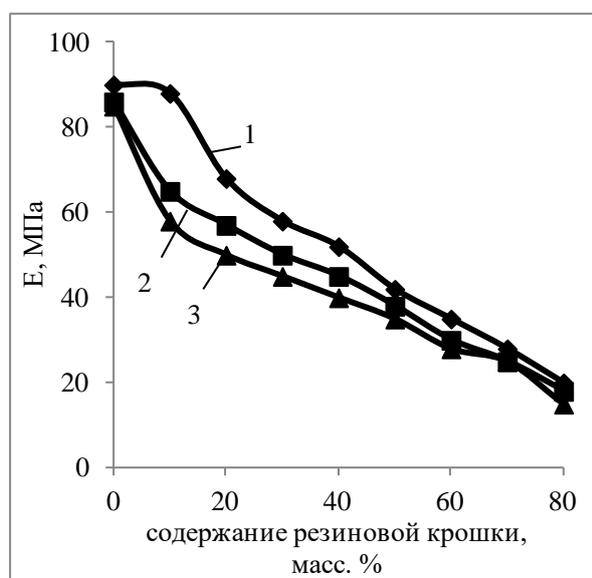


Рис. 3. Зависимость модуля упругости наполненных вторичных полиолефинов от количества резиновой крошки: 1 – один пропуск через экструдер; 2 – два пропуска через экструдер; 3 – три пропуска через экструдер

На основании проведенного исследования сделаны следующие выводы:

- Разрывная прочность резко падает при повторной переработке резинонаполненных композиционных материалов при введении резинового порошка до 10 %, после чего практически линейно уменьшается с увеличением количества наполнителя.

- Модуль упругости и прочность при разрыве при однократном пропуске композиции через экструдер практически не изменяется для резинонаполненных композиционных материалов, содержащих до 10 масс.% резиновой крошки. При повышенном содержании эластичного наполнителя

в этих композициях наблюдается снижение физико-механических свойств, аналогичное композициям с повторным пропуском через экструдер.

- Установлено, что с увеличением содержания резиновой крошки более 10 масс.% материал становится хрупким и относительное удлинение образцов при разрыве резко снижается.

- Структура полученных в разных режимах переработки резинонаполненных композиционных материалов оказывает влияние на их деформационно-прочностные характеристики.

Таким образом, представленные резинонаполненные композиционные материалы на основе вторичных полиолефинов представляют интерес как с точки зрения использования полимерных отходов, так и с точки зрения расширения компонентного ассортимента полимерных композиционных материалов. При этом они могут перерабатываться высокопроизводительными методами: экструзией или литьем под давлением.

Список литературы

1. Комарова Н.Г. Композиционные материалы на основе вторичного полимерного сырья // Аллея науки. – 2017. – Т. 2. – № 16. – С. 209-212.
2. Шубина Н.И., Гиревая Х.Я. Композиционные материалы на основе вторичного полимерного сырья

// Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 282-285.

3. Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Гиревой Т.А. Исследование композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 2. – С. 15-18.

4. Хотин Д.В., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Регулирование свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена // Пластические массы. – 2003. – № 12. – С. 9-11.

5. Калинина Н.К., Осипчик В.С., Костромина Н.В. Способы регулирования свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена // Энциклопедия инженера-химика. – 2010. – № 10. – С. 14-17.

6. Сербин С.А., Кутукова Е.К., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С., Аристов В.М. Модифицированное резино-битумное связующее для дорожных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11 (192). – С. 108-110.

7. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Сербин С.А., Сакина А.И. Полимерные модификаторы для гидроизоляционных битумных материалов // Клеи. Герметики, Технологии. – 2017. – № 6. – С. 20-23.

УДК 547.322: 691.175.5/8

Сергеева Д.А., Сарычев И.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕГОРЮЧИХ ПОЛИМЕРОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛАКРИЛАТА С 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНИЛ-2-ФОСФОНАТОМ

Сергеева Дарья Андреевна, магистрант 2 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: DariaSerAn@yandex.ru;

Сарычев Игорь Анатольевич, аспирант 3 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: yahoo123-92@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В представленной работе была проведена сополимеризация метилакрилата с 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонатом, полученные соединения были охарактеризованы при помощи ЯМР спектроскопии и гелепроникающей хроматографии. Данные соединения интересны в качестве негорючих аналогов широко известных полимеров и сополимеров на основе акрилатов.

Ключевые слова: сополимеры, акрилаты, огнестойкие полимеры, фосфонаты

PREPARATION OF NON-FLAMMABLE POLYMERS BY COPOLYMERIZATION OF METHYLACRYLATE WITH 3-CHLORO-1,3-BUTADIENYL-2-PHOSPHONATE.

Sergeeva D.A., Sarychev I.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the present work copolymerization of methylacrylate with 3-chloro-1,3-butadienyl-2-phosphonate was carried out, the obtained compounds were characterized by ¹H NMR spectroscopy and gel permeation chromatography. These compounds are interesting as non-flammable analogs of widely known polymers and copolymers based on acrylates.

Keywords: copolymers, acrylates, fire-resistant polymers, phosphonates

Среди известных на настоящий момент полимеров полиакрилаты занимают особое место. Изделия из полиакрилатов используются в различных отраслях, в частности, при создании органических стекол. Однако, несмотря на высокую популярность, полиакрилаты имеют достаточно низкий кислородный индекс [1], что сужает сферу их применения в связи с высокой горючестью. Поэтому повышение огнестойкости полиакрилатов является важной и актуальной задачей. Получить негорючие или самозатухающие материалы можно путём создания полимерных композиций с гидроксидами магния или алюминия [2], а также с соединениями фосфора. В качестве фосфорорганических соединений может использоваться широкий набор органических производных фосфатов, фосфонатов, фосфиноксидов или солей фосфорной кислоты [3]. Такие соединения химически связываются с матрицей композиции, являясь антипиренами реактивного типа, тем самым не ухудшая механических свойств полимера. Наиболее перспективный подход к созданию негорючих полиакрилатов связан с получением сополимеров с использованием непердельных фосфорорганических соединений. Модификация полиакрилатов путём сополимеризации мономерных акрилатов с галоген-фосфорилированными 1,3-бутадиенами может привести к созданию новых полимерных композиций с высокой огнестойкостью, что повысит безопасность их использования и расширит границы практического применения.

Сополимеризация является эффективным способом синтеза полимеров с улучшенными физико-механическими свойствами. Благодаря сополимеризации возможно сочетание полезных свойств, полученных от каждого из используемых мономеров. 1,3-Алкадиенфосфонаты представляют собой ценные синтетические прекурсоры в реакциях [2+4] и [2+3] циклоприсоединения, а также в качестве мономеров для полимеризации и сополимеризации. Полимеризация фосфорсодержащих 1,3-бутадиенов наделяет продукт свойствами, не характерными для каучукоподобных соединений[4].

Ранее [5] была создана полимерная композиция, включающая одновременно поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонаты и поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-1-фосфонаты. Главная функция фосфора в данных соединениях заключается в перемещении к поверхности с последующей дегидратацией и карбонизацией и частичном перестроении окружения углерода[6]. Приготовление композиции осуществлялось путем смешивания и последующей полимеризации, приводящей к прозрачным однородным материалам. Тест на горючесть показал, что полученные полимеры обладают самозатухающими свойствами при низком дымовыделении. Представленная композиция является эффективной добавкой к ранее известным и изученным пластическим массам с низким кислородным индексом. Например, в случае с синтетическим изопреновым каучуком (СКИ-3), добавка обеспечивала повышение кислородного

индекса до значения 25.0%, что, как выяснилось в ходе эксперимента, другими известными аддитивными и реактивными добавками достичь не удавалось.

Полученные авторами [7] 3-хлор-1,3-бутадиен-2-фосфонаты обладают более эластичными свойствами и молекулярной массой в пределах 100-500 кДа. Такие эластомеры превосходят по свойствам полимеры, описанные ранее. По аналогии с ударопрочным полистиролом, представляющим из себя сополимер стирола и бутадиенового каучука, авторы работы [8] получили сополимеры на основе стирола и 3-хлор-1,3-бутадиен-2-фосфоната. Данные, полученные в ходе исследования, показали высокую огнестойкость таких соединений. Также полученные соединения обладают высокой эластичностью и самозатухающими свойствами. Исследованные пленки не горят после вынесения из пламени, давая карбонизованный осадок.

Исходя из этого, можно заключить, что самыми перспективными мономерами для получения негорючих полимерных композиций с улучшенными физико-механическими свойствами, являются 1,3-бутадиенил-2-фосфонаты, в частности 3-галоген-1,3-бутадиен-2-фосфонаты.

В качестве исходных соединений были использованы метилакрилат и 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонат. Сополимеры получали по следующей схеме 1:

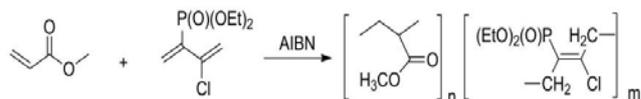


Схема 1. Сополимеризация метилакрилата с 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонатом

Мономеры метилакрилат и 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонат были смешаны в трех разных соотношениях: 15, 25, 50 массовых процентов последнего, также в смесь был добавлен AIBN в качестве инициатора. Далее реакционную массу нагревали до 80 °С в течение 90 минут. Полученные высоковязкие продукты охлаждали и выделяли переосаждением из хлороформа в гексан. Очищенные продукты были охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР спектроскопии и гель-проникающей хроматографии.

В протонном ЯМР спектре сополимера, полученного добавлением 15% фосфорилированного диена, в областях 1,34 м.д. ($-\text{CH}_3$) и 4,13 м.д. ($-\text{CH}_2$) располагаются мультиплеты, отвечающие этоксигруппам у атома фосфора $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{P}=\text{O}$, синглет в области 3,66 м.д. принадлежит метоксигруппе метилакрилата. Соотношение фосфорсодержащих звеньев к акрилатным составляет 1 к 12, что было определено по соотношению интегральных интенсивностей принадлежащим метокси-группам 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфоната и метилакрилата (рисунок 1).

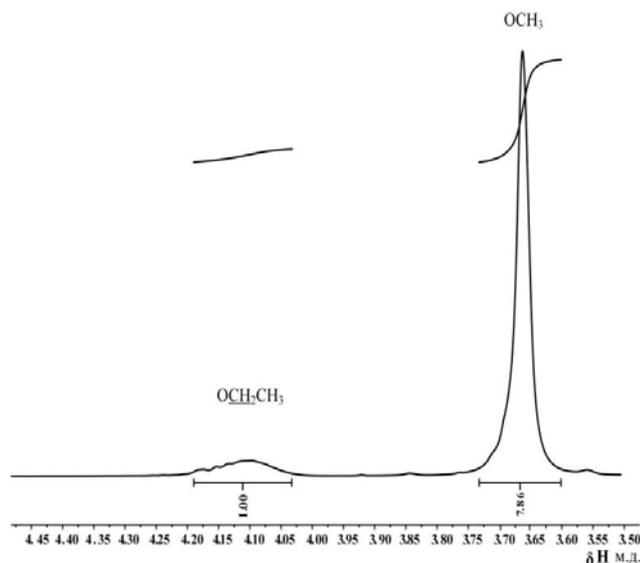


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр сополимера метилакрилат + 15% 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонат

Для остальных полученных сополимеров также были получены протонные ЯМР спектры, отличающиеся от приведенного лишь соотношением интегральных интенсивностей. Соотношение фосфорсодержащих звеньев к акрилатным в них составило 1:10 для сополимера с добавлением 25 % и 1:5 для сополимера с 50 % 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфоната.

Исследования полученных продуктов с помощью гель-проникающей хроматографии подтвердили получение сополимеров, обладающих достаточно высокими молекулярными массами в пределах 32-54 кДа и индексом полидисперсности в пределах 2.5-3.2 (таблица 1).

Таблица 1. Результаты гель-проникающей хроматографии

Продукт	Mw	Mw/Mn
метилакрилат + 15% 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфоната	44000	2.7
метилакрилат + 25% 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфоната	54000	3.2
метилакрилат + 50% 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфоната	32000	2.5

В последующем был проведен тест полученных сополимеров на огнестойкость, образцы по очереди вносили в открытое пламя горелки на 5 секунд. После вынесения из пламени все тестируемые образцы не поддерживали горения и моментально затухали. На поверхности каждого из тестируемых образцов наблюдался карбонизованный осадок.

В результате данной работы были получены и охарактеризованы огнестойкие акриловые сополимеры с 3-хлор-1,3-бутадиенил-2-фосфонатом, которые могут быть использованы в качестве негорючих аналогов широко известных полимеров и сополимеров на основе акрилатов, например, для негорючих органических стекол.

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору 112 лаборатории фосфорорганических соединений (ЛФОС) института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Брелю В.К. за оказанную помощь при выполнении работы.

Список литературы

- 1.Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов — М., Химия, 1976. – С.160
- 2.Igor Burmistrov, Maria Vikulova, Lydia Panova. Development of Acrylate-based Polymeric Layers for Fireproof Laminated Glass//Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2017) -AIP Conf. Proc. 1899- P. 020003-1–020003-8.
- 3.Фазуллина Рамиза Наилевна. Разработка огнестойких текстильных материалов, модифицированных низкотемпературной плазмой пониженного давления и вспучивающим

антипиреном: дисс....канд. техн. наук. – К. –2015. – С.53-54.

4.Лухов А. Д.,Mashlyakovskii L.N, Repkin V.Y.,Okhrimenko I.S.The synthesis, structure and properties of 3,4-dichloro-1,3-butadiene-2-phosphonate polymers// J. Polymer Science . –1982. – Vol. 24. – № 6. –P. 1414-1421.

5.Репкин В.Ю., Калинейко В.Ю., Лыков А.Д., Машляковский Л.Н., Веснеболоцкая В.П..Полимерная композиция// Патент СССР № 1286606.1978. Бюл.№4.

6.Исследование коксаобразования полидиметил-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2 –фосфоната при пиролизе/ Репкин В.Ю. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 24. – №3. – С. 532-536.

7.Машляковский Л.Н., Березина Г.Г., Брель В.К., Догадина А.В., Ионин Б.И., Охрименко И.С., Петров А.А.. Фосфорхлорсодержащие полидиены, обладающие высокой эластичностью и самозатухающими свойствами// Патент СССР №763362.1980. Бюл. №34.

8.Машляковский Л.Н., Березина Г.Г., Прорубщиков А.Ю., Брель В.К., Догадина А.В., Ионин Б.И., Охрименко И.С., Петров А.А. Фосфорхлорсодержащие сополимеры, обладающие эластичностью и самозатухающими свойствами// Патент СССР №819122.1981. Бюл. №13.

УДК 678.664:678.046:621

Силицкий Н.Н., Смирнова Ю.Н., Клабукова Л.Ф., Ключников С.А., Рудаковская Е.Г.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Силицкий Никита Николаевич, студент 2 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Смирнова Юлия Николаевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Клабукова Людмила Фёдоровна к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: dann2809@yandex.ru;
Ключников Сергей Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
Рудаковская Елена Георгиевна, к.т.н., заведующая кафедрой математики;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.

В статье исследовано влияние малых добавок фуллера C₆₀ на трибологические свойства литевых полиуретановых эластомеров горячего отверждения. Показано, что введение фуллера C₆₀ в полимерную матрицу позволяет снизить степень абразивного износа и уменьшить коэффициент трения исследуемых композитов.

Ключевые слова: фуллерен, полиуретан, модификация, эластомер, износ, композит.

INFLUENCE OF FULLEREN C₆₀ ADDITIVES ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CAST POLYURETHANE ELASTOMERS

Silitskii N.N., Smirnova Y.N., Klabukova L.F., Kljushnikov S.A., Rudakovskaja E.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article deals with the influence of small additives of fullerene C₆₀ on the tribological properties of cast polyurethane elastomers of hot curing. It is shown that the insertion of fullerene C₆₀ in the polymer matrix allows to reduce the degree of abrasive deterioration and reduce the friction coefficient of the studied composites.

Keywords: fullerene, polyurethane, modification, elastomer, deterioration, composite.

Введение

Надежность и долговечность узлов и механизмов во многом определяется явлениями трения и износа. Износ представляет собой некоторую непрерывную потерю материала с поверхности упругого тела за счет контактирования с другими телами и связан со сложными явлениями, включающими как механическое взаимодействие, так и физические и химические явления в зоне контакта [1]. Для борьбы с износом и трением одни металлы заменяют другими, более устойчивыми, применяют термическую и химическую обработку трущихся поверхностей, точную механическую обработку, различные виды смазок. Также эффективным способом снижения износа является внедрение новых конструкционных материалов, которые обеспечивают получение технических изделий с заданными эксплуатационными характеристиками, причем важное место среди этих материалов занимают полимерные нанокомпозиты [2].

В ряде литературных источников [3-4] установлено, что наночастицы - нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графены и т.п. являются одними из наиболее перспективных модификаторов полимерных материалов (ПМ). Среди них

наибольший интерес представляет фуллерен C₆₀, введение которого показало хорошие результаты по улучшению эксплуатационных характеристик на многих типах полимеров. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик литевых полиуретановых эластомеров (ЛПУЭ) являются их трибологические характеристики, которым посвящена данная работа.

Благодаря наличию в своей структуре двойных связей, фуллерен C₆₀ способен встраиваться в цепочку полимера, изменяя межмолекулярное взаимодействие, что оказывает положительное влияние на уровень физико-механических и других характеристик полимерного материала. Доказано, что фуллерен C₆₀ обладает комплексообразующей способностью при введении в полимеры, образуя с ними донорно-акцепторные комплексы [5-6].

В научной литературе, на данный момент, опубликовано большое количество работ [7-8], посвященных методам синтеза полимерных материалов, в которых фуллерен используется как нанонаполнитель, и в ряде случаев ПМ содержат в своих цепях молекулы фуллеренов, причем включение молекулы C₆₀ в цепь полимера может осуществляться по нескольким различным механизмам.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для синтеза литевых полиуретановых эластомеров в работе использовали: форполимер на основе простого полиэфира – олигоокситетраметилэтиленгликоля с $MM = 1000$ и толуиленидиизоцианата марки «Т-100» (полный аналог СКУ-ПФЛ-100, ТУ 381051240-88). В качестве удлинителя цепи – метиленисортхлоранилин. Модификатор – фуллерен C_{60} с чистотой 99,5%.

Синтез ЛПУЭ, модифицированных фуллереном C_{60} , осуществляли следующим образом: предварительно нагретый до температуры 80-100°C форполимер подвергали вакуумированию (дегазации) с целью удаления из него поглощенной влаги воздуха. Дегазацию осуществляли в реакционной емкости при абсолютном давлении 300-600 Па и постоянном перемешивании. Смешение компонентов, предварительно нагретых до температуры 100°C, проводили под вакуумом с помощью механической мешалки. Наряду с отвердителем в форполимер вводили модификатор – фуллерен C_{60} . Затем указанный модификатор с помощью механической мешалки распределяли в реакционной массе до образования гомогенной структуры по всему объему. Далее реакционная смесь поступала в форму, предварительно разогретую до 100°C. Форму, заполненную материалом (ПУ), выдерживали при температуре 100 °C в термощкафу в течение одного часа, затем в течение шестнадцати часов при 80°C до полной полимеризации и достижения оптимальных физических свойств.

Проведенный комплекс физико-механических испытаний ЛПУЭ с добавками фуллерена C_{60} в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,025 мас. % показал, что оптимальные свойства композита (условная прочность, относительное удлинение, сопротивление раздиру) достигаются при концентрации 0,016 мас. %. На основании полученных результатов, для исследования в данной работе использовались образцы ЛПУЭ с концентрацией 0,016 мас. %. При такой

концентрации значение сопротивления раздиру (отвечает силам межмолекулярного взаимодействия) ЛПУЭ, модифицированных фуллереном C_{60} , превышает аналогичное значение показателя исходного эластомера в 1,58 раза и составляет 80 Н/мм.

Испытания проводили в условиях сухого трения при комнатной температуре на машине трения И-47. Исследуемый образец представлял собой диск диаметром $d = 22$ мм и высотой $h = 2$ мм. В качестве контр-поверхности применялась шкурка Р320, закрепленная на поверхности стального диска. Коэффициент взаимного перекрытия $k \leq 1$. Образцы испытывали в течение 3 минут при вращении с линейной скоростью 0,5 м/с и нагрузке 0,02 МПа. Весовой износ образца измеряли с помощью электронных весов.

Как известно, одним из основных факторов, снижающих долговечность, и приводящих к выходу из строя деталей и узлов, это воздействие коррозионно-активных сред и абразивного износа. Изделия из ЛПУЭ нередко применяются в условиях абразивного износа, в том числе во влажной среде (втулки, скребки, пластины для дорожной техники и др.). Следует отметить, что трение полиуретанов является сложным процессом. При трении эластомера о твердую поверхность помимо упругого (адгезионного) контакта и пластичного (деформационного) царапания добавляется дополнительный (гистерезисный) компонент, вносящий вклад в процессы взаимодействия поверхностей трущихся тел [7-8].

Постоянно растущая конкуренция на рынке полиуретанов служит катализатором для решения задач по улучшению эксплуатационных характеристик ЛПУЭ, в том числе, сопротивления износу, позволяя, таким образом, получать новые эластомерные материалы и композиции, устанавливающие повышенные требования к износостойкости ЛПУЭ. Детали, изготовленные из таких материалов, способны продлевать срок службы узлов различных машин и механизмов. В данной работе проведено исследование абразивного износа ЛПУЭ, модифицированного фуллереном C_{60} . Влияние указанной добавки на коэффициент трения ЛПУЭ представлен на рисунках 1-2:

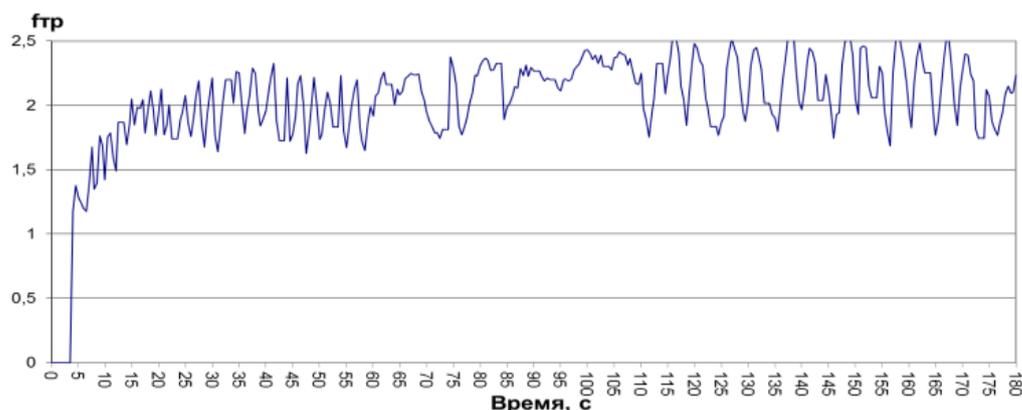


Рис.1. Зависимость коэффициента трения от времени при абразивном износе немодифицированного ЛПУЭ

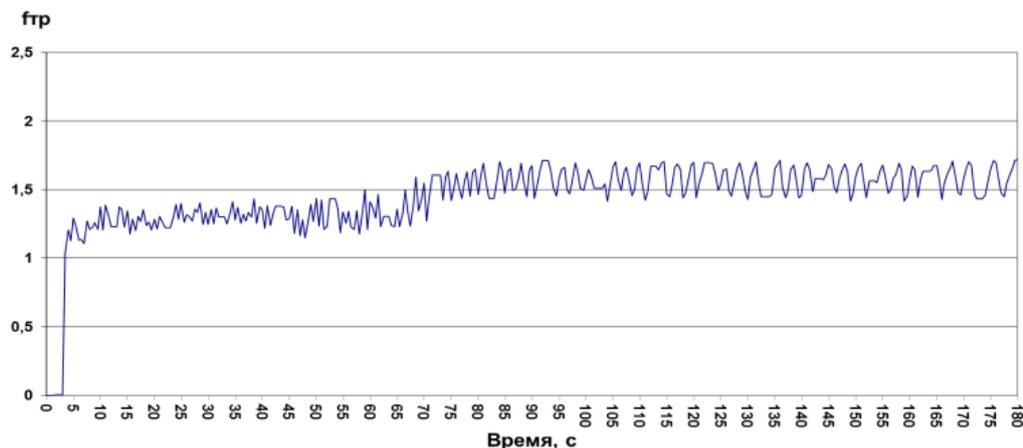


Рис.2. Зависимость коэффициента трения от времени при абразивном износе ЛПУЭ, модифицированного фуллереном C_{60}

Как видно из представленных зависимостей, наблюдается снижение значения коэффициента трения ($f_{тр}$) модифицированных образцов по сравнению с исходным ЛПУЭ (на 0,5 единиц). Известно, что при прочих равных условиях чем ниже коэффициент трения, тем меньше износ [9-11]. Экспериментально этот факт находит подтверждение в сравнении показателей массового износа образцов ЛПУЭ: исходного и модифицированного фуллереном C_{60} (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение показателей износа исходного и модифицированного фуллереном C_{60} ЛПУЭ

Наименование показателя	Шифр эластомера	
	Исходный	+ Фуллерен C_{60}
Износ по массе, [г]	0,0036	0,0029

Истираемость ЛПУЭ в условиях абразивного износа зависит от сил межмолекулярного взаимодействия или энергии когезии материала, т.е. чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в структуре ЛПУЭ, тем выше стойкость данного материала к истиранию. При заданной концентрации сопротивление раздиру (отвечает силам межмолекулярного взаимодействия) ЛПУЭ, модифицированного фуллереном C_{60} , превышает аналогичное значение показателя исходного эластомера в 1,58 раза и составляет 80 Н/мм.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что модификация ЛПУЭ наночастицами фуллерена C_{60} позволяет улучшить физико-механические свойства и снизить коэффициент трения.

Список литературы

1. Чебаков М.И., Данильченко С.А., Ляпин А.А. Моделирование износа на контакте двух упругих тел с учетом тепловыделения от трения // Естественные науки. – 2017. – № 4. – С. 51-57.
2. Пихуров Д.В., Зуев В.В. Трибологические свойства полимерных нанокомпозитов, модифицированных фуллероидными материалами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2012. – № 4 (80). – С. 97-100.
3. Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. и др. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Серия А. – Том 54. – № 4. – С. 568-577.
4. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Серия Б. – Том 50. – № 8. – С. 1572-1584.
5. Murthy C.N., Choi S.J., Geckeler K.E. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2002. – V.2. – № 2. – P. 129.
6. Ogiwara T., Ikoma T., Akiyama K., Tero-Kubota S. // Cem. Phys. Lett. – 2005. – V.441. – №4-6. – P.378.
7. Akasaka T., Nagase S., Kobayashi K., Walchei M., Yamamoto K. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1997. – V.36. – P.1643.
8. Takabayshi Y., Kubozono Y., Hiraoka K., Inoue T. // Chem. Lett. – 1997. – P.1019.
9. Мур Д. Трение и смазка эластомеров. М.: Химия, 1977. – 262 с.
10. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Горлов Д.С., Венедиктова М.А. Особенности механизма трения эластомерных материалов различных типов. Теоретические и практические аспекты (обзор) / ТРУДЫ ВИАМ, 2018. – №1 (61). – С. 66-72.
11. Триботехнические свойства антифрикционных самосмазывающихся пластмасс: Обзор. информ. / Под ред. Г.В. Сагалаева, Н.Л. Шембель - М.: Изд. стандартов, 1982. – 62с.

УДК 661.7

Трушкина И.М., Панфилова Д.В., Поляков В.А.

СИНТЕЗ 1,3,3,5,5-ПЕНТА(4-АЛЛИЛ-2-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-1-П-(β-КАРБОКСИ-ЭТЕНИЛ-ФЕНОКСИ) ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

Трушкина Ирина Михайловна, студентка 2 курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; e-mail: trushkina_irina@list.ru;

Панфилова Дарья Викторовна, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс;

Поляков Владимир Анатольевич, главный научный сотрудник ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В результате данной работы синтезированы производные гексахлорциклотрифосфазена, одновременно содержащие карбоксильные и эвгенольные группы при фосфазеновом кольце. Полученные соединения охарактеризованы посредством ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Ключевые слова: гексахлорциклотрифосфазен, эвгенол, производные гексахлорциклотрифосфазена, карбоксильные производные, арилоксициклотрифосфазены.

SYNTHESIS 1,3,3,5,5-PENTA(4-ALLYL-2-METHOXYPHENOXY)-1-P-(β-CARBOXYETHENYL-PHENOXY)CYCLOTRIPHOSPHAZENE

Trushkina I.M., Panfilova D.V., Polyakov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The hexachlorocyclotriphosphazene derivatives containing carboxyl and eugenol groups under the phosphazene ring were synthesized. The obtained compounds were studied by NMR spectroscopy mass spectrometry.

Keywords: hexachlorocyclotriphosphazene, eugenol, hexachlorocyclotriphosphazene derivatives, carboxylic derivatives, aryloxy cyclotriphosphazenes.

Одним из востребованных направлений на сегодняшний день является создание новых композиционных материалов. Предъявляемые к ним требования с каждым годом возрастают в связи с быстрым развитием науки и технологии. Наиболее простым и эффективным способом улучшения свойств известных композиций является введение в их состав нового модификатора.

Перспективными в этой области являются фосфазены. Они могут придать композициям такие свойства как повышенная термостойкость [1], устойчивость к горению [2, 3], стойкость к различным видам излучений [4]. Особым интересом пользуются карбоксилсодержащие производные фосфазенов [5-11].

Ранее в статье [12] был приведен синтез 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формил-феноксидциклотрифосфазена (ПЭФФ), полученного по схеме (1):

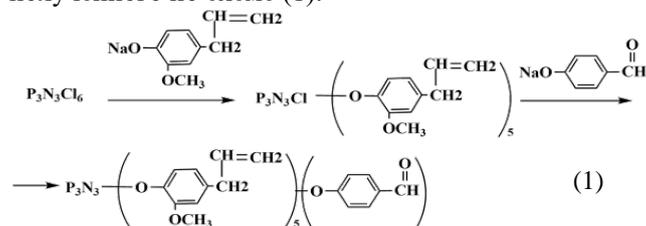


Схема 1. Схема синтеза 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формил-феноксидциклотрифосфазена

Анализ MALDI-TOF масс-спектра позволил сделать вывод о наличии в смеси помимо целевого продукта гексаэвгенольного производного

гексахлорциклотрифосфазена. В связи с этим основной задачей после получения ПЭФФ стало разделение полученной смеси. Для этого в смесь добавляли этиловый спирт и 0,3 мл моноэтаноламина и нагревали до полного растворения при 40°C. После остывания смесь разделилась на 2 фракции: кристаллическую и жидкую. По результатам ³¹P-ЯМР спектроскопии было установлено, что целевой продукт - жидкая фаза (пик в области 10,3 м.д) (рисунок 1).

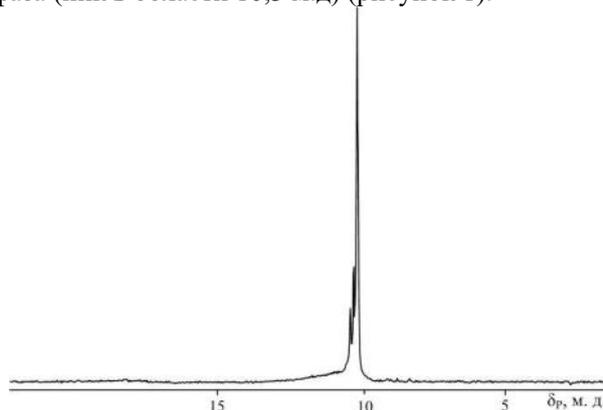


Рис. 1. ЯМР ³¹P-спектр маслообразной фракции продуктов разделения смеси гекса-:пента-производных. Кристаллическая фаза была охарактеризована посредством ЯМР-спектроскопии. Синглет в области 9,8 м.д. на фосфорном спектре характеризует гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)-циклотрифосфазен, что также подтверждается протонным спектром (рисунок 2).

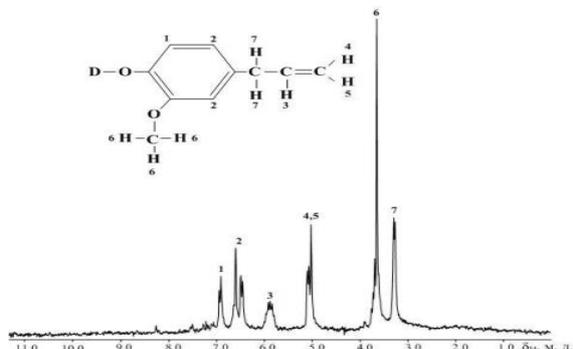


Рис. 2. ЯМР ¹H-спектр кристаллической фракции продуктов разделения смеси гекса-:пента-производных.

Выделенное пентазамещенное производное было подвергнуто конденсации по методу Дебнера (2) с получением 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси) -1- п-(⊕-карбоксиэтенилфенокси) циклотрифосфазена (ПЭКФ).

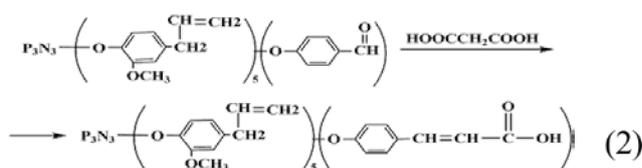


Схема 2. Схема синтеза 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси) -1- п-(⊕-карбоксиэтенилфенокси) циклотрифосфазена

На рисунке 3 приведен ¹H ЯМР-спектр ПЭКФ. Соотношение интегральных интенсивностей протонов при двойной связи кислотных радикалов и интегральных интенсивностей протонов двойной связи эвгенольной группы составляет 1:5, что подтверждает образование целевого продукта.

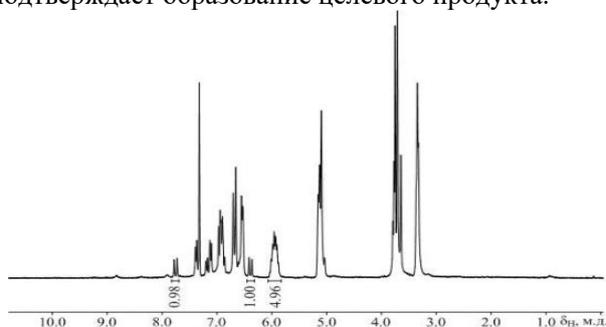


Рис. 3. ЯМР ¹H спектр ПЭКФ

Кроме того, на MALDI-TOF масс-спектре (рисунок 4) присутствует сигнал с молекулярной массой 1114, что подтверждает полное протекание реакции конденсации.

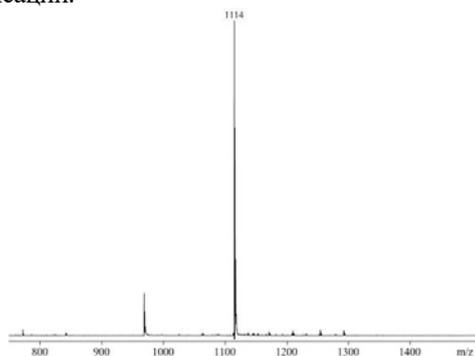


Рис. 4. – MALDI-TOF спектр продукта реакции конденсации ПЭКФ и малоновой кислоты

В результате проведенного исследования был выделен 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формил-феноксидтрифосфазен в чистом виде, а также на его основе проведен синтез ранее неизученного соединения, которое содержит в своем составе как эвгенольные группы, так и карбоксильную группу. Полученный продукт может быть использован для модификации функциональных полимерных связующих, например, композиций медико-биологического назначения, в частности, стоматологических, а также в качестве экстрагента редкоземельных металлов.

Список литературы

1. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гексапара-гидрокси-метилфеноксидтри-фосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1330-1335.
2. Панфилова Д.В. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // Олигомеры-2015 тезисы докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. (Волгоград, 1-6 июня 2015 г.) – Волгоград, 2015. – С. 242.
3. Terekhov I.V. Hexa-para-aminophenoxy-cyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42. – № 7. – С. 131-134.
4. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксидтри-фосфазены и полимерные композиции на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 124с.
5. Kireev V.V. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Т. 88. – № 5. – С. 866-870.
6. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности VII Международная конф. Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. (Москва, 28 октября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 168-170.
7. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органофосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 26-31.
8. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science. Series B. – 2013. – Т. 55. – № 5-6. – С. 355-359.
9. Chistyakov E. M. et al. Synthesis and properties of hexakis-(β-carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Т. 1148. – С. 1-6.
10. Chistyakov E. M., Panfilova D. V., Kireev V. V. Carboxyl derivatives of phosphazenes // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 997-1006.
11. Чистяков Е. М., Панфилова Д. В., Киреев В. В. Карбоксильные производные фосфазенов // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 807-816.
12. Трушкина И. М., Панфилова Д. В., Поляков В. А. Синтез 1, 3, 3, 5, 5-пента (4-аллил-2-метоксифенокси)-1-пара-формил-феноксидтрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11.

УДК 678.6, 667.6

Устиновская М.А., Апанович Н.А., Кочнова З.А.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Устиновская Мария Александровна, магистрант 2 курса кафедры ЛКМ, e-mail: masyanya1101@yandex.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Апанович Николай Алексеевич, к.х.н., доцент, директор по развитию бизнеса ЛКМ ОАО «Котласский химический завод», г. Коряжма, e-mail: arpanovichn@mail.ru

Кочнова Зоя Алексеевна, д.х.н., профессор, консультант ОАО «Котласский химический завод», г. Коряжма.

Эпоксидно-фенольные композиции являются одними из наиболее востребованных материалов, предназначенных для лакирования пищевой консервной тары. Однако, эпоксидно-фенольным композициям присущ и ряд недостатков. Одним из основных является низкая стабильность эпоксидно-фенольных материалов при хранении, обусловленная процессами ассоциации и структурообразования в системе, что выражается в значительном нарастании вязкости при хранении. В работе оценены причины нестабильности эпоксидно-фенольных композиций, применяемых для лакирования белой жести. Показан вклад каждой олигомерной составляющей.

Ключевые слова: кэн-коатинг, эпоксидно-фенольные композиции, лакирование жести.

SPECIFIC FEATURES OF LACQUER COMPOSITIONS FOR PROTECTION OF CANNING CONTAINERS

Ustinovskaya M.A., Apanovich N.A., Kochnova Z.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

JSC «Kotlas chemical plant», Koryazhma

Epoxy phenolic compositions are one of the most demanded materials intended for varnishing of food canning container. However, epoxy phenolic compositions have a number of disadvantages. One of the main is the low stability of epoxy phenolic materials during storage, due to the processes of Association and structure formation in the system, which is expressed in a significant increase in viscosity during storage. The causes of instability of epoxy-phenolic compositions used for varnishing white tin are estimated. The contribution of each oligomeric component is shown.

Keywords: can-coating, epoxy-phenolic compositions, tin plating

Эпоксидно-фенольные композиции являются одними из наиболее востребованных материалов, предназначенных для лакирования пищевой консервной тары [1,2]. Покрытия на основе этих композиций должны обладать целым рядом ценных свойств, таких как хорошая стойкость к агрессивным средам, устойчивость к штамповке, адгезионная прочность, способность к вытяжке при высокой твердости. Эти материалы относятся к материалам горячей сушки, а формирование покрытий происходит в присутствии катализаторов кислотного типа [3]. Однако, подобным материалам присущ и ряд недостатков, которые, в основном, обусловлены самопроизвольными процессами вторичной ассоциации и конгломерации, протекающими в эпоксидно-фенольных материалах, визуально это наблюдается при нарастании вязкости таких материалов при хранении. Естественно, что эти побочные процессы не только приводят к изменению вязкости материалов при хранении, но, что гораздо опаснее, они приводят к изменению морфологии покрытия при его отверждении, что выражается в появлении большого многообразия поверхностных дефектов. Поэтому на качество эпоксидно-фенольных материалов значительное влияние оказывает как выбор олигомерной составляющей, так и типа каталитической системы. При этом необходимо обратить внимание, как на

количественное соотношение этих компонентов, так и на их качественные характеристики.

Процесс совмещения эпоксидной и фенолформальдегидной смол в присутствии различных каталитических систем не является тривиальной задачей из-за большого количества физических процессов (ассоциации, конгломерации и т.п.), происходящих самопроизвольно в растворах этих смол. Поэтому становится очевидной важность постановки задачи, позволяющей оценить природу нарастания вязкости в эпоксидно-фенольных композициях.

Для решения данной задачи были оценено взаимодействие ортофосфорной кислоты с различными типами эпоксидиановых и фенолформальдегидных олигомеров, при условиях, моделирующих как процесс производства эпоксидно-фенольных композиций, так и условия их хранения. В результате исследования влияния ортофосфорной кислоты на поведение растворов различных эпоксидиановых смол оказалось, что при ее введении вязкость этих растворов постепенно увеличивается даже при температуре около 20⁰С (рис. 1). При этом динамика нарастания вязкости напрямую зависит от содержания этой кислоты в растворе эпоксидиановой смолы (рис. 2) Эти данные подтверждаются результатами турбидиметрического титрования раствора эпоксидной смолы Э-05К

(рис.3). Так, по этим данным видно, что при добавлении ортофосфорной кислоты молекулярная масса олигомерной составляющей возрастает практически в полтора раза по сравнению с исходной.

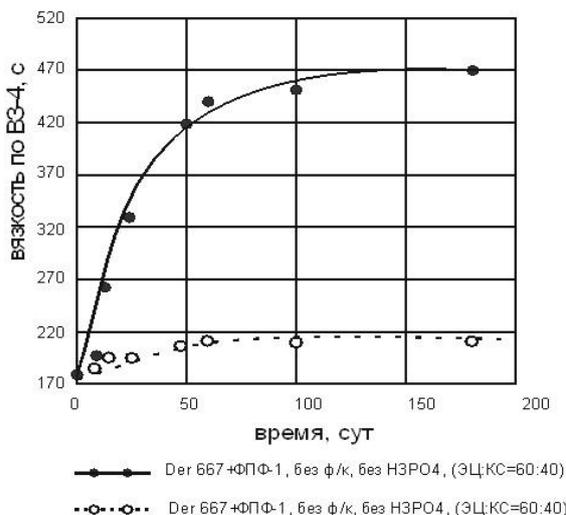


Рис.1. Изменение условной вязкости во времени для эпоксидно-фенольных систем при добавлении ортофосфорной кислоты и без добавления (время форконденсации 1,5 часа)

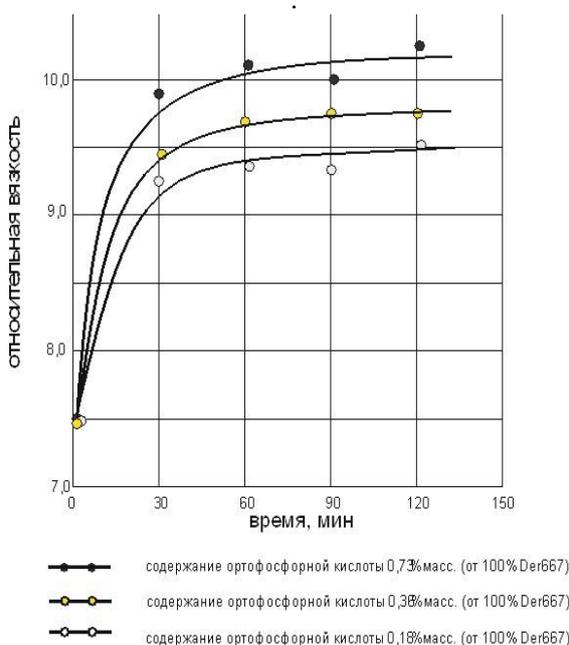


Рис. 2. Изменение вязкости раствора эпоксиановой смолы при введении различных количеств ортофосфорной кислоты при 120°C

В то же время при оценке влияния ортофосфорной кислоты на изменение фенолформальдегидных смол оказалось, что вязкость линейно увеличивается, особенно при нагревании до 120°C (рис. 4), но ее изменения не велико, всего на 10-15% от исходной массы.

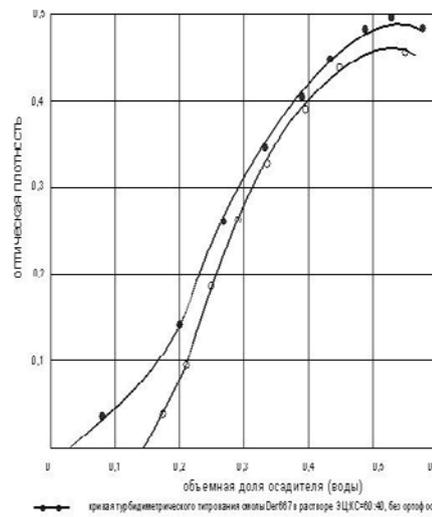


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования раствора смолы Э-05к с ортофосфорной кислотой и без кислоты

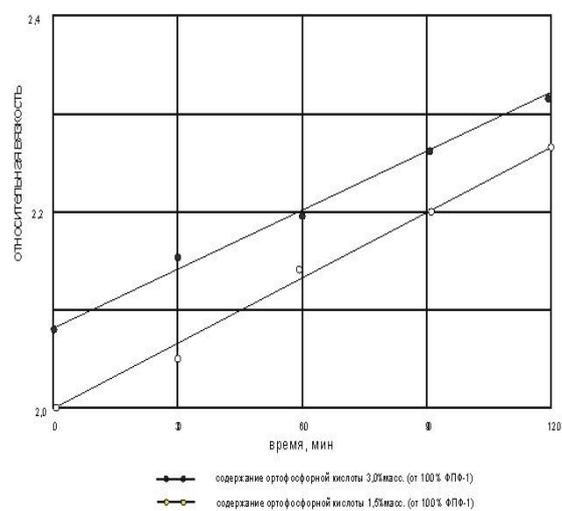


Рис. 4. Изменение вязкости раствора фенолформальдегидной смолы при введении различных количеств ортофосфорной кислоты при 120°C

Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в нарастание молекулярной массы эпоксидно-фенольных композиций вносит реакция взаимодействия эпоксидной смолы с ортофосфорной кислотой при хранении.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0180, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0180.

Список литературы

1. Жебровский В.В. и др. Лакокрасочные материалы для защиты металлической консервной тары. – М.: Химия, 1987. –109 с.
2. Жаворонок Е. С., Кочнова З. А. Промышленные феноло-, карбамидо-, меламино-, гуанаминоформальдегидные олигомеры: структура, методы анализа, свойства и применение - М.: Изд-во МИТХТ, 2013. –351 с.
3. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. М.: ООО«Пэйнт Медиа», 2006. –200 с.

УДК 544.421.42:536.755

Хаптаханова П.А., Биличенко Ю.В., Успенский С.А.

ОПТИМИЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСПЛАВЕ**Хаптаханова Полина Анатольевна**, студентка 2 курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: polinakhar@yandex.ru;**Биличенко Юлия Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.**Успенский Сергей Алексеевич**, к.х.н., ст.н.с. лаборатории твердофазных химических реакций; Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; Россия, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, д.70.

Для получения олигомеров молочной кислоты применили метод поликонденсации в расплаве. Исследовано влияние условий синтеза на состав конечного продукта, а также проведена оценка влияния остаточных количеств мономера и циклического димера на физико-химические свойства олигомеров, оптимизированы основные условия процесса (температура, время конденсации). Анализ продуктов поликонденсации проводили с помощью методов ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимерные материалы, полимолочная кислота, поликонденсация в расплаве.

OPTIMIZATION OF CONDITIONS OF OBTAINING OLIGOLACTIC ACID BY POLYCONDENSATION METHOD IN MELT

Khaptakhanova P.A., Bilichenko Y.V., Uspenskii S.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

To obtain oligomers of lactic acid, the method of polycondensation in a melt was used. The influence of the synthesis conditions on the composition of the final product was studied, and the effect of residual amounts of monomer and cyclic dimer on the physicochemical properties of oligomers was evaluated, and the main process conditions (temperature, condensation time) were optimized. Polycondensation products were analyzed by NMR-spectroscopy, gel-permeation chromatography.

Keywords: biodegradable polymeric materials, polylactic acid, melt polycondensation.

На сегодняшний день все большую актуальность приобретают биополимеры, которые по свойствам не уступают синтетическим полимерам, но являются их экологически чистой альтернативой. Среди известных биоразлагаемых полимеров многообещающими являются соединения на основе полимолочной кислоты и продукты её модифицирования. Наибольший интерес сосредоточен на применении полимолочной кислоты в медицине и фармацевтике благодаря биосовместимости и другим ценным свойствам. Традиционное получение полимолочной кислоты с применением жидкофазных технологий требует проведения многостадийных синтезов с использованием опасных растворителей и катализаторов [1,2]. Удаление остаточного количества соединений из полученного продукта является сложным технологическим процессом, его не всегда можно провести в полной мере, что неприемлемо для материалов медицинского назначения. В этом случае предпочтительны методы синтеза без использования опасных соединений.

В работе рассмотрен синтез полимолочной кислоты методом поликонденсации в расплаве в два этапа. Основные варьируемые параметры синтеза: 1) на первом этапе – время конденсации, в диапазоне

от 30 до 480 минут, при постоянном значении остаточного давления (800 Па) и температуры (160⁰С); 2) на втором этапе – температура конденсации, в диапазоне от 180 до 220⁰С, при постоянном значении остаточного давления (500 Па) и времени конденсации (480 минут). На первом этапе при поликонденсации происходят две основные реакции: образование линейных олигомеров (А) и циклического продукта – лактида (В), не принимающего участия в образовании целевого продукта (рисунок 1). Последующий этап заключается в увеличении значения молекулярной массы полимера за счет взаимодействия линейных олигомеров друг с другом.

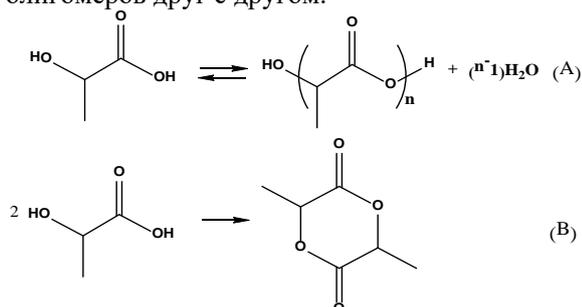


Рис.1. Общая схема процесса поликонденсации в расплаве (А), образование циклического продукта (В)

Для смещения равновесия в сторону образования линейных олигомеров необходимо найти оптимальные технологические параметры: значение температуры, время конденсации. Для определения химического состава олигомерных продуктов поликонденсации в расплаве и концентрации остаточного мономера использовали метод ^1H ЯМР-спектроскопии. Общий

^1H ЯМР-спектр линейного полимера выглядит следующим образом (рисунок 2).

Интегральные интенсивности (I) соответствующих групп олигомера (ПМК), лактида, молочной кислоты (МК) (в зависимости от времени синтеза) представлены в таблице 1.

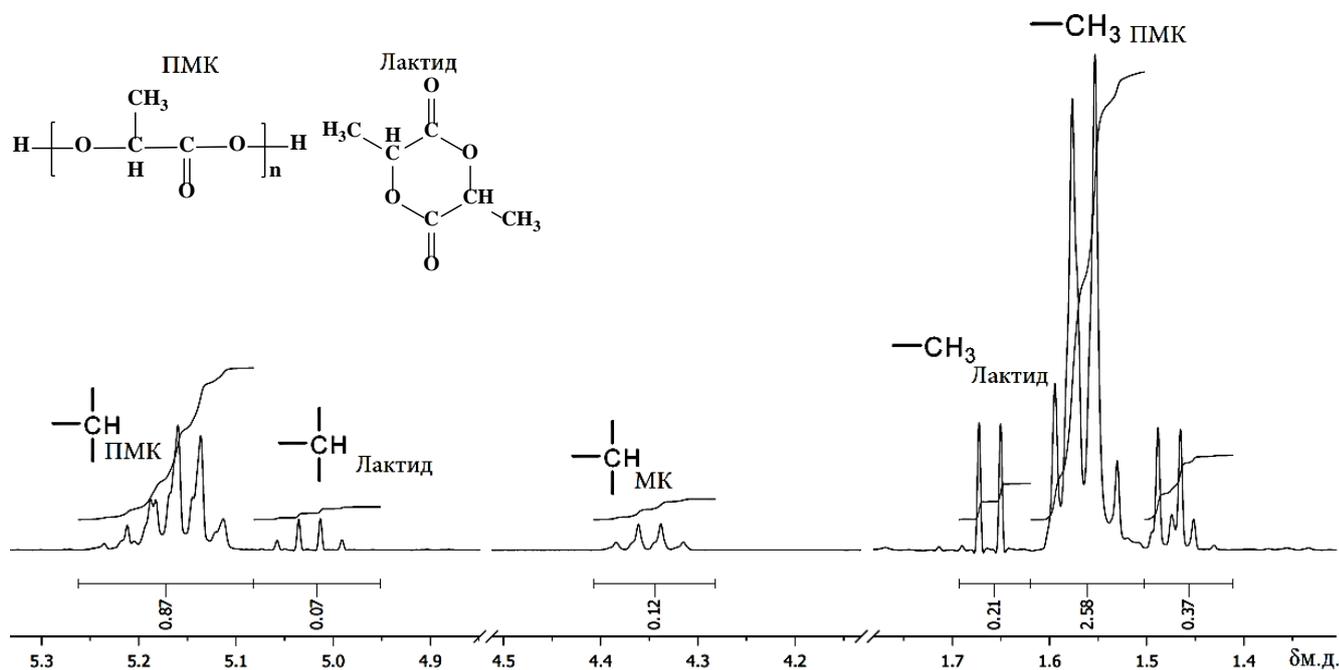


Рис.2. Общий вид ^1H ЯМР спектра продуктов поликонденсации в расплаве

Таблица 1. Значение интегральных интенсивностей по ^1H ЯМР-спектру образцов полимеров в зависимости от времени синтеза

Группа	Время синтеза	30 минут	180 минут	300 минут	480 минут
-CH ПМК		$I = 0.13$	$I = 0.17$	$I = 0.21$	$I = 0.28$
-CH ₃ ПМК		$I = 0.38$	$I = 0.52$	$I = 0.51$	$I = 0.61$
-CH МК		$I = 0.07$	$I = 0.03$	$I = 0.03$	$I = 0.01$
-CH ЛАКТИД		$I = 0.04$	$I = 0.02$	$I = 0.02$	$I = 0.02$
-CH ₃ ЛАКТИД		$I = 0.11$	$I = 0.06$	$I = 0.05$	$I = 0.01$

После определения интегральной интенсивности сигналов I_{CH} рассчитать концентрацию остаточного мономера и циклического димера можно по формуле (1):

$$C_{\text{мономер}} = \frac{0,5 \times I_{\text{CH}}^{\text{мономер}}}{I_{\text{CH}}^{\text{полимер}} + 0,5 \times I_{\text{CH}}^{\text{мономер}}} \quad (1)$$

На ^1H ЯМР-спектрах образцов полимеров присутствует МК, но с увеличением времени поликонденсации, остаточное количество мономера значительно уменьшается (таблица 2).

Таблица 2. Концентрации остаточного мономера (МК) и циклического димера

Образцы полимера прямой поликонденсации, ПМК	Концентрация остаточного мономера, $C_{\text{МК}}\%$	Концентрация димера-лактида, $C_{\text{ЛАКТИД}}\%$
ПМК – 30 минут	21,2	13,3
ПМК – 180 минут	8,0	5,5
ПМК – 300 минут	7,7	5,2
ПМК – 480 минут	2,3	4,5

Непрореагировавший мономер может неконтролируемо повлиять на кинетику биодegradации, механические и теплофизические свойства полимера. Однако его концентрация в пределах 3 % допускается из-за незначительного влияния. Если концентрация мономера превышает допустимое значение, эффективным методом очистки является пересаживание полимера из раствора в охлажденный этиловый спирт или воду [3]. Аналогично уменьшается содержание низкомолекулярного продукта – лактида, о чем свидетельствуют интегральные интенсивности I_{CH} , I_{CH_3} групп лактида (таблица 1).

Молекулярно-массовое распределение образцов полимеров, отличающихся временем синтеза, исследовали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (таблица 3).

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров в зависимости от времени синтеза

Образцы полимера с различным временем синтеза	Среднечисловая молекулярная масса M_N , Да	Средневесовая молекулярная масса M_W , Да	Молекулярно-массовое распределение
ПМК 30 минут	445,8	526,8	1,18
ПМК 180 минут	1237,9	1755,9	1,41
ПМК 300 минут	1273,8	1907,0	1,49
ПМК 480 минут	1731,7	3211,7	1,85

На основании данных, полученных методом гелевой проникающей хроматографии, оптимальным временем синтеза является 300 минут, так как после этого времени реакция переходит в равновесное состояние: в системе присутствует минимальное количество молочной кислоты и лактида. Однако, при времени синтеза 480 минут увеличивается молекулярно-массовое распределение, связанное с образованием побочных продуктов реакции. Было выявлено, что при длительном времени пребывания олигомера при высоких температурах происходит образование побочных продуктов, т.к. перегревы приводят к реакциям термодеструкции, а также реакциям взаимодействия промежуточных продуктов – различных олигомеров и димеров, сопровождаемые образованием воды и разветвленных структур олигомеров.

Второй этап процесса проводится с целью увеличения длины цепей макромолекул полимолочной кислоты. Остаточное давление 500 Па и температура 180⁰С являются оптимальными для данной стадии, так как при температуре выше 180⁰С происходит термодеструкция макромолекул полимера. При более высоком вакууме происходит одновременный отгон воды и низкомолекулярных продуктов (циклический димер). Молекулярно-массовые характеристики продукта со второй стадии охарактеризовали при помощи метода геле-

проникающей хроматографии: молекулярная масса образца ≈ 11 кДа, молекулярно-массовое распределение – 2,1 (таблица 4).

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики продукта поликонденсации со II этапа

Среднечисловая молекулярная масса, M_N , Да	4909,7
Среднемассовая молекулярная масса, M_W , Да	10700,0
Индекс полидисперсности, M_W/M_N	2,1

Таким образом, по данным двух методов анализа образцов олигомерных продуктов были установлены оптимальные параметры для поликонденсации молочной кислоты, обеспечивающие максимальный выход целевого линейного продукта: 1 этап – температура 160⁰С, давление 800 Па, время конденсации 350 минут; 2 этап – температура 180⁰С, давление 500 Па, время конденсации 480 минут.

Список литературы

1. Abiko, A. Organic acid catalyst for polylactic acid synthesis // Pat. EP 2028209 A1. – 25.02.2009.
2. Sirol S. Procède de polymerisation en masse du lactide // Pat. EP 2507289 B1. – 16.04.2014.
3. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. R. Mehta [et al] // J. Macromol. Sci. Polymer Rev. – 2005. – V. 4. – P. 325-349.

УДК 66.092-977

Харитонов В.Г., Иванова В.Р., Серегина Т.С., Деревнин И. А., Лусс А. Л., Дятлов В.А.

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ, СНИЖАЮЩИЕ ВЫХОД 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ВАКУУМНОМ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛ-2-ЦИАНАКРИЛАТА**Харитонов Виктор Генадьевна**, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс; e-mail: elinor.ktk@gmail.com;**Иванова Виктория Романовна**, студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Серегина Татьяна Сергеевна**, студентка бакалавриата 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Деревнин Игорь Алексеевич**, студент бакалавриата 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Лусс Анна Леонидовна**, аспирант 3 года обучения кафедры биоматериалов;**Дятлов Валерий Александрович**, д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

Эфиры 2-цианакриловой кислоты нашли широкое применение в промышленности в качестве мгновенных адгезивов и удобных мономеров в технологии нанокорпускулярных носителей лекарств. Ключевым соединением в синтезе высших эфиров является 2-цианакриловая кислота, которую получали вакуумным пиролизом ее этилового эфира. В работе изучены побочные продукты и реакции, приводящие к снижению выхода кислоты. Установлено, что основной побочной реакцией является твердофазная конденсация нитрильных и карбоксильных групп соседних молекул по реакции Риттера, а не полимеризация по двойной связи, как считалось ранее. Предложена улучшенная конструкция пиролизной ячейки, позволяющая увеличить выход целевого продукта.

Ключевые слова: поли-2-цианакрилаты, 2-цианакриловая кислота, вакуумный пиролиз этил-2-цианакрилата, нелетучие эфиры 2-цианакриловой кислоты, нанокорпускулярные носители лекарственных средств.

SIDE REACTIONS DECREASING THE YIELD OF 2-CYANOACRYLIC ACID OBTAINED BY VACUUM PYROLYSIS OF ETHYL-2-CYANOACRYLATE

Kharitonova V.G., Ivanova V. R., Seregina T. S., Derevnin I. A., Luss A.L., Dyatlov V. A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

2-cyanoacrylic acid esters found broad application in industry as instantaneous adhesives and suitable monomers in technology of nanocorpuscular carriers of medicines. The key compound in synthesis of high esters is 2-cyanoacrylic acid, that has been prepared by vacuum pyrolysis of its ethyl ester. In the work has been studied side products and reactions, that leads to decrease of acid yield. It has been established that the main side reaction was solid-state condensation of nitril and carboxy groups of neighboring molecules by Ritter reaction, but not a polymerization by double bond as previously thought. It has been proposed improved construction of pyrolysis cell, allowing increase yield of desired product

Keywords: poly-2-cyanoacrylates, 2-cyanoacrylic acid, pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate, nano-corpuscular drug carriers, nonvolatile esters of 2-cyanoacrylic acid.

Эфиры 2-цианакриловой кислоты (ЦАК) нашли широкое применение в качестве мгновенных адгезивов и основы нанокорпускулярных носителей лекарственных средств. Оба направления использования требуют разработки методов синтеза высших эфиров, поверхностно-активных эфиров и бис-цианакрилатов, синтез которых невозможен в рамках существующей технологии, использующей реакцию Кновенагеля, с последующим термоллизом образующегося олигомера.

Разработанная в последние годы альтернативная технология позволяет получать любые эфиры ЦАК, однако она использует в качестве исходного соединения саму 2-цианакриловую кислоту, которая является редким трудно доступным соединением. Сложность синтеза (ЦАК) обусловлена рядом причин, главной из которых является наличие двух акцепторных заместителей при углеродном атоме двойной связи. Электрондефицитная двойная связь крайне реакционноспособна, чрезвычайно легко присоединяет даже слабые нуклеофилы и вступает в

полимеризацию под действием следов воды по анионному механизму. В твердом виде соединения, структурно схожие с 2-цианакриловой кислотой, полимеризуются при облучении с образованием циклобутановых производных. Это явление, описанное на примере коричной кислоты, стало хрестоматийным [1].

2-цианакриловая кислота была впервые получена пиролизом этилового эфира [2]. Позже способ был модифицирован с целью увеличения выхода, однако, до настоящего времени, он остается принципиально неизменным и единственным известным препаративным методом получения этого соединения [3,4]. Его оптимизация потребовала углубленного изучения как химического строения 2-цианакриловой кислоты, так и побочных реакций снижающих выход. Для этого методами ЯМР-спектроскопии и MASS-MALDI спектрометрии изучены продукты, образующиеся в твердой фазе и в расплаве кислоты на выходе из реактора.

Уникальность химического строения 2-цианакриловой кислоты, наличие электрондефицитного атома при двойной связи нашли свое отражение как в протонных, так и в углеродных спектрах ядерного магнитного резонанса. Сигналы протонов при сильно поляризованной двойной связи сдвинуты в область слабого поля (7.06 и 6.82 м.д) относительно аналогичных сигналов в спектрах акриловой (6.52 и 5.96 м.д.) и метакриловой кислот (6.26 и 5.68 м.д.). Разница в химических сдвигах составляет около 0,8 мд. (рис. 1)

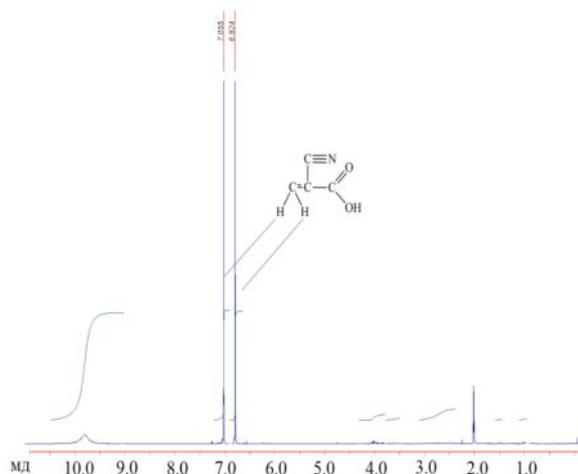


Рис. 1. Водородный спектр 2-цианакриловой кислоты

Аналогичный эффект двух заместителей при двойной связи вызывает сдвиг сигнала метиленового углерода (143.75 мд) более чем на 15 мд относительно сигнала аналогичного углерода двойной связи метакриловой кислоты (127,9 мд) (рис. 2).

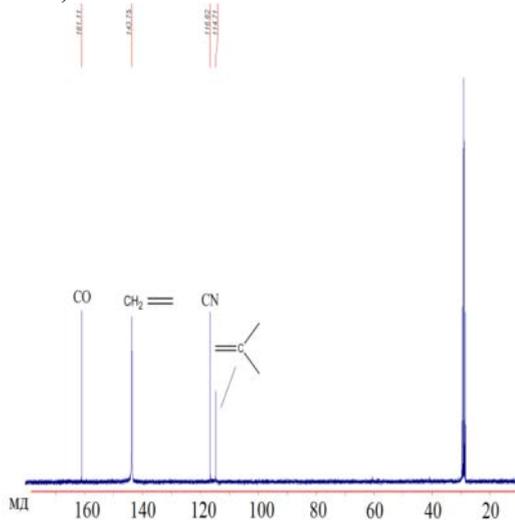


Рис. 2. Углеродный спектр цианакриловой кислоты

Кроме того, акцепторный эффект нитрильной группы смещает сигнал карбонила в слабое поле. Наличие водородной связи между азотом и карбоксильной группой в растворе вызвало бы смещение сигнала соседнего углерода, которого не наблюдается. В растворе влияние этих связей не столь заметно, однако, два типа водородных связей [C=O...H-C и C=N...H-C] обнаружены при анализе

строения молекулы в кристаллах методом рентгено-структурного анализа (рис. 3).

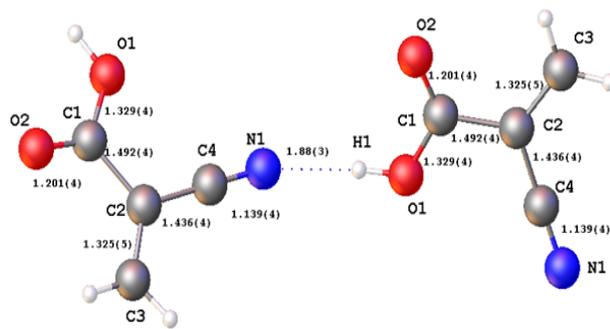


Рис. 3. Рентгено-структурный анализ молекулы 2-цианакриловой кислоты

Молекула 2-цианакриловой кислоты в кристалле имеет практически плоское строение с незначительным выходом боковых радикалов из плоскости двойной связи [5]. При этом как карбонильная, так и нитрильная группы связаны водородными связями с соседними молекулами с образованием линейных агрегатов – предшественников полиакрилимидов, образующихся по реакции Риттера при плавлении кристаллов в реакторе после пиролиза (рис. 4).

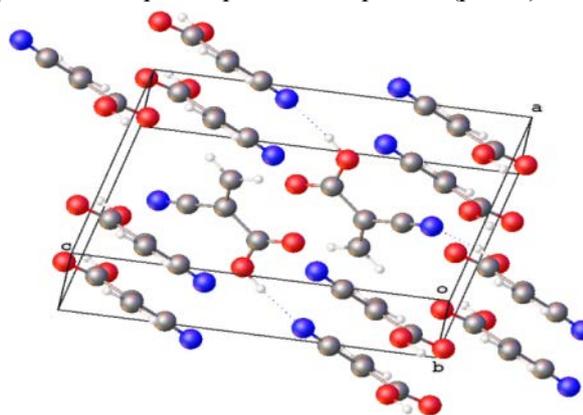


Рис. 4. Кристалл 2-цианакриловой кислоты

Основные побочные реакции, снижающие выход целевого продукта, протекают после его образования в пиролизной трубке и последующей кристаллизации из газовой фазы на поверхности холодного конденсатора. При анализе их природы рассматривали следующие типы превращений 2-цианакриловой кислоты, протекающие в конденсированной фазе:

1. Полимеризация в твердой фазе по радикальному механизму с раскрытием двойной связи.

2. Ангидризация с образованием димерного ангидрида.

3. Реакция Риттера, которая может протекать как внутримолекулярно с образованием циклического продукта и сохранением двойной связи, так и межмолекулярно.

Анализ состава побочных продуктов пиролиза проводили с использованием ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и MASS-MALDI спектроскопии. На протонном спектре имеются сигналы в области 2.5 мд CH_2 -групп полимера, которые могут относиться

как к поли-2-цианакриловой кислоте, так и к полиэтил-2-цианакрилату, образовавшемуся в результате проскока мономера с последующей полимеризацией. Анализ MASS-MALDI спектров подтверждает наличие незначительной примеси олигомеров полиэтил-2-цианакрилата, однако никаких высокомолекулярных продуктов на его основе обнаружено не было. В спектре присутствуют лишь продукты фрагментации и ангидридации 2-цианакриловой кислоты, а также димер, образованный в результате взаимодействия нитрильной и карбоксильной групп двух соседних молекул. Такой состав побочных продуктов пиролиза можно объяснить тем, что реакция полимеризации 2-цианакриловой кислоты по радикальному механизму малочувствительна к повышению температуры, в то время как ангидридация и имидизация резко ускоряются при плавлении продукта на поверхности конденсатора.

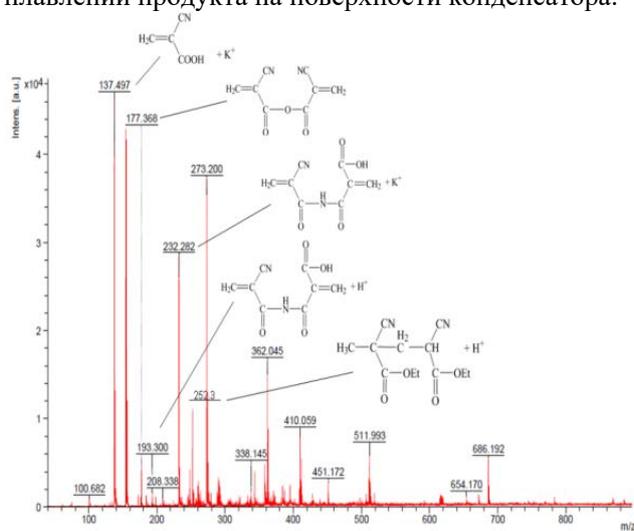


Рис. 5. Спектр MASS-MALDI

Образование четырехчленного имидного цикла маловероятно и не было обнаружено экспериментально. В MASS-MALDI спектрах продуктов пиролиза имеются сигналы, которые можно отнести к молекулярным ионам имидизованного димера, а также ангидридам и продуктам их вторичных превращений (рис. 5). Сигналы продуктов димеризации и полимеризации

по двойной связи не обнаружены. В протонном и углеродном спектрах побочных продуктов пиролиза также наблюдаются сигналы, которые следует отнести к димерному имиду и ангидриду кислоты, однако, содержание последнего в продукте незначительно.

Таким образом, анализ побочных реакций, протекающих при синтезе ЦАК высокотемпературным пиролизом, показал:

В отличие от описанных ранее соединений, содержащих электрондефицитную двойную связь, 2-цианакриловая кислота в твердом состоянии достаточно инертна как в анионной, так и в радикальной полимеризации, инициируемой, как ультрафиолетовым, так и рентгеновским излучениями.

Взаимное расположение функциональных групп в кристаллах, в которых имеется водородная связь между нитрильной и карбонильной группами соседних молекул, облегчает их конденсацию с образованием имидных фрагментов и сохранением двойной связи. Реакция протекает в твердой фазе при нагревании и резко ускоряется при плавлении. Основными продуктами при этом является димерный имид.

При более высокой температуре наблюдается межмолекулярная ангидридация.

Список литературы

1. Sarma J. A. R. P., Desiraju G. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1987. – С. 1905-2001.
2. Pat. DE 3415181 A1. α -Cyanoacrylic acid / Kaspar Schlueter, Klaus Marten // Publ. 1985.
3. Pat. US 3254111 A. Esters of alpha-cyanoacrylic acid and process for the manufacture thereof / Gary F. Hawkins, Hartsell F. McCurry // Publ. 1960.
4. Pat. WO 2012157456 A.1 Method for manufacturing 2-cyanoacrylic acid / Minoru Tanaka, Yushi Ando // Publ. 2012.
5. Шкловер В.Е., Стручков Ю. Т., Кандрор И. И., Гольдинг И. Р., Гололобов Ю. Г. Кристаллическая структура α -цианакриловой кислоты // Журнал структурной химии. – 1991. – Т. 32. – №2. – С. 139-143.

УДК 541.64; 547.261

Хмельницкий В.В., Шимкин А.А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНЫХ БЕНЗОКСАЗИНОВ**Хмельницкий Владимир Вячеславович**, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: vl_khm@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.**Шимкин Алексей Алексеевич**, к.х.н., заместитель начальника лаборатории по науке;

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации;

Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д 17.

*Синтезированы различные олигомерные бензоксазины на основе бисфенола А и смеси аминов с различной функциональностью. Их строение было подтверждено с помощью ¹H ЯМР спектроскопии и ГПХ. Показана возможность регулирования молекулярных масс олигомерных бензоксазинов путем изменения соотношения аминов в смеси. Изучено влияние строения олигомерных бензоксазинов на их свойства.***Ключевые слова:** бензоксазины, смолы, монофункциональные бензоксазины, дифункциональные бензоксазины, полимерные бензоксазины, высокоэффективные полимеры, реактопласты, сшитые полимеры.**SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE PROPERTIES OF OLIGOMERIC BENZOXAZINES**

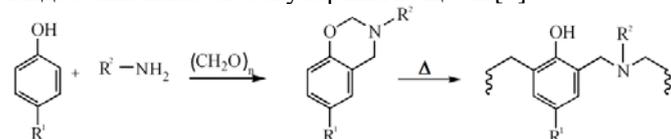
Khmelnitskiy V.V., Shimkin A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials State Research Center of The Russian Federation, Moscow, Russia

*Various oligomeric benzoxazines based on bisphenol A and mixtures of amines with different functionality have been synthesized. Their structure was confirmed by ¹H NMR spectroscopy and GPC. The possibility of controlling the molecular weights of oligomeric benzoxazines by changing the amine ratio in a mixture is shown. The effect of the structure of oligomeric benzoxazines on their properties.***Keywords:** thermosets, resins, benzoxazine oligomers, main-chain benzoxazine, monofunctional benzoxazines, difunctional benzoxazines, highly effective polymers, crosslinked polymer.

Бензоксазины представляют собой класс термореактивных смол, свойства которых выгодно совмещают характеристики эпоксидных и фенольных смол[1]. Их применение в качестве матриц полимерных композиционных материалов (ПКМ) обеспечивает высокую прочность и жесткость, высокую термостойкость, пониженную горючесть, низкую диэлектрическую проницаемость, химическую и коррозионную стойкость, низкое влагопоглощение, пониженную объемную усадку. Широкие возможности молекулярного дизайна бензоксазинов позволяют проектировать будущую структуру на стадии выбора исходных соединений [2,3]. Таким образом, бензоксазины могут быть адаптированы ко многим приложениям за счет внушительного выбора исходных компонентов, при этом они могут быть синтезированы из доступного сырья. Процесс отверждения бензоксазинов происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием цикла, которая инициируется температурой (рисунок 1) [4]. Процесс протекает в отсутствие отвердителей без выделения низкомолекулярных веществ[5].

**Рис.1. Принципиальная схема получения и отверждения бензоксазинов**

В последнее время проявляется большой интерес к полимерным и олигомерным бензоксазинам, в частности к так называемым “main-chain benzoxazine oligomers” (МСВО), т.е. олигомерам с бензоксазиновым циклом в основной цепи. Наиболее простым способом получения полимерных бензоксазинов является использование дифункциональных исходных реагентов (дифенолов и диаминов)[6]. Олигомерные бензоксазины возможно получить при взаимодействии дифенолов со смесью аминов различной функциональности. Впервые о таких соединениях было упомянуто в [7], однако до настоящего времени исследовались только олигомеры, в состав которых входили эквиволярные соотношения моно- и диамина[8].

Данная работа посвящена изучению олигомеров с бензоксазиновым циклом в основной цепи. Целью работы является определение возможности направленного синтеза продуктов с заданными свойствами (молекулярной массой, вязкостью, температурой отверждения). Основной синтез показан на рисунке 2, а соотношения аминов и молекулярные массы олигомеров представлены в таблице 1. В отличие от классической реакции (рисунок 1), в данной системе была использована смесь аминов с различной функциональностью. Причем путем изменения соотношения компонентов предполагалось варьировать химическое строение получающегося олигомера.

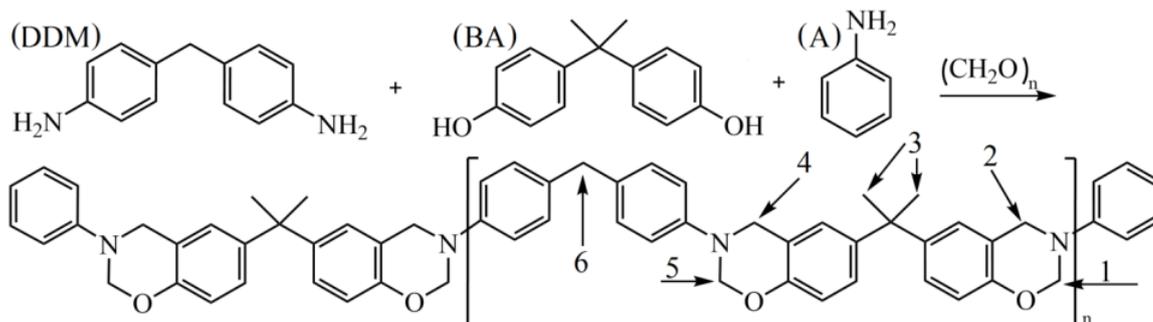


Рис.2. Схема реакции получения олигомерных бензоксазинов

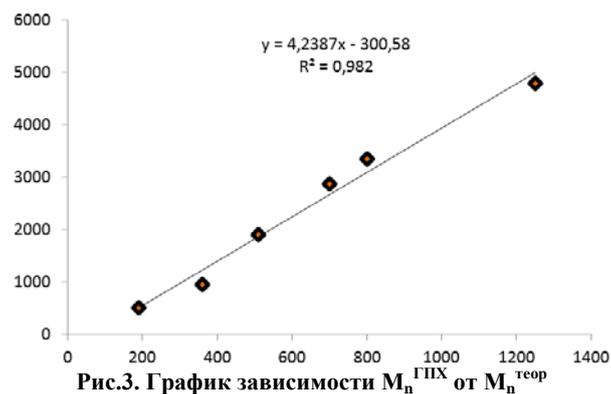
Синтез проводили в системе растворителей толуол-этанол в соотношении 2:1, выделяющуюся в ходе реакции воду отгоняли с помощью насадки Дина-Старка. В качестве исходных компонентов были использованы бисфенол А (BA), 4,4'-диаминодифенилметан (DDM), анилин (А) и параформальдегид. Была проведена серия экспериментов с последовательным изменением соотношения аминов (таблица 1). После отгона воды часть растворителя удаляли, чтобы температура кипения смеси составляла 100 °С, и кипятили в течение 5 ч. Растворитель удаляли под вакуумом на роторном испарителе при температуре 50 °С в течение 6 ч.

Таблица 1. Соотношения аминов в реакции и молекулярные массы олигомеров

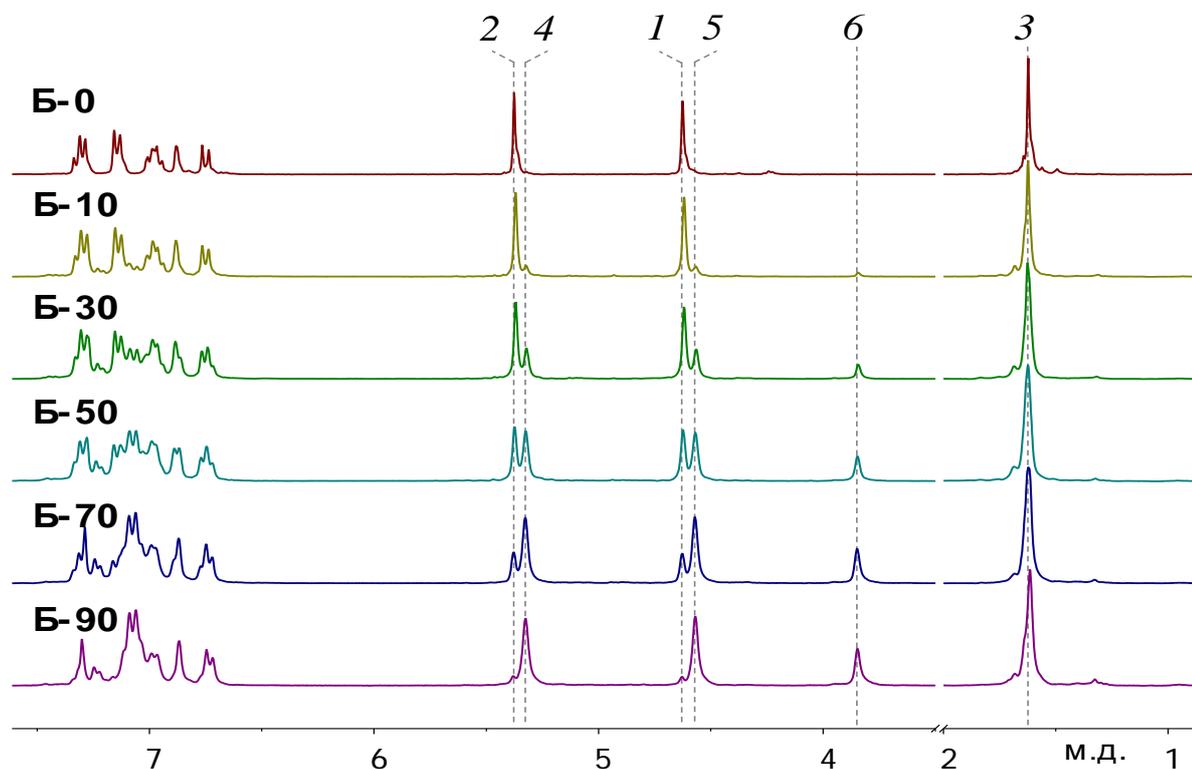
№	Образец	Соотношение DDM / А (моль-экв.)	Молекулярная масса [Да]		
			$M_n^{теор}$	$M_n^{ГПХ}$	$M_w^{ГПХ}$
1.	Б-0	0 / 100	496	190	270
2.	Б-10	10 / 90	946	360	520
3.	Б-30	30 / 70	1342	500	950
4.	Б-50	50 / 50	2866	710	1480
5.	Б-70	70 / 30	3544	800	2770
6.	Б-90	90 / 10	4786	1250	5290
7.	Б-100	100 / 0	-	2210	44960

Молекулярную массу определяли с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ). Калибровка прибора проводилась по полистиролу, природа молекул которого несколько отличается от природы молекул бензоксазина, поэтому числовые значения молекулярных масс были определены с погрешностью. Однако эта погрешность должна быть одинакова для всех образцов олигомеров, поэтому для определения соответствия полученных значений молекулярной массы теоретически рассчитанным был построен график (рисунок 3) в координатах $M_n^{теор}$ – $M_n^{ГПХ}$ и проведена его линейная аппроксимация. Было найдено уравнение, связывающее эти величины, а также величина достоверности аппроксимации R^2 , которая составила

0,982. Такое значение коэффициента показывает высокую степень зависимости этих величин.

Рис.3. График зависимости $M_n^{ГПХ}$ от $M_n^{теор}$

Структура олигомеров с бензоксазиновыми фрагментами в основной цепи была исследована с помощью 1H ЯМР-спектроскопии (рисунок 4). Согласно литературным данным, характерные пики при 4,63 (1) и 5,38 (2) м.д. соответствуют метиленовым группам в оксазиновом кольце, состоящем из фрагментов BA и А, а сигналы при 4,57 (5) и 5,33 (4) м.д. относятся к метиленовым группам в оксазиновом цикле, образованном BA и DDM. При изменении соотношения исходных реагентов наблюдается тенденция изменения интенсивности сигналов в спектрах 1H ЯМР (рисунок 1). Так, интенсивность сигналов 4, 5 увеличивается с ростом концентрации диамина, а интенсивность сигналов 1, 2 с увеличением количества диамина уменьшается. Также при увеличении концентрации DDM увеличивается интенсивность сигнала с величиной химического сдвига $\delta = 3,85$ (6), относящегося к метиленовой группе фрагмента молекулы DDM. Исходя из анализа спектров, можно говорить об успешном выборе условий синтеза, что подтверждает отсутствие сигнала при 4,10 м.д., соответствующего раскрытому оксазиновому кольцу, а также пика при 4,88 м.д., который относится к триазинам – полупродуктам, образующимся при взаимодействии аминов с параформальдегидом.

Рис.4. Спектры ^1H ЯМР олигомерных бензоксазинов

При анализе спектров ^1H ЯМР было обнаружено, что соотношение площадей пиков близко к теоретически рассчитанному. Таким образом, данные спектров ^1H ЯМР полностью совпадают с теоретическими предположениями о строении полученных олигомеров, что подтверждает возможность направленного регулирования химического строения конечного продукта. Следует отметить, что реакционная масса не подвергалась дополнительной очистке перед снятием спектров, что говорит о том, что спектр соответствует целевому продукту синтеза.

Список литературы

1. Ghoshl N.N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. –V. 32. –P. 1344-1391.
2. Ishida H, Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Amsterdam, Elsevier, 2011. – P 669.
3. Ishida H. Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 2017. – P.1126.
4. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design / Chao Liu [et al] *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. –P. 4616-4622.
5. Takeichi T., Kano T., Agag T., Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets // *Polymer*. –2005. – V.46. – P. 12172-12180.
6. Chernykh A., Liu J.P., Ishida H., Synthesis and properties of a new cross linkable polymer containing benzoxazine moiety in the main chain // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 7664-7669.
7. Main-chain benzoxazine oligomers: A new approach for resin transfer moldable neat benzoxazines for high performance applications / Liu J. [et al.] *Polymer*. – 2010. –V. 51. – P. 5688-5694.
8. Synthesis, polymerization kinetics, and high-frequency dielectric properties of novel main-chain benzoxazine copolymers / Qingyu Xu. [et al.] *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – V. 122. – P.158-166.

УДК 541.64:547.241

Хохлова К.А., Лобова Ю.В., Иноземцева А.С., Зыонг Н.Т., Биличенко Ю.В.

ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Хохлова Кристина Александровна, студентка магистратуры 2 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: kriskhokhlova17@gmail.com;

Лобова Юлия Валентиновна, студентка магистратуры 1 года кафедры химической технологии пластических масс;

Иноземцева Анастасия Сергеевна, студентка бакалавриата 4 года кафедры химической технологии пластических масс;

Зыонг Тьен Нгуен, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Гидроксиарилокси фосфазены являются перспективным классом фосфорорганических соединений, на основе которого можно получать различные функциональные производные. В данной работе исследован синтез гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, рассмотрена методика получения эпоксидных олигомеров на его основе. Полученные продукты охарактеризованы методами ³¹P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Ключевые слова: фосфазены, гидроксиарилокси фосфазены, резорцин, дифенолы, эпоксидные олигомеры, эпокси фосфазены.

HYDROXYARYLOXY PHOSPHAZENES BASED ON RESORCINOL AND THEIR FUNCTIONAL DERIVATIVES

Khokhlova K.A., Lobova Yu.V., Inozemtseva A.S., Ziong T.N., Bilichenko Yu.V.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia

Hydroxyaryloxyphosphazenes are promising class of organophosphorus compounds. Which can be precursor for synthesis of large amount of functional derivatives can be obtained. In this work the synthesis of hexakis(3-hydroxyphenoxy)cyclotriphosphazene was studied, the technique of obtaining epoxy oligomers based on it was considered. Products are characterized by ³¹P NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry.

Keywords: phosphazenes, hydroxyaryloxyphosphazenes, resorcinol, diphenols, epoxy oligomers, epoxyphosphazene.

Олигомерные и полимерные фосфазены за счет своей структуры проявляют такие свойства, как огнестойкость, устойчивость к действию излучения, инертность и ряд других характеристик, что позволяет использовать их во многих отраслях промышленности.

Гидроксиарилокси фосфазены (ГАрФ) являются одними из лучших базовых соединений как для химической модификации существующих промышленных полимеров и олигомеров, так и для создания широкого спектра функциональных модификаторов, улучшающих механическую прочность и термическую стабильность модифицированных композиций [1].

Получение ГАрФ на основе хлорциклофосфазенов и органических дифенолов достаточно широко описано в литературе. Основным дифенолом, используемым для получения таких соединений, является дифенилолпропан. Однако, современная промышленность стремится заменить его, отдавая предпочтение другим полифенолам. Поэтому большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения, представляет разработка и синтез

гидроксиарилокси производных циклофосфазенов на основе таких дифенолов, как гидрохинон и резорцин.

Эпокси фосфазены на их основе способствуют увеличению термической стойкости отвержденных эпоксидных смол. На сегодняшний день основными методами синтеза эпоксидных олигомеров являются: эпоксидирование ненасыщенных связей в алкенилсодержащих фосфазенах и взаимодействие органофосфазенов с гидроксигруппами с эпихлоргидрином.

В данной работе исследован синтез гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, реакцией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с резорцином, а также изучено получение эпокси фосфазенов на основе данного ГАрФ. Полученные эпоксидные олигомеры в процессе отверждения образуют негорючие композиции и могут быть использованы в качестве эффективных антипиреновых добавок к эпоксидным смолам [2].

Экспериментальная часть

Гексахлорциклотрифосфазен получали реакцией пентахлорида фосфора в среде хлорбензола в присутствии катализатора – металлического цинка.

ГХФ выделяли с помощью дробной перекристаллизации из смеси циклофосфазенов, а затем очищали сублимацией в вакууме. Чистоту контролировали по температуре плавления и ^{31}P -ЯМР спектрам.

Резорцин очищали перекристаллизацией из дихлорэтана. Чистоту контролировали по температуре плавления.

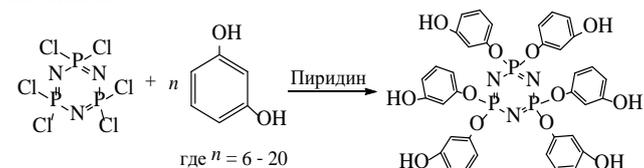
Синтез ГАрФ на основе ГХФ и резорцина в среде пиридина. Синтез проводили по реакции ГХФ с избытком резорцина в присутствии пиридина, выступающего в роли растворителя и акцептора хлороводорода. Реакция протекала в течение 2 часов при температуре 110°C . Затем пиридин отгоняли при пониженном давлении, реакционную смесь растворяли в ледяной уксусной кислоте и высаживали в большом объеме воды. Твердый осадок декантировали, отфильтровывали и промывали подкисленной (10%), а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Синтез эпоксидных олигомеров на основе резорциновых ГАрФ. Синтез осуществляли по реакции ГАрФ с эпихлоргидрином, выступающим в качестве растворителя и реагента. После полного растворения ГАрФ реакцию проводили в течение 2 часов при температуре 90°C , добавляя по каплям раствор гидроксида калия в этиловом спирте. По окончании реакции горячую смесь фильтровали и отгоняли растворители. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Методы анализа. Получаемые вещества идентифицировали, применяя методы ^1H и ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ^1H и ^{31}P -ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker AM-360» при частоте 146 МГц. MALDI-TOF масс-спектрометрию проводили на приборе Bruker Auto Flex II. Эпоксидное число определяли кислотно-основным титрованием.

Обсуждение результатов.

Синтез ГАрФ проводили в среде пиридина, выступающего в роли растворителя и акцептора выделяющегося хлороводорода. Для предотвращения процессов межмолекулярной сшивки реакцию вели с использованием избытка резорцина. Получение гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена осуществляли по схеме:



Использование эквимольных количеств (1 моль резорцина на 1 моль хлора в составе ГХФ) или незначительного избытка резорцина на один моль ГХФ способствовало протеканию процессов межмолекулярной сшивки и неполноте замещения атомов хлора. Полное замещение атомов хлора и образование индивидуальных производных наблюдается лишь при исходном соотношении ГХФ

: резорцин 1:18, что подтверждается синглетом в области 9,8 м.д. на ^{31}P -ЯМР спектре (рис.1).

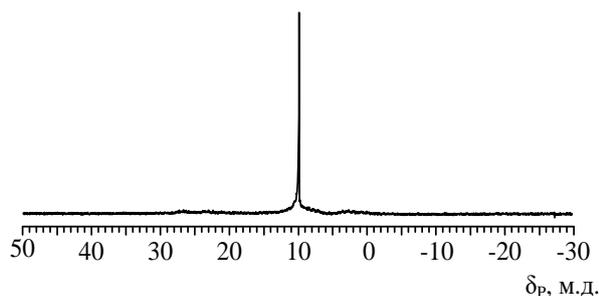


Рис.1. ЯМР ^{31}P спектр ГАрФ, полученного в среде пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:18 ($\tau = 2$ часа; $T = 110^\circ\text{C}$)

ГАрФ, полученные при исходном мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:18 были охарактеризованы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 2). Анализ спектра показал, что даже при таком избытке образуются, помимо гексагидроксиарилоксипроизводных ($m/z = 790$), продукты димеризации ($m/z = 1192 \div 1358$).

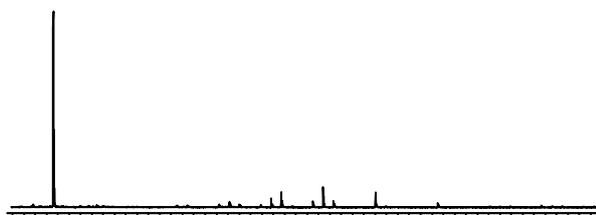
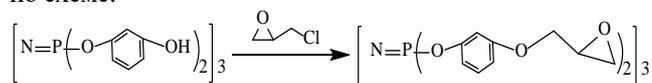


Рис.2. MALDI-TOF масс-спектр продукта, полученного в среде пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:18 ($\tau = 2$ часа; $T = 110^\circ\text{C}$)

Перспективы применения эпокси фосфазенов и фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров в настоящее время достаточно ограничены в связи с трудоемкостью их получения или рядом других ограничивающих факторов. Синтез эпоксидных олигомеров на основе резорцинового ГАрФ проводили по схеме:



В качестве катализатора был выбран гидроксид калия вследствие его более высокой растворимости в спирте по сравнению с гидроксидом натрия. Полученные эпокси фосфазены были охарактеризованы методом ^{31}P и ^1H -ЯМР спектроскопии (рис. 3).

Процесс эпоксидирования ГАрФ на основе ГХФ и резорцина протекает не затрагивая непосредственно фосфазеновый цикл, о чем свидетельствует характерный синглет в области 9,8 м.д. на ^{31}P -ЯМР спектре. По данным ^1H -ЯМР спектроскопии в составе эпокси фосфазена представлены все характерные сигналы, относящиеся к протонам бензольного кольца ($6,5 \div$

7,5 м.д.) и оксиранового цикла (2,5 ÷ 3,5 м.д.). При этом отсутствуют характерные сигналы протонов -СН(ОН)- в области от 3,5 до 3,9 м.д., свидетельствующие о неполноте протекания реакции или о значительной доле побочных процессов.

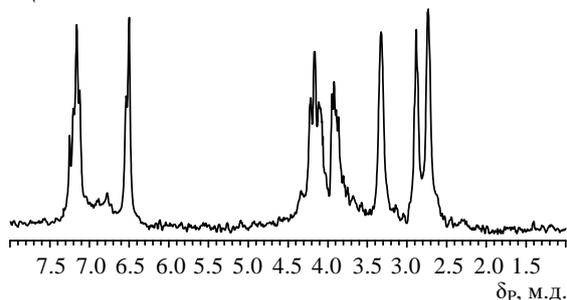


Рис.3. ЯМР ^1H спектр эпоксидного олигомера, полученного в спиртовом растворе щелочи ($\tau = 2$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$)

Эпоксидное число полученных олигомеров составило 19,5, что ниже гексаэпоксида ($\text{ЭЧ} = 22,9$). Это может свидетельствовать о незначительном содержании возможных примесей и неполноте протекания реакций.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056 по теме: Исследования клеевых материалов, стойких к

циклическому воздействию высоких и низких температур, пламени и технологии отверждения при комнатной температуре. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0056».

Список литературы

1. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – № 10. – P. 1600-1604.
2. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Suraeva O.V., Borisov R.S. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 86. – № 12. – P. 1903-1912.
3. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксибензил-2,2'-пропана // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1142-1149.
4. Бригаднов К.А. Биличенко Ю.В., Гуреньков В.М. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – V. 28. – № 3. – P. 11-14.

УДК 678.5

Цыриторов Ц.Б., Андреева Т.И., Вахтинская Т.Н., Кравченко Т.П., Лукашов Н.И.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА ДЛЯ СВЕТОДИОДНОГО ОСВЕЩЕНИЯ

Цыриторов Цырен Батомункуевич, магистрант 2 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; **Андреева Татьяна Ивановна**, д.т.н., первый заместитель генерального директора АО «Институт Пластмасс им. Г.С. Петрова», e-mail: andreeva@instplast.ru;

Вахтинская Татьяна Николаевна, старший научный сотрудник лаборатории композиционных материалов АО «Институт Пластмасс им. Г.С. Петрова»; 111024, Москва, Перовский проезд, д.35.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., старший научный сотрудник, главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

Лукашов Николай Игоревич, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Используемое в последнее время светодиодное освещение является эффективным, долговечным и экологически безопасным. В статье исследованы композиционные материалы на основе поликарбоната в качестве светорассеивателей для светодиодных ламп. В качестве светорассеивающих добавок были использованы органические добавки.

Ключевые слова: поликарбонат, светорассеиватель, светодиодное освещение.

COMPOSITE MATERIAL FUNCTIONAL PURPOSE ON THE BASIS OF POLYCARBONATE FOR LED LIGHTING

Tsyritov Ts.B., Andreeva T.I., Vakhtinskaya T.N., Kravchenko T.P., Lukashov N.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Joint-stock company «Institute of plastics named after Petrov», Moscow, Russia

Recently, LED lighting has been increasingly used since it is efficient, durable and ecologic. The article studies composite materials based on polycarbonate as light-diffusing agents for led lamps. As the light diffusing additives were used, organic additive.

Key words: polycarbonate, light-scattering, LED lighting.

Введение

Использование в качестве источников света синих диодов является одним из приоритетных направлений развития экономной светотехники. Светодиодное освещение энергоэффективно и экологически безопасно в сравнении с люминесцентными лампами и не требует специальной утилизации. Светодиод или светоизлучающий диод (сокращенно СИД, или англ. Light-emitting diode) – это полупроводниковый прибор, преобразующий энергию электрического тока в световую. Для светодиодных ламп необходимо использовать светорассеиватели, чтобы исключить попадание прямого излучения светодиода в сетчатку глаза [1].

Прозрачные полимеры (поликарбонат, полиметилметакрилат, полистирол и др.) имеют высокий показатель светопропускания и невысокую светорассеивающую способность. В связи с этим для изменения структуры и получения материала со светорассеивающими свойствами в прозрачный полимер необходимо вводить модификаторы, которые создают оптически неоднородную среду и имеют размер частиц (гетерогенности), соизмеримый с длиной волны падающего света, что позволяет им рассеивать свет. Такими добавками – модификаторами могут быть термодинамически несовместимые или ограничено совместимые с

полимерной матрицей, например, органические полимеры и воска различной природы, неорганические наполнители: оксид алюминия, диоксид кремния, кварц, бентониты, сульфат бария и др.[2].

Таким образом, направленная модификация материала, создание гетерогенной гетерофазной структуры композиции на основе поликарбоната позволяет регулировать как оптические характеристики, так и комплекс его технологических и эксплуатационных свойств.

Рассеяние света в оптически прозрачных полимерах можно достичь разными путями[3]:

- созданием гетерогенной, гетерофазной структуры в оптически прозрачной полимерной среде;

- введением дисперсных наполнителей заданных размеров и содержания, отличающихся показателем преломления от полимера;

- оформлением заданного микрорельефа структуры поверхности изделия в процессе переработки.

Поликарбонат является аморфным полимером и имеет высокие и стабильные показатели оптических, физико-механических, электрофизических, теплофизических свойств и горючести. При введении светорассеивающих добавок в поликарбонат композиция может

применяться в качестве рассеивателя для светодиодных ламп.

Светорассеяние – результат взаимодействия между светом и частичками наполнителя в полимере. Проходящий через абсолютно чистый полимер луч света остается практически неизменным, хотя, даже в абсолютно чистом полимере, молекулы вызывают рассеяние света на некоторый, хоть и очень малый, угол. В результате ни один чистый материал не обладает нулевым светорассеянием. Если в образце присутствуют частицы наполнителя или добавки, то результат взаимодействия образца с проходящим светом зависит от размера, формы и состава частиц, а также от длины волны (цвета) падающего света [4].

В качестве рассеивающих добавок широко используются минеральные наполнители (диоксид титана, сульфат бария, диоксид кремния, оксид алюминия) и органические наполнители. В процессе рассеяния минеральные частицы поглощают значительное количество света, в результате чего коэффициент светопропускания ниже 80 %. Изменение показателей светопропускания и светорассеивания полимерных композиционных материалов зависит от содержания светорассеивающей добавки и толщины изделия.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали:

Поликарбонат с показателями текучести расплава 10 и 20 г/мин ($T=280^{\circ}\text{C}$ и $P=2,16\text{кгс}$) и с показателем преломления 1,58; полиэтиленовый воск А-С-617А – неокисленный гомополимерный воск низкой плотности, который не содержит функциональных групп. Показатель преломления 1,51; полиметабутилакрилат (ПМБА), структурная формула которого приведена на рисунке 1.

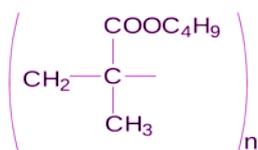


Рис.1. Структурная формула ПМБА

Для определения характеристики светопропускающей способности поликарбонатной композиции использовали колориметр

«Спектротрон» 5П1.500.001 ПСМ. На рисунке 2 изображена схема установки.

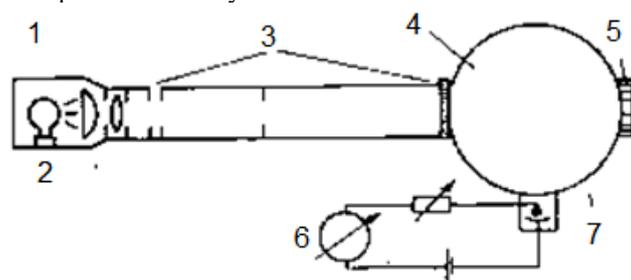


Рис.2. Схема установки «Спектротрон»: 1 – оптическая система; 2 – лампа; 3 – держатель пробы; 4 – сфера Ульбрихта; 5 – колпачок; 6 – индикаторный инструмент; 7 – фотоэлемент

Для нахождения светорассеивающей способности необходимо определить коэффициенты светопропускания и светорассеяния. При определении светопропускания прямолинейно проходящий свет падает на колпачок с белой прокладкой. Если подложку заменить на черную, будет захватываться только свет, рассеянный под большими углами, в силу того, что рассеянное излучение распространяется в различных направлениях.

Коэффициент светорассеяния (мутность) – это отношение коэффициента рассеянного пропускания (при черной прокладке) к коэффициенту пропускания (при белой прокладке), вычисляется по формуле 1 [5]:

$$H = \frac{\tau_s}{\tau} \cdot 100, \quad (1)$$

где: τ – коэффициент светопропускания, τ_s – коэффициент рассеянного светопропускания

Для определения коэффициента светорассеяния и светопропускания были изготовлены методом литья под давлением на термопластавтомате ARBURG 320 K700-250 при температуре цилиндра $260-280^{\circ}\text{C}$ и температуре формы 100°C образцы – диски диаметром 50 мм и толщиной 2 мм. Перед изготовлением образцов на термопластавтомате гранулы поликарбоната опудривали светорассеивающей добавкой. Смешение компонентов осуществляли в смесителе Turbula System Shatz(WAB) в течение 10 ± 5 минут.

Состав исследуемых композиций приведен в таблице 1. Сравнительный анализ эффективности влияния органических добавок на коэффициент светорассеяния показан на рисунке 3.

Таблица 1. Светотехнические характеристики композиции на основе поликарбоната, ПЭ воска А-С617А и ПМБА в зависимости от состава

Массовое содержание добавки в поликарбонате	Коэффициент рассеяния, %	Коэффициент пропускания, %
ПК исходный	24,4	89,7
ПК + 0,2% ПМБА	80,8	47,3
ПК + 0,3% ПМБА	85,3	47,4
ПК + 0,5% ПМБА	94,4	19,2
ПК + 0,2% ПЭ воск А-С617А	44,9	32,9
ПК + 0,3% ПЭ воск А-С617А	63,5	14,6

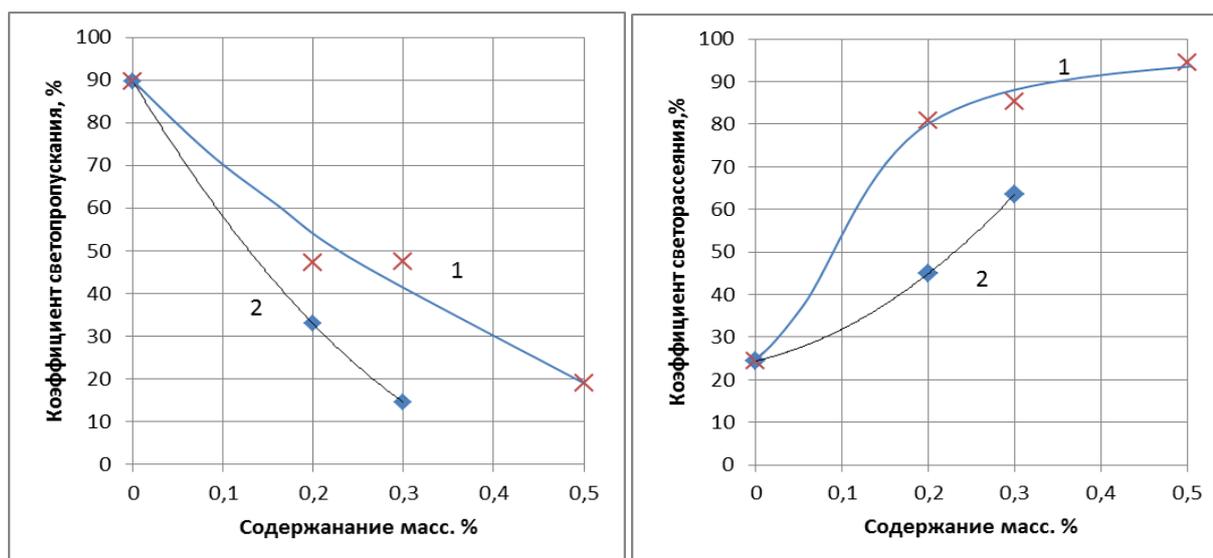


Рис.3. Зависимость коэффициента светопропускания и светорассеяния композиций на основе поликарбоната от содержания светорассеивающей добавки: 1 – ПМБА, 2 - ПЭ воск А-С617А

Из рисунка 2 видно, что композиции на основе ПМБА обладают более высокими характеристиками коэффициента светопропускания и коэффициента светорассеяния при одной и той же концентрации светорассеивающей добавки. Анализ полученных результатов показал, что оптимальное сочетание коэффициента светорассеяния (83,0%) и светопропускания (47,3%) имеет композиционный материал на основе поликарбоната с содержанием ПМБА 0,25 % масс. При оптимальном содержании полиэтиленового воска в качестве светорассеивающей добавки в композиции показатели коэффициента светорассеяния и светопропускания имеют значения 55,0 % и 23,0 % соответственно.

Результаты проведенных исследований показали, что композиции на основе поликарбоната, содержащие 0,25 % масс. органического рассеивателя ПМБА, имеют лучшие показатели и в дальнейшем могут быть использованы для изготовления «рассеивателей» для светотехнических изделий.

Список литературы

1. СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 "Изменения и дополнения № 1 к санитарным правилам и нормам СанПиН 2.2.1/2.1.1.1.278-03 «Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий». 2010.
2. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов / А. Мюллер; пер. С.В. Бронникова. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 280 с.
3. Крашение пластмасс / ред. Т.В. Парамонкова; пер. В.Н. Шнуров. – Ленинград, 1980. – 320 с.
4. Лазарева Т.К. Композиционные люминесцентные материалы с улучшенными светотехническими характеристиками на основе поликарбоната : дисс. ... канд. техн. наук. – Москва, 2011. – 131 с.
5. ГОСТ Р 8.829-2013. ГСИ. Методика измерений оптической плотности (коэффициента пропускания) и мутности пластин и пленок из полимерных материалов. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.

УДК 547.16:546.05

Чернышева А.И., Есин А.С., Горлов М.В., Бредов Н.С.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ХЛОРА В СОСТАВЕ МОДЕЛЬНЫХ КОРОТКОЦЕПНЫХ ОЛИГОФОСФАЗЕНОВ**Чернышева Анна Ивановна**, магистрант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: anna950795@mail.ru;**Есин Андрей Сергеевич**, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;**Горлов Михаил Владимирович**, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс;**Бредов Николай Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В рамках настоящей работы было проведено нуклеофильное замещение атомов хлора в составе олигодихлорфосфазена $[Cl(PCl_2=N)_nPCl_3]^+ [PCl_6]^-$ с расчетной степенью полимеризации $n=5$ на трифторэтоксифрагменты. Исследовано строение концевых групп фторсодержащих полифосфазенов, обладающих гидрофобными свойствами, на примере модельных синтезированных олигофосфазенов. Полученный олигоорганфосфазен охарактеризован методами ^{31}P и 1H ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Ключевые слова: линейные олигофосфазены, олигодихлорфосфазен, олигобис(трифторэтоксифосфазен, трифторэтилат натрия, пералкоголиз, гидрофобность.

NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF CHLORINE ATOMS IN MODEL SHORT-CHAIN OLIGOPHOSPHAZENES

Chernysheva A.I., Esin A.S., Gorlov M.V., Bredov N.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Within the work present the nucleophilic substitution of chlorine atoms of oligodichlorophosphazene $[Cl(PCl_2=N)_nPCl_3]^+ [PCl_6]^-$ with $n=5$ with trifluoroethoxy- fragments was carried out. The structure of the end-groups of fluorine containing polyphosphazenes possessing hydrophobic properties was investigated using synthesized oligophosphazenes. Obtained oligophosphazenes with organic substituents were characterized by ^{31}P and 1H NMR and MALDI-TOF mass-spectrometry methods.

Keywords: linear oligophosphazenes, oligodichlorophosphazene, oligobis(trifluoroethoxy)phosphazene, sodium trifluoroethoxide, realcoholysis, hydrophobic properties.

Введение

Благодаря уникальному комплексу свойств фосфазены нашли обширное применение в самых различных областях промышленности: от изготовления солнечных батарей [1] до применения в производстве протезов челюстей [2]. Биоинертность фосфазенов позволяет создавать материалы медико-биологического назначения на их основе [3].

Свойства получаемых поли- и олигофосфазенов зависят от многих факторов, в том числе от степени замещения атомов хлора в составе хлорфосфазенов на различные органические фрагменты и химической структуры последних. В частности, в представленной работе было изучено строение концевых групп модельных фторсодержащих

олигоорганфосфазенов для дальнейшего выявления зависимости гидрофобных свойств покрытий на основе полифторорганфосфазенов от структуры рассматриваемых полимеров. Одно из возможных предположений строения концевых групп олигофосфазенов – наличие фрагмента $-P-OH$. Так, Allcock и сотр. [4], изучив реакцию алкоголиза линейных олигофосфазенов общей формулы $(RO)_4P-[N=P(OR)_2]_nOR$, где $n = 39$, $R = OCH_2CF_3$, OC_6H_5 , OC_6H_4CHO -п, OC_6H_4CN -п, в присутствии избытка трифторэтилата натрия, сообщают о вероятном протекания побочной реакции атакующего агента с α -углеродными атомами органокигрупп, преимущественно концевых, с отщеплением эфира CF_3CH_2OR и образованием фрагментов $-O^-Na^+$ (схема 1).

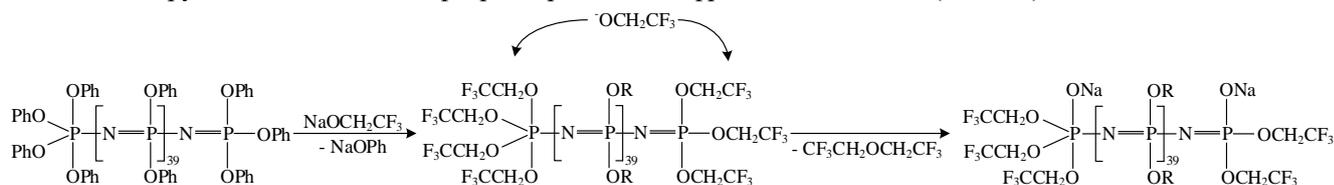


Схема 1. Побочная реакция атакующего агента с α -углеродными атомами органокигрупп олигодиорганфосфазена с отщеплением эфира $CF_3CH_2OCH_2CF_3$ и образованием фрагментов $-O^-Na^+$

Таким образом, данная статья посвящена синтезу олигобис(трифторэтокси)фосфазена и дальнейшему исследованию состава полученного продукта с целью выявления реакции переалкоголиза, протекающей в избытке трифторэтилата натрия.

Экспериментальная часть

Олигодихлорфосфазен получен живой катионной полимеризацией N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, синтезированного по методике, представленной в работе [5].

Трифторэтанол (ТФЭ) - продукт фирмы «Acros Organics», с содержанием основного вещества не менее 98%, осушали в течение суток над хлоридом кальция, очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали свежеперегнанным.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [6].

Все реакции проводили по стандартной методике Шленка в атмосфере осушенного аргона.

^{31}P и ^1H ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker СХР-200» при частотах 200 и 81 МГц соответственно. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно внешнего эталона – 85%-ной фосфорной кислоты.

Спектры матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии получали на приборе «Bruker Auto Flex II». Использовали матрицу из смеси 2,4-дигидроксibenзойной кислоты и ацетата натрия.

Синтез олигобис(трифторэтокси)фосфазена. В трехгорлую колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалником загружали 9,84 г (0,0984 моль) ТФЭ и 50 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре и небольшими порциями добавляли 1,51 г (0,0656 моль) натрия. Наблюдали выделение газа и небольшой разогрев. Затем 3,7 г (0,0164 моль) олигодихлорфосфазена растворяли в 20 мл ТГФ. Раствор полимера по каплям с помощью воронки с компенсатором добавляли к трифторэтилату натрия при непрерывном перемешивании и комнатной температуре. Полученную реакционную массу перемешивали в течение 17 часов при комнатной температуре. Далее высаждали продукт синтеза в 800 мл дистиллированной воды. Наблюдали образование

белого хлопьевидного осадка, который после декантации воды отфильтровывали с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Синтезированное таким образом соединение представляло собой белый порошок с желтоватым оттенком. Затем продукт растворяли в 20 мл ацетона и сушили в течение часа в вакуум-сушильном шкафу при 70°C . Выход итогового трифторэтоксизамещенного олигофосфазена составил 95% от теоретического.

Результаты и их обсуждение

Замещение атомов хлора на трифторэтоксифрагменты осуществляли в соответствии с методикой, предложенной Тур [7] для синтеза олигобис(трифторэтокси)фосфазена. С целью достижения 100%-ного замещения, синтез проводили в присутствии 4 молей трифторэтилата натрия и 4 молей 2,2,2-трифторэтанола в расчёте на повторяющееся звено олигомера в среде ТГФ при комнатной температуре. Согласно исследованиям, проведенным Тур, наличие в реакционной смеси ТФЭ способствует уменьшению вероятности гидролиза хлорфосфазена.

Полученный продукт выделяли путем многократной промывки реакционной смеси в делительной воронке последовательно 3%-ным водным раствором NaOH, концентрированным раствором соды и дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и анализировали с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 1) и MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 2).

Как видно из данных ^{31}P ЯМР спектроскопии, в спектре присутствуют 3 широких набора сигналов в областях -4, -7 и -9 м.д., отношение интегральных интенсивностей которых близко к 2:2:1. Данные сигналы характеризуют концевую, предконцевую и центральную группы фосфазеновой цепи. Синглет в области 17 м.д. относится к продукту полного замещения гексахлорциклотрифосфазена – гекса(трифторэтокси)циклотрифосфазену, количество которого составляет приблизительно 4%. Также полученное соединение было охарактеризовано методом ^1H ЯМР спектроскопии. Отчётливый сигнал в области 4 м.д. соответствует – CH_2 - группам трифторэтильных фрагментов.

Данные масс-спектрометрии свидетельствуют о наличии в составе олигомера цепей с распределением числа звеньев от 2 до 8 (таблица 1) и средним значением степени полимеризации $n = 5$.

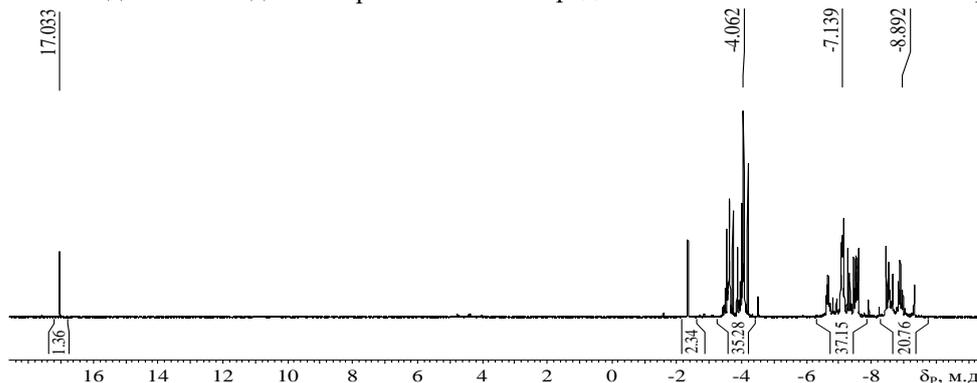


Рис.1. ^{31}P ЯМР-спектр трифторэтоксизамещенного олигофосфазена с расчётной степенью полимеризации $n=5$

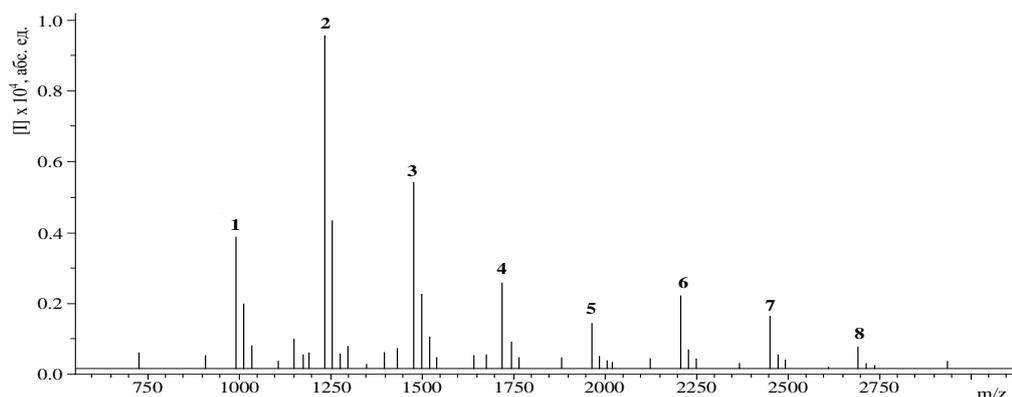


Рис.2. MALDI-TOF масс-спектр олигобис(трифторэтокси)фосфазена с расчётной степенью полимеризации n=5

Таблица 1. Результаты анализа методом MALDI-TOF масс-спектрометрии олигобис(трифторэтокси)фосфазена с расчётной степенью полимеризации n=5

№	Строение, где R = CH ₂ CF ₃	Найденное значение m/z	Расчетное значение m/z	№	Строение, где R = CH ₂ CF ₃	Найденное значение m/z	Расчетное значение m/z
1	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_3 - \text{P} = \text{O}$	992	992	5	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_7 - \text{P} = \text{O}$	1964	1964
2	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_4 - \text{P} = \text{O}$	1235	1235	6	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_8 - \text{P} = \text{O}$	2208	2207
3	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_5 - \text{P} = \text{O}$	1478	1478	7	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_9 - \text{P} = \text{O}$	2450	2450
4	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_6 - \text{P} = \text{O}$	1721	1721	8	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{OR} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{P} = \text{N} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OR} \end{array} \right)_{10} - \text{P} = \text{O}$	2693	2693

Таким образом, полученные продукты, как правило, содержат одну OH-группу, а также концевой фосфонильный фрагмент, образующийся по нижеприведенному механизму (схема 2):

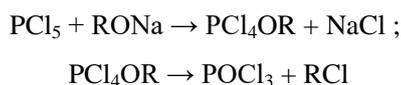


Схема 2. Механизм образования концевой фосфонильной группы олигофосфазенов

Присутствие гидроксигрупп подтверждает предположение Allcock о протекании побочной реакции атакующего агента с α-углеродными атомами органохгрупп, преимущественно концевых, с отщеплением побочного эфира ROR и образованием фрагментов $-\text{O}^-\text{Na}^+$. Последующее замещение атома натрия на водород на стадии очистки соединения приводит к образованию групп $-\text{N}=\text{P}-\text{OH}$, которые находятся в имид-амидном таутомерном равновесии с фосфориламидной формой $-\text{NH}-\text{P}=\text{O}$.

Список литературы

1. In situ quaterizable oligo-organophosphazene electrolyte with modified nanocomposite SiO₂ for all-

- solid-state dye-sensitized solar cell / W. Xiang [et al.]. *Electrochimica Acta*. –2009. –V. 54. – P. 4186-4191.
2. R.M. Wood. *Novel Ion-conductive Polymeric Materials for Fuel Cell Applications*. Penn. State University. – 2007. – P. 207.
3. H.R. Allcock, N.L. Morozowich. *Bioerodible polyphosphazenes and their medical potential // Polymer Chemistry*. –2012. –V. 3. – P. 578-590.
4. *Substituent Exchange Reactions of Linear Oligomeric Aryloxyphosphazenes with Sodium 2,2,2-Trifluoroethoxide* / Lui X. [et al.]. *Inorganic Chemistry*. –2012. –V. 51. –P. 11910-11916.
5. *A Direct Synthesis of Cl₃P=NSiMe₃ from PCl₅ and Hexamethyldisilazane* / Gorlov M.V. [et al.]. *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. –Vol. 818. – P. 82-84.
6. Вайсберггер А., Проскауэр Э. Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители*. М: Изд.-во Инстр. лит., 1958.
7. *Some relationships of the reaction of poly(dichlorophosphazenes) with 2,2,2-sodium trifluoroethylate (R)* / Tur D.R. [et al.]. *Acta Polymerica*. – 1982. –V. 33. –P. 598-604.

УДК 547.16

Чистяков Д.С., Пичугин А.Ю., Сиротин И.С.

СИНТЕЗ 1,3,5-ТРИГИДРОКСИ-1,3,5-ТРИФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА**Чистяков Дмитрий Сергеевич**, студент-магистрант 1-курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: chistyakovdmitruu@gmail.com;**Пичугин Антон Юрьевич**, студент бакалавриата 4-курса кафедры химической технологии пластических масс;**Сиротин Игорь Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В настоящее время по всему миру растет спрос на редкоземельные элементы, которые используются для создания лазерных элементов в оптоэлектронике с четко заданной длиной волны монохромного пучка излучения, а также для создания сверхмагнитных сплавов и материалов. Основные запасы редкоземельных элементов сосредоточены в Китае, но с недавнего времени там действуют серьезные ограничения на их экспорт. Поэтому другие страны, в том числе и Россия, начинают активное освоение своих месторождений, для чего могут понадобиться новые высокоэффективные экстрагенты.

Ключевые слова: фосфазены, циклофосфазены, органофосфазены, фенолиз, гидролиз, экстрагенты редкоземельных элементов, кислые экстрагенты.

SYNTHESIS OF 1,3,5-TRIHIDROXY-1,3,5-TRIPHENOXYCYCLOTRIPHOSHAZENE

Chistyakov D.S., Pichugin A.U.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

At present, worldwide demand for rare earth elements is increasing, which are used to create laser elements in optoelectronics with a clearly defined long-wave monochrome radiation beam, and also to create super-magnetic alloys and materials. The main reserves of rare earth elements are concentrated in China, but recently there are serious restrictions on their exports. Therefore, other countries, including Russia, are beginning to actively develop their fields, which may require new highly effective extractants.

Key words: phosphazenes, cyclophosphazenes, organophosphazenes, phenolysis, hydrolysis, extractants of rare earth elements, acid extractants.

На сегодняшний день известны различные экстрагенты редкоземельных элементов [1-6]. Наиболее широко используются в промышленности эфиры фосфорной кислоты и различных алифатических спиртов. [7]. Известны также высокоэффективные экстрагенты РЗЭ на основе родственных циклофосфазенам соединениям – низкомолекулярные линейные органофосфазены [8] и полиалкилфосфазены [9]. Про экстрагенты, полученные на основе циклических фосфазенов, в литературе не упомянуто, однако, циклофосфазены характеризуются высокой конформационной гибкостью [10], а также имеют неподеленную электронную пару на атоме азота, которая может участвовать в образовании комплексных соединений с металлами [11-12]. Перечисленные выше факторы свидетельствуют о том, что из циклофосфазенов можно получить экстрагенты редкоземельных элементов.

Реакции алкоголиза (фенолиза) и гидролиза могут быть осложнены фосфазен-фосфазановой перегруппировкой, которая приводит к образованию нежелательных побочных продуктов, однако, ее можно избежать, если у атома фосфора при замещении хлора на другую группу будет находиться сильный электроакцептор, например, группа – OPh [13-18]. Однако, наличие одной или нескольких таких групп приводит к пропорциональному увеличению времени протекания реакции [19]. Для ускорения хода этих реакций существуют различные способы, такие как: добавление более активного акцептора (карбонат цезия) [20], использования не самих спиртов и фенолов, а алкоголятов и фенолятов [19], применения так называемых фазовых переносчиков (реакции, как правило, гетерогенные) [21].

Данная работа посвящена синтезу (схема 1) и исследованию 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазена.

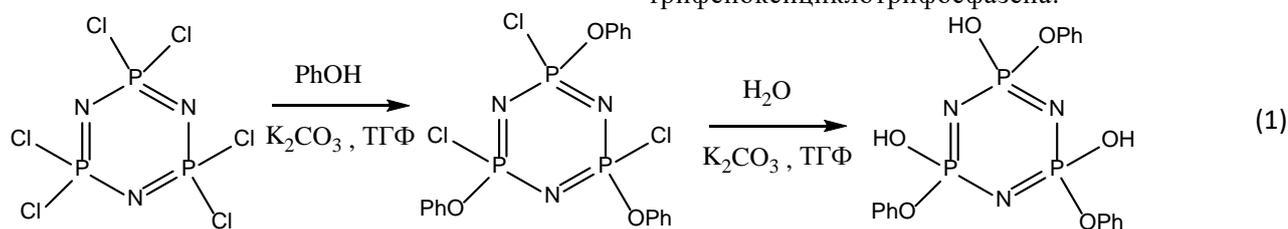


Схема 1. Синтез 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазена

Согласно схеме, на первом этапе был получен 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазен путем реакции гексахлорциклотрифосфазена с фенолом при температуре кипения растворителя в течение 9 часов в присутствии акцептора HCl – поташа. Далее акцептор отфильтровывался, добавлялась свежая порция поташа и расчетное количество дистиллированной воды. Реакция проводилась еще 9 часов. В результате реакции был получен 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазен, представляющий собой вязкую, маслообразную жидкость. Оба соединения были выделены и охарактеризованы с помощью метода ЯМР-спектроскопии. Спектры были сняты на приборе Bruker СХР -200, при частоте 81 МГц (рис.1).

Реакция с фенолом прошла полностью и без образования побочных продуктов, негеминально, с сохранением фосфазенового цикла, что подтверждает наличие синглета в области 17,5 м.д.

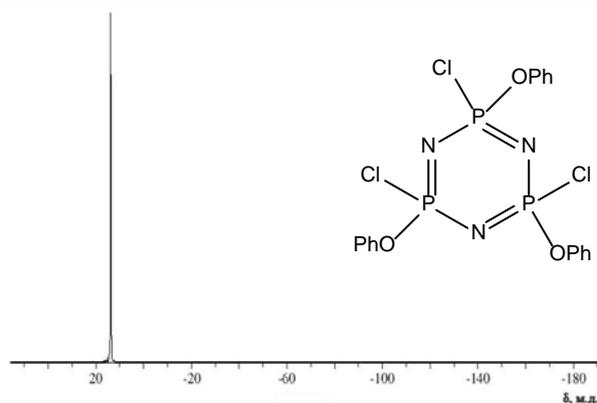


Рис. 1. ^{31}P ЯМР-спектр 1,3,5- трифенокси-1,3,5-трихлорциклотрифосфазена

Синглет в области 13,5 м.д. подтверждает полное протекание реакции гидролиза. Также, исходя из спектра видно, что в ходе синтеза фосфазен-фосфазановая перегруппировка не была осуществлена. Сигнал сместился в область более сильного, несмотря на введение электронодонорного заместителя (ОН группы). Это явление объясняется тем, что для ЯМР спектров фосфазенов на ядре ^{31}P нет четкой зависимости химических сдвигов от электроотрицательности соседних атомов [19].

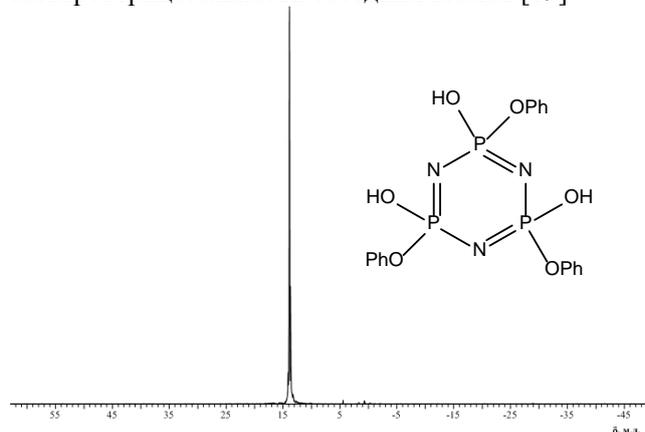


Рис. 2. ^{31}P ЯМР- спектр 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазена

Помимо способности экстрагировать тот или иной элемент или их смесь, сам экстрагент должен быть водонерастворимым и растворяться в органической фазе. Это обусловлено спецификой промышленного оформления процесса экстракции. Полученный 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксициклотрифосфазен соответствует этим требованиям (рис.2). Он не растворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях, таких как: ацетон, тетрагидрофуран. Еще одно немаловажное требование к экстрагенту – соответствующий показатель вязкости. Здесь могут возникнуть проблемы, так как полученный фосфазен-достаточно вязкая жидкость и, возможно, придется использовать тот или иной инертный разбавитель.

Таким образом, в ходе данной работы были получены и идентифицированы с помощью ЯМР-спектроскопии 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-трифеноксигексациклотрифосфазен и 1,3,5-трифенокси-1,3,5-трихлорциклотрифосфазен. Для дополнительного подтверждения в дальнейшем будет проведен масс-спектрометрический анализ. Первое соединение может быть использовано в качестве кислого экстрагента редкоземельных элементов, так как содержит 3 стабильные группы Р-ОН, которые отвечают за процесс экстракции. Также возможна селективная экстракция определенных редкоземельных элементов, размеры которых близки к размеру фосфазенового цикла.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Список литературы

1. Jung Y. and etc. Extraction behaviors of heavy rare earths with organophosphoric extractants: The contribution of extractant dimer dissociation, acid ionization and complexation. A quantum chemistry study // The Journal of Physical Chemistry. – 2007. – P.1-50.
2. Варламова Д.О. и др. извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+сульфат МТОА (ТОА) // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т.27. – № 6 (146). – С. 7-11.
3. Panda N., Mishra S. Binary mixture of Cyanex 921 and Cyanex 923 as extractant for praseodymium (III) and neodymium (III) // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2017. – Vol.52. – № 1. – P 113-125.
4. Wu D.B. and etc. The extraction and separation of Ho, Y, and Er (III) with the mixtures of Cyanex 302 and another organic extractant // Separation Science and Technology. – 2008. – Vol.42. – № 4. – P. 847-864.
5. Jorjani e., Shahbazi M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid // Arabian Journal of Chemistry. – 2007. – P. 1-8.

6. Xie F. and etc. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Minerals Engineering*. – 2014. – V. 56. – № 1. – P. 10-28.
7. Синегрибова О. А. Экстракция в технологии редких металлов. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 104с.
8. Rong W. and etc. Rare-earth-metal complexes bearing phosphazene ancillary ligands: structures and catalysis toward highly trans-1,4-selective (co)polymerizations of conjugated dienes // *Organometallics*. – 2013. – V. 32. – № 5. – P. 1166-1175.
9. Nazari K., Ghannadi Maragheh M., Jabbari Rad A. Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant // *Hydrometallurgy*. – 2004. – V. 71. – № 3-4. – P. 371-377.
10. Bowers D.J. and etc. Structure and conformation of the medium-sized chlorophosphazene rings // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 53. – № 17. – P. 8874-8886.
11. Chandrasekhar V., Thomas K. Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes // *Applied organometallic chemistry*. – 1993. – V. 7. – № 1. – P. 1-31.
12. Chandrasekhar V., Nagendran S. Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands // *Chemical Society Reviews*. – 2001. – V. 30. – № 3. – P. 193-203.
13. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2001. – Vol. 11 (1). – P. 1-45.
14. Ansell G.B. and Bullen G.J. The crystal and molecular structure of 2,4,6-trimethoxy-1,3,5-trimethyl-2,4,6-trioxocyclotriphosphazane // *Journal of the Chemical Society (A)*. – 1968. – P. 3026-3036.
15. Gabler D.G., Haw J.F. Hydrolysis chemistry of the chlorophosphazene cyclic trimer // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29. – № 20. – P. 4018-4021.
16. Vapirov V.V., Zaitsev D.O. Kinetic relationships of hexachlorocyclotriphosphazatriene hydrolysis in aqueous acetonitrile in the presence of triethylamine // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2006. – Vol. 76. – № 8. – P. 1232-1235.
17. Thomas B., Paasch S., Böhme U. NMR Studies of the phosphazene/phosphazane rearrangement. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631. – P. 85-89.
18. Hayes R.F., Allen C.W. The mechanism of a phosphazene-phosphazane rearrangement // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – Iss. 5. – P. 2060-2068.
19. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. – 560 с.
20. Carriedo A.G. and etc. Improved synthesis of cyclic and polymeric phosphazenes based on facile chlorine substitution with phenols promoted by cesium carbonate // *Macromol. Rapid Commun.* – 1997. – Vol. 18. – P. 371-377.
21. Carriedo A.G. and etc. On the functionalized Cyclic and Polymeric aryloxyphosphazenes from phenols // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Vol. 60. – P. 2307.

УДК 678.5

Шабалтас Ю.А., Краснов К.В., Кравченко Т.П., Пачина А.Н., Селезнева К.В.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шабалтас Юлия Андреевна, магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс,
Краснов Константин Владимирович, инженер-технолог ООО «Поликом», e-mail: k_krasnov@live.ru;
142440, Московская обл., Ногинский район, Обухово, ул. Ленина, д. 83;

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com;

Пачина Анжелика Николаевна, аспирант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Селезнева Кристина Викторовна, студентка 2 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе было проведено сравнение влияния двух видов термоэластопластов на некоторые прочностные свойства полипропилена. Кроме того, показана зависимость изменения свойств полипропилена от количества вводимых термоэластопластов.

Ключевые слова: полипропилен, термоэластопласты, модификация, стирол-этилен-бутилен-стирол, этилен-октенный сополимер

EFFECT OF THERMOPLASTIC ELASTOMER ON THE STRENGTH OF POLYPROPYLENE

Shabaltas J.A., Krasnov K.V., Kravchenko T.P., Pachina A.N., Selezneva K.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
Compoly, Noginsk district, u-t s. Obuhovo, Russia

In this paper, a comparison was made of the effect of two types of thermoplastic elastomers on certain strength properties of polypropylene. In addition, the exhibition of the dependence of polypropylene on the number of thermoplastic elastomers added.

Keywords: polypropylene, modification, styrene-ethylene-butylene-styrene, ethylene-octene copolymer.

Введение

На сегодняшний день полипропилен (ПП) является широко распространенным и коммерчески доступным материалом, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими полимерными материалами. Полипропилен обладает повышенной химической стойкостью, имеет высокую прочность и жесткость. Постоянно расширяется спектр применения полипропилена в основных сегментах его потребления – выпуск пленок, листов, труб, тары и упаковки, волокон, нетканых материалов, а также в автомобильной промышленности, тяжелом машиностроении, производстве строительных материалов, медицинских изделий и мебели [1]. Однако применение полипропилена ограничено из-за его низкой ударопрочности, особенно при пониженных температурах, высокой усадки и хрупкости. Перечисленные недостатки ограничивают его применение в инженерных областях. Технические требования к авто- и электроприборам из полипропилена предусматривают высокие физико-механические свойства, легкую обработку, эстетичный внешний вид, а также малый вес и низкую себестоимость. Чтобы получить эти свойства, обычно полипропилен смешивают с эластомерами, в результате чего можно получить композиции на основе полипропилена с улучшенными свойствами. Поэтому модификация полипропилена, в частности, упрочняющая модификация, стала популярной как на отечественном рынке, так и

за рубежом. Важной особенностью полимерных материалов является их универсальность, так как требуемые свойства могут быть достигнуты за счет использования различных добавок, которые улучшают свойства конечной композиции [2]. Ударная вязкость полипропилена может быть увеличена за счет введения эластомеров, таких как таких как этилен-октенный сополимер (ЭОС) или стирол этилен-бутилен-стирол (СЭБС) [3]. Некоторые исследования [4-6] показывают, что полимер-эластомер смеси обладают выдающимися физико-механическими свойствами. Благодаря контролируемому добавлению эластомеров могут быть получены материалы, обладающие свойствами, необходимыми для различных сфер применения. Благодаря гибкой структуре блочные сополимеры совместимы со многими пластмассами, в т. ч. полиолефинами, что улучшает их гибкость при низких температурах и ударопрочность.

Смеси, состоящие из полипропилена и термоэластопласта, сочетают в себе эластичность с высокими механическими свойствами при высоких и низких температурах, где сохраняется морфология, представляющая собой две непрерывные фазы в широком диапазоне соотношений компонентов.

Экспериментальная часть

При проведении исследования был использован полипропилен марки 01270 «Бален» (производство «УфаОргсинтез»). В качестве модификатора использовали этилен-октенный сополимер (ЭОС) и стирол-этилен-бутилен-

стирольный сополимер (СЭБС). Модификаторы вводились в полимер в количествах 5; 10; 15; 20 мас. ч. Смеси были получены путем смешения в расплаве на двухшнековом экструдере PSM 30 фирмы «Sino Alloy Machinery» (отношение L/D 40) при температуре по зонам 120-220°C и скоростью вращения шнеков 400 об/мин. После выхода из формующего инструмента экструдаты гранулировали, высушивали и использовали для изготовления образцов для проведения дальнейшего исследования. Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением на термопластавтомате МиниТПА-20 (фирма «МиниТПА»). Испытания проводились по методикам в соответствии с ГОСТами. Исследование свойств полученных образцов осуществлялось на разрывной машине Gotech AI-7000S (Gotech Testing Machines) в соответствии с ГОСТ 270-75 по показателям прочности и относительного удлинения. Ударная вязкость по Изоду с надрезом образцов измерялась по ГОСТ 19109-84 при температуре +23°C на маятниковом копре фирмы Gotech Testing Machines.

На рисунке 1 показана зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания модификаторов в мас. %. По результатам проведенного эксперимента более высокие физико-механические характеристики наблюдались в смеси, в которой в качестве модификатора был использован этилен-октеновый сополимер. Вероятно, в смеси ПП/ЭОС произошла более качественная дисперсия эластомерной фазы в полипропиленовой матрице, чем в смеси ПП/СЭБС. Как видно из графика, удлинение при разрыве смеси ПП/ЭОС увеличилось с 200% до 320%, а для смеси ПП/СЭБС – с 200% до 281%. Увеличение данной характеристики может быть объяснено тем, что частицы модификатора выступают в данном случае в качестве концентратора напряжений.

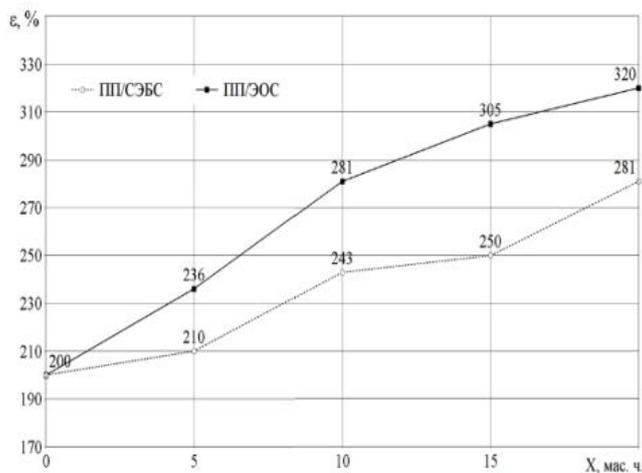


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ) от содержания модификатора (X) в смеси

Влияние модификаторов СЭБС и ЭОС на прочность при разрыве отображено на рисунке 2. Все полученные смеси обладают более низким пределом прочности по сравнению с исходным материалом. Как видно из графика, некоторые прочностные показатели полипропилена снижались в присутствии модификаторов. Прочность при разрыве снижалась с увеличением количества модификатора с 30 МПа до 17 МПа для смеси ПП/СЭБС и с 30 МПа до 20 МПа для смеси ПП/ЭОС. Такое существенное снижение прочности при разрыве скорее всего напрямую зависит от природы модификаторов. Прочность термоэластопластов в чистом виде гораздо ниже прочности полипропиленовой матрицы.

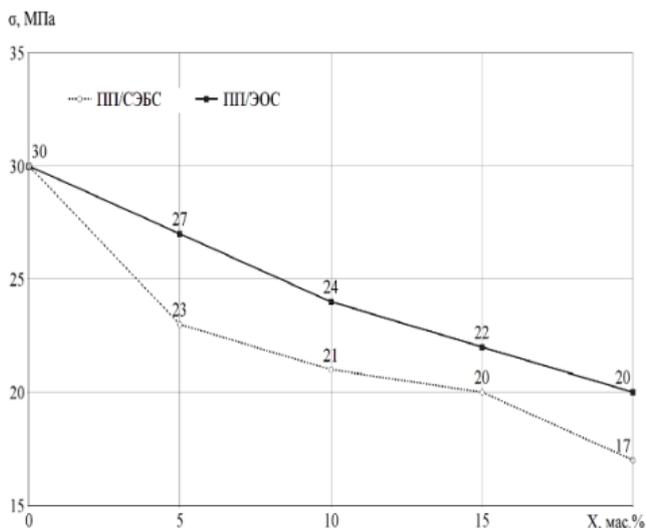


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве (σ) от содержания модификатора (X) в смеси

Введение как СЭБС, так и ЭОС приводит к значительному увеличению ударной вязкости полипропилена (рис.3). При увеличении содержания модификатора в смеси, ударная вязкость возрастает. Введение в полипропилен 20 мас. % СЭБС позволяет увеличить ударную вязкость более чем в 4 раза. Смесь полипропилена с ЭОС дает результат несколько хуже. Введение 20% модификатора приводит к увеличению ударной вязкости полипропилена примерно в 2,5 раза. Очевидно, СЭБС является более эффективным упрочняющим агентом, чем ЭОС. Частицы модификатора выступают в качестве центра концентрации напряжений. Введение модификатора способствует поглощению энергии развития трещины. Вероятно, частицы модификатора при ударе образуют вокруг себя сеть микротрещин. Частицы модификатора являются искусственно воспроизведенными слабыми участками в материале. Микротрещины в полимерных цепях распространяются от одной частицы к другой, тем самым препятствуя дальнейшему локальному разрушению образца.

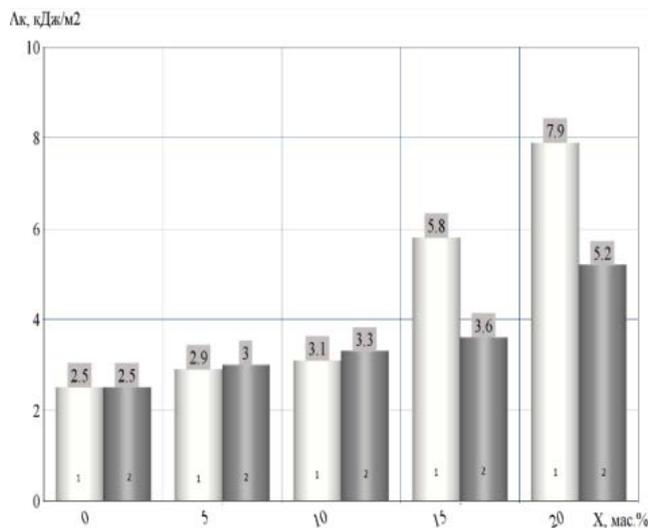


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости с надрезом (Ак) от содержания модификатора в смеси (X) (1 – ПП/СЭБС; 2 – ПП/ЭОС)

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что введение термоэластопластов в полипропиленовую матрицу в целом благоприятно сказывается на свойствах полипропилена. Показано, что добавление в полипропилен СЭБС и ЭОС позволяет улучшить некоторые прочностные характеристики материала, значительно увеличивает эластичность материала, позволяет получить высокие показатели ударной вязкости. Однако, существенным недостатком остается снижение показателя прочности при разрыве полипропилена. Полученные данные можно использовать для дальнейших исследований, направленных на получение композиционных материалов на основе полипропилена без потери прочности. Также стоит отметить, что путем введения термоэластопластов в наполненные композиционные материалы, можно компенсировать

потерю прочностных свойств вследствие добавления таких наполнителей как мел, тальк и другие неорганические наполнители. Результаты исследования позволяют сделать вывод о целесообразности использования термоэластопластов в качестве модификаторов для полипропилена.

Список литературы

- 1.Хазова Т. Российские полиолефины: тренды развития // Пластик. – 2017. – №10 (172). – С. 42-45.
- 2.Keledi G., Sudar A., Burgstaller C., Renner K. Tensile and impact properties of three-component PP/wood/elastomer composites // Express Polymer Letters. – 2012. – vol. 6. – pp. 224–236.
- 3.Chena X., Yub J., Luob Z., Guoc S., Heb M., Zhoua Z. Study on mechanical properties and phase morphology of polypropylene/polyolefin elastomer/magnesium hydroxide ternary composites // Polym. Adv. Technol. – 2011. – № 22. – pp. 657–663.
- 4.Matei E., Raps M., Andras A., Predescu A. /Recycled Polypropylene Improved with Thermoplastic Elastomers// International Journal of Polymer Science. – 2017. – P. 10.
- 5.Grein I C., Gahleitner M., Bernreitner K. /Mechanical and optical effects of elastomer interaction in polypropylene modification: Ethylene-propylene rubber, poly-(ethylene-co-octene) and styrene-butadiene elastomers// eXPRESS Polymer Letters. – 2012. – Vol.6. – No.9. – pp. 689-696.
- 6.Balkan O., Demirer H., Sabri Kayali E. /Effects of deformation rates on mechanical properties of PP/SEBS blends// Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – vol. 47. – pp. 26–33.

УДК 544.421.42:536.755

Юдаев П.А., Филатов С.Н.

СИНТЕЗ 4,4'-ДИМЕТАЛЛИЛОКСИДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Юдаев Павел Александрович, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс;

Филатов Сергей Николаевич, д.х.н., доцент, профессор кафедры химической технологии пластических масс, email: FilatovSN@list.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.

В настоящей работе посредством обработки калиевой соли дифенилолпропанаметаллилхлоридом синтезирован 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропан, который был охарактеризован при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии. Полимеризацией его под действием эфирата трехфтористого бора был получен полимер, который был исследован ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием.

Ключевые слова: 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропан, катионная полимеризация.

SYNTHESIS 4,4'-DIMETALLYLOXYDIPHENYL-2,2-PROPANE AND A POLYMER BASED ON IT

Yudaev P.A., Filatov S.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, 4,4'-dimetallyloxydiphenyl-2,2-propane was synthesized by treatment of potassium salt of diphenylolpropane with metallic chloride, which was characterized by ^1H NMR spectroscopy. Its polymerization under the action of boron trifluoride etherate gave a polymer which was studied by Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: 4,4'-dimetallyloxydiphenyl-2,2-propane, cationic polymerization.

Введение

Полифункциональные соединения зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов в полимерной отрасли и привлекают значительный интерес для науки, техники и различных технологий. Такие соединения широко применяются в качестве сшивающих агентов для каучуков [1], модификаторов промышленных эпоксидных смол [2] и полиуретанов [3], полимерных стоматологических композиций [4-8], обладающих высокой прочностью, низким водопоглощением и водорастворимостью, для повышения теплостойкости органических стекол на основе полиметилметакрилата [9], для получения высокосетчатых термостойких органо-неорганических полимеров [10], а также в координационной химии [11].

Экспериментальная часть

Синтез 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропана. В качестве исходных веществ были использованы дикалиевая соль дифенилолпропана, полученная по реакции дифенилолпропана с гидроксидом калия в этаноле, и металлилхлорид в соотношении 1:2, соответственно (схема 1). Реакцию проводили при температуре 70°C в течение 10 ч при перемешивании.

Катионная полимеризация 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропана. 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропан полимеризовали по катионному механизму в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при температуре 60°C в течение 24 часов (схема 2).

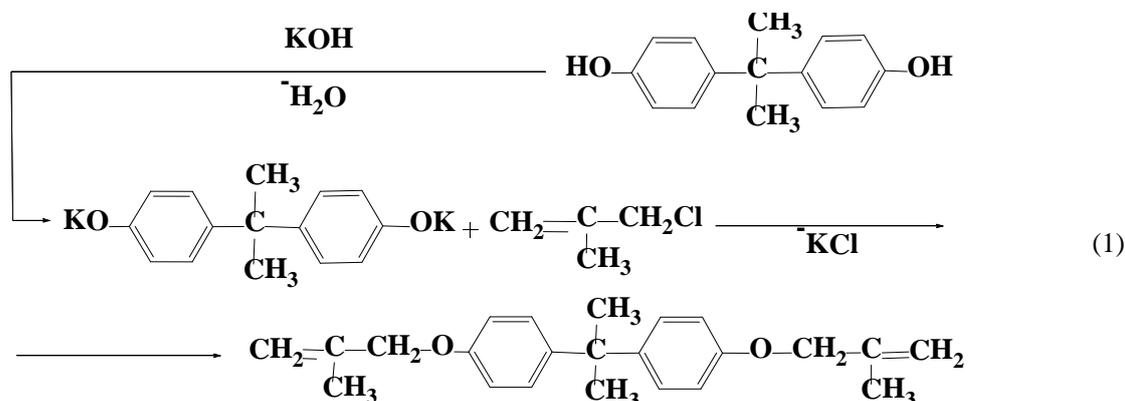


Схема 1. Синтез 4,4'-диметаллилоксидифенил-2,2-пропана

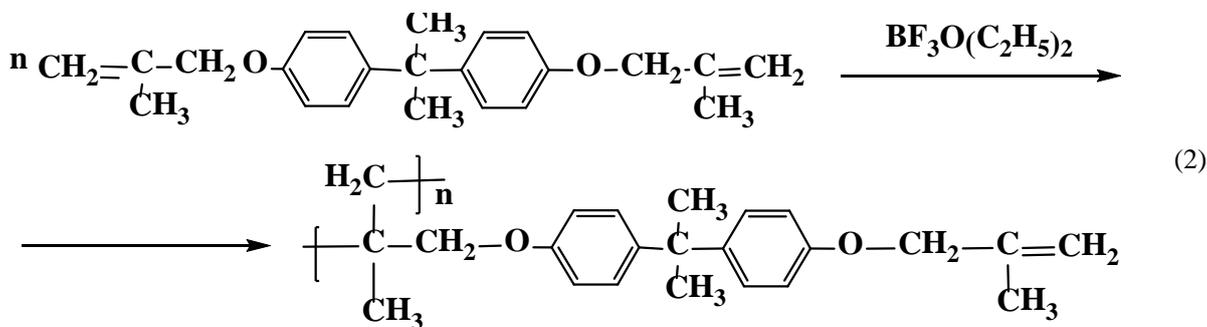


Схема 2. Полимеризация 4,4'-диметаллилоксибифенил-2,2-пропана

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1 на ^1H ЯМР-спектре 4,4'-диметаллилоксибифенил-2,2-пропана присутствует синглетный сигнал CH_3 -группы диметаллилового эфира, равный 1,67 м.д., синглетный сигнал $-\text{CH}_2-$ группы диметаллилового эфира, равный 4,23 м.д., а также сигналы протонов $=\text{CH}_2$ -группы диметаллилового эфира, равные 4,83 и 4,97 м.д. Равенство интегральных интенсивностей сигналов протонов CH_2 -группы диметаллилового эфира и протонов бензольного кольца подтверждает образование 4,4'-диметаллилоксибифенил-2,2-пропана. При этом, на ^1H ЯМР-спектре отсутствуют какие-либо сигналы, свидетельствующие о протекании побочных реакций.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры с Фурье-преобразованием исходного дифункционального соединения (А) и полимера на его основе (Б). На ИК спектре 4,4'-диметаллилоксибифенил-2,2-пропана присутствует сигнал деформационных колебаний концевой метиленовой группы $=\text{CH}_2$ (значение волнового числа составляет 900 см^{-1}), а также сигнал валентных колебаний $-\text{C}=\text{C}$ -связи (значение волнового числа составляет $1685,5 \text{ см}^{-1}$). На ИК спектре полимера, напротив, данные сигналы отсутствуют, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации.

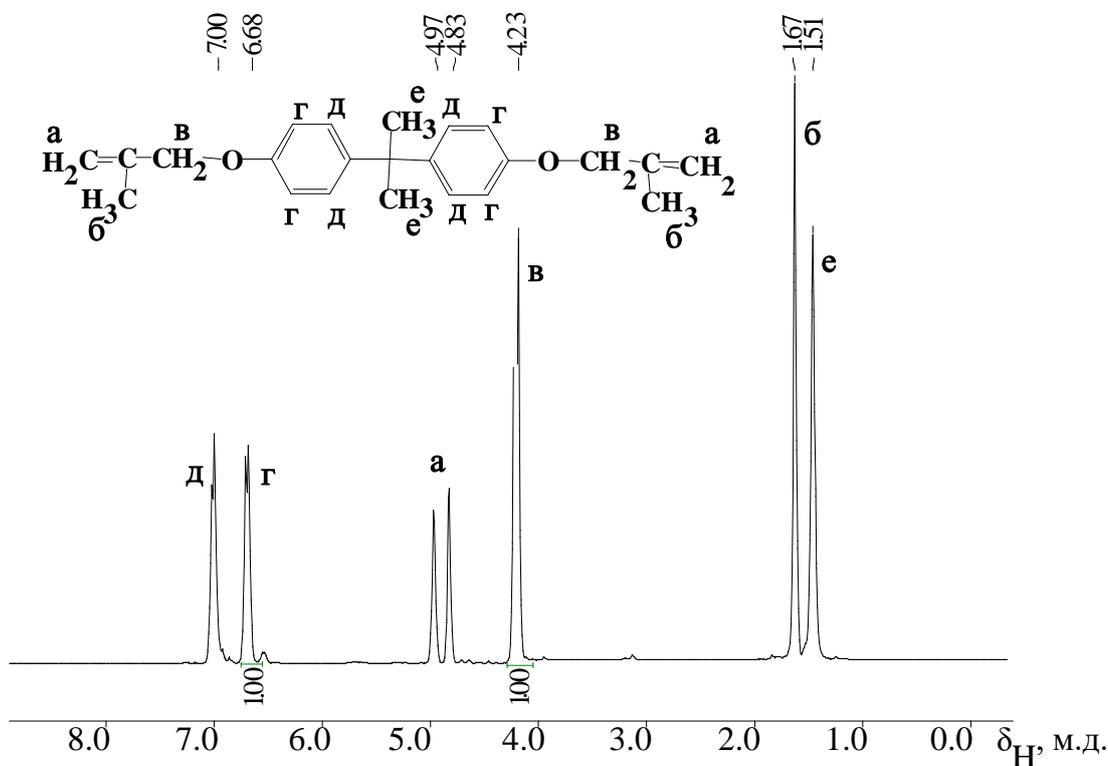


Рис.1. ^1H ЯМР-спектр 4,4'-диметаллилоксибифенил-2,2-пропана, d_6 -хлороформ, 300 МГц

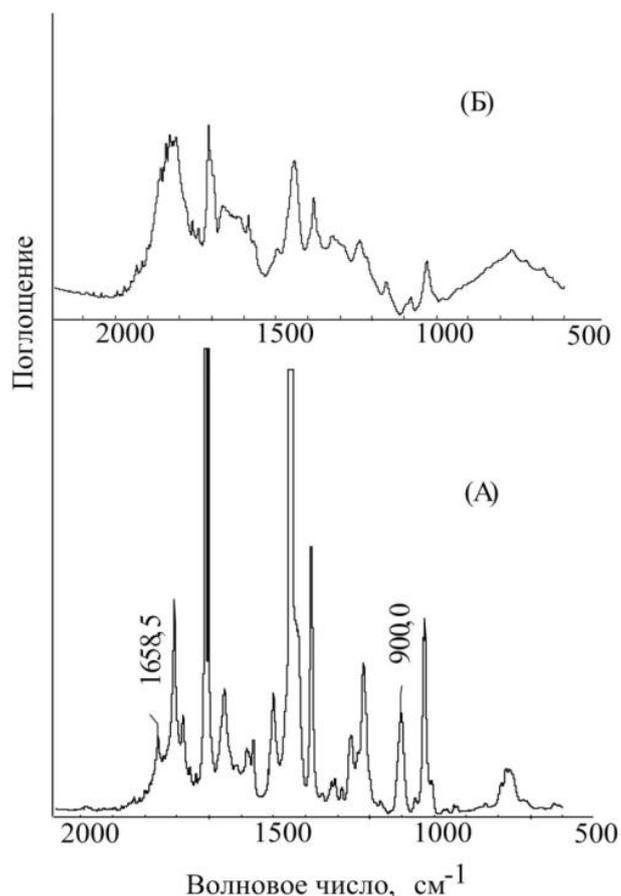


Рис.2. ИК-спектр с Фурье-преобразованием исходного 4,4'-диметаллилоксиdifенил-2,2-пропана (А) и полимера на его основе (Б)

Выводы

Новое дифункциональное соединение (4,4'-диметаллилоксиdifенил-2,2-пропан) и полимер на его основе были успешно синтезированы с высоким выходом и охарактеризованы с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Данное соединение может быть использовано в качестве модификатора в различных областях, таких как стоматология, производство эластомеров, эпоксидных смол.

Список литературы

1. Патент US № 3751378 А, 31.03.1971.
2. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – №. 5. – С.75-77.
3. Nair P. R., Nair C. P. R., Francis D. J. Phosphazene-modified polyurethanes: synthesis, mechanical and thermal characteristics // European polymer journal. – 1996. – Т. 32. – №12. – С.1415-1420.
4. Чистяков Е. М. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – №. 5. – С. 101-103.
5. Чистяков Е.М. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 2. – С. 86-89.
6. Чистяков Е. М., Панфилова Д. В., Киреев В. В. Карбоксильные производные фосфазенов // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №. 5. – С. 807-816.
7. Чистяков Е. М. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2013. –Т. 5. – №. 6. – С. 718-718.
8. Chistyakov E. M. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethenylphenoxy)cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. – 2017. –V. 1148. – P. 1-6.
9. Горелов Ю. П. Химическое модифицирование прозрачных акрилатных полимеров для повышения эксплуатационных свойств деталей авиационного остекления // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54. – №. 1. – С. 79-84.
10. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксиметилфеноксциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 54. – №. 8. – С. 1330-1335.
11. Тупиков А. С., Чистяков Е. М., Киреев В. В. Синтез β -дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26.– №. 4. – С. 114-117.

УДК 678.5.046

Яковлева К.А., Ней Зо Лин, Кравченко Т.П., Машкова С.С., Осипчик В.С.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АРМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Яковлева Ксения Андреевна, студентка бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Ней Зо Лин, выпускник кафедры технологии переработки пластмасс;
Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com;
Машкова Сабина Сабировна, студентка бакалавриата 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Разработана технология получения материалов на основе базальтовой и углеродной тканей с использованием нанодобавок на основе полиэтилена высокой плотности, изучены их физико-механические и деформационные характеристики. Показано влияние введения нанодобавок в армированные материалы на трещиностойкость разработанных композитов.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, полиэтилен, нанодобавки, трещиностойкость.

NANOCOMPOSITES BASED ON MODIFIED REINFORCED POLYETHYLENE

Yakovleva K.A., Neo Zo Lin, Kravchenko T.P., Mashkova S.S., Osipchik V.S.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The technology of getting materials on the basis of basaltic and carbonic material with help of nanoadditions based on high density polyethylene was discovered, their physical- mechanical and deformation characteristics were studied. The influence of injection of nanoadditions into reinforced materials on fracture strength of developed composite was shown.

Keywords: polymer nanocomposites, polyethylene, nanoadditions, strength.

Благодаря своей универсальности и низкой стоимости, а также относительной безопасности для окружающей среды полиолефины относятся к наиболее широко используемой группе термопластов. Несмотря на то, что они характеризуются высокой конкурентоспособностью по сравнению с большинством типовых конструкционных пластмасс, подобные полимеры всё же обладают довольно плохой адгезией и низкой прочностью. Ключевым методом при производстве композитов на основе полиолефинов является введение добавок, улучшающих совместимость фаз [1]. Основным фактором при получении таких материалов является обеспечение равномерного распределения частиц, в том числе и наноразмерных. Механизм действия добавок, вводимых для улучшения совместимости фаз, основан на физическом взаимодействии или на образовании химических связей на границе раздела, за счёт регулирования которой удаётся получать готовый композит с необходимыми, заранее заданными свойствами. В последние годы внимание исследователей привлекли наполнители нанометрового диапазона. Это связано с сильно развитой удельной площадью поверхности наночастиц, что улучшает их взаимодействие на границе раздела фаз с матрицей [2]. Введение углеродных нанодобавок не всегда даёт положительный результат, очень важно подобрать тип нанонаполнителя с высокой удельной

поверхностью и определенной протяженностью графитовых плоскостей.

Армирование полимерных труб высокопрочными материалами на сегодняшний день является самым эффективным способом увеличения прочности и, следовательно, максимального рабочего давления в трубе при существенном снижении материалоемкости и стоимости труб без потери их эксплуатационных характеристик [3].

Создание армированных материалов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) является сложной задачей, связанной с высокой вязкостью, инертностью полиэтилена, низкими адгезионными характеристиками и, как следствие, невысокими физико-механическими свойствами, что создает большие технологические сложности при их получении и переработке. В настоящее время перспективным направлением получения композиционных материалов является совместное введение армирующих волокон и нанодобавок.

Нами разработана технология получения материалов на основе базальтовой и углеродной тканей (полученных прессованием) с использованием нанодобавок на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) класса 100 и были изучены их физико-механические и деформационные характеристики.

В качестве наполнителей применяли углеродные нанотрубки (УНТ) с удельной поверхностью 1308 и 277 и 500 м²/г, нановолокна (УНВ) с Суд = 24 м²/г в количестве 0,1 масс. %, а также фуллерен в

количестве 0,5 масс. % (удельная поверхность 48 м²/г). Концентрация нанодобавок была выбрана на основании предыдущих исследований [4,5]. Для сравнения в качестве наполнителя использовался концентрат сажи, т.к. для повышения светостойкости полимерных труб из полиэтиленов в них вводят сажу в количестве 2 масс. % [6].

На основании проведенных исследований было определено, что чем больше толщина пропитанного БЗ тканью композита, тем выше деформационные свойства, при этом разрушающее напряжение при растяжении проходит через максимум для композита с толщиной 1,1 мм. Соотношение ПЭВП и ткани составляло 60:40 и 80:20 (масс.%).

При армировании ПЭВП базальтовой тканью обнаружено повышение прочности при растяжении композита, которая увеличивается с 50 МПа для исходного до 65 и 61 МПа для композитов с нанотрубками с разной удельной поверхностью: УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇ соответственно.

Из полученных кривых деформационно-прочностных свойств армированных материалов на основе ПЭВП при введении нановолокон и нанотрубок с разной удельной поверхностью выявлено, что введение нанодобавок при армировании БЗ тканью позволяет увеличить прочность при растяжении композитов приблизительно на 40% по сравнению с исходным ПЭВП. Введение нановолокон в композит приводит к повышению прочности на 22%.

При введении добавок фуллерена в армированные материалы прочностные свойства существенно возрастают по сравнению с исходными армированными композитами (степень наполнения от 0,1 до 0,5 масс.%). По сравнению с нанотрубками введение фуллерена увеличивает свойства композитов в меньшей степени. Однако, наполнение фуллереном эффективнее, чем нановолокном (прочность при растяжении 63 МПа для композитов с фуллереном и 58 МПа для композитов с нановолокнами).

На рисунке 1 показано сравнение свойств композитов на основе наноупакованного и модифицированного ПЭВП, армированных базальтовой и углеродной тканями, с использованием ультразвука. Хотя разница в деформации композитов существенная (для композитов на основе базальтовой ткани-102%, на основе углеродной ткани – 200%), их прочность при растяжении практически не отличаются (около 80 МПа).

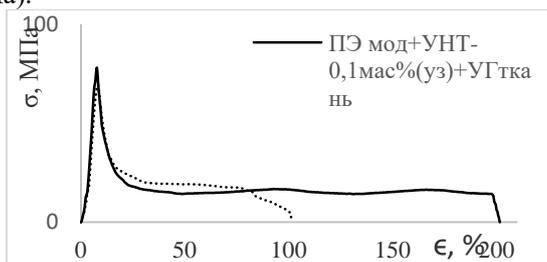


Рис.1. Прочность при растяжении нанокомпозитов на основе полиэтилена, армированного базальтовой и углеродной тканью

Прочностные свойства углеродной ткани выше базальтовой, однако, композиты на основе углеродной ткани имеют более низкие прочностные свойства даже при введении нанотрубок. Использование ультразвукового введения модификатора и нанодобавок позволило улучшить деформационно-прочностные свойства армированного углеродной тканью композита за счет его лучшей пропитки.

В качестве альтернативы стекловолокну и углеродному волокну в работе при армировании предпочтение отдано базальтовому волокну, сочетающему высокие физико-механические свойства, доступность и низкую себестоимость [7]. В таблице 1 показаны деформационно-прочностные свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена и базальтовой ткани.

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена и базальтовой ткани

Композиционные материалы	σ, МПа	ε, %
ПЭВП +БЗ ткань	50	68
ПЭВП +УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	65	100
ПЭВП +УНТ ₂₇₇ -0,1%+БЗ ткань	61	176
ПЭВП +УНВ-0,1%+БЗ ткань	58	112
ПЭВПмод.+УНТ ₁₃₀₈ -0,1%+БЗ ткань	70	140
ПЭВП +фуллер.0,5%+БЗ ткань	63	107
ПЭВПмод.+фуллер.0,5%+БЗ ткань	65	163
ПЭВП +сажа-2%+БЗ ткань	48	103

Установлено, что введение нанотрубок и фуллерена в армированные базальтовой тканью композиты на основе ПЭВП позволяет существенно увеличить их деформационно-прочностные свойства. Введение модифицирующих добавок, в частности Лапроксида, в композиты несколько снижает прочность при растяжении, но приводит к увеличению деформации. Как установлено введение сажи не эффективно для повышения свойств армированных композиционных материалов.

Одним из основных свойств, которое необходимо оценивать для ПЭВП, используемого, в частности, для производства труб, является стойкость к трещинообразованию [8]. Определение стойкости к растрескиванию под действием внешней среды полиолефинов представляет собой оценку внутренних трещин в матрице полимера, которые появляются за счёт растягивающих напряжений. Эти трещины, как правило, начинаются с микроскопических дефектов и распространяются в кристаллических областях полимерной структуры. Образцы вырезались из формованной пластинки размером 10x25x100 мм. Делали один надрез в испытуемом образце, который действует в качестве начала зарождения трещины. Были использованы два метода оценки стойкости к

трещинообразованию: 1 – определение деформации образцов, при которой фиксируется начало образования трещины, при постоянном напряжении и температуре 80°C; 2 – определение размеров трещин на поверхности образца, находящегося в специальной форме под действием температуры 80° С. Как видно из рисунка 2, за 240 часов испытания исходный армированный композит деформируется приблизительно на 8 % с образованием более глубокой трещины, чем нанокompозиты на основе тканей, которые деформируются только на 3 %.

Из рисунку 3 а и б видно, что образование трещины на поверхности образца происходит с большей скоростью в композите без нанодобавки.

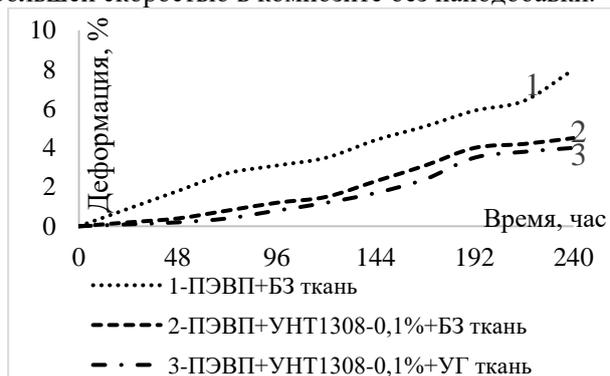


Рис. 2. Зависимость деформации от времени при постоянной нагрузке армированных нанокompозитов на основе ПЭВП

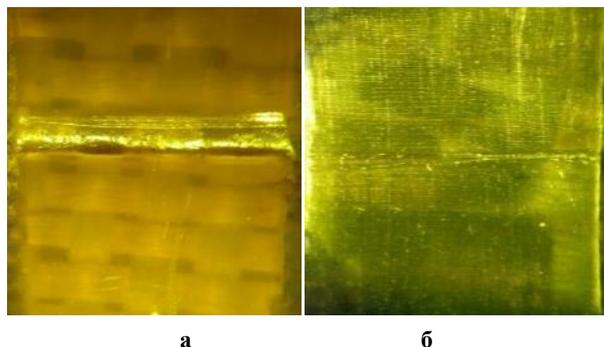


Рис. 3. Микрофотографии образования трещины в композите ПЭВП + БЗ (а) и ПЭВП + УНТ₁₃₀₈ + БЗ (б) (250x)

Таким образом, показана возможность совместного наполнения углеродными нанодобавками и армирования базальтовым волокном модифицированной полиэтиленовой матрицы для увеличения деформационно-прочностных показателей и стойкости к растрескиванию.

Список литературы

1. Композиты на основе полиолефинов / пер с англ. под.ред. Нвабунма Д., Кю Т. СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 744 с.
2. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. – 376 с.
3. Гвоздев И. В., Шаляпин С. В., Самойлов С. В. Армированные трубы с повышенной теплостойкостью Полимерные трубы. – 2011. – № 2(32). – С. 50–55.
4. Анпилогова В.С., Ней Зо Лин, Кравченко Т.П. Реологические и физико-механические характеристики нанокompозитов полиэтилена низкого давления // Пластические массы. – 2017. – № 3-4. – С. 19-22.
5. Диканова Н.С., Мацеевич А.В., Коврига О.В. и др. Исследование предельных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. – 2016. – № 11-12. – С. 33-36.
6. Григоров А. Черная палитра рынка концентратов // Пластик. Наполнители и добавки. – 2012. – № 11 (117). – С. 22-26.
7. Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Осипчик В.С., Костягина В.А. Технология получения композитных материалов на основе армированных полимеров // Учебн. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 80 с.
8. Гузенкова А. С., Иванов С. С., Гузенков С. А. Трещиностойкость напряженного полиэтилена в водном растворе ПАВ. Технол. мет. – 2014. – № 6. – С. 28-30.

УДК 536.2

Ярмизина А.Ю., Майникова Н.Ф., Желтов А.А., Смирнова Ю.Н., Аристов В.М.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЯХ

Ярмизина Анастасия Юрьевна, аспирантка кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника";
Майникова Нина Филипповна, д.т.н., профессор, профессор кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника", e-mail: teplotehnika@mail.nnn.tstu.ru;

Желтов Андрей Анатольевич, студент бакалавриата кафедры "Энергообеспечение предприятий и теплотехника";
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»;

Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106.

Смирнова Юлия Николаевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Получены расчетные выражения для определения теплопроводности полимерного покрытия на металлическом основании неразрушающим способом. Экспериментально подтверждена работоспособность способа.

Ключевые слова: двухслойное изделие, полимерное покрытие, теплопроводность, неразрушающий метод, измерительная система.

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF POLYMER COATINGS ON METALLIC BASES

Yarmizina A. Yu., Mainikova N. F., Zheltov A. A., Smirnova Y. N., Aristov V. M.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

Calculation expressions are obtained for determining the thermal conductivity of a polymer coating on a metal substrate by a nondestructive method. The workability of the method has been experimentally confirmed.

Keywords: two-layer product, polymer coating, thermal conductivity, non-destructive method, measuring system.

Среди методов и средств контроля особое место занимают контактные тепловые неразрушающие методы определения теплофизических свойств материалов низкотеплопроводных покрытий на металлических основаниях [1]. Реализация теплового неразрушающего метода усложнена тем, что тепловое воздействие и получение измерительной информации в ходе эксперимента возможно осуществлять только на ограниченном участке поверхности исследуемого объекта. Поэтому наиболее сложной и важной задачей при создании метода является разработка математической модели, адекватной реальному теплопереносу в объекте исследования [2].

Для тепловых расчетов многослойных материалов наилучшим образом подходят аналитические решения, так как они в явном виде содержат основные физические свойства среды. Получение решений задач теплопроводности для многослойных тел с помощью точных аналитических методов представляет большие математические трудности, так как появляется необходимость решения многопараметрических трансцендентных уравнений [3]. В последнее время все большее применение в теории теплообмена получают приближенные аналитические методы, а также совместное использование точных (Фурье, интегральных преобразований и др.) и приближенных (вариационных, взвешенных невязок, наименьших квадратов, коллокаций и др.)

аналитических методов. Приближенные аналитические методы менее универсальны и более сложны, чем численные. Однако они обладают тем определенным преимуществом, что позволяют получать решения, хотя и приближенные, но в аналитической форме. Вследствие максимальной простоты этих решений они наиболее приспособлены для использования их в инженерной практике.

При теоретическом обосновании теплового метода неразрушающего определения теплопроводности защитных полимерных покрытий на металлических изделиях учтено, что регулярные тепловые режимы первого и второго рода имеют общее свойство, характеризующееся независимостью от времени отношения теплового потока в любой точке тела к потоку тепла на его поверхности (доказано Лыковым А.В. [4]). Однако основная часть этих методов базируется на моделях для тел конечных размеров. Применительно же к неразрушающему методу следует говорить не о регулярном тепловом режиме для всего тела (оно принимается неограниченным), а о регуляризации теплового процесса только для определенной (локальной) области тела.

Рассмотрим двухслойную систему. Ограниченный стержень толщиной h_1 приведен в соприкосновение с полуограниченным стержнем, имеющим другие термические коэффициенты. Боковые поверхности стержней имеют тепловую

изоляция. В начальный момент времени на свободном конце стержня начинает действовать источник тепла постоянной мощности q , который действует на протяжении всего процесса. Распределение избыточной температуры T_1 по длине стержня с толщиной h_1 в любой момент времени после ряда преобразований и упрощений при больших τ имеет следующий вид [5]:

$$T_1(0, \tau) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon_2} + \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1}. \quad (1)$$

Выражение (1) представляет собой зависимость вида:

$$T_1(0, \tau) = b_1 \sqrt{\tau} + b_0, \quad b_1 = \frac{2q}{\sqrt{\pi} \varepsilon_2}. \quad (2), (3)$$

Так как первый слой объекта (рис. 1) низкотеплопроводный, а второй – высокотеплопроводный, т.е. теплопроводность $\lambda_1 \ll \lambda_2$, тогда тепловая активность $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$.

$$b_0 = \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \cdot \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} \approx \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1}. \quad (4)$$

Из данного выражения следует, что

$$\lambda_1 = \frac{q \cdot h_1}{b_0}. \quad (5)$$

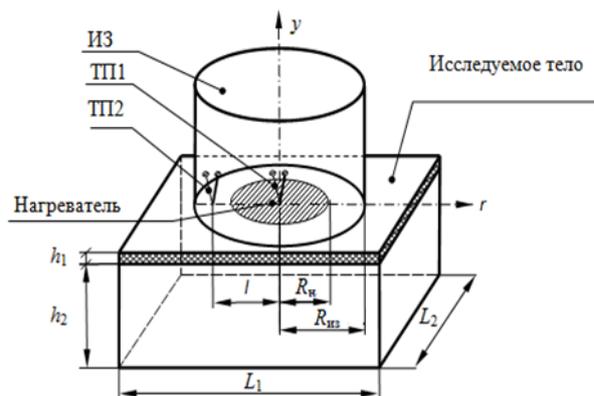


Рис. 1. Измерительная схема

Экспериментальные исследования. Тепловое воздействие на исследуемое тело с равномерным начальным температурным распределением осуществляется с помощью нагревателя постоянной мощности, выполненного в виде диска радиусом R_n , встроенного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Подложка ИЗ изготовлена из теплоизолятора. Температура в точках контроля измеряется с помощью термопреобразователей (ТП1 и ТП2) [6]. Измерительная система состоит из персонального компьютера, платы, измерительного зонда, регулируемого блока питания (рис. 1) [6].

Для экспериментальной проверки работоспособности метода определяли ТФС покрытия из акриловой эмали на стальной пластине. Радиус нагревателя – 0,004 м; подложка ИЗ изготовлена из теплоизоляционного материала – рипора, мощность теплового воздействия на плоский круглый нагреватель – 19904,46 Вт/м².

Испытаниям подвергали изделия с толщинами покрытий: $h_{1н} = 0,11; 0,15; 0,20$ мм (серии № 1–3). Теплопроводность материала акрилатного покрытия – 0,088 Вт/(м·К); временной шаг измерения температуры – 0,25 с. На рисунке 2а представлена термограмма, зарегистрированная ТП1 при проведении эксперимента на изделии с толщиной покрытия $h_{1н} = 0,11$ мм, T_1 – избыточная температура.

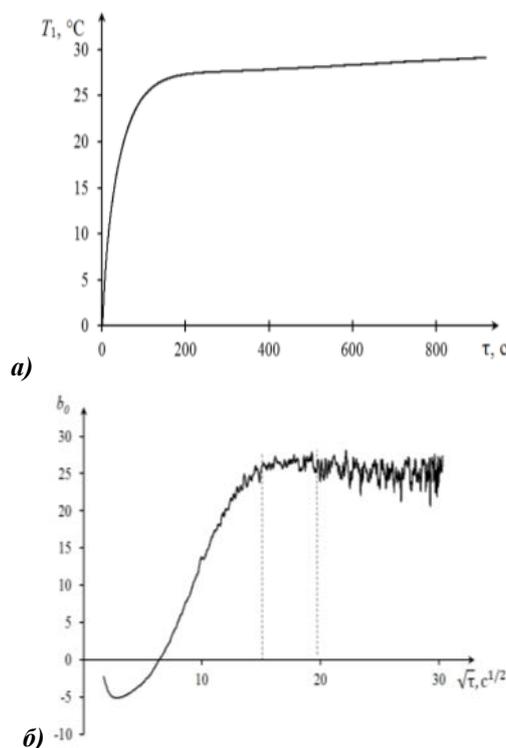


Рис. 2. Термограмма $T_1 = f(\tau)$ (а); $b_0 = f(\sqrt{\tau})$ (б)

На рис. 2б показана зависимость $b_0 = f(\sqrt{\tau})$, которая отображает изменение коэффициента математической модели b_0 . В нашем случае можно проводить термический анализ, основываясь только на участке термограммы, соответствующем регуляризации теплового режима в локальной области, расположенной вблизи нагревателя и термодатчика. На графике зависимости $b_0 = f(\sqrt{\tau})$, полученной на изделии с покрытием по условиям опыта №1, выделен рабочий участок (плоская вершина).

Таблица. Результаты экспериментов

№	$\lambda_{1и},$ Вт/(м·К)	b_0	$\lambda_1, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\delta = \frac{ \lambda_{1и} - \lambda_1 }{\lambda_{1и}}, \%$	
Серия №2	1	0,088	33,08	0,090	2,6
	2	0,088	31,23	0,096	8,6
	3	0,088	30,53	0,097	9,2
	4	0,088	31,65	0,094	7,2
	5	0,088	30,42	0,081	7,0
Серия №3	1	0,088	45,85	0,087	1,3
	2	0,088	45,88	0,087	1,4
	3	0,088	47,14	0,084	4,0
	4	0,088	42,58	0,094	6,2
	5	0,088	46,69	0,085	3,1

Основным расчетным соотношением является выражение (5), согласно которому для определения λ_1 необходимо знать ряд величин, определяемых режимными и конструктивными особенностями применяемого измерительного зонда. Градуировочный эксперимент (серия опытов 1) позволил по линии тренда найти значения b_0 и рассчитать значения теплопроводности λ_1 (таблица).

На основании опытов (серии № 1 – 3), полученных термограмм и зависимостей $b_0 = f(\sqrt{\tau})$, построен график $b_0 = f(h_{1и})$. Здесь: $h_{1и}$ – значение толщины покрытия, измеренное с помощью электронного штангенциркуля, как разница толщины двухслойного изделия и толщины пластины без покрытия. Результаты эксперимента (серии опытов 2 и 3, таблица) подтверждают работоспособность метода.

Снижение погрешности способа, по аналогии с работами [7, 8], возможно по результатам анализа точности.

Список литературы

- Zhukov N.P. Multimodel method of nondestructive determination of the thermophysical properties of solid materials / Zhukov N.P., Mainikova N.F. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2005. – Volume 76. – Number 6. – p.p.1104 - 1112.
- Modeling of the process of heat transfer from a plane heat source of constant strength in thermophysical measurements / Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Pudovkina E.V. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – Volume 85. –

Number 1. – p.p.203 - 209.

3. Кудинов В.А. Аналитические решения задач теплопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В. – М.: Высшая школа. – 2005. – 430 с.

4. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высш. школа, 1967. – 599 с.

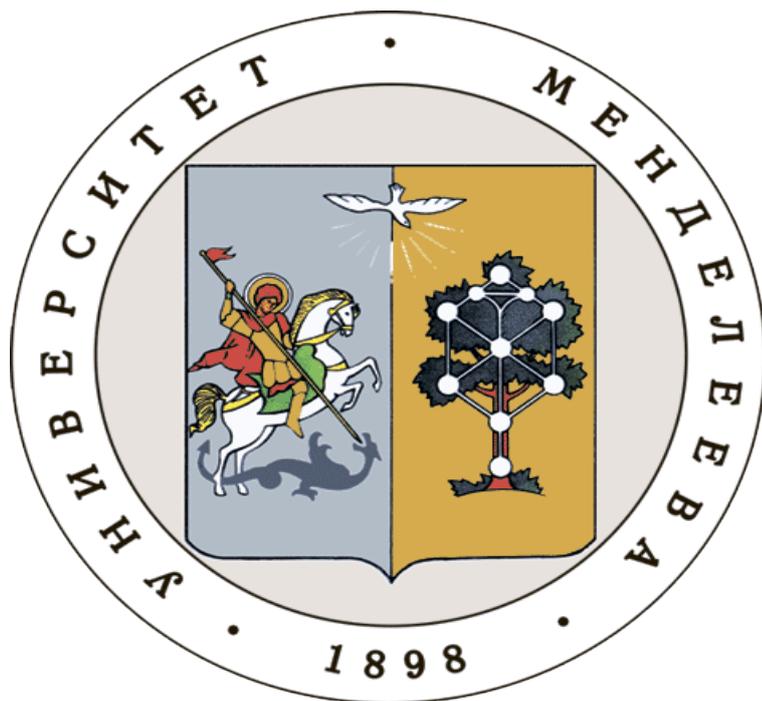
5. Теоретическое обоснование теплового метода неразрушающего контроля двухслойных изделий / И.В. Рогов, Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Н.В. Лунева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – №9 (23). – С. 93 - 99.

6. Жуков Н.П. Измерительно-вычислительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – №4. – С.164-166.

7. Estimation of systematic Errors of the Multimodel Method for Nondestructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Т. 87. – № 4. – С. 880 - 887.

8. Evaluation of Random Errors of the Multimodel Method of Nondestructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Т. 87. – № 6. – С. 1398 - 1406.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 6 (202)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9