

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 11

Москва
2017

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 XXXI,
У78 № 11 (192). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 153 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», 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, 2017

Содержание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Азаров В.Г., Пискарев М.С., Кузнецов А.А., Аристов В.М. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НОВОЛАЧНОГО ЦИАНОВОГО ЭФИРА.....	8
Алексеев В.М., Гуреньков В.М. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА МЕТОДОМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ	11
Андриянов Д.Н., Талипова О.Л., Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАПТАКСА НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА ЭКСТРУЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ	14
Андриянов Д.Н., Талипова О.Л., Коробко Е.А., Алексеев П.А., Осипчик В.С. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ЛИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	17
Анпилогова В.С., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Цыриторов Ц.Б. СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ	20
Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И., Калинина Н.К., Писарев Р.П. РАЗРАБОТКА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КРОВЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ	23
Быковская А.А., Ле Фу Шоан, Миняйло Е.О., Бредов Н.С. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО- МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	26
Выдрина А.Д., Есин А.С., Чернышева А.И., Бредов Н.С. НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАЗЕНОВ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА ...	29
Глотова О.С., Родионова Р.В. ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ НА СТАДИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ....	32
Горбачева С.Н., Горбунова И.Ю., Антонов С.В., Кербер М.Л. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРИДОМ БОРА	35
Диканова Н.С., Кропачев В.М., Шерышев М.А. АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПРИЧИН ДЕФЕКТОВ ТОНКОСТЕННЫХ ЛИТЬЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ	37

Желтов А.А., Кох-Татаренко В.С., Майникова Н.Ф., Кравченко Т.П., Жданов И.А., Пигарева В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА.....	40
Желтов А.А., Богометова О. Е., Полковников Д.В., Жуков Н.П., Осипчик В.С. Голубева Т.П., Пославская О.О. АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АРМИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА	43
Казаева А.Г., Долотко А.Р., Алексеева Е.И., Ивановская К.А., Рускол И.Ю. СИНТЕЗ МЕТИЛГИДРИДФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ....	46
Кладовщикова О.И, Климашева Е.И., Тихонов Н.Н., Романченко Е.А. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ТРУБ.....	49
Комагоркина А.В., Орлов А.В., Сарычев И.А., Сиротин И.С. СИНТЕЗ БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ И ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ	52
Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Паштова Л.Р. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И МЕТАЛЛОВ W и Cu	55
Кропачев В.М., Диканова Н.С., Шерышев М.А. ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕКАЕМОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПРЕСС-ФОРМ, КОНСТРУКТОРСКАЯ ДОРАБОТКА ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	58
Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. ОПТИМАЛЬНЫЕ СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ И НАПРЯЖЕНИЕ НАНЕСЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ	61
Лусс А.Л., Куликов П.П., Кусков А.Н., Штильман М.И. АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ГЕННОГО ТРАНСПОРТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА	64
Мараховский К.М., Водовозов Г.А., Папина С.Н., Панова Д.Н., Новоселова Ю.И., Осипчик В.С. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИКАУЧУКОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ОТ СПОСОБА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ.....	67
Маркова М.А., Машкова А.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ	70
Миняйло Е.О., Быковская А.А., Ле Фу Шоан, Бредов Н.С. СИНТЕЗ МЕТИЛ-, ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ МЕТОДОМ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ.....	73
Нгуен Ван Нган, Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОТВЕРЖДАЮЩИХ СИСТЕМ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА	76

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М, Осипчик В.С. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ	79
Никонов В.А., Акимов В.В., Осипчик В.С., Олихова Ю.В. ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ КОМПОЗИТНОЙ 3D ПЕЧАТИ	82
Павлов А.В., Баранов Н.О., Квасников М.Ю., Зеленская А.Д., Баталов Р.С. АНТИКОРРОЗИЙНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИНК-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА КАТОДЕ	85
Панова М.О., Клабукова Л.Ф., Смирнова Ю.Н., Краснов А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	87
Панфилова Д.В., Фидальго Родригес Д., Коленченко А.А., Поляков В.А. СИНТЕЗ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА.....	90
Пачина А.Н., Кассин А.С., Тихонов Н.Н., Комиссаров Д.М. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ АТМОСФЕРНОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.....	93
Редькина А.А., Осипчик В.С., Елбакиева А.В., Мавуришнина А.С., Орозбекова Д.Р. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТА	96
Рыбкин В.А., Щербаков А.В., Шерышев М.А. ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКЕ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЛИТЬЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	99
Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА.....	102
Сарычев И.А., Орлов А.В., Давыдкова Т.В., Сиротин И.С. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЭПОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕНИЛАМИНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА.....	105
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	108
Силицкий Н.Н., Крылов А.В., Клабукова Л.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА НА СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ	111
Сорокин А.Е., Краснов А.П., Горошков М.В., Клабукова Л.Ф. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА.....	114

Сураева О.В., Хохлова К.А., Мусинов Р.А., Лобова Ю.В., Свищева Н.Б., Ерошенко А.В., Зыонг Н.Т., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОХИНОНА..... 117

Талипова О.Л., Андриянов Д.Н., Коробко Е.А., Алексеев А.А.мл., Осипчик В.С.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ЭКСТРУЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ..... 120

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

СИНТЕЗ 1,3,3,5,5-ПЕНТА(4-АЛЛИЛ-2-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-1-ПАРА-ФОРМИЛ-ФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА..... 123

Устиновская М.А., Апанович Н.А., Шерстнева Н.Е.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ В СОСТАВЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ «ХАФТ-ЛАКОВ», ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ..... 126

Хавпачев М.А., Акопова Т.А., Киреев В.В.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ 129

Харитоновна В.Г., Баторова Ю.А., Гребенева Т.А., И.А. Хотина И.А., Дятлов В.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧАЕМОЙ ВАКУУМНЫМ ПИРОЛИЗОМ ЭТИЛ-2-ЦИАНАКРИЛАТА..... 132

Хуказова О.С., Юдаев П.А., Филатов С.Н., Тупиков А.С.

СИНТЕЗ ГЕКСА-4,4,4,2 - ТЕТРАХЛОРБУТОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА..... 135

Цыриторов Ц.Б., Андреева Т.И., Пексимов О.Е., Кравченко Т.П., Пиминова К.С.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ..... 137

Чернышева А.И., Есин А.С., Выдрина А.Д., Бредов Н.С.

ПОЛИБИС(ТРИФТОРЭТОКСИ)ФОСФАЗЕН С КОНТРОЛИРУЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ..... 140

Шабалтас Ю.А., Краснов К.В., Кравченко Т.П., Аристов В.М., Калинина Н.К.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ СВОЙСТВА..... 143

Щербаков А.В., Рыбкин М.А., Аристов В.М., Николаева Н.Ю.

СЕБЕСТОИМОСТЬ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ..... 146

Эрпкина М. А., Никовский И. А., Тупиков А. С., Поляков В. А.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАЗЕН-СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 149

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.028

Азаров В.Г., Пискарев М.С., Кузнецов А.А., Аристов В.М.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ НОВОЛАЧНОГО ЦИАНОВОГО ЭФИРА

Азаров Вячеслав Григорьевич, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: azarov-94@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125190, Москва, Миусская пл., д. 9

Пискарев Михаил Сергеевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории термостойких термопластов;

Кузнецов Александр Алексеевич, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов;
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

С помощью методов ДСК и ИК-Фурье спектроскопии изучен процесс отверждения новолачного цианового эфира. Установлено, что кинетика процесса отверждения описывается уравнением второго порядка.

Ключевые слова: циановые эфиры, терморезактивные смолы, кинетика отверждения.

STUDY OF CURING PROCESS OF NOVOLAC CYANATE ESTER

Azarov V.G., Piskarev M.S. *, Kuznetsov A.A. *, Aristov V.M.

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

*Enikolopov Institute of synthetic materials RAS, Moscow, Russia

The process of novolac cyanate ester curing was studied by DSC and IR-Fourier spectroscopy. It was established, that the kinetics of process described by second order equation.

Keywords: cyanate esters, thermosetting resins, kinetics of curing.

Циановые эфиры – особый класс терморезактивных связующих, который в последние годы находит все большее применение в микроэлектронике, аэрокосмической области и других областях техники [1]. Особенностью данного класса связующих является наличие в мономере – ОСН связи, способной к полициклотримеризации при нагреве с образованием триазиновых циклов без добавления отвердителей и катализаторов [1]. В результате отверждения образуются сшитые сетки, сочетающие высокую температуру стеклования с хорошими диэлектрическими характеристиками, адгезионными свойствами, радиопрозрачностью, огнестойкостью, низким влагопоглощением [2].

В последние годы в научной литературе появилось большое количество работ, изучающих

как механизм отверждения циановых эфиров различного химического строения, так и способы изготовления и улучшения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на их основе [3,4]. Схематически реакция тримеризации циановых эфиров представлена на рисунке 1.

Настоящая работа является первым этапом решения задачи получения композиционных материалов на основе новолачного цианового эфира (НЦЭ). На данном этапе целью работы являлось изучение кинетики и подбор оптимального режима отверждения НЦЭ.

В качестве объекта исследования использовали НЦЭ марки RIGHTON RTN-05 (Китай). Структурная формула мономера представлена на рисунке 2.

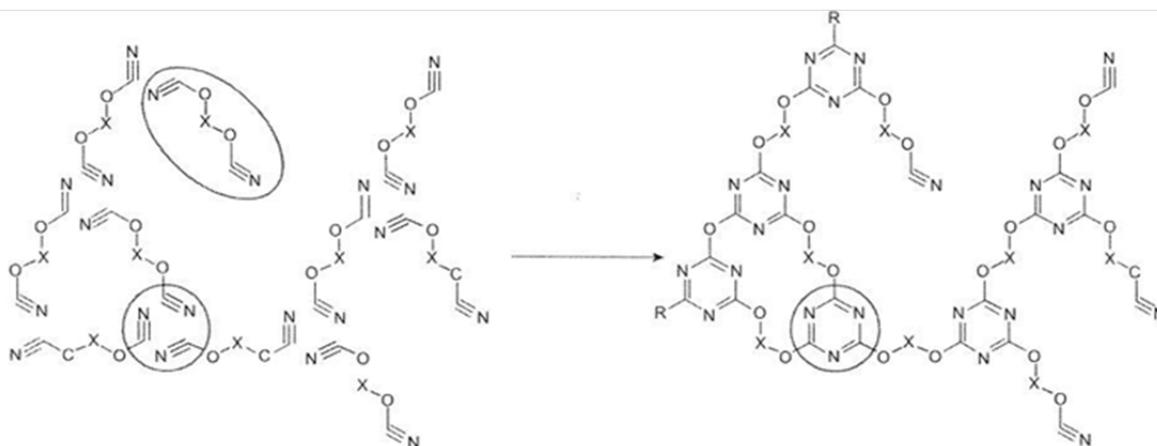


Рис. 1. Схема реакции тримеризации циановых эфиров

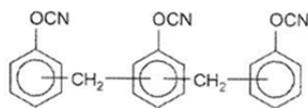


Рис. 2. Химическая структура мономера новолачного цианового эфира

При нагревании мономера, в исходном состоянии представляющего из себя вязкую жидкость, до температуры 125°C начинается процесс тримеризации.

Кинетику отверждения НЦЭ изучали методом ДСК. На первом этапе была получена зависимость теплового эффекта реакции (Q) от времени прогрева в изотермическом режиме. Образцы выдерживались в термощкафу при $T=200^\circ\text{C}$ в течение 15, 30, 45, 60 и 120 мин. Для подготовленных таким образом образцов были получены термограммы ДСК при скорости нагрева 16° в мин. Величину Q рассчитывали по площади экзотермического пика на термограмме. Как видно из рисунка 3, величина Q значительно снижается с увеличением времени прогрева в изотермическом режиме, что свидетельствует об увеличении степени конверсии. В области 60 мин кривая выходит на плато и далее значение Q меняется незначительно.

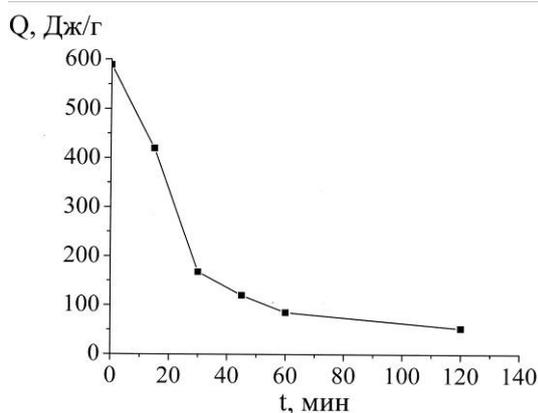


Рис. 3. Зависимость теплового эффекта реакции тримеризации новолачного цианового эфира от времени предварительного прогрева в изотермическом режиме при 200°C

Полученная зависимость позволяет рассчитать концентрацию реакционных групп (C) на разных стадиях процесса отверждения НЦЭ по формуле:

$$C = 1 - \left(\frac{Q_0 - Q}{Q_0} \right) \quad (1),$$

где Q_0 , Дж/г – тепловой эффект образца, загруженного в ячейку ДСК полностью неотвержденным и имеющего концентрацию реакционных групп $C_0=1$;

Q , Дж/г – тепловой эффект образца отвержденного в течение времени t в термощкафу и затем загруженного в ячейку ДСК.

Было установлено что процесс отверждения НЦЭ не отвечает условиям протекания реакции первого порядка, т.к. кинетическая кривая, построенная в координатах $\ln(C_0/C) - t$, не являлась прямой. При построении в координатах $(1/C - 1/C_0) - t$ кинетическая кривая близка к прямой линии (рис. 4), из чего можно заключить, что формально кинетика реакции отверждения НЦЭ может быть описана уравнением второго порядка.

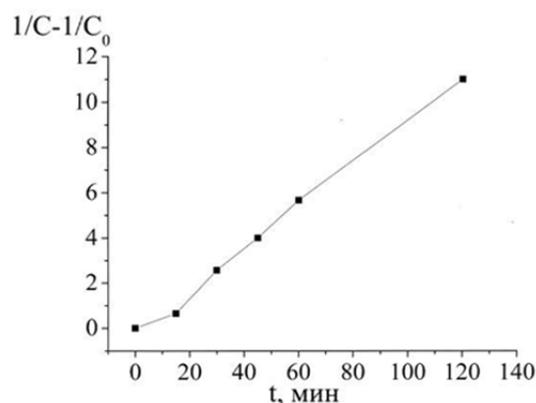


Рис. 4. Зависимость $(1/C - 1/C_0)$ реакции тримеризации новолачного цианового эфира от времени предварительного прогрева в изотермическом режиме при 200°C

Однако, нами было обнаружено, что величина Q сильно зависит от скорости нагрева (v) образцов НЦЭ в ячейке ДСК. С увеличением скорости нагрева возрастает величина Q . Данное наблюдение позволяет предположить, что в действительности механизм реакции более сложен. Вероятно, с увеличением скорости нагрева открываются новые каналы реакции.

Процесс отверждения НЦЭ изучали также с помощью ИК-Фурье спектроскопии. За процессом отверждения НЦЭ следили по уменьшению интенсивности полос поглощения дублета 2260/2232 cm^{-1} , отвечающего валентным колебаниям $-C\equiv N$ и появлению полос в области 1360 cm^{-1} (валентные колебания связи $C=N$) и 1555 cm^{-1} (валентные колебания $O-C=N$) [5].

Как видно из рисунка 5, отверждение НЦЭ в изотермическом режиме при температуре 200°C приводит к уменьшению интенсивности полос, отвечающих связи $-C\equiv N$, но при этом остается некоторое количество непрореагировавших групп. Наибольшего снижения интенсивности данных полос удается добиться при ступенчатом повышении температуры. По-видимому, при прогреве в изотермическом режиме на определенной стадии происходит кинетическая остановка реакции, связанная с переходом полимера в стеклообразное состояние.

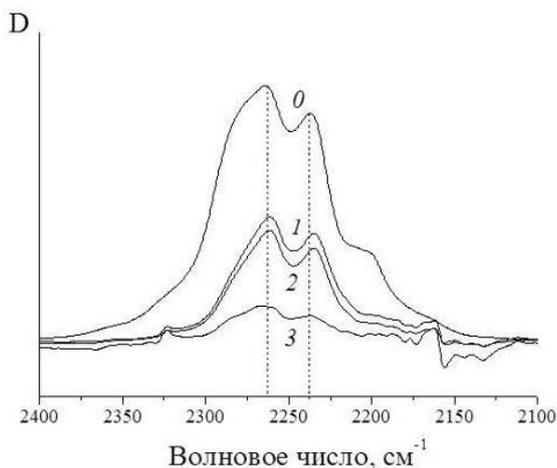


Рис. 5. ИК спектры отражения полос 2260/2232 cm^{-1} новолачного цианового эфиро: 0 – исходный, 1 – отвержденный при 175°C, 1 ч; 2 – 200°C, 1 ч; 3 – 200°C, 1 ч + 250°C, 1ч

Для количественного расчета конверсии в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1013 cm^{-1} , соответствующую внеплоскостным деформационным колебаниям ароматического кольца. Результаты расчета конверсии групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, проведенного по изменению интенсивности полосы 2232 cm^{-1} , приведены в таблице 1.

Таблица 1. Конверсия групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ при отверждении новолачного ЦЭ в различных режимах

Образец	Конверсия, %
0	0
1	53
2	60
3	90

В ходе экспериментов был подобран оптимальный режим отверждения НЦЭ, соответствующий максимальной степени конверсии: 150°C – 1 ч, 200°C – 1 ч, 250°C – 1 ч, 300°C – 1ч. Полученные в ходе работы результаты в дальнейшем будут использованы при создании композиционных материалов на основе НЦЭ.

Список литературы

1. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров // Успехи химии. –1977. Т. XLVI. Вып. 3. –С. 530-564.
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. –С. 822.
3. Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of thermoset plastics (Third edition). Elsevier. – 2014. –P. 425-457.
4. Fink J.K. Reactive polymers fundamentals and applications (2-nd Edition). Elsevier. – 2013. –P. 251-268.
5. Celina M.C., Giron N.H., Rojo M.R. An overview of high temperature micro-ATR IR spectroscopy to monitor polymer reactions // Polymer. –2012. VoL 57. № 20. –P. 4461–4471.

УДК 547.316

Алексеев В.М., Гуреньков В.М.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА МЕТОДОМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Алексеев Вячеслав Михайлович, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс, м.н.с. лаборатории 1.4 НИИПМ АО «Институт пластмасс», e-mail: nime2008@ya.ru;

Гуреньков Владимир Михайлович, аспирант, начальник лаборатории 1.4 НИИПМ АО «Институт пластмасс». Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9
АО «Институт Пластмасс», Москва, Россия 111024, Москва, Перовский проезд, д.35

В данной работе представлен метод синтеза ароматического полиэфирэфиркетона нуклеофильным замещением, проведены анализ остаточного содержания растворителя и очистка, произведена оценка влияния некоторых параметров на протекание процесса.

Ключевые слова: полиариленэфиркетон, полиэфирэфиркетон, термопластичные полимеры.

FEATURES OF SYNTHESIS OF POLY ETHER ETHER KETONE VIA SUBSTITUTION ROUTE

Alexeev V.M., Gurenkov V.M..

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

Joint-stock company «Institute of plastics»

In current work method of synthesis of polyetheretherketone via nucleophilic substitution is shown. Also work covers analysis of solvent leftovers and of purification of it, as well as influence of some parameters.

Keywords: polyaryleneetherketones, thermoplastic polymers, features of synthesis.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является термопластичным полимером перспективным для применения в современных высокотехнологичных отраслях промышленности, что обусловлено наличием у него комплекса ценных свойств, а, именно, сочетанием высоких термо-, тепло- и химстойкости с уникальными механическими и электрофизическими свойствами [1]. ПЭЭК характеризуется сохранением работоспособности при температурах от криогенных (минус 250°C) до 250°C, а в случае усиленных марок до 300°C; химической стойкостью, сопоставимой с политетрафторэтиленом, при отсутствии ползучести при воздействии механической нагрузки; стойкостью к воздействию гамма- и рентгеновского излучения[2].

Из множества описанных способов одним из самых коммерчески оправданных является способ, предложенный Rose [3] и Staniland [4]. Их работа была настоящим прорывом в области полиариленэфиркетонов, и вскоре методика была коммерциализована компанией ICI. Их продукт получил торговое название Victrex. Метод состоит в поликонденсации эквимольных количеств ароматического галогенида 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) и бисфенола гидрохинона (ГХ) в растворителе диметилсульфоне (ДФС) в безводной среде и с карбонатами щелочных металлов в качестве катализаторов. Полученный таким образом полиэфирэфиркетон обладает высокой термостойкостью и отличными механическими свойствами.

Данная статья посвящена описанию методики синтеза ПЭЭК через нуклеофильное замещение и анализ условий полученного продукта.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Гидрохинон ГОСТ 19627-74 высший сорт; 4,4-дифторбензофенон (ДФБФ) продукт ФГУП «РНЦ Прикладная химия»; дифенилсульфон ТУ 6-01-4689-87-28-90; карбонат калия ГОСТ 4221-76; карбонат натрия ГОСТ 83-79.

Описание методики.

Пример 1. В 4-х горлую колбу объемом 250 мл загружают предварительно взвешенные компоненты: дифторбензофенон в количестве 22,47 г, гидрохинон в количестве 11 г, калий углекислый в количестве 11,892 и дифенилсульфон в количестве 117,31 г в качестве растворителя. После этого реакционную колбу подключают к току аргона с расходом 0,1 л/мин для создания инертной атмосферы, препятствующей окислению гидрохинона. Далее начинают нагрев реакционной смеси на колбонагревателе, выставив на ней значение температуры 180°C. Перемешивание проводят с помощью мешалки с электродвигателем со скоростью 150-200 об /мин. При достижении температуры плавления растворителя (135°C), определяемой с помощью термометра, и начала отгона через холодильник отмечают время начала синтеза. Отгон воды проводят в приемник, представляющий собой мерный цилиндр. После плавления растворителя проводят подъем температуры до 200°C и выдерживают при этой

температуре 30 минут (до удаления паров воды). Затем поднимают температуру до 250°C и выдерживают 15-20 минут. После этого осуществляют подъем температуры до 310-320°C и проводят синтез до набора требуемого значения вязкости реакционной массы, контролируемой по вискозиметру, которая должна находиться в пределах 2,0-2,5 Н·см. Реакционную массу сливают в поддон, охлаждают и измельчают до порошкообразного состояния. Отмывку от дифенилсульфона проводят в фарфоровом стакане в перхлорэтилене (ПХЭ) при температуре 90-100°C. Горячий раствор ПХЭ фильтруют на воронке Бюхнера. После трехкратной промывки перхлорэтиленом проводят трехкратную промывку дистиллированной водой при температуре 90-100°C от образовавшихся в процессе синтеза KF и NaF. Степень отмывки от солей контролируют по качественной пробе с AgNO₃. Выделенный и отмывтый ПЭЭК сушат при температуре 120°C в течение 3-4 часов. Выход полимера составляет 86% от теоретического.

Пример 2. Полимер получают аналогично примеру 1. Отличие заключается в том, что вместо

дифторбензофенона в количестве 22,47 г используется дихлорбензофенон в количестве 25,86г.

Пример 3. Полимер получают аналогично примеру 1. Отличие заключается в том, что вместо карбоната калия используется смесь карбонатов калия и натрия в различных соотношениях (таблица 2).

Результаты и обсуждение

Синтез можно провести и применив дихлорбензофенон в качестве одного из мономеров вместо дифторбензофенона (пример 2), однако это приводит к увеличению времени реакции и ухудшению свойств продукта. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и испытаний на растяжение показаны в таблице 1. Из таблицы видно, что во всех отношениях предпочтительней использовать ДФБФ.

Также было изучено влияние соотношения катализаторов и небольшого избытка мономера на скорость реакции и вязкость образующегося полимера, результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1. Сравнение свойств ПЭЭК, полученного из разных мономеров

Наименование показателя	Значение для образца из ДХБФ	Значение для образца из ДФБФ
Время синтеза, ч	12	5-6
Температура плавления, T _{пл} , °C	318	340
Тепловой эффект плавления, ΔH _{пл} , Дж/г	29,8	34,8
Температура кристаллизации, T _{кр} , ΔH _{пл} , °C	284	308
Интервал кристаллизации, °C	15,4	8,6
Тепловой эффект кристаллизации, ΔH _{кр} , Дж/г	26,8	36,8
Разрушающее напряжение при натяжении, МПа	55,9	81,1
Относительное удлинение при разрыве, %	2	2,4
Модуль упругости при растяжении, МПа	3160	4160

Таблица 2. Влияние соотношения катализаторов и небольшого избытка мономера на скорость реакции и вязкость образующегося полимера

Мольное соотношение K ₂ CO ₃ :Na ₂ CO ₃	Избыток ДФБФ, масс%	Время реакции, минут	Характеристическая вязкость реакционной массы в конце процесса, Н·см
1:5	4	410	0,5
1:1	4	265	1
1:1	2	165	2,7
1:1	3	495	1,4
3:2	3	490	1,6

По термограммам, полученным методом ДСК на аппарате DSC 8500 Perkin Elmer (рис. 1 и 2), были определены теплота плавления и температура плавления.

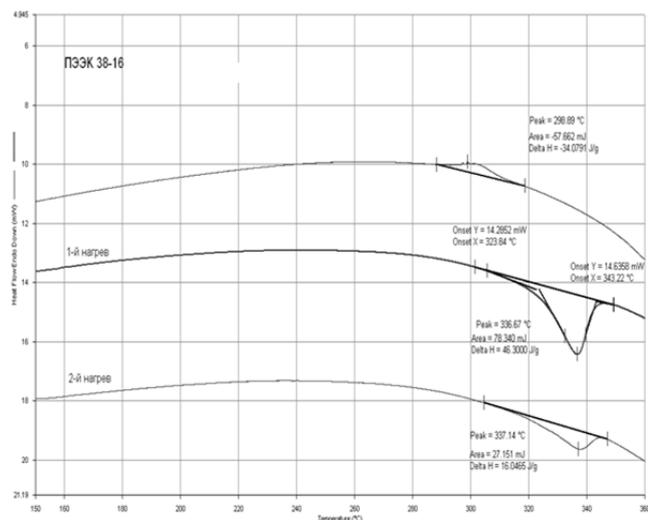


Рис. 1. Термограмма полиэфирэфиркетона, полученного при мольном соотношении $K_2CO_3:Na_2CO_3 = 1:1$

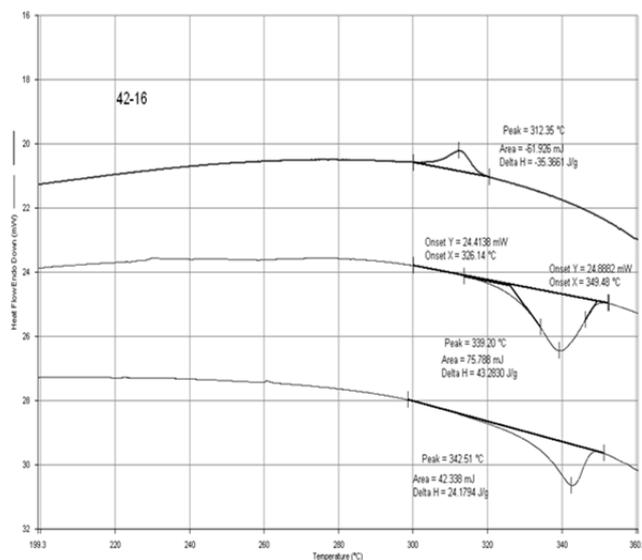


Рис. 2. Термограмма полиэфирэфиркетона, полученного при мольном соотношении $K_2CO_3:Na_2CO_3 = 3:2$

Теплота плавления ПЭЭК, полученного с использованием карбонатов калия и натрия в соотношении 1:1, составила 16 Дж/г, а для ПЭЭК, полученного с использованием карбонатов калия и натрия в соотношении 3:2, составила 24 Дж/г, а температура кристаллизации составила 299 °С и 312 °С соответственно.

Следовательно, с увеличением доли карбоната натрия в смеси катализаторов происходит уменьшение степени кристалличности получаемого ПЭЭК. Это, в свою очередь, приводит к ухудшению физико-механических свойств полимера.

В результате проведенной работы выбран оптимальный состав катализатора ($nK_2CO_3:nNa_2CO_3=3:2$), который позволяет получить ПЭЭК с заданными свойствами. Кроме того, такой состав позволяет избежать затвердевания реакционной массы на начальной стадии реакции из-за быстрого образования нерастворимого при низких температурах фенолята. Уменьшение количества карбоната калия приводит к уменьшению скорости образования фенолята и позволяет плавно увеличивать температуру реакционной массы.

Список литературы

1. Теруо С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфиркетон // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 1 (часть 1) – С. 63-66.
2. Заявка (США) US 7217780 В2. 10/498096. Полиэфиркетон и способ его получения. МасахироТорида. Оpubл. 15.05.2007.
3. Rose, J. B.; Staniland, P. A. Thermoplastic aromatic polyetherketones. US Patent 4320224, 1982.
4. Imperial Chemical Industries Limited – London. Production of aromatic polyethers, ICI Ltd. British Patent 1,586,972 (A), 1981.

УДК 678.742.3

Андриянов Д.Н., Талипова О.Л., Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАПТАКСА НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА ЭКСТРУЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Андриянов Даниил Николаевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Талипова Ольга Леонидовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Алексеев Александр Алексеевич, к.х.н., с.н.с., доцент кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия; e-mail: nirhtu-pppm@mail.ru;

Лобанов Александр Владимирович, руководитель отборочной комиссии Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия.

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Изучено влияние добавок каптакса (0,7; 1,0; 1,5 и 2%) на свойства экструзионного полипропилена. Установлено: экстремальный характер повышения показателя текучести расплава полипропилена (200°C, 49 Н), малое повышение удлинения при разрыве и малое снижение прочности при разрыве и изгибе, резкое снижение ударной вязкости при (-20°С). Термообработка всех материалов (120°С, 1 час) сопровождается повышением прочности и снижением относительного удлинения при разрыве. Свойства всех материалов после термообработки близки, но исходный полипропилен сохраняет высокую ударную вязкость по Шарпи без надреза.

Ключевые слова: *экструзионный полипропилен, модификация, каптакс, текучесть, термообработка, свойства.*

INFLUENCE OF CAPTAX ADDITIVES ON PROPERTIES OF POLYPROPYLENE OF EXTRUSION PURPOSE

Andriyanov D.N., Talipova O.L., Alekseev A.A., Lobanov A.V., Osipchik V.S.

Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Influence of additives captax (0, 7; 1,0; 1,5 and 2%) on the properties of polypropylene extrusion purposes. Installed: the extreme nature of the increase in melt flow index polypropylene (200°C, 49 N), a small increase of the elongation at break and a small decrease in strength at break and bending, a sharp decrease in toughness at minus 20°C. Heat treatment of all materials (120°C, 1 h) is accompanied by increased strength and reduced elongation at break. The properties of all materials after heat treatment are very close, but the original polypropylene retains a high impact strength according to Charpy without an incision.

Key words: *extrusion polypropylene, modification, captax, fluidity, heat treatment, properties.*

Из-за склонности полипропилена (ПП) к деструкции с разрывом полимерных цепей, сопровождающейся снижением его вязкости расплава [1], возможности повторной переработки данного полимера методом экструзии потенциально проблематичны без использования первичного сырья. Очевидно, не может быть бесконечным и повторное использование образующихся при этом технологических отходов, содержащих уже многократно переработанный полимер. Поэтому формируемое многократно переработанное экструзионное сырье реализуется сторонними предприятиями, специализирующимся на производстве изделий литьем под давлением.

Однако и у последних нередко возникает проблема с переработкой такого сырья, обусловленная его низкой текучестью, особенно в

производстве крупногабаритных изделий и изделий с развитыми плоскими поверхностями.

Известными рецептурными способами повышения текучести расплавов ПП являются: введение в их состав твердых веществ, выполняющих роль жидких смазок при температурах переработки [2] или жидких смазывающих веществ (кремнийорганических жидкостей) [3], смешение малотекучего сырья с высокотекучим, модификация ПП малыми добавками органических пероксидов. Последний способ снижения вязкости расплава ПП путем частичной деструкции полимера с разрывом его макромолекул является весьма эффективным.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения по целевому назначению каптакса (2-меркаптобензтиазола), также способного

генерировать свободные радикалы при нагревании, правда, менее активные, чем R-O•.

В качестве объектов исследования использовали первичный натуральный РР Н007 ЕХ/2 производства ООО «НПП «Нефтехимия» (условное обозначение Н007) и его композиции с различным содержанием каптакса: 0, 0,7, 1,0 1,5 и 2,0%/100% ПП.

Исходные компоненты смешивали и далее гранулировали стренговым способом (линия на базе экструдера Schwabentan) при температурах по зонам шнека 230–230–210–200°С. Исходный ПП не гранулировали. Полученные гранулированные

материалы перерабатывали литьем по давлением на ТПА марки ДХ-3224 (табл. 1). Одновременно формовали лопатку (Л) № 2 (ГОСТ 11262) и брусок (Б) № 1 (ГОСТ 19109). Показатели при растяжении определяли при скорости нагружения 50 мм/мин, фиксируя при этом наличие «шейки» и координаты начала стабильного ее формирования ($\sigma_{ХТ}$ и $\epsilon_{ХТ}$). Оценивали также условную прочность при изгибе (25 мм/мин) при достижении величины прогиба 6 и 12 мм ($\sigma_{ИВ-6}$ и $\sigma_{ИВ-12}$), ударную вязкость по Шарпи без надреза ($a_{ИВ}$) и усадку (У).

Таблица 1. Условия переработки ПП литьем под давлением

Показатель*	Содержание каптакса, %/100% ПП				
		0,7	1,0	1,5	2,0
$T_1, ^\circ\text{C}$	230	230	220	210	200
$T_2, ^\circ\text{C}$	220	220	210	200	190
Цвет образцов	натуральный	бежевый	углубление цвета		
Запах образцов	нет	слабый «резиновый»	усиление запаха		

* $\Delta P_{\text{ЛИТЬЯ}} = 55 \text{ МПа}$, $t_{\text{ВПРЫСКА}} = 2,5 \text{ с}$, $\Delta P_{\text{ВВД}} = 30 \text{ МПа}$, $t_{\text{ВВД}} = 10 \text{ с}$, $t_{\text{ЦИКЛА}} = 59 \text{ с}$. Две зоны нагрева

Результаты определения показателя текучести расплава (ПТР, 200°С, 49 Н) подтвердили наши предположения о возможности реализации метода «контролируемой деструкции» («visbreking reaction») в присутствии добавок каптакса (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость ПТР (200°С, 49 Н) ПП от содержания каптакса

Весьма неожиданным оказался экстремальный характер зависимости ПТР от содержания каптакса.

В первом приближении полученный результат, конечно, сразу же связывается с возможным разветвлением макромолекул ПП и даже их сшивкой:

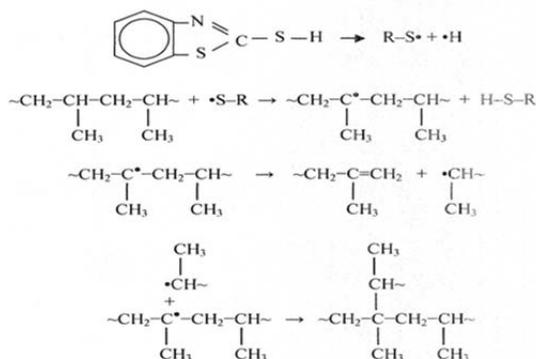


Рис. 2. Возможная схема образования разветвленного ПП

С другой стороны, в присутствии большого количества радикалов R-S• можно предположить протекание и еще одной реакции:

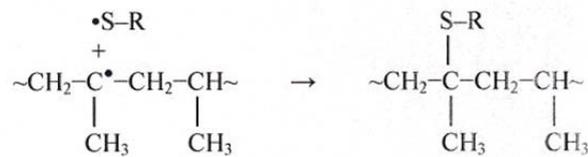


Рис. 3. Возможная схема образования модифицированных макромолекул ПП

Прививка объемного радикала каптакса увеличивает длину кинетического сегмента ПП, что должно сказаться на повышении вязкости его расплава.

В процессе переработки литьем под давлением около 1 кг каждого материала не было замечено образования воскового налета на формующих поверхностях литейной формы и прилипания к ним получаемых отливок. Полученные образцы сохраняли цвет и запах исходных гранул. По степени их проявления полученные материалы можно расположить в ряд: Н007+0,7% ≤ Н007+1,0% ≤ Н007+1,5% ≤ Н007+2,0% каптакса. Интересным результатом явилась и возможность переработки модифицированного экструзионного РР Н007 литьем под давлением при более низких температурах (таблица 1).

Введение каптакса в состав РР Н007 сопровождается снижением всех прочностных показателей, определяемых при растяжении и изгибе (таблица 2). Интересно, что в ряду модифицированных ПП самый низкий и самый высокий уровень качества присущ материалам соответственно с самым малым (0,7%) и самым высоким содержанием каптакса (2,0%). В последнем случае прочностные свойства, за исключением предела текучести при растяжении, соответствуют уровню исходного РРП Н007 ЕХ/2.

Таблица 2. Свойства модифицированного РР Н007 ЕХ/2

Показатель	До термообработки					После термообработки				
	содержание каптакса, %/100% ПП					содержание каптакса, %/100% ПП				
	0	0,7	1,0	1,5	2,0	0	0,7	1,0	1,5	2,0
σ_{PT} , МПа	35,6	29,7	30,3	30,4	32,5	36,0	35,2	31,3	33,8	34,3
ε_{PT} , %	13	12	12	11	11	11	10	10	11	11
Шейка	да	да	да	да	да	малая	да	малая	малая	малая
σ_{XT} , МПа	22,2	14,9	16,7	16,7	18,6	26,0	21,6	24,4	23,0	23,5
ε_{XT} , %	28	26	25	23	31	49	24	24	31	35
σ_P , МПа	19,5	15,0	15,5	16,1	18,0	25,0	19,5	20,5	21,3	21,6
ε_{PP} , %	52	250	84	71	93	50	29	29	36	41
$\sigma_{ИУ-6}$, Б, МПа	36,0	29,8	33,7	33,6	38,2	36,5	32,5	–	–	–
$\sigma_{ИУ-12}$, Б, МПа	52,3	39,8	43,5	43,6	47,7	53,2	45,7	–	–	–
$\sigma_{ИУ-6}$, Л, МПа	37,5	34,0	34,3	33,7	39,9	40,4	36,9	35,9	37,2	40,0
$\sigma_{ИУ-12}$, Л, МПа	54,0	46,5	44,7	44,7	55,8	54,1	53,7	52,9	55,1	60,3
$a_{Ш} (+20^\circ\text{C})$, Б, кДж/м ²	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР
$a_{Ш} (-20^\circ\text{C})$, Б, кДж/м ²	НР	18,2	29,3	21,7	30,8	НР	10,6	15,2	48,2	17,5
$У_B$, %	1,5	1,0	1,3	1,2	1,3	2,1	1,9	2,0	1,8	1,8
$У_L$, %	2,2	1,9	2,0	2,0	2,0	2,4	2,4	2,5	2,3	2,3

Снижение прочностных показателей ПП при модификации каптаксом сопровождается существенным повышением относительного удлинения при разрыве на 36–80%, а в присутствии 0,7% каптакса – почти в пять раз (таблица 2). Все это указывает на формирование мелкокристаллических структур при переработке модифицированного ПП. Возможно, что каптакс частично является и структурообразователем.

Модифицированный ПП не является ударопрочным при минус 20°C (таблица 2), что свидетельствует о снижении его молекулярной массы в процессе переработки в присутствии добавок каптакса.

Дополнительная кристаллизация полимерной основы всех материалов при термообработке сопровождается закономерным повышением прочностных показателей и снижением эластических свойств. При этом степень изменения свойств такова, что получаемые материалы становятся очень похожими друг на друга и на

исходный РР Н007 ЕХ/2, кроме ударопрочности при минус 20°C.

Таким образом, введение каптакса в состав ПП экструзионного назначения обеспечивает повышение его текучести при некотором снижении прочностных свойств. Однако получаемые изделия приобретают «резиновый запах». Возможно, что полученным материалам присущи и другие негативные свойства.

Список литературы

1. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс / Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Технология полимерных материалов/ А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. – Под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224 с. – С. 183.

УДК 678.742.3

Андриянов Д.Н., Талипова О.Л., Коробко Е.А., Алексеев П.А., Осипчик В.С.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ЛИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Андриянов Даниил Николаевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Талипова Ольга Леонидовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Коробко Елена Александровна, к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология органических веществ и полимерных материалов» Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия;

Алексеев Павел Александрович, заместитель директора ООО «Литэкс», Новомосковск, Россия, e-mail: nirhtu-pppm@mail.ru;

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия
301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Показано, что введение в состав вторичного литьевого полипропилена малых добавок смесей каптакса, тиурама D и серы не оказывает заметного влияния на его текучесть и другие свойства. Изделия приобретают запах резины. После термообработки при 120 °С в течение 1 ч свойства всех материалов при растяжении изменяются: предел текучести увеличивается на 10%, удлинение при пределе текучести и разрыве уменьшаются на 10-20%, прочность повышается на 48-28%. Дополнительная усадка по стандартному бруску около 0,8%.

Ключевые слова: вторичный полипропилен, добавки, каптакс, тиурам, сера, термообработка, свойства.

INFLUENCE OF COMPONENTS OF THE VULCANIZING SYSTEMS ON PROPERTIES OF SECONDARY INJECTION-MOLDING POLYPROPYLENE

Andriyanov D.N., Talipova O.L., Korobko E.A., Alekseev P.A., Osipchik V.S.

Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

It is shown, that introduction to composition of secondary injection-molding polypropylene small additives mixtures kaptaksa, thiurama d and sulfur does not affect its fluidity and other properties. Products acquire the smell of rubber. After heat treatment at 120 °C within 1 h of all material properties under tension change: yield strength is increased by 10%, the yield strength and elongation at break reduced by 10-20%, strength is increased by 48-28%. Further shrinkage to about 0,8% brusku standard.

Keywords: secondary polypropylene, additives, 2-mercaptobenzothiazole, thiuram D, sulphur, heat treatment, properties.

В производстве крупногабаритных изделий из полипропилена (ПП) методом литья под давлением требуются полимерные материалы с достаточно высокой текучестью. Приобретение таких материалов обычно не является проблемой. Однако в ряде случаев требуется быстрое решение вопроса снижения вязкости расплава перерабатываемого ПП непосредственно в рамках текущего технологического процесса. Особенно это касается переработки вторичного ПП, нередко с различными качественными показателями в пределах одной партии.

Известным способом повышения текучести ПП является контролируемая деструкция его макромолекул под воздействием радикалов, образующихся при разложении специально вводимых в его состав органических пероксидов [1-4]. В качестве таких целевых добавок можно использовать 2,5-диметил-2,5-бис(трет-бутилперокси)гексан [5], 1,3-бис(трет-

бутилпероксиизопропил)бензол [5, 6] и др. пероксиды.

Однако свободные радикалы при нагревании могут генерировать и другие органические соединения, например, тиурам и каптакс (2-меркаптобензотиазол), используемые при вулканизации ненасыщенных каучуков [7]. В принципе, не исключен и гомолитический распад 8-членного кольца серы.

Отмеченные выше моменты предопределили интерес к исследованию влияния указанных компонентов вулканизирующих систем на свойства ПП.

Конкретными объектами исследования явились три материала: вторичный гранулированный ПП марки ППВ-1 черного цвета, ППВ-КТ (ППВ-1 + каптакс + тиурам по 0,5%) и ППВ-КТС (ППВ-1 + каптакс + тиурам + сера по 0,5%).

Материалы ППВ-КТ и ППВ-КТС, полученные в холодном смесителе, гранулировали стренговым

способом с использованием линии на базе экструдера Schwabentan при относительно высоких температурах: 210 (головка)–230–230–210°C и частоте вращения шнека 25 об/мин. Гранулированные материалы перерабатывали литьем под давлением на ТПА марки ДХ-3224 в стандартные образцы: лопатка (*Л*) типа 2 по ГОСТ 11262-80 и брусок (*Б*) типа 1 по ГОСТ 19109-84 по режиму: температуры формы и расплава 20 и 190°C, время впрыска 3 с, время цикла 54 с. Конструкция литьевой формы обеспечивала формирование двух стандартных образцов (лопатка + брусок) одновременно за один впрыск

Показатель текучести расплава (ПТР, 200°C), показатели при растяжении, статическом изгибе, ударе по Шарпи без надреза и литьевую усадку определяли в рамках общих требований соответствующих стандартов. Лопатки испытывали на растяжение при скорости нагружения 50 мм/мин, определяя при этом, помимо стандартных показателей (ГОСТ 11262-80), и координаты точки, отвечающей началу устойчивого холодного течения ($\sigma_{ХТ}$ и $\epsilon_{ХТ}$, рис. 1).

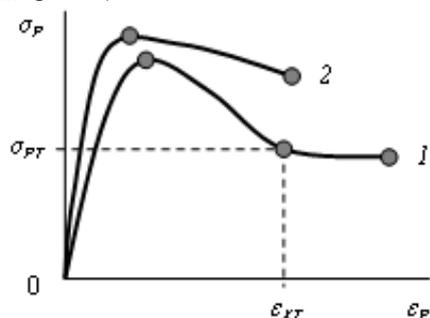


Рис. 1. Кривые растяжения полипропилена ППВ-1
1 – до, 2 – после термообработки при 120 °С 1 ч

Фиксировали также формирование шейки при растяжении лопаток (Шейка ПРЛ). На брусках (*Б*) определяли условную прочность при изгибе (25 мм/мин) при достижении величины прогиба 6 и 12 мм ($\sigma_{ИВ-6}$ и $\sigma_{ИВ-12}$), ударную вязкость по Шарпи без надреза ($a_{Ш}$) и условную ударную вязкость ($a_{ШУ}$), как работу продавливания испытуемого образца между опорами копра в момент удара маятника, а также усадку по стандартным лопаткам и брускам (V_L и V_B). Ряд показателей качества материалов определяли после термообработки стандартных образцов при 120°C в течение 1 ч в термощкафу (рис. 2).

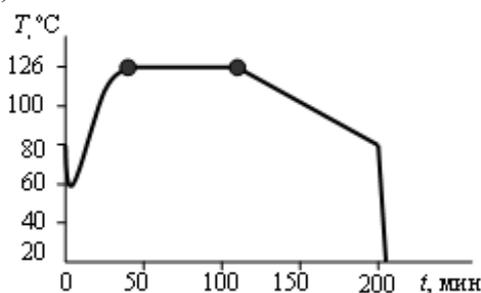


Рис. 2. Режим термообработки изделий

Установлено, что гранулирование материалов ППВ-КТ и ППВ-КТС сопровождается двумя негативными моментами. Первый из них был связан с сепарированием сыпучих компонентов в бункере экструдера (каптакса, тиурама и серы), что обусловило необходимость дозирования сырья к его шнеку малыми порциями. Второй вопрос был связан с «резиновым» запахом летучих продуктов разложения целевых добавок. Следует отметить, что отсыпание порошкообразных компонентов было замечено еще на стадии приготовления ППВ-КТ и ППВ-КТС в холодном смесителе.

Определенные значения ПТР для вторичного ППВ-1 показали (рис. 3), что исходный объект исследования является материалом литьевого назначения. Вопреки ожиданиям, введение комплексных добавок «каптакс + тиурам» и «каптакс + тиурам + сера» в состав ППВ-1 не сказалось на повышении его текучести. Более того, просматривается тенденция к повышению вязкости, особенно в присутствии комплексной добавки, содержащей серу, при малых напряжениях сдвига.

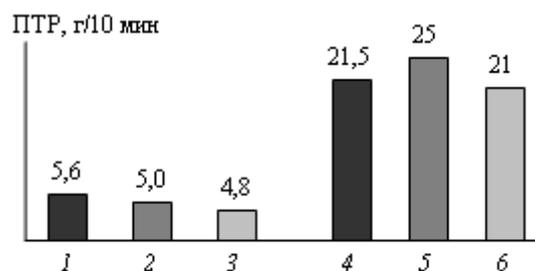


Рис. 3. ПТР (200°C) ППВ-1 (1, 4), ППВ-КТ (2, 5) и ППВ-КТС (3, 6) при нагрузке 21,2 Н (1–3) и 49 Н (4–6)

Особенностью процесса переработки модифицированных ПП литьем под давлением также явился «резиновый» запах полученных изделий. Наиболее сильным запахом обладали изделия из материала ППВ-КТС.

Проведенные далее испытания полученных образцов показали весьма малое влияние использованных добавок на свойства вторичного ПП (таблица 1). Практически стабильными можно признать значения предела текучести при растяжении (σ_{PT}), определяемые показатели при изгибе и ударе, значения литьевой усадки.

Совместное введение каптакса и тиурама, каптакса, тиурама и серы в состав вторичного ПП литьевого назначения не изменяет хода его кривых растяжения и координаты начала устойчивого формирования шейки, оцениваемых значениями $\sigma_{ХТ}$ и $\epsilon_{ХТ}$ (рис. 1).

Таблица 1. Свойства модифицированного вторичного ППВ-1

Показатель	Исходные образцы			После термообработки		
	ППВ-1	ППВ-КТ	ППВ-КТС	ППВ-1	ППВ-КТ	ППВ-КТС
σ_{PT} , МПа	22,2	22,9	21,7	24,6	24,7	23,4
ε_{PT} , %	10	9	9	8	8	8
Шейка ПРЛ	да	да	да	нет*	нет	нет
σ_{XT} , МПа	14,9	12,2	15,2	нет	нет	нет
ε_{XT} , %	27	20	24	нет	нет	нет
σ_{PP} , МПа	13,9	11,3	14,3	20,6	20,1	18,3
ε_{PP} , %	34	24	38	28	20	26
σ_{IV-6} , Б, МПа	23,5	23,9	23,0	30,2	30,3	30,5
σ_{IV-12} , Б, МПа	28,5	30,2	30,2	37,9	39,2	39,1
a_{III} (+20°C), Б, кДж/м ²	НР*	НР	НР	НР	НР	НР
a_{III} , Б, кДж/м ²	43	42	44	45	44	46
Число многократных перегибов (180°), Б и Л	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
U_L , %	1,9	1,9	2,0	2,4	2,3	2,3
U_B , %	1,1	1,1	1,2	1,9	1,9	1,9

*НР – не разбился

Изучено поведение всех материалов после термообработки при 120°C в течение 1 часа. Постановка данного эксперимента в определенной степени моделировала ускоренные эксплуатационные испытания материалов и протекающие при этом релаксационные процессы и процессы дополнительной кристаллизации.

Показано, что при этом существенные изменения претерпевают линейные размеры изделий и отдельные показатели при растяжении (таблица 1). Так, длина стандартного бруска уменьшается почти на 1 мм (дополнительная усадка около 0,8%), прочность при разрыве ППВ-1, ППВ-КТ и ППВ-КТС увеличивается соответственно на 48, 78 и 28%. Внутренняя полимерная структура всех материалов, формируемая при термообработке, характеризуется несколько большим пределом текучести при растяжении и несколько меньшими значениями относительного удлинения при пределе текучести и разрыве.

В сравнении с исходными образцами, после термообработки незначительно повышаются и условные прочностные показатели при изгибе. Как до, так и после термообработки все образцы сохраняют способность к многократным перегибам на 180°C, причем с образованием шейки в месте перегиба (таблица 1).

При растяжении термообработанных лопаток практически не формируется «шейка», что явно указывает на протекание дополнительной кристаллизации ПП при их термообработке. Однако это не сказывается на ударопрочности материала.

В целом, исходный вторичный ПП и ПП с апробированными добавками компонентов

вулканизирующих систем характеризуются почти идентичным комплексом изученных технологических и механических свойств как до, так и после термообработки при 120°C в течение 1 часа.

Список литературы

1. Маркус Галейтнер, Клаус Бернрайтнер, Норберт Хафнер, Вольфганг Найсель. Полипропилен с улучшенными свойствами и способ его получения // Патент России № 2141487. Оpubл. 20.11.1999.
2. Munteanu D. Crosslinking and controlled degradation of polyolefins // Charter 14 in «Pastics Additive Handbook», Ed. by H. Zweifel. 5th Ed. Hanser Publishers. – Munich, 2001. – P. 725–811.
3. Psarreas A. Nitroxide-mediated jcontrolled degradation of polypropylene // PhD Thesis. Department of Chemical Engineering. – University of Waterloo, 2006, p. 252-260.
4. Такада Томио, Матида Мицунобу, Суда Цутому. Полипропиленовая композиция. – Заявка Японии 62–257946. – Заявл. 2.05.86, опубл. 10.11.87 // РЖ Химия, 1988. – 22Т21П.
5. Накасима йоити. Композиции на основе пропиленовых полимеров. – Заявка Японии 62–243635. – Заявл. 17.04.86, опубл. 24.10.87 // РЖ Химия, 1988. – 23Т29П.
6. Kasahara Toshikazu, Lida Makoto. Polypropylene polymer composition. – Пат. США 4734448. – Заявл. 30.01.86, опубл. 29.03.88 // РЖ Химия, 1988. – 24Т32П.
7. Догадкин Ю.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.

УДК 678.5.046

Анпилогова В.С., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Цыриторов Ц.Б.

СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Анпилогова Валерия Сергеевна, магистрант 2 года кафедры технологии переработки пластмасс;
Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;
Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс,
 e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com;
Цыриторов Цырен Батомункуевич, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс.
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе проведено сравнение реологических и механических свойств после ультрафиолетового облучения композитов на основе полиэтилена высокой плотности с углеродными наполнителями. Показана зависимость физико-механических характеристик композитов от удельной поверхности нанодобавок.

Ключевые слова: полимерные наноккомпозиты, полиэтилен, нанотрубки, нановолокна, сажа, реология, прочность

PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Anpilogova V.S., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Tsyritorov Ts. B.

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

The paper compares rheological and mechanical properties after ultraviolet irradiation of composites based on high-density polyethylene with carbon fillers. The dependence of the physico-mechanical characteristics of composites on the specific surface of nanoadditives is shown.

Keywords: polymer nanocomposites, polyethylene, nanotubes, nanofibers, black carbon, rheology, strength

Углеродные наполнители на протяжении многих лет используются при создании композитов на основе полимеров. Известно, что при добавлении наноструктурирующих добавок повышаются прочностные, теплофизические и реологические свойства полимеров. Применение сажи в качестве наполнителя для трубного полиэтилена повышает стойкость изделий к УФ излучению, а также в некоторой степени механические характеристики.

Изучена зависимость реологических и механических свойств полученного композиционного материала (КМ) от удельной поверхности вводимого ряда нанодобавок. Проведено сравнение влияния нанодобавок и сажи в композитах на основе ПЭВП на физико-химические свойства при воздействии УФ излучения.

В работе был выбран полиэтилен трубной марки ПЭВП Снолен (класс ПЭ 100), который применяется для изготовления напорных, газовых труб и труб для питьевой воды (Производитель ОАО «Газпром Нефтехим Салават»). Для модификации применяли углеродные нанотрубки (УНТ) с удельной поверхностью 1308 и 277 м²/г и нановолокна (УНВ) с $S_{уд} = 24$ м²/г [1] в количестве 0,1 масс. %, а также фуллерен C₆₀ в количестве 0,5 масс. % (удельная поверхность 48 м²/г). Концентрация нанодобавок была обоснована в статьях [2, 3].

Для сравнения в качестве наполнителя использовался концентрат сажи стандарт-класса Баско с насыпной плотностью 0,64 г/см³

(Производитель ООО НПФ «Барс-2»). В работе [4] была предложена оптимальная концентрация сажи 2 масс. %, используемый в основном в качестве антиоксиданта.

Сравнение показателей текучести расплава (ПТР) и реологических свойств композитов на основе ПЭВП с наночастицами различной природы и сажей представлены на рисунке 1 и 2.

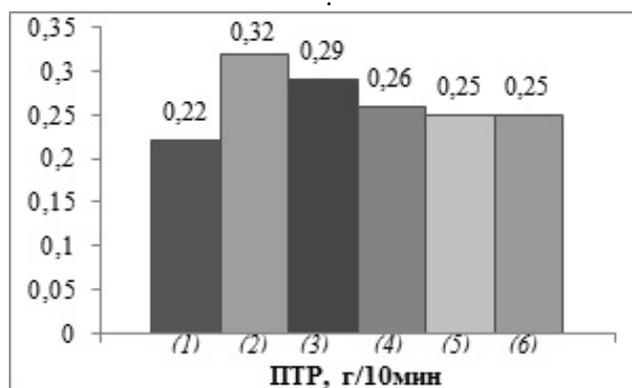


Рис 1. ПТР композиций на основе ПЭВП с добавками: 1 – ПЭ исходный; 2 – ПЭ+УНТ₁₃₀₈ 0,1%; 3 – ПЭ+УНТ₂₇₇ 0,1%; 4 – ПЭ+УНВ 0,1%; 5 – ПЭ+C₆₀ 0,5%; 6 – ПЭ+ сажа 2%

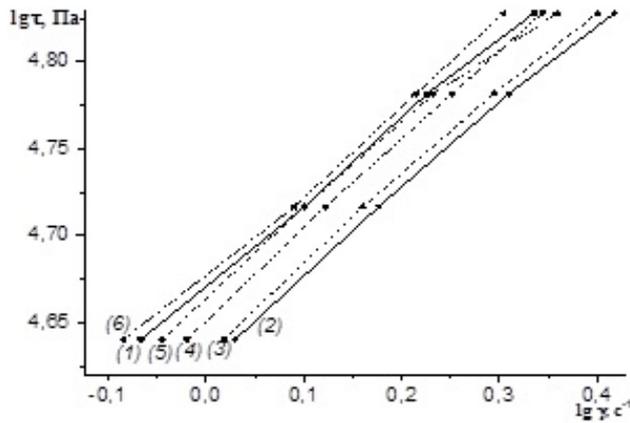


Рис. 2. Кривые течения композиций на основе ПЭВП с добавками: 1 – ПЭ исходный; 2 – ПЭ+УНТ₁₃₀₈ 0,1%; 3 – ПЭ+УНТ₂₇₇ 0,1%; 4 – ПЭ+УНВ 0,1%; 5 – ПЭ+С₆₀ 0,5%; 6 – ПЭ+сажа 2%

При рассмотрении реологических свойств композиционных материалов с нанотрубками и нановолокнами наблюдается рост ПТР и скорости сдвига и соответственно снижение вязкости по сравнению с исходным и наполненным сажей полиэтиленом. При этом прочностные характеристики также возрастают (рис. 3).

При добавлении сажи в полиэтилен ПТР практически не изменяется, а реологические свойства ухудшаются при увеличении напряжения сдвига, что непосредственно влияет на параметры переработки таких КМ в изделия.

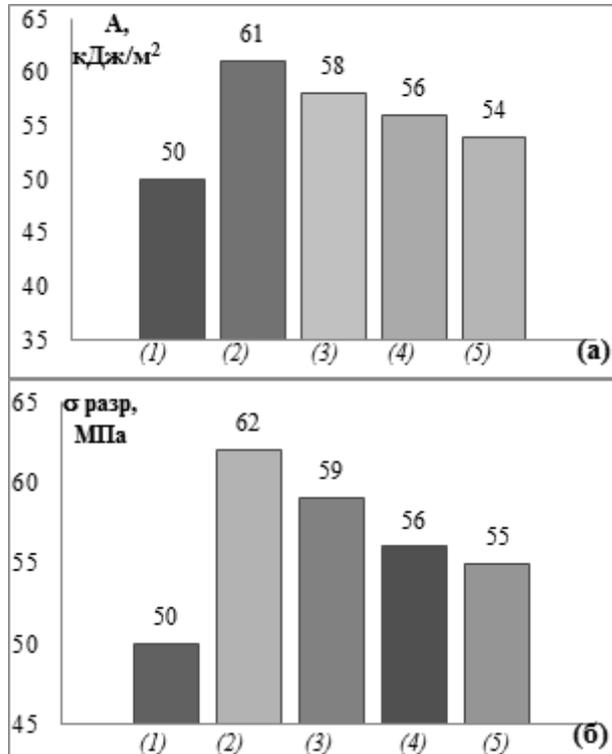


Рис. 3. Влияние нанодобавок на ударную вязкость (а) и прочность при разрыве (б) композиций на основе ПЭВП: 1 – ПЭ исходный; 2 – ПЭ+УНТ₁₃₀₈ 0,1%; 3 – ПЭ+УНТ₂₇₇ 0,1%; 4 – ПЭ+УНВ 0,1%; 5 – ПЭ+сажа 2%

В работе [5] показано, что введение в ПЭВП углеродных нанотрубок обеспечивает локальное (в отличие от сажи) армирование матрицы на микроуровне пучками нанотрубок, сопровождающееся формированием сферолитной структуры. Также УНТ в силу структурных особенностей обладают большими объемами сорбционного пространства и величиной удельной поверхности, что может свидетельствовать в пользу их высокой сорбционной и адгезионной активности.

Одна из причин введения сажи в полиэтилен – чувствительность полимера к окислению и старению. Известно, что полиэтилен обладает определенной степенью разветвленности, имея третичные атомы углерода, которые поглощают свет с высокой длиной волн, что приводит к образованию свободных радикалов. При воздействии кислорода, УФ и высоких температур физико-механические свойства полиэтилена ухудшаются. Сажа в этом случае, выступает в роли абсорбента ультрафиолета, замедляя скорость поглощения кислорода.

Для оценки влияния наночастиц на изменение свойств композиционных материалов образцы ПЭВП с нанодобавками в виде брусков подвергались воздействию УФ излучения при длине волн 290-320 нм и температуре 25°C в течение 120 часов.

Зависимость изменения ударной вязкости (А), прочности при разрыве (σ разрыв) от времени облучения для композитов с нанодобавками (концентрация 0,1 масс. %) показана на рисунке 4 а и б.

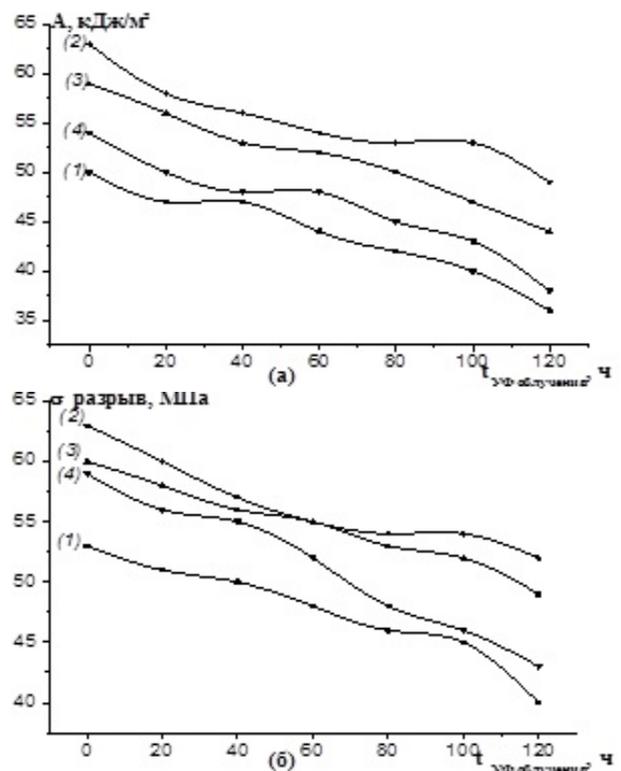


Рис.4. Изменение ударной вязкости (а) и прочности при разрыве (б) нанокompозитов при воздействии УФ излучения: 1 – ПЭ исходный; 2 – ПЭ+УНТ₁₃₀₈ 0,1%; 3 – ПЭ+УНТ₂₇₇ 0,1%; 4 – ПЭ+УНВ 0,1%

На рисунке 4 заметно небольшое снижение прочности и ударной вязкости композитов, наполненных УНТ₁₃₀₈ и УНТ₂₇₇, не превышающее 20%. Наибольшее снижение показателей у исходного ПЭВП (25-30%).

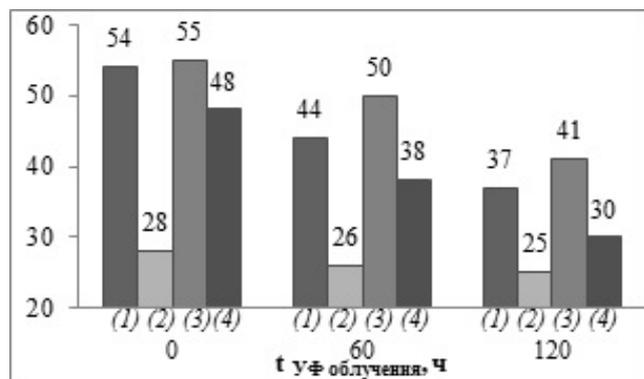


Рис. 5. Изменение свойств композиции ПЭВП+сажа 2% после воздействия УФ излучения
1 – А, кДж/м²; 2 – σ разрыва, МПа; 3 – σ изгиба, МПа; 4 – относительное удлинение, %

Изменение свойств под действием УФ излучения саженанополненного ПЭВП происходит довольно интенсивно (25-40%) (рис. 5), возможно, из-за недостаточно равномерного распределения сажи в ПЭВП, которое может не только привести к снижению стойкости к УФ излучению, крупные агломераты сажи могут работать как местные концентраторы напряжений, увеличивая вероятность разрушения композиционного материала при эксплуатации.

Полученные результаты показали, что поглощение УФ приводит к снижению прочностных свойств исходного ПЭВП, а также КМ с частицами с малой удельной поверхностью: сажей, УНВ. Следует отметить, что на процессы

стабилизации свойств влияет удельная поверхность наночастиц и их количество в составе композитов. Таким образом, с точки зрения устойчивости к УФ и высоких механических характеристик оптимальной рецептурой является ПЭВП с УНТ₁₃₀₈ в количестве 0,1 масс. %.

Работа выполнена в рамках базовой части Госзадания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/Б4).

Список литературы

1. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Рос. хим. ж.. – 2004. – № 5. – С. 12-20.
2. Анпилогова В.С., Ней Зо Лин, Кравченко Т.П. Реологические и физико-механические характеристики нанокомпозитов полиэтилена низкого давления // Пластические массы. – 2017. – № 3-4. – С. 19-22.
3. Диканова Н.С., Мацевич А.В., Коврига О.В. и др. Исследование предельных механических свойств нанокомпозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. – 2016. – № 11-12. – С. 33-36.
4. Григоров А.О., Узденский В.Б., Козырь Р.П. Влияние пленочных концентратов на физико-механические свойства окрашенных пленок из ПЭВД // [Эл. ресурс] URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/155> (дата обращения 01.05.2017)
5. Кропотин О.В. Износостойкие ПТФЭ-композиты для повышения надежности металлополимерных герметизирующих устройств изделий машиностроения: автореф. дис. доктора тех. наук. – Томск, 2016. – 34 с.

УДК 625.7.06.

Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И., Калинина Н.К., Писарев Р.П.

РАЗРАБОТКА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ КРОВЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Бабина Кристина Сергеевна, магистрант 2 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Свиридова Екатерина Сергеевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Сакина Александра Ивановна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Калинина Нина Константиновна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: kalininank@ya.ru;

Писарев Роман Павлович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Работа посвящена получению наполненных полимерно-битумных мастик для кровельных покрытий. Изучено влияние лакового битума марки Г на физико-механические свойства хлорсульфированного полиэтилена при наполнении резиновой крошкой.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, битум, резиновая крошка, наполнение, кровельная мастика, прочность.

DEVELOPMENT OF FILLED POLYMER-BITUMEN COMPOSITIONS FOR ROOFING COATINGS

Babina K.S., Sviridova E.S., Sakina A.I., Kalinina N.K., Pisarev R.P.

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

The work is devoted to the preparation of filled polymer-bitumen mastics for roofing. The effect of G grade varnish bitumen on the physicochemical properties of chlorosulfonated polyethylene when filled with rubber crumb has been studied.

Keywords: chlorosulphonated polyethylene, bitumen, rubber crumb, filling, roofing mastic, strength.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) получил широкое распространение в промышленности, в том числе и как основа для кровельных гидроизоляционных материалов. Это связано с благоприятным сочетанием его свойств: отличной коррозионной и химической стойкости, эластичности в широком интервале температур, низкой газо- и паропроницаемости, высокой адгезии к большинству поверхностей (за исключением стали) и, что особенно важно, негорючести. 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].

В данной работе была поставлена цель - получить кровельную мастику на основе ХСПЭ с улучшенными адгезионными и гидроизоляционными свойствами и атмосферостойкостью.

Основой для приготовления композиций служил 15%-ый раствор ХСПЭ в толуоле. В качестве отвердителя использовали аминный отвердитель марки Этал-45 (в работах, проведенных ранее на кафедре, было установлено, что данный отвердитель

приводит к образованию в ХСПЭ сшитой структуры, обеспечивая высокую степень сшивки при сохранении длительной жизнеспособности композиций). На основе полученных ранее данных, отвердитель вводили в композиции в количестве 1 м.ч. на 100 м.ч. ХСПЭ [2].

В качестве наполнителя было предложено использовать мелкодисперсную резиновую крошку (размер частиц – 0,5 мм). Изучение литературных данных показало, что резиновая крошка присутствует в рецептурах гидроизоляционных мастик различного назначения (причем ее вводят в количестве до 50 % по массе) [3].

На первом этапе работы подбирали оптимальное количество наполнителя в композициях на основе ХСПЭ. В ходе работы было установлено, что при увеличении содержания резиновой крошки в композициях прочностные характеристики получаемых пленок снижаются. Как известно, при использовании дисперсных наполнителей прочностные свойства композиционных материалов являются косвенным показателем взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя. В данном случае необходимо искать пути улучшения смачивания полимером наполнителя, улучшения адгезии между ними. Обычно для этих целей применяют различные поверхностно-активные вещества или же вещества, содержащие реакционно-способные функциональные группы. В данной работе в качестве такой добавки использовали суперсмачиватель Пента-69. Он представляет собой метилсилоксан, содержащий полиэфирную группу и

является неионогенным ПАВ. Его рекомендовано применять в качестве аддитива в полимерных связующих для улучшения их распределения по поверхности наполнителя. Пента-69 добавляют в полимерные композиции в количестве 0,1-1% от доли сухого вещества полимерного связующего.

На рисунке 1 приведены зависимости прочности (σ) и относительного удлинения (ϵ) при разрыве с использованием и без использования суперсмачивателя.

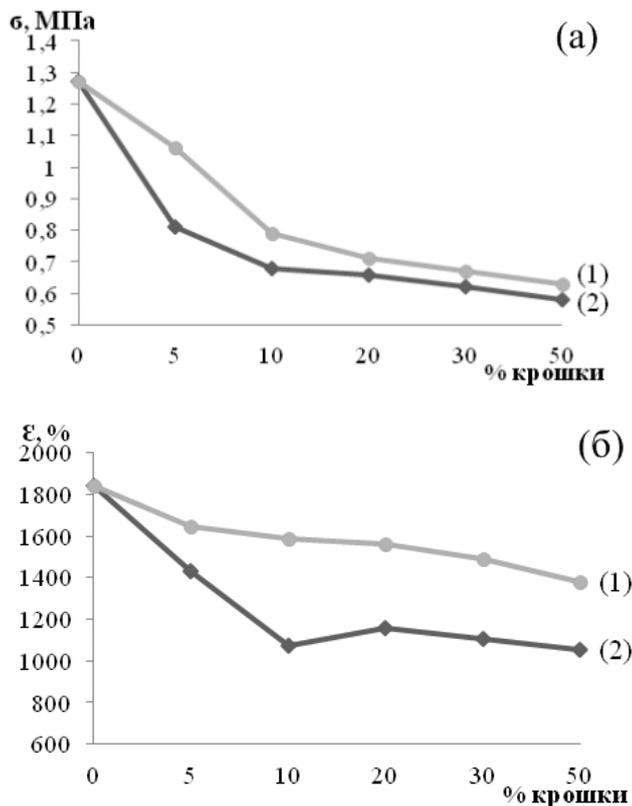


Рис.1. Зависимости прочности при разрыве (а) и относительного удлинения (б) пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки: 1 - ХСПЭ + резиновая крошка + смачиватель; 2 - ХСПЭ + резиновая крошка

Из рисунка 1 видно, что введение суперсмачивателя приводит к улучшению прочностных характеристик пленок, особенно при невысоком содержании наполнителя. При значительном содержании резиновой крошки в композиции (10 м.ч. и более) прочность пленок заметно снижается. Однако, в отличие от пленок, при приготовлении которых не использовали смачиватель, относительное удлинение падает значительно, пленки не сохраняют высокую эластичность. Исходя из этого, можно сделать вывод о целесообразности применения суперсмачивателя Пента-69 при приготовлении данных композиций.

Помимо обозначенной проблемы, визуальный осмотр полученных образцов пленок показал, что наполнитель плохо распределяется в полимере. Повысить седиментационную устойчивость дисперсной системы можно несколькими путями. В данной работе был выбран путь: повышение вязкости системы.

В качестве загущающей добавки использовали лаковый битум марки Г. Введение битума в композиции ХСПЭ позволяет достичь сразу нескольких целей: дополнительно снизить водопоглощение пленок, улучшить адгезию к различным подложкам, повысить сухой остаток мастик, а также существенно снизить их стоимость. Кроме того, добавка битума способствует повышению стойкости к УФ облучению.

С целью оценки совместимости ХСПЭ и лакового битума в раствор ХСПЭ добавляли битум в количестве 5, 10, 20, 30 и 50 м.ч. Во все композиции обязательно вводили также отвердитель

Таблица 1. Влияние лакового битума на физико-механические свойства пленок ХСПЭ

Состав (м.ч. битума на 100 м.ч. ХСПЭ)	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
0	1,27	1850
5	1,26	1430
10	0,98	1300
20	0,92	1100
30	0,91	1030
50	0,35	980

Как видно из приведенных данных в таблице 1, введение битума в композиции ХСПЭ снижает физико-механические свойства пленок на основе этих композиций. Очевидно, исследуемые системы имеют гетерогенную структуру, в которых ХСПЭ является дисперсионной средой, а битум – дисперсной фазой. При увеличении содержания битума в композициях, по-видимому, увеличивается размер частиц дисперсной фазы, что и отражается на прочности пленок.

Руководствуясь приведенными результатами, можно сделать вывод, что имеет смысл вводить в ХСПЭ не более 30 м.ч. битума. При этом прочностные свойства остаются на приемлемом уровне. При этом важно оценить влияние битума на такое свойство композиций как гидроизоляция.

На диаграмме 1 приведена сравнительная гистограмма водопоглощения пленок ХСПЭ, содержащих и не содержащих битум.

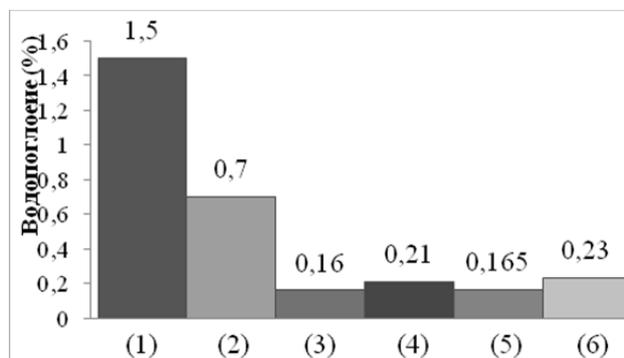


Диаграмма 1. Водопоглощение пленок ХСПЭ различного состава: 1 – ХСПЭ; 2 – ХСПЭ + Этал-45; 3 – ХСПЭ + Этал-45 + Битум(10%); 4 – ХСПЭ + Этал-45 + Битум(20%); 5 – ХСПЭ + Этал-45 + Битум(30%); 6 – ХСПЭ + Этал-45 + Битум(50%)

Таким образом, можно сделать вывод, что разрабатываемая кровельная мастика на основе ХСПЭ должна содержать 30 м.ч. лакового битума марки Г. На следующем этапе работы были получены образцы пленок, содержащих 30 м.ч. битума и различное количество резиновой крошки. Битум добавляли в раствор ХСПЭ, затем вводили резиновую крошку и отвердитель.

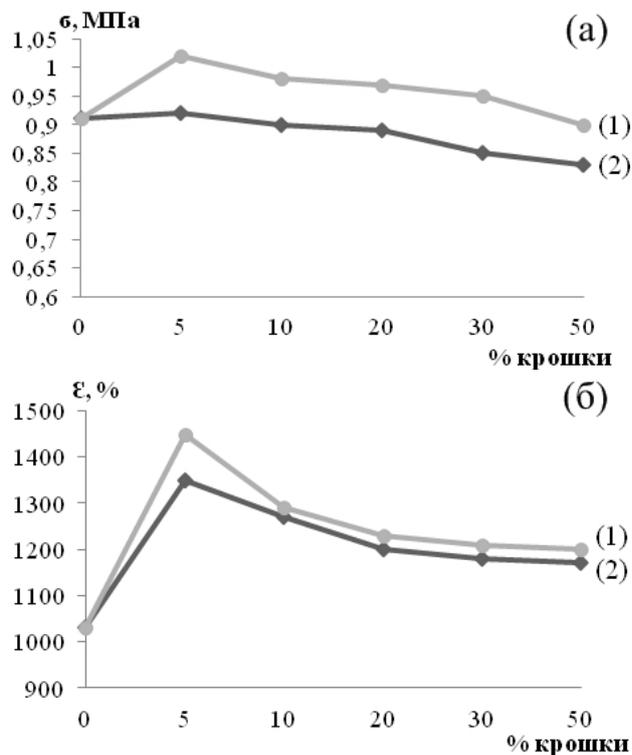


Рис.2. Зависимости прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) пленок ХСПЭ от содержания резиновой крошки: 1 - ХСПЭ +Битум(30%) + резиновая крошка + смачиватель; 2 - ХСПЭ + Битум(30%) + резиновая крошка

Как видно из рисунка 2, при увеличении содержания резиновой крошки в исследуемых системах физико-механические свойства пленок изменяется незначительно.

Таким образом, на основе разработанных систем можно получать композиции различного состава и вязкости для применения в качестве мастик и герметиков. Благодаря присутствию в системах битума решается в большей мере проблема седиментационной устойчивости системы, а использование суперсмачивателя Пента-69 улучшает прочностные свойства пленок. Изменяя содержание наполнителя, можно регулировать реологические и технологические свойства композиций и получать материалы различного назначения (кровельные мастики, герметики и ремонтные составы).

Список литературы

1. Ронкин Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. — С. 101.
2. Сакина А.И., Бабина К.С., Калинина Н.К., Осипчик В.С. Получение полимерных связующих на основе хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. —2015. Т. XXIX. —№ 10. — С.56-73.
3. Новиков В.У. "Полимерные материалы для строительства". М.: Высшая школа, 1995. — С. 448.

УДК 541.64:547.1.128

Быковская А.А., Ле Фу Шоан, Миняйло Е.О., Бредов Н.С.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Быковская Анна Андреевна, магистрант 2 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: bykowskaa.a@yandex.ru;

Ле Фу Шоан, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Миняйло Екатерина Олеговна, студент 4 курса бакалавриата 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, Москва, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе получен суспензионный полиметилметакрилат в присутствии добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов и смесей бисметакрилатов. Методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии были определены молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, а также установлено влияние добавок на термомеханические свойства полиметилметакрилата.

Ключевые слова: суспензионный полиметилметакрилат, олигосилсесквиоксан, молекулярная масса, вискозиметрия, термомеханические кривые.

THE EFFECT OF THE ADDITION OF OLIGOSILSESQUIOXANES ON THE MOLECULAR-MASS CHARACTERISTICS OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Bykovskaya A.A., Le Phu Soan, Minyaylo E.O., Bredov N.S.

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

In the paper the results of polymethylmethacrylate suspension in the presence of additives methacrylate-containing oligosilsesquioxanes and mixtures of bis(methacrylates). By viscometry and size exclusion chromatography were determined by the molecular-mass characteristics of polymethylmethacrylate and the influence of additives on thermomechanical properties of polymethylmethacrylate.

Key words: suspension polymethylmethacrylate; oligosilsesquioxanes; molecular weight; viscosimetry; thermomechanical curves.

Полиметилметакрилат (ПММА) является аморфным термопластичным полимером с отличной прозрачностью, хорошей химической стойкостью, высоким модулем упругости и относительно простым в переработке. Однако применение ПММА ограничено его хрупкостью при малых деформациях и относительно низкой термической стабильностью при высоких температурах. Поэтому в ряде исследований предпринимались попытки улучшения термических и механических свойств ПММА путем включения в его структуру наночастиц олигосилсесквиоксанов (ОССО) [1, 2].

Отмечено, что температура стеклования T_c полиметилметакрилата, модифицированного добавками метакрилатсодержащих органических и кремнийорганических соединений, возрастает в среднем на 23°C , а прочность увеличивается в 4 раза [3].

Кроме того, добавки метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов позволяют придавать полимерным материалам уникальные свойства, такие как морозостойкость, термостабильность и отсутствие токсичности, что способствует широкому применению композитов в различных отраслях медицины, в частности для восстановления зубов [4].

Поэтому в нашей работе мы получали полиметилметакрилат в присутствии добавок ОССО, а также смеси бисфенолдиглицидилметакрилат/диметакрилат триэтиленгликоля (бис-ГМА/ТГМ-3) при различных их соотношениях с метилметакрилатом.

Экспериментальная часть

Метилметакрилат (ММА) – продукт фирмы «Acros Organics». Содержание основного вещества 99 %, $T_{\text{кип}} = 101^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,943$, $n_d^{20} = 1,4146$.

Поливиниловый спирт (ПВС) – продукт фирмы «ОптХим». $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$, $T_{\text{стекл}} = 85^\circ\text{C}$, $\rho = 1,19\text{--}1,31 \text{ г/см}^3$.

Ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидкарбонат – продукт фирмы «AkzoNobel». $T_{\text{пл}} = 82^\circ\text{C}$, $\rho = 0,50 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{хран}} \text{ ниже } 20^\circ\text{C}$.

Олигосилсесквиоксан (ОССО) - продукт получен по методике, описанной в статье [5].

2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил) фенил] пропан (бис-ГМА) – продукт фирмы «Acros Organics». $\rho = 1,161 \text{ г/мл}$ при 25°C , $T_{\text{хран}} = 2\text{--}8^\circ\text{C}$.

Диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) – продукт фирмы «Acros Organics». Содержание основного вещества 99,6 %.

Растворитель, высушенный по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде.

Константы растворителя отвечали данным, приведенным в литературе [6].

Синтез модифицированного суспензионного полиметилметакрилата

В пробирке прибора для гранульной полимеризации при нагревании до 60°C растворяли 0,34 г ПВС в 60 мл дистиллированной воды. Затем отдельно в 10 г ММА растворяли 0,04 г ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбоната и 0,01 г ОССО, затем заливали полученный раствор в пробирку с охлажденным до комнатной температуры водным раствором поливинилового спирта, включали мешалку, пускали воду в холодильник и нагревали пробирку на водяной бане до 60°C. Процесс проводили в течение 4-5 часов. Об окончании реакции можно судить по опусканию шариков полиметилметакрилата на дно пробирки. Готовый продукт извлекали из пробирки и промывали водой, высушивали и взвешивали.

Аналогично суспензионную полимеризацию проводили с добавлением смеси бис-ГМА/ТГМ-3 и ОССО в количестве: 0,03; 0,05; 0,06; 0,075; 0,1 масс. %, а также без добавок.

Молекулярную массу образцов определяли при помощи вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,86 мм. В качестве растворителя использовали очищенный хлороформ. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

Константы для системы полиметилметакрилат-хлороформ: $K = 0,6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,79$ [7].

Молекулярную массу полимера находили методом расчета характеристической вязкости по

вязкости раствора полимера одной концентрации, который описан в [8]. Для определения молекулярной массы брали навеску полимера 0,1 г и растворяли в 30 мл хлороформа.

Для оценки физических состояний и температур перехода полимера был использован термомеханический анализ. Для снятия термомеханических кривых (ТМК) использовали консистометр Хепплера. Рабочие пределы изменения давления у прибора от $1,56 \cdot 10^5$ до $15,6 \cdot 10^5$ Па. Регистрация ТМК проводилась для образцов, приготовленных для испытания в виде цилиндров высотой 10 мм и диаметром 5 мм, при нагрузке 1 кгс/см² в интервале температур от 40 до 185°C, на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Процесс суспензионной полимеризации метилметакрилата вели в присутствии стабилизатора поливинилового спирта и катализатора ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбоната при $t = 60^\circ\text{C}$.

Рассчитанная вискозиметрическим методом молекулярная масса полиметилметакрилата, полученного без добавок (опыт 7, таблица 1), составила 302 000.

Необходимо отметить, что при добавлении смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (таблица 1) и ОССО (таблица 2) в количествах 0,1; 0,075 и 0,06 масс. % к метилметакрилату, полученные продукты растворяются в хлороформе не полностью вследствие образования гель-фракции. С использованием добавок в количествах 0,05; 0,03 и 0,01 масс. %, молекулярная масса увеличивалась от 400 до 500 тысяч. Рост молекулярной массы связан с участием в реакции ди- и полифункциональных метакрилатов.

Таблица 1. Характеристики сополимеров ММА и смеси бис-ГМА/ТГМ-3 при мольных соотношениях бис-ГМА:ТГМ-3, равных 1:1,2

№ опыта	Добавки, %	Растворимость в хлороформе	Гель-фракция, %	Выход, %	Молекулярная масса, $M_n \times 10^{-3}$
1	0,1	нет	96	86	—
2	0,075	нет	82	86	—
3	0,06	нет	76	89	—
4	0,05	да	—	90	549
5	0,03	да	—	87	515
6	0,01	да	—	90	469
7	0	да	—	73	300

Таблица 2. Характеристики сополимеров ММА и ОССО

№ опыта	Добавки, %	Растворимость в хлороформе	Гель-фракция, %	Выход, %	Молекулярная масса, $M_n \times 10^{-3}$
1	0,1	нет	94	90	—
2	0,075	нет	84	88	—
3	0,06	нет	74	90	—
4	0,05	да	—	86	502
5	0,03	да	—	88	489
6	0,01	да	—	88	377

На основе экспериментальных данных был получен ряд зависимостей деформации от температуры, представленных на рисунке 1.

Как видно из графиков, температурные переходы, соответствующие стеклованию, для всех образцов находятся в диапазоне 110–120°C. Термомеханическая кривая ПММА в присутствии 0,01% ОССО характеризуется $T_c = 115^\circ\text{C}$ и $T_T = 170^\circ\text{C}$. С ростом молекулярной массы полимера должно происходить повышение температуры текучести, то есть должна расширяться температурная область высокоэластического состояния. Исходя из данных рисунка 1, можно сказать, что у образцов ПММА в присутствии 0,03% и 0,05% ОССО область высокоэластического состояния является вырожденной и выше температур стеклования уже начинают проявляться деформации течения. Это связано с широким молекулярно-массовым распределением модифицированного олигосилсесквиоксанами полиметилметакрилата и хорошо согласуется с молекулярно-массовыми характеристиками, определенными с помощью гель-проникающей хроматографии (таблица 3).

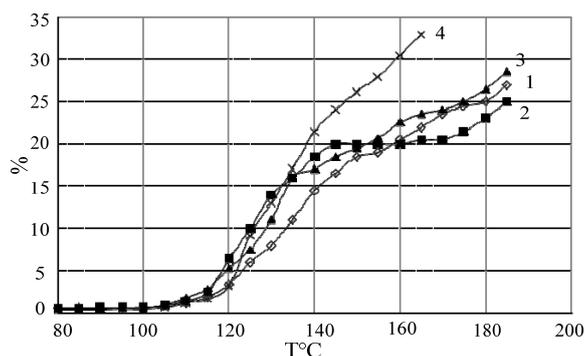


Рис. 1. Термомеханические кривые ПММА без добавок (1), а также в присутствии 0,01 (2), 0,03 (3) и 0,05 мас.% (4) ОССО

Таблица 3. Данные гель-проникающей хроматографии

Образцы	$M_n, 10^{-3}$	$M_w, 10^{-3}$	$M_z, 10^{-3}$	D
ПММА	232	1256	4945	5,4
ПММА + 0,01% ОССО	285	1141	3572	4,0
ПММА + 0,03% ОССО	198	1201	5919	6,0

Таким образом, при введении до 0,05% олигосилсесквиоксанов молекулярная масса полиметилметакрилата возрастает с 300 до 500 тысяч.

Данные термомеханического анализа и гель-проникающей хроматографии указывают на широкое молекулярно-массовое распределение модифицированного полиметилметакрилата, коэффициент полидисперсности составляет 4-6.

Список литературы

1. Illescas S., Arostegui A. Influence of polyhedral oligomeric silsesquioxanes on thermal and mechanical properties of melt-mixed poly (methyl methacrylate)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes composites // High Performance Polymers. –2014. VoL 26. –P. 307-318.
2. The Effects of Structure of POSS on the Properties of POSS/PMMA Hybrid Materials / Jiao J. [et al.]. Polymer Engineering and Science. –2014. VoL 55. –P. 565-572.
3. Kopesky E.T., McKinley G.H., Cohen R.E. Toughened poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes // Polymer. –2006. VoL 47. –P. 299-309.
4. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров: Учебное пособие для вузов. – М.: КолосС, 2011. –438 с.
5. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В. Синтез олигоорганилсесквиоксанов 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.
7. Аввакумова Н.И. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Изд-во Химия, 1990. –304 с.
8. Берлин А.А. Об определении характеристической вязкости растворов полимеров // Высокомолекулярные соединения. –1966. Т. 8. –№ 8. –С. 1336-1341.

УДК 547.16:546.05

Выдрина А.Д., Есин А.С., Чернышева А.И., Бредов Н.С.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАЗЕНОВ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА

Выдрина Анна Денисовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластмасс, e-mail: annetv245@yandex.ru;

Есин Андрей Сергеевич, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластмасс;

Чернышева Анна Ивановна, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс;

Бредов Николай Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Разработка и исследование методики синтеза циклофосфазенов – актуальная научная задача. В настоящей работе исследованы оптимальные условия получения циклофосфазенов заданного размера путем циклизации линейных олигофосфазенов действием гексаметилдисилазана. В результате работы был изучен состав конечных продуктов при проведении реакции циклизации линейных олигофосфазенов с различной длиной цепи. Строение полученных веществ было определено методом ^{31}P ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: олигомеры, олигофосфазен, циклофосфазен, гексаметилдисилазан, живая катионная полимеризация.

A DIRECT SYNTHESIS OF CYCLIC PHOSPHAZENE WITH CONTROLLED RING-SIZE

Vydrina A.D., Esin A.S., Chernysheva A.I., Bredov N.S.

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

Research and development of cyclophosphazene direct synthesis is an important scientific task. Optimal conditions of cyclophosphazene synthesis with controlled ring-size via reaction of linear oligophosphazenes with hexamethyldisilazane were identified in this work. The structure of products was analysed and characterized by ^{31}P NMR-spectroscopy.

Keywords: oligomers, oligophosphazene, cyclophosphazene, hexamethyldisilazane, living cationic polymerization.

Циклофосфазены обладают перспективой широкого практического применения. Циклические фосфазены – материалы для создания цикло-матричных полимеров [1], звездообразных полимеров и дендримеров. Кроме этого, циклофосфазены активно используются в сельском хозяйстве (применяются как пестициды, инсектициды, входят в состав удобрений [2]), являются хорошими плазмезамедлителями, антиоксидантами. Также некоторые циклические фосфазены используют в качестве сшивающих агентов [3]. Высшие фосфазеновые циклы могут быть использованы в качестве экстрагентов для извлечения редкоземельных металлов. Стоит отметить, что на сегодняшний день не известен промышленный метод получения высших фосфазеновых циклов без содержания циклических тримера и тетрамера, поэтому исследование и разработка методики синтеза высших циклофосфазенов – актуальная научная задача.

В настоящей работе осуществлен синтез циклофосфазенов заданного размера путем циклизации линейных олигофосфазенов действием гексаметилдисилазана.

Экспериментальная часть

Гексаметилдисилазан (ГМДС) – продукт фирмы «Пента», очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали свежеперегнанным.

Фосфора пентахлорид – продукт фирмы «Acros Organics» с содержанием основного вещества не менее 98%, использовали без дополнительной очистки.

Дихлорметан (ДХМ) – очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [4].

Методика синтеза циклофосфазенов

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в атмосфере аргона загружали ГМДС и приливали ДХМ. Исходный раствор перемешивали при температуре -55°C в течение 15 минут, затем в реакционную массу вводили твердый PCl_5 и термостатировали в течение 15 минут при температуре -55°C , затем температуру повышали до 0°C в течение 2 часов. Температуру поддерживали неизменной в течение 1 часа, после чего повышали ее до комнатной и продолжали перемешивание в течение 2 часов.

В реакционную массу с олигомером, полученным вышеописанным методом, при перемешивании и комнатной температуре в атмосфере аргона вводили ГМДС в качестве циклизующего агента. Продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 1,5 часов. По истечении 1,5 часов проводили фильтрацию полученной смеси для отделения осадка хлорида аммония. Последующую отгонку летучих соединений осуществляли на ротационном испарителе при температуре 40°C .

Загрузки, приведенные в таблице 1, были рассчитаны в соответствии с заданным размером цикла конечного продукта.

Таблица 1. Загрузки исходных веществ

Число звеньев n в $(\text{PCl}_2=\text{N})_n$	PCl_5	ГМДС ₁	ГМДС ₂
3	5 г (0,024 моль)	2,58 г (0,016 моль)	1,72 г (0,011 моль)
8	5 г (0,024 моль)	4,03 г (0,025 моль)	1,94 (0,012 моль)
10	10 г (0,048 моль)	8,45 г (0,052 моль)	8,45 г (0,052 моль)

Обсуждение результатов

Направленный синтез циклических фосфазенов заданного размера осуществим с помощью реакции циклизации олигомерных фосфазеновых соединений вида $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ действием ГМДС. В качестве прекурсора линейных олигомеров $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ используется N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин (фосфоранимин), полученный взаимодействием PCl_5 и ГМДС по методике, описанной в работе Gorlov M.V. и сопр. [5].

Возможность регулирования длины фосфазеновой цепи при иницировании фосфоранимина позволяет получить олигофосфазеновые соединения вида $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где n = 2-9.

На рисунке 1 представлен ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС, взятых в мольном соотношении 3 : 2 для синтеза гексахлорфосфата пентахлордифосфазотрихлорфосфония $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$.

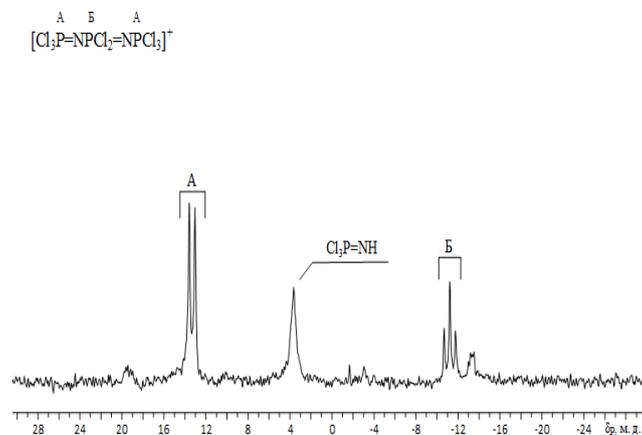


Рис. 1. ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС, взятых в соотношении 3 : 2

Наличие дублета в области 13 м.д. и триплета в области -11 м.д. свидетельствует о присутствии в смеси катиона вида $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})\text{PCl}_3]^+$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований Becke-Goehring M. и Fluck E [6,7,8]. Уширенный пик при $\delta = 3,6$ м.д. соответствует сигналу, характерному для $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$.

^{31}P ЯМР спектры линейных олигофосфазенов $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где $n \geq 5$, характеризуются наличием набора широких сигналов в областях -17,16 м.д., -16,7 м.д., -14,89 м.д., -13,6 м.д. и мультиплета в области 7,5-10 м.д. (рис. 2).

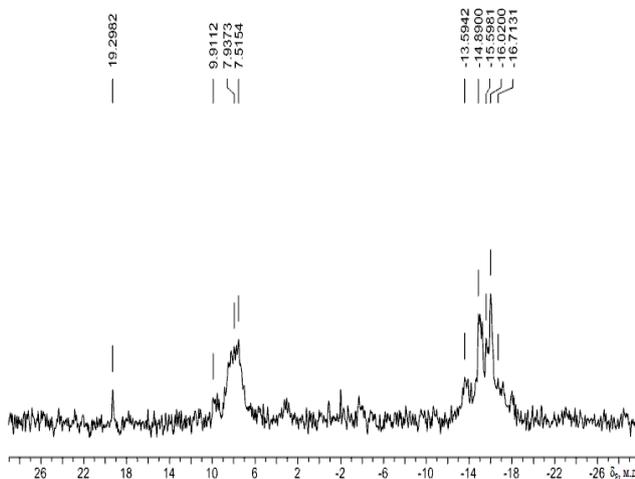


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектр линейных олигофосфазенов $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где степень полимеризации $n \geq 5$

Анализ линейных олигомеров – продуктов промежуточной стадии получения циклических фосфазенов заданного размера показал, что при взаимодействии PCl_5 и ГМДС, вступающих в реакцию в разных соотношениях, возможно получение катиона $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+$ с различной длиной цепи.

Состав конечных продуктов реакции циклизации гексахлорфосфата пентахлордифосфазотрихлорфосфония $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где $n \geq 5$, под действием ГМДС анализировали с помощью метода ^{31}P ЯМР спектроскопии.

В соответствии с данными ^{31}P ЯМР спектра, представленными на рисунке 3, продукт циклизации гексахлорфосфата пентахлордифосфазотрихлорфосфония содержит гексахлорциклотрифосфазен, о чем свидетельствует интенсивный синглетный пик $\delta = 20,06$ м.д. Помимо целевого тримера продукт также содержит в небольших количествах тетрамер $(\text{NPCl}_2)_4$, гексамер $(\text{NPCl}_2)_6$, и высшие циклы $(\text{NPCl}_2)_n$, где $n = 7-9$ (-6,54 м.д., -15,49 м.д., -18,35 м.д., -19,77 м.д. соответственно).

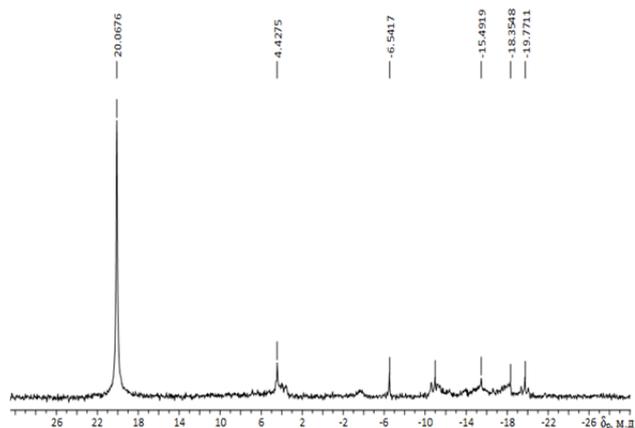


Рис. 3. ^{31}P ЯМР спектр продукта циклизации гексахлорфосфата пентахлордифосфазотрихлорфосфония $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$

Анализ продуктов реакции циклизации $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где $n \geq 5$, под действием ГМДС (рис. 4) показал содержание в системе не только циклов с различной длиной цепи, но и полимерных соединений.

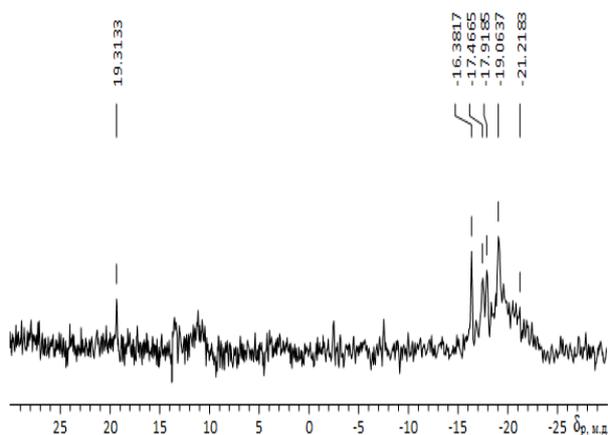


Рис. 4. ^{31}P ЯМР спектр продуктов циклизации линейных олигофосфазенов $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, где степень полимеризации $n \geq 5$

Полученные результаты исследования объяснимы тем, что длинные цепи слабо подвержены внутримолекулярной циклизации и

скорее вступают в межмолекулярное взаимодействие, сшиваются между собой, образуя продукты различной архитектуры. Избежать образование побочного продукта в виде тримера можно с помощью предварительного связывания PCl_5 из противоиона с помощью специально вводимого агента.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что контролируемо можно получать только циклы с числом звеньев от 3 до 5. С увеличением длины олигомерной фосфазеновой цепи протекание циклизации становится менее вероятным и преимущественно происходит удлинение цепей, приводящее к образованию различных олигомеров и полимеров.

Список литературы

1. Gleria M., De Jaeger R. Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis, properties and applications // Prog. Polym. Sci. –1998. VoL 23. –P. 119-216.
2. Krishnamurthy S. S., Sau A. C. Cyclophosphazenes // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1978. Vol. 21. P. 41.
3. Cyclophosphazenes as Versatile Substrates in Polymer Chemistry / Gleria M. [et al.], Phosphorus, Sulfur, and Silicon. –2004. VoL 179. –P. 827-830.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. –М: Изд.-во иностр. лит., 1958. –520 с.
5. A Direct Synthesis of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane / Gorlov M.V.[et al.]. Journal of Organometallic Chemistry. –2016. VoL 818. –P. 82-84.
6. Becke-Goehring M., Fluck E. Der Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphornitridchloriden //Angew. Chem. –1962. VoL 74. N. 11. –P. 382-384.
7. Fluck E. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden // Z. anorg. allg. Chemie. – 1962. VoL 315. –P. 181-194.
8. Fluck E. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden II // Z. anorg. allg. Chemie. – 1963. VoL 320.–P. 64-72.

УДК 547.391.2:542.952:541.182

Глотова О.С., Родионова Р.В.

ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ НА СТАДИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**Глотова Ольга Сергеевна**, магистрант 2 года кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская пл., д. 9

Родионова Раиса Васильевна, к.х.н., доцент кафедры химическая технология органических веществ и полимерных материалов

e-mail: r_htoonhs@dialog.nirhtu.ru

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия

301670, Россия, Тульская область, г.Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

*При исследовании кинетики разложения инициатора в водных растворах в присутствии поверхностно-активного мономера (ПАМ) установлено, что этоксиалкилмалеинаты активируют стадию инициирования эмульсионной полимеризации. Показано, что ПАМ более эффективны по сравнению с широко используемым в эмульсионной полимеризации эмульгатором ОП-10.***Ключевые слова:** *поверхностно-активные мономеры, нанодисперсные системы, разложение инициатора.***STUDY OF THE RIM SURFACE-ACTIVE MONOMERS IN THE INITIATION STAGE IN THE PROCESS OF OBTAINING DISPERSE SYSTEMS**

Glotova O.S., Rodionova R.V.

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

*In the study of the decomposition kinetics of the initiator in aqueous solutions in the presence of surface-active monomer (PAM) established that ethoxyacrylate activate the stage of initiation of emulsion polymerization. It is shown that PAM is more efficient than widely used in emulsion polymerization with emulsifier OP-10.***Keywords:** *surface-active monomer, nanodisperse systems, the decomposition of the initiator.*

В течение ряда лет нами проводится исследование по использованию непереломных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в процессе получения нанодисперсных систем. В этом случае химически связанный поверхностно-активный мономер (ПАМ) улучшает свойства нанодисперсной системы, изменяет проблему очистки сточных вод [1].

Данная работа посвящена изучению влияния ПАМ — алкилэтоксималеинатов и идентичных по строению алкилэтоксисукцинатов на разложение водорастворимого инициатора - персульфата калия.

Синтез и свойства непереломных неионогенных ПАВ и методика эксперимента описаны нами ранее [1-3]. В качестве ПАМ использовали

диэтоксисукцинаты и идентичные по строению диэтоксисукцинаты с различной длиной углеводородного радикала. Во всех опытах количество ПАМ взято выше критической концентрации мицеллообразования и соответствует обычным полимеризационным системам, концентрация инициатора постоянна. Так как ранее нами было установлено, что распад инициатора зависит от значения pH среды, то все эксперименты проводились при постоянном pH, значение которого поддерживали с точностью 5% [2].

Кинетические характеристики распада инициатора при различных температурах и концентрациях поверхностно-активного мономера приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические характеристики распада инициатора

Среда	Сэ (мас.%)	t (°C)	K · 10 ³ (мин ⁻¹)	E (кДж/моль)
1	2	3	4	5
K ₂ S ₂ O ₈ +R ₈ Mn ₂ OH +H ₂ O	0,125	65	1,33	114,9
		70	2,66	
		75	7,33	
		80	10,00	
		85	16,00	
	0,250	65	2,22	105,3
		70	4,00	
		75	11,60	
		80	13,33	
		85	21,67	

Продолжение таблицы 1. Кинетические характеристики распада инициатора

1	2	3	4	5	
	0,500	65	2,66	89,8	
		70	4,33		
		75	6,67		
		80	8,53		
		85	23,10		
	1,000	65	7,33	76,6	
		70	8,93		
		75	12,83		
		80	23,33		
		85	31,30		
K ₂ S ₂ O ₈ +R ₁₀ Mn ₂ OH +H ₂ O	0,125	65	1,33	105,3	
		70	2,34		
		75	5,33		
		80	10,00		
		85	21,30		
	0,250	65	2,00	95,7	
		70	3,33		
		75	5,33		
		80	8,00		
		85	12,83		
	0,500	65	3,33	76,3	
		70	5,00		
		75	6,67		
		80	9,66		
		85	15,00		
	1,000	65	0	66,7	
		70	0,66		
		75	1,33		
		80	2,67		
		85	10,00		
K ₂ S ₂ O ₈ +R ₁₂ Mn ₂ OH +H ₂ O	0,125	65	4,00	114,9	
		70	6,67		
		75	12,00		
		80	32,00		
	0,250	65	4,70	111,9	
		70	8,33		
		75	13,30		
		80	32,00		
	0,500	65	1,33	106,9	
		70	3,33		
		75	5,56		
		85	14,67		
	1,000	65	2,22	102,4	
		70	4,00		
		75	6,67		
		85	20,00		
	K ₂ S ₂ O ₈ +R ₁₆ Mn ₂ OH	0,125	65	5,00	123,9
			70	8,33	
			75	15,60	
			80	20,00	
85			31,30		
0,250		65	3,33	116,1	
		70	5,33		
		75	8,30		
		80	16,60		
		85	26,00		

Примечание. *S*_э — концентрация ПАМ, *K* — эффективная константа скорости распада инициатора, *E* — эффективная энергия активации, *t* — температура, *R* — углеводородный радикал, *M* — остаток малеинового ангидрида, *n* — оксиэтиленовая группа, *C* — остаток янтарного ангидрида.

Установлено, что повышение температуры ускоряет распад инициатора в присутствии всех исследованных ПАМ так же, как в обычных водных растворах. Причем изменение скорости разложения $K_2S_2O_8$ монотонно изменяется с повышением температуры и в координатах Аррениуса такая зависимость линейна, что позволяет рассчитать энергию активации обычным путем. Показано, что повышение температуры в системах, содержащих водорастворимый инициатор $K_2S_2O_8$ и неионогенный эмульгатор, вызывающее рост скорости термического разложения инициатора, не приводит к каким-либо аномалиям или экстремальному ходу зависимости константы скорости распада от температуры. Следовательно, появление экстремальных зависимостей скорости реакции получения нанодисперсных систем, модифицированных ПАМ - алкилэтоксималеинатами при иницировании персульфатом калия связано не с изменением скорости образования активных радикалов при термическом распаде инициатора, а с изменениями в формировании мицелл и полимерно-мономерных частиц.

Установлено, что для $R_{16}Mn_2OH$, $R_{12}Mn_2OH$ и $R_{10}Mn_2OH$ с увеличением их содержания в растворе происходит уменьшение констант распада инициатора. Исключение составляет октилтетраэтоксималеинат. При длине углеводородного радикала 8 метиленовых групп мицеллообразование маловероятно, так как в этом случае - алкилэтоксималеинат молекулярно растворим в воде.

Определено, что наиболее оптимальной областью концентраций алкилэтоксималеинатов, в которой скорость иницирования максимальная, является 0,003-0,005 моль/л. Вероятно, это связано с образованием ПАМ определенной формы мицелл с ростом концентрации, которая замедляет скорость реакции иницирования. При определенной концентрации алкилэтоксималеинаты можно расположить в ряд эффективности $R_{16}Mn_2OH > R_{12}Mn_2OH > R_{10}Mn_2OH > R_8Mn_2OH$, соответствующий повышению константы скорости разложения персульфата калия. Это наводит на мысль, что активирующая способность связана с количеством атомов углерода в гидрофобной части ПАМ. На преимущественное образование иницирующих свободных радикалов в зоне поверхности раздела фаз указывает увеличение скорости разложения инициатора и снижение энергии активации иницирования.

Сравнительное исследование с этой целью влияния алкилэтоксисукцинатов $R_{12}Cn_2OH$ и $R_{10}Cn_2OH$ на разложение инициатора показало, что константа иницирования меньше, чем в растворах, идентичных по строению этоксиалкилмалеинатов при одинаковых концентрациях и температурах. Это доказывает справедливость высказанного ранее предположения.

При одинаковых массовых концентрациях константа скорости иницирования в водных растворах этоксиалкилмалеинатов в несколько раз выше, чем в растворах неионогенного эмульгатора типа ОП-10 [4]. По-видимому, здесь сказывается наличие неперекрещенной связи $C=C$, которая играет роль «ловушки» активных радикалов KSO_4^{\cdot} , что уменьшает вероятность рекомбинации радикалов, образующихся при распаде $K_2S_2O_8$. Сравнительное исследование с этой целью влияния этоксиалкилсукцинатов $R_{12}Cn_2OH$ и $R_{10}Cn_2OH$ на разложение инициатора показало, что константа иницирования меньше, чем в растворах, идентичных по строению этоксиалкилмалеинатов при одинаковых концентрациях и температурах. Это доказывает справедливость высказанного ранее предположения.

Сравнительное изучение влияния этоксиалкилмалеинатов и полиэтиленгликолей (ПЭГ) [5] показало, что ПЭГ увеличивают скорость иницирования в несколько раз сильнее, чем этоксиалкилмалеинаты. Это объясняется тем, что количество атомов кислорода в оксиэтиленовой цепочке этоксиалкилмалеинатов невелико, поэтому вероятность образования комплексных соединений между эмульгатором и инициатором ничтожна. Небольшая степень оксиэтилирования и возможное экранирование оксиэтиленовой цепочки группой $SO_4^{\cdot-}$ приводят к тому, что влияние неионогенных эмульгаторов типа R_xMn_2OH слабее, чем ПЭГ.

Список литературы

1. 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.
2. Глотова О.С., Родионова Р.В. Исследование свойств модифицированных нанодисперсных систем // XVIII научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов: тезисы докл. Часть 2/РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск, 2016. –С.8.
3. Родионова Р.В., Волков В.А. и др. Разложение персульфата калия в водных растворах диэтоксисукцинатов //В сб. «Химия и химическая технология в бытовом обслуживании населения». – М.:ЦНИИБыт.1988. – С.11-15.
4. Волков В. А., Родионова Р. В., Михайлова С. В., Сухарь Е. В. Влияние этиленгликолей и алкилэтоксилатов на распад персульфатных солей. — ЖПХ. –1981. Т. 54. –№ 10. –С. 2297—2300.
5. Рябова М. С., Саутин С. Г., 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.

УДК 678.5

Горбачева С.Н., Горбунова И.Ю., Антонов С.В., Кербер М.Л.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРИДОМ БОРА

Горбачева Светлана Николаевна, студентка бакалавриатуры кафедры технологии переработки пластмасс;
Горбунова Ирина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс,
giy161@yandex.ru

Кербер Михаил Леонидович, д.х.н., профессор кафедры технологии пластических масс,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, Миусская площадь, д. 9

Антонов Сергей Вячеславович, к.х.н., зам. директора института нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева
РАН, Москва, Россия
119991, ГСП-1, Москва Ленинский проспект, 29

Показано влияние дисперсного наполнителя нитрида бора на теплопроводящие, физико-механические и адгезионные свойства композиционного материала на основе эпоксидного олигомера, отвержденного методом холодного отверждения.

Ключевые слова эпоксидная смола, нитрид бора, теплопроводность, холодное отверждение.

THE PROPERTIES OF COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS BASED ON EPOXY RESINS, MODIFIED WITH BORON NITRIDE

Gorbacheva S.N., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Antonov S.V.*

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

*Institute of Petrochemical Synthesis RAS

The influence of dispersed filler boron nitride on thermal conductivity, physical, mechanical and adhesion properties of the composite material based on epoxy oligomer cured at room temperature was studied.

Key words epoxy resin, boron nitride, thermal conductivity, curing at room temperature.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных смол используются в различных областях строительной индустрии. В связи с этим, в широких пределах варьируются требования к эксплуатационным показателям эпоксидных ПКМ. Порой предъявляемые к ним требования противоречат друг другу [1].

Получение ПКМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками может быть достигнуто модификацией исходного эпоксидного полимера, в процессе которой происходит целенаправленное регулирование структуры.

Получение эпоксидных полимерных композитов строительного назначения с заранее заданными свойствами, как правило, связано с применением физико-химических методов модификации: введение твердых нерастворимых наполнителей и заполнителей, поверхностно-активных веществ, инертных пластификаторов и разбавителей [2,3,4].

Взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью твердого включения в процессе отверждения является сложным процессом. Присутствие наполнителя затрудняет сегментальную и молекулярную подвижность в матрице, если между ними происходит адсорбционное взаимодействие. Это явление значительно влияет на качество адгезии между фазами, внося свой вклад в развитие гибридной фазы. Обычно с увеличением содержания наполнителя возрастает динамический модуль упругости и модуль потерь композита. Увеличение модуля объясняется усиливающим действием твердых неорганических включений. Кроме того, на поверхности частиц

наполнителя образуется тонкий слой полимера, молекулярная подвижность цепей и сегментов которого уменьшается в результате конформационных ограничений. Существование такого относительно жесткого слоя может быть другой причиной возрастания модуля при увеличении содержания наполнителя [4]. Выбор того или иного модификатора или их комбинации вызывает необходимость выполнения комплекса экспериментальных исследований.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный аминным отвердителем Л20-М в стехиометрическом соотношении 50 мас. % Л20-М на 100 мас. % эпоксидного олигомера. Время отверждения составило от 3 до 5 суток.

Наиболее распространенным методом исследования процессов отверждения реакционноспособных олигомеров является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В отличие от ротационной вискозиметрии данный метод позволяет отслеживать изменения в ходе процесса отверждения как до, так и после наступления гелеобразования, поскольку в ДСК регистрируется выделение теплоты системой, которое не зависит от структурного состояния композиции. Величину остаточных напряжений изучали методом « консольной балки». Адгезионную сдвиговую прочность оценивали по ГОСТ 14759-69.

Результаты и их обсуждение

Величина адгезионной прочности при равномерном отрыве главным образом определяется структурой и прочностью при разрыве полимера. На величину напряжения сдвига значительное влияние оказывает

эластичность клея, так как до разрушения клеевой слой испытывает значительные сдвиговые напряжения и подвергается деформации. В процессе эксплуатации клеевые системы работают в условиях сложного нагруженного состояния, которое лучше моделируется величиной адгезионной прочности при сдвиге.

Тремя ключевыми факторами, влияющими на прочность клеевых соединений, являются: прочность пограничного слоя адгезив-субстрат, когезионная прочность клеевого материала и остаточные напряжения.

Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания модификатора представлена на рисунке 1.

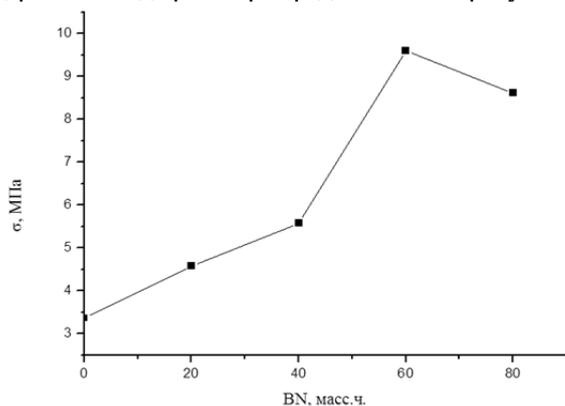


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания нитрида бора BN

Как видно из графика, введение нитрида бора повышает адгезионную прочность более чем в 2 раза. Максимальная прочность наблюдается при содержании BN в количестве 60 масс.ч.

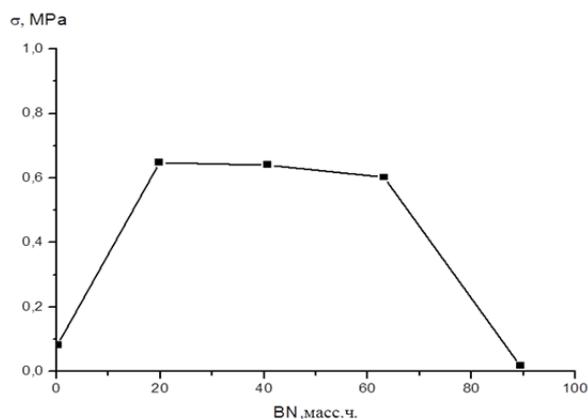


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений от содержания нитрида бора

При введении дисперсного наполнителя величина остаточных напряжений возрастает из-за дефектов структуры полимерной сетки. Оценка величины остаточных напряжений проводилась в процессе отверждения. На рисунке 2 представлена зависимость величины остаточных напряжений от содержания наполнителя. Как видно из графика, остаточные напряжения в системе пренебрежимо малы независимо от содержания наполнителя.

Основная задача введения наполнителя - нитрида бора заключалась в повышении теплопроводящих свойств.

На рисунке 3 показана термограмма ДСК, можно отметить, что при введении нитрида бора в систему скорость реакции отверждения увеличивается, при этом площадь пика, соответствующего тепловыделению при отверждении, значительно меньше, чем у исходной системы, что может свидетельствовать о высоких теплопроводящих свойствах системы.

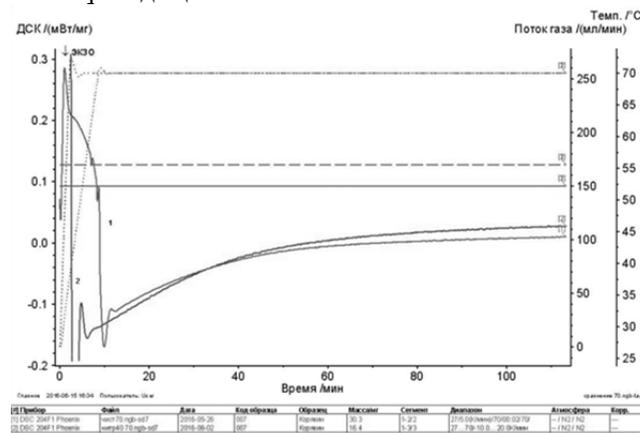


Рис. 3. Термограмма ДСК: 1- немодифицированная композиция, 2 – композиция, содержащая 40 м.ч. нитрида бора. Температура отверждения 70⁰C

Заключение

Таким образом, введение дисперсного наполнителя нитрида бора в систему эпоксидный олигомер-отвердитель приводит к наибольшему повышению исследуемых характеристик при содержании наполнителя в системе от 40 до 60 масс. частей. При этом введение нитрида бора при повышенных температурах приводит к ускорению процесса отверждения. Введение нитрида бора в системы с массовым соотношением 40 масс. частей повышает адгезионную прочность системы и практически не влияет на остаточные напряжения, что дает нам право считать нитрид бора приемлемым наполнителем данной системы. В проведенных ранее работах [5, 6] было установлено, что нитрид бора также повышает физико-механические характеристики компаунда.

Список литературы

1. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Эпоксидные полимер-растворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие. Изд. Тамб., гос. Техн. ун-та, Тамбов.– 2016.–92 с.
2. http://www.spss.ru/confer/confer_archive/reports/do clad06/soldatov.php
3. <http://marhdi.mrsu.ru/2011-2/PDF/Erofeeva.pdf>
4. Сахарова Л.А. Разработка и исследование эпоксидных полимерных покрытий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06, Ярославль. – 2005. –123 с.
5. Горбачева С.Н. Выпускная квалификационная работа на тему: « Разработка низкоусадочного композиционного материала». Москва.– 2016.– 87 с.
6. Негров Д.А., Еремин Е.Н., Путинцев В.Ю., Крамар И.А. Влияние ультразвукового воздействия на структуру политетрафторэтилена модифицированного нитридом бора// Динамика систем, механизмов и машин.– 2016. Т. 3.– № 1.– С. 268-274.

УДК 678.5

Диканова Н.С., Кропачев В.М., Шерышев М.А.

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПРИЧИН ДЕФЕКТОВ ТОНКОСТЕННЫХ ЛИТЬЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Диканова Наталья Сергеевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: greatcerber95@mail.ru;

Кропачев Владислав Михайлович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс; Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящей работе рассмотрен ряд дефектов, проявляющихся при литье под давлением тонкостенных крупногабаритных изделий, выявлены и проанализированы наиболее вероятные конструкционные причины возникновения коробления и недоливов тонкостенных деталей, а также предложены способы их устранения.

Ключевые слова: литье под давлением, дефект, коробление, анизотропия усадки, недолив, облой.

ANALYSIS OF CONSTRUCTIONAL CAUSES OF DEFECTS OF THIN-WALLED INJECTION MOLDED PRODUCTS

Dikanova N.S., Sheryshev M.A., Kropachev V.M.

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

In this work, a number of defects of thin-walled large-sized products arising in the process of injection molding are considered, the most probable constructional causes of warping and short shooting of thin-walled parts are revealed and analyzed, and ways of their elimination are suggested.

Keywords: injection molding, defect, warpage, anisotropy of shrinkage, short shot, overflow.

По многочисленным литературным данным наиболее часто встречающимися дефектами литевых деталей из пластмасс являются следующие явления: недолив, облой, коробление, утяжины, линии спая, подгорание изделия, воздушные ловушки, эффект «грампластинки» и другие [1,2]. Подобные дефекты сказываются не только на качестве внешнего вида отлитого изделия, но могут привести к ухудшению эксплуатационных характеристик, дефекту структуры и уменьшению срока службы изделия, что делает изучение этих процессов наиболее актуальной проблемой в настоящее время.

Существует множество попыток классифицировать возможные дефекты пластмассовых изделий, проявляющихся при литье под давлением, причем наибольшее внимание уделяется влиянию на качество отлитого изделия параметров режима литья (температуры и давления в различных точках литьевой формы, скорости впрыска, интенсивности охлаждения и т.д.), а также реологических свойств материала. Но во многих случаях источник проблем приходится искать в несбалансированной конструкции пластмассового изделия, либо нерационально спроектированной литьевой форме, поэтому очень уместным может оказаться разделение причин возникновения дефектов литевых изделий на конструкционные и технологические [2]. В данной работе хотелось бы рассмотреть некоторые нетипичные, именно конструкционные причины возникновения распространенных дефектов – коробления, недолива, ухудшения качества поверхности.

В качестве примера рассмотрим ряд дефектов, которые были обнаружены при изготовлении методом литья под давлением полипропиленовых облицовочных фасадных панелей и комплектующих для них (изделие «планка»), а также попытаемся выявить и проанализировать причины их возникновения.

В большинстве случаев, литье подобных тонкостенных пластмассовых деталей сопровождается трудностями, связанными с большой анизотропией размеров изделия (толщина деталей значительно меньше всех остальных геометрических размеров). Наиболее часто встречающимся дефектом тонкостенных литевых изделий является коробление, т.е. искажение геометрической формы отливки под влиянием напряжений, возникающих при охлаждении, причем эффект коробления проявляется тем сильнее, чем выше анизотропия размеров детали [1]. Данный дефект был выявлен при литье под давлением изделия «планка», представляющего собой длинную тонкостенную рейку (рис.1а), на одной из частей которой в качестве декоративного элемента выполнена фактурная поверхность в виде "волн" (рис.1б).

Типичными конструкционными причинами коробления могут являться неравномерность охлаждения либо разнотолщинность детали, которая приводит к скоплению масс полимера в определенных точках и анизотропии усадки. Однако, в рассмотренном случае устранение одной из этих причин служило неизбежным фактором возникновения другой.

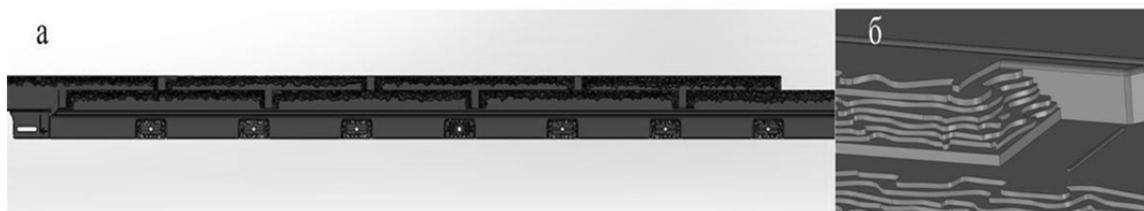


Рис. 1. Изделие «планка» (а) и внешний вид его поверхности (б)

В первоначальном варианте изделие было спроектировано в соответствии с многочисленными литературными рекомендациями, т.е. фактура декоративного элемента на внешней поверхности для сохранения равнотолщинности изделия повторялась на внутренней поверхности [1], что схематично изображено на рисунке 2 а. Несмотря на это, изделие подвергалось довольно сильному изгибу в направлении отсутствия фактурного элемента (рис. 3).

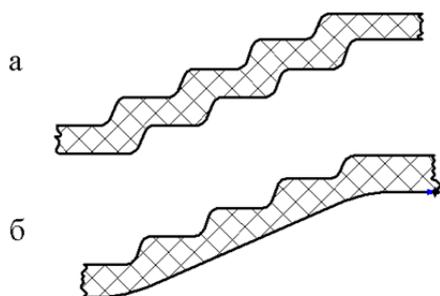


Рис. 2. Схема фактуры поверхности изделия «планка» до (а) и после (б) доработки

Подобный эффект был вызван тем, что повторение фактуры с обеих сторон изделия приводило к многократному увеличению поверхности теплообмена декоративной части и ее более интенсивному охлаждению по сравнению с гладкой частью. Т.е. непосредственной причиной данного дефекта являлись остаточные напряжения, которые были обусловлены неравномерной усадкой изделия вследствие его непропорционального охлаждения. Помимо коробления подобный недочет конструкции в некоторых случаях приводил к недоливам (при недостаточном давлении впрыска расплав затвердевал в области фактурной части, не успев достигнуть крайней точки изделия) или облою в центральной части изделия (при избыточном давлении впрыска) [3]. Для устранения проявления описанных дефектов было проведено сглаживание оборотной стороны изделия, как показано на

рисунке 2 б, что минимизировало анизотропию усадки частей «планки» и ее коробление, несмотря на то, что при этом появилось значительное колебание толщины стенки детали. Кроме того, для предупреждения недоливов и облоя, а также для оптимизации условий заполнения литьевой полости, было рекомендовано увеличить количество мест впуска с 2 до 4.

Еще одним дефектом, проявившимся непосредственно при литье облицовочных панелей, стал недолив или неполное заполнение формующей полости. Чаще всего подобное явление наблюдается при пониженной температуре формы или давлении литья, причем оно характерно именно для тонкостенных изделий с большой площадью поверхности, где некоторые зоны формующей полости находятся далеко от точек впрыска расплава [3]. Усложнение геометрии тонкостенных крупногабаритных изделий помимо недолива может приводить к образованию «воздушных ловушек» или линий сая, образующихся при встрече двух независимо движущихся потоков расплава. Наиболее логичным решением подобного рода проблем является увеличение толщины стенки изделия и площади литниковых каналов, а также рациональное размещение мест впуска. Однако, для тонкостенных фасадных панелей, где увеличение толщины стенки сопровождается критическим увеличением массы изделия, а добавление дополнительных мест впуска сильно усложняет конструкцию литьевой формы, возможно добавление специальных транспортных борозд – расширений, по которым расплав поступает в труднодоступные места отливки. Такое решение представляет своеобразное совмещение литникового канала и изделия, но, к сожалению, имеет ограниченное применение, т. к. каналы должны располагаться внутри или с обратной стороны отливки, не нарушая эстетических требований к изделию (рис. 4).



Рис. 3. Схема процесса коробления изделия «планка» (направление изгиба показано пунктирной линией)

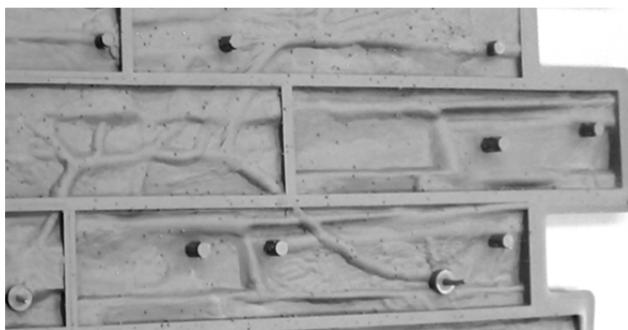


Рис. 4. Дополнительные транспортные каналы для устранения недоливов при литье тонкостенных облицовочных фасадных панелей

Кроме всего прочего, при изготовлении пластмассовых изделий методом литья под давлением высокие требования предъявляются не только к функциональности и технологичности изделия, но и к качеству его поверхности, которое напрямую зависит от материала, используемого для изготовления формообразующих поверхностей пресс-формы. Низкое качество формообразующей поверхности может приводить не только к ухудшению внешнего вида изделия (например, появлению излишней мутности), но и быть причиной значительных затруднений при съеме изделия, вплоть до его повреждения.

В качестве примера рассмотрим дефекты поверхности, проявившиеся при литье облицовочных панелей. Формообразующие для литья данного изделия были изготовлены из алюминия (более мягкий металл был выбран для упрощения изготовления сложной фактурной поверхности), и хотя данный материал и имеет довольно большой срок службы, через некоторое время на поверхности изделия проявились дефекты в виде песчинок, хорошо различимые на рисунке 5. Это вызвано тем, что при нанесении фактуры поверхности появляются микрповреждения закаленного слоя металла, которые из-за довольно высоких скоростей и давлений впрыска, необходимых для равномерного и полного заполнения формующей полости, размываются потоком расплава и образуют раковины, заполняемые микро количествами расплава. Изготовление формообразующих из закаленной стали, конечно, увеличивает стоимость и трудоемкость изготовления пресс-формы, но при этом позволяет в разы увеличить срок ее бездефектной эксплуатации.



Рис. 5. Дефект поверхности литого изделия в виде «песчинка»

Подводя итог, нужно сказать, что в настоящее время предупредить подобные проблемы и устранить возможные дефекты можно еще на стадии проектирования изделия и литьевой формы, используя компьютерные методы анализа процесса литья под давлением. Широкий спектр специализированных программных продуктов для моделирования процесса литья помогает заблаговременно выявить и устранить проблемы, связанные с особенностями конструкции детали и пресс-формы, технологического и эксплуатационного поведения полимерного материала и возможностями литьевого оборудования [1].

Авторы выражают благодарность коллективу конструкторского отдела ООО «ТЭК Техоснастка» за предоставление материалов, использованных при написании статьи.

Список литературы

1. Освальд Т.А., Тунг Л.-Ш., Грэмман П.Дж. Литье пластмасс под давлением / Под ред. Э.Л. Калиничева — СПб.: Профессия, 2006. — 712 с.
2. Бихлер М. Дефекты литьевых деталей и способы их устранения // Полимерные материалы. — 2007. — №10. — С.42-45.
3. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Проблемы литья под давлением изделий из ПМ: недолив // Полимерные материалы. — 2011. — № 1. — С. 42-46.

УДК 620.178.162.4

Желтов А.А., Кох-Татаренко В.С., Майникова Н.Ф., Кравченко Т.П., Жданов И.А., Пигарева В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА

Желтов Андрей Анатольевич, студент 3 курса бакалавриата ТГТУ, e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru;

Кох-Татаренко Вадим Станиславович, магистрант 2 года ТГТУ;

Майникова Нина Филипповна, д.т.н., профессор кафедры энергообеспечения предприятий и теплотехника, Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), Тамбов, Россия
392620, Тамбов, ул. Советская, д.106

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

Жданов Игорь Андреевич, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Пигарева Владислава Алексеевна, студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д.9

e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com

Представлено исследование фрикционных свойств пар трения применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов. Показана целесообразность введения в полиамид синтетических волокон с целью улучшения антифрикционных и противоизносных свойств.

Ключевые слова: пара трения, подшипник скольжения, полимерные композиционные материалы.

STUDY OF WEAR RESISTANCE OF FILLED POLYAMIDE

Zhel'tov A.A. *, Koh-Tatarenko V.S. *, Mainikova N.F. *, Kravchenko T.P., Zhdanov I.A., Pigareva V.A.

*Tambov state technical University, Tambov, Russia

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

Presents a study of friction properties of friction pairs with respect to radial bearings that contains structural elements from polymer materials. The expediency of introduction of synthetic polyamide fibers to improve anti-friction and anti-wear properties.

Keywords: friction couple, journal bearing, polymeric composite materials.

Армированные полимеры являются одними из наиболее перспективных композиционных материалов. Сочетание в них высокой удельной прочности и улучшенных эксплуатационных характеристик обеспечивает им широкое применение в различных областях промышленности и техники [1].

Полимерный композит, работающий в паре трения с металлической поверхностью, должен удовлетворять ряду требований:

- обеспечивать высокие показатели теплопроводности и термостойкости;
- обладать жесткостью и механической прочностью;
- быть устойчивым к воздействию влаги и различных видов смазок;
- обладать способностью к образованию устойчивых поверхностей – пленок из продуктов износа с низким коэффициентом трения и высокой адгезией поверхности композита к таким пленкам [1, 2].

В данной работе представлено исследование пар трения машин применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов. Процесс трения без смазки изучали на экспериментальной установке, позволяющей реализовывать диапазон нагрузок 8 – 32 МПа. Выбрана схема испытаний с контактом по образующей. Эффективность функционирования установки обеспечена применением обобщенных условий эксплуатации применительно к радиальным подшипникам скольжения на модельных образцах. При определении коэффициента трения в качестве контртела

использовали ролик диаметром 60 мм, изготовленный из стали 45, термообработанной до твердости 42 – 45 HRC. Шероховатость рабочей поверхности металлического тела характеризовалась параметром $R_a = 0,32 - 0,63$. Выбор режимных характеристик при фрикционных испытаниях пар трения обусловлен необходимостью передавать больше энергии с помощью компактных механизмов. Многие пары трения машин работают в тяжелых режимах трения, в условиях, когда смазка является нежелательной [2].

Исследованы фрикционные свойства материала на основе полиамида-12 (ПА12), в состав которого были введены синтетические волокна Фенилон (Ф) в количестве 25% масс. [4 – 6].

Полиамиды (ПА6, ПА66, ПА11, ПА12) обладают хорошей формоустойчивостью под нагрузкой и, благодаря способности формировать гладкую поверхность переноса с высокими антифрикционными свойствами, широко используются в производстве подшипников [6]. Следует учитывать также, что для полимера, работающего в паре трения с металлом, когда затруднен отвод выделяющейся теплоты из зоны трения, присутствует пластификация или химическая модификация поверхности [1]. Однако при использовании полиамидных деталей и покрытий в тяжело нагруженных парах трения сдвиговая прочность такой пленки из чистого полимера недостаточна и без армирования она быстро удаляется с металлического тела, что ведет к быстрому износу полимерной или полимерно-металлической детали.

Таблица 1. Свойства материалов на основе ПА12

Материал	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, КДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа			Теплостойкость по Вика, °С нагрузка 10 Н
			Растяжение	Сжатие	Изгиб	
ПА12	90	90	47	56	60	160
ПА12+25%Ф	130	100	94	75,5	92	180

ПА6 и ПА6,6 – более доступны по цене, но обладают повышенным влагопоглощением, при этом механические свойства во влажном состоянии значительно снижаются. ПА11 и ПА12 – более водостойки (влагопоглощение до 1,6%), но достаточно дорогостоящи. Для кристаллизующихся полимеров следует учитывать возможность появления внутренних микротрещин в полимере по границам аморфных и кристаллических областей из-за усадки во время кристаллизации (в процессе изготовления) и последующей кристаллизации в процессе эксплуатации вследствие неодинаковой плотности этих областей [6].

Выбор наполнителя определялся его физико-механическими свойствами и химическим сродством с полимерной матрицей, при котором возможно возникновение эффекта самоармирования [3 - 5].

Образцы-колодочки для испытаний (размером 4x10x15 мм) из ПА12 и композита на его основе получали прессованием. Рабочую поверхность пластмассовых образцов шлифовали до получения ровной матовой поверхности.

Ранее было показано, что твердость, разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве полимерного волокнистого наполнителя играют решающую роль при оценке износостойкости композита. Перечисленные свойства влияют и на фрикционную стойкость ПА12, наполненного волокном Фенилон. Достаточно большой размер армирующих волокон Фенилон свидетельствует о том, что на прочностные свойства таких армированных материалов влияют и деформационные характеристики самого армирующего элемента. Кроме того, синтетическое волокно воздействует и на структуру полиамидной матрицы композита. При армировании ПА12 волокном Фенилон образуется более однородная структура, одновременно наблюдается уменьшение размеров сферолитов по сравнению с исходным материалом. Более однородная сферолитная структура композита обуславливает повышенные прочностные и деформационные свойства, так как она менее дефектна. Введение наполнителя увеличивает жесткость ПА12, что связано с уменьшением подвижности сегментов макромолекул на поверхности наполнителя и усилением полимерной матрицы. При тяжелых (критических) режимах трения надмолекулярные структуры полимера деформируются и становятся

более мелкими, вследствие чего коэффициент трения уменьшается. Коэффициент трения по стали армированного ПА12 ниже в 3 раза, чем у исходного материала [7].

Зависимость износостойкости наполненного ПА12 от нагрузки в зоне контакта изучали в диапазоне нагрузок 8 – 32 МПа при скорости трения 0,02 м/с и пути трения 9,4 м. Для ускорения испытаний использовали стальной ролик с поверхностью, шероховатость которой равнялась $R_z = 80 - 100$ единиц. Результаты фрикционных испытаний показали, что при большой нагрузке структура поверхностного слоя разрыхляется, вследствие чего износ возрастает. Характер зависимости износа композита по металлу от нагрузки свидетельствует о реализации наиболее интенсивного износа в паре трения – абразивного.

Износ ПА12, наполненного волокном Фенилон, снижается в три раза во всем исследуемом интервале нагрузок по сравнению с износом исходного полимера, что объясняется доминированием термомеханических процессов при критических режимах трения без смазки, повышением прочности и уменьшением абразивного эффекта (рисунок). Деформационная теплостойкость наполненного композита на основе ПА12 возрастает, что объясняется образованием более плотно упакованного пограничного слоя на поверхности волокна, армирующего полимер (таблица 1).

На рисунке 1 приведена зависимость 2, полученная для наполненного композита на основе ПА12, который содержит в своем составе рубленое волокно Аримид-Т в количестве 10% масс. Данная зависимость представлена в данной работе для того, чтобы объяснить влияние свойств волокнистого наполнителя на полимерную матрицу и трибологические и противоизносные свойства композитов. Различия в изменении свойств исследуемых композитов объясняются структурным эффектом и разным относительным удлинением волокон при разрыве. Так, разрушающее напряжение при растяжении волокна Фенилон составляет 0,45 Н/текс, относительное удлинение при разрыве находится в пределах 15 – 20 %.

Для волокна Аримид-Т разрушающее напряжение при растяжении составляет 0,45 – 0,50 Н/текс, относительное удлинение при разрыве соответствует 6 – 8%.

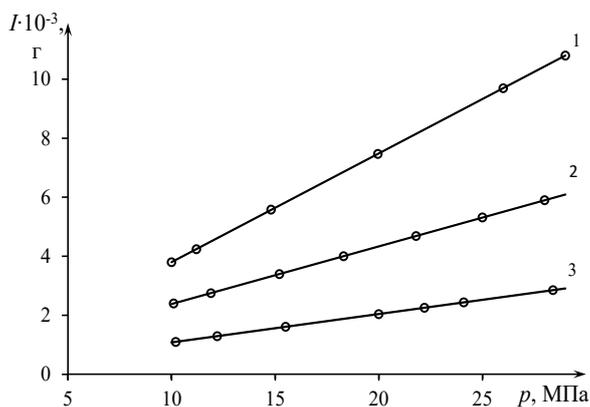


Рис. 1. Зависимость массового износа ($G \cdot 10^{-3}$ г) материалов на основе ПА12 от нагрузки (p , МПа): 1 – ПА12; 2 – ПА12 + 10% масс. Аримид-Т; 3 – ПА12 + 25% масс. Фенилон

Как было показано ранее, не только твёрдость, но и величина относительного удлинения при разрыве полимера играют решающую роль при оценке износостойкости полимерного материала [4, 5]. Представленные на рисунке результаты свидетельствуют о том, что указанные соотношения выполняются, очевидно, и в случае армированных волокнами термопластов. Как следует из приведенных данных, увеличение относительного удлинения при разрыве армирующего компонента сопровождается повышением износостойкости. Повидимому, достаточно большой размер армирующих волокон свидетельствует о том, что на прочностные свойства таких армированных материалов влияют и деформационные характеристики самого армирующего элемента. Кроме того, синтетические волокна воздействуют и на структуру полиамидной матрицы. При армировании волокном Фенилон образуется более однородная структура, одновременно наблюдается уменьшение размеров сферолитов по сравнению с материалом, армированным волокном Аримид-Т. Более однородная мелкосферолитная структура обуславливает повышенные прочностные и деформационные свойства, так как она менее дефектна, чем крупносферолитная. Износ армированного ПА12 снижается по сравнению с износом исходного ПА12 в 1.5 – 4 раза. Это можно объяснить тем, что при критических режимах трения без смазки доминирующими являются термохимические процессы, имеющие для каждого материала свои специфические особенности. Введение в ПА12 термостойких синтетических

волокон типа Фенилон и Аримид-Т позволило снизить его износ за счет повышения прочности и уменьшения абразивного эффекта. При этом возрастает деформационная теплостойкость, что объясняется образованием более плотно упакованного пограничного слоя на поверхности волокна. Сравнительные данные свидетельствуют о том, что с применением синтетических волокон в качестве наполнителя улучшаются антифрикционные свойства полиамида. По своей эффективности синтетические волокна могут быть поставлены в один ряд с армирующим угольным волокном. Таким образом, показана целесообразность введения в полиамид-12 синтетических волокон Фенилон в указанной концентрации с целью улучшения износостойкости композита применительно к радиальным подшипникам скольжения.

Список литературы

1. Дроздов Ю.Н. Прикладная трибология (трение, износ, смазка) / Ю.И. Дроздов, В.Г. Юдин, А.И. Белов // Под ред. Ю.Н. Дроздова. – М.: Эко-Пресс. – 2010. – 604 с.
2. Дроздов Ю.Н. Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник / Ю.Н. Дроздов, В.Г. Павлов, В.Н. Пучков. – М.: Машиностроение, 1986. – 224 с.
3. Кербер М.Л., Майникова Н.Ф., Воробьев Ю.В., Кравченко Т.П., Валецкая Н.Я. Антифрикционный материал на основе ПА-12 // Пластические массы. – 1985. – № 10. – С. 14.
4. Перепёлкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. – 2002. Том XLVI. № 1 – С. 31 – 48.
5. Перепёлкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии. – 2015. – С. 249 – 264.
6. Корсакова Е.В., Кравченко Т.П. Свойства и области применения полиамидов различных типов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. Том 22. – № 5 (85). – С. 10 – 13.
7. Кох-Татаренко В.С., Майникова Н.Ф., Кладовщикова О.И., Пиминова К.С., Шабалтас Ю.А., Кравченко Т.П. Исследование антифрикционных свойств армированного полиамида // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. Том. 30. – № 10 (179). – С. 46 – 48.

УДК: 620.178.162.4

Желтов А.А., Богометова О. Е., Полковников Д.В., Жуков Н.П., Осипчик В.С. Голубева Т.П., Пославская О.О.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АРМИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА

Желтов Андрей Анатольевич, студент 3 курса бакалавриата ТГТУ;

Богометова Ольга Евгеньевна, студент 3 курса бакалавриата ТГТУ;

Полковников Дмитрий Владимирович, студент 4 курса бакалавриата ТГТУ;

Жуков Николай Павлович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой энергообеспечение предприятий и теплотехника, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
392620, Тамбов, ул. Советская, д.106

[e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru](mailto:teplotehnika@nnn.tstu.ru)

Осипчик Владимир Семёнович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс, Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

[e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com](mailto:kravchenkopolimer@gmail.com)

Голубева Татьяна Павловна студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Пославская Ольга Олеговна студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс.

Дано описание машины для испытаний материалов на трение и износ. Работоспособность экспериментальной установки представлена исследованием пар трения применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов.

Ключевые слова: пара трения, подшипник скольжения, полимерные композиционные материалы.

ANTIFRICTION PROPERTIES OF THE REINFORCED POLYAMIDE

Zhelтов А.А.*, Bogometova O. E.*, Polkovnikov D.V.*, Zhukov N.P.*, Osipchik V.S., Golubeva T.P., Poslavskaya O.O.

*Tambov state technical University, Tambov, Russia

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

The description of machines for testing materials in friction and wear. The performance of the experimental setup is represented by the study of friction pairs with respect to radial bearings that contains structural elements from polymer materials.

Keywords: friction couple, journal bearing, polymeric composite materials.

Все современные технические системы, включая приборы, машины, технологическое оборудование имеют в своем составе, за редким исключением, подвижные сопряжения деталей, образующие узлы трения различного типа. При изготовлении узлов трения машин их надежность обеспечивается за счет применения современных материалов и смазок, методов обработки, контроля и управления технологическим процессом изготовления, качества сборки, а также за счет использования современных методов испытаний, доводки и других средств обеспечения современного технологического уровня [1].

Средства испытаний материалов на трение и износ можно разделить на две группы в зависимости от назначения: лабораторные машины для испытания материалов на трение и износ и стенды для испытания узлов трения. Тип оборудования зависит от положения вектора нагрузки по отношению к плоскости расположения векторов линейных скоростей основного движения и характера относительного движения образца и контртела [2].

В данной работе представлено исследование пар трения применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов. Процесс трения без смазки изучали на установке, позволяющей реализовывать диапазон нагрузок 8 –

32 МПа и скорость скольжения 0,0035 – 0,6 м /с. Выбрана схема испытаний с контактом по образующей. Эффективность функционирования лабораторной установки в данных исследованиях обеспечена применением обобщенных условий эксплуатации применительно к радиальным подшипникам скольжения на модельных образцах. При определении коэффициента трения в качестве контртела использовали ролик диаметром 60 мм, изготовленный из стали 45, термообработанной до твердости 42 – 45 HRC. Шероховатость рабочей поверхности металлического тела характеризовалась параметром $R_a = 0,32 - 0,63$.

Выбор режимных характеристик при фрикционных испытаниях пар трения обусловлен необходимостью передавать больше энергии с помощью компактных механизмов. Многие пары трения машин работают в тяжелых режимах трения, в условиях, когда смазка является нежелательной [1].

В установку входят: камеры для испытания образцов (1, 2); реверс (3); коническая передача (4); коробка скоростей (5); мотор-редуктор (6); двигатель (7); цепная передача (8); зубчатая передача (9); образец (10); ременная передача (11); корпус конической передачи (12); корпус реверса (13); счетчик числа оборотов (14); привод счетчика (15); муфта(16); образец-ролик (17).

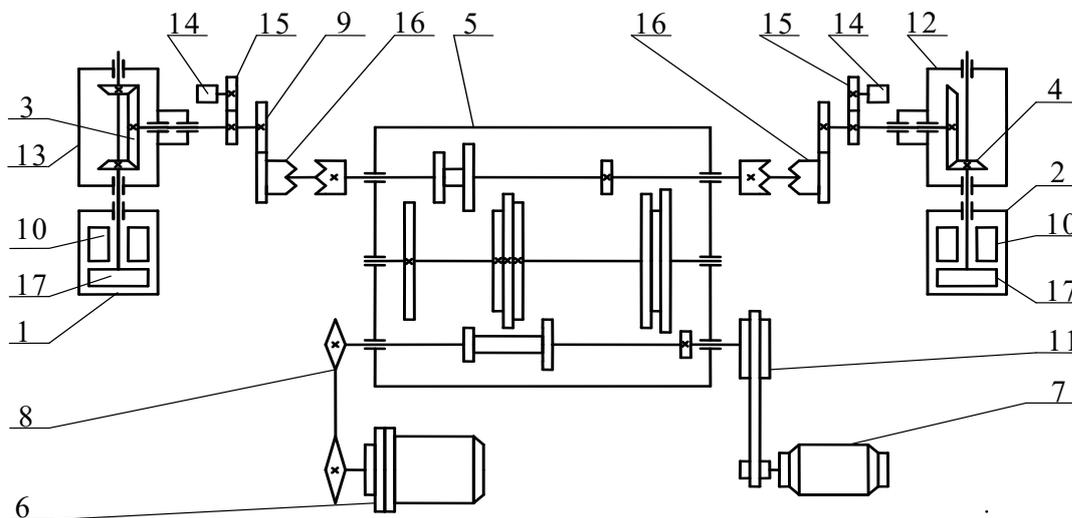


Рис. 1. Кинематическая схема установки

Экспериментальная установка позволяет проводить одновременно испытания на двух образцах: на одном образце при вращательном движении, на другом при возвратно-вращательном. Используются образцы в виде ролика и колодочки. Угол поворота ролика при возвратно-вращательном движении $\alpha = 324^\circ$. Кинематическая схема установки представлена на рисунке 1. Основными узлами являются: камеры для испытания образцов при возвратно-вращательном и вращательном движениях 1 и 2, реверс 3, коническая передача 4, коробка скоростей 5, механизм нагружения, мотор-редуктор 6, двигатель 7. При работе на скоростях 0,0036 – 0,1 м/с крутящий момент подается от мотор-редуктора 6 через цепную передачу 8 к коробке скоростей 5, которая имеет семь рабочих скоростей. От коробки скоростей движение передается через открытую зубчатую передачу 9 и конический реверс 3 образцу-ролику 17.

При работе на скоростях 0,1 – 0,6 м/с крутящий момент передается от двигателя 7 (4А80В60У3) к коробке скоростей 5 через ременную передачу 11. Шестерня открытой зубчатой передачи является подвижной кулачковой полумуфтой. Это дает возможность работать на одном образце, отключив другой, если опыт на нем заканчивается раньше. Реверс 3 представляет собой ведущий конический сектор и две ведомые конические шестерни. За один оборот сектора в зацепление с ним входит поочередно то одна, то

другая шестерня. Таким образом, за один оборот ролик делает поворот на угол $\alpha = 324^\circ$ в одну и другую сторону. Камеры для испытания образцов сварные. В каждую камеру встроен механизм нагружения образцов. Для удобства обслуживания камера имеет три окна, закрытые крышками из стекла. Для подачи и отвода масла, СОЖ или других жидкостей имеются два штуцера. Камеры для испытания образцов при возвратно-вращательном и при вращательном движениях одинаковые. Нагрузочное устройство представляет собой систему из двух рычагов с общим отношением плеч 1:7,2. Нагрузка создается подвешиванием соответствующих грузов на большой рычаг и передается на образец через малый рычаг, динамометр, например, ДОСМ-1, и шпindel. Для отсчета числа оборотов образцов-роликов служат два счетчика числа оборотов, которые установлены на крышках корпусов реверса и конической передачи. Измерение момента трения производится с помощью проволочных датчиков сопротивления, которые наклеиваются непосредственно на вал образца. Тензодатчики собраны в электрическую схему, позволяющую измерять момент трения с помощью типовой тензометрической аппаратуры. Для тарировки используется съемный проградуированный рычаг, который закрепляется на валу образца-ролика. При тарировке на конец этого рычага подвешивают грузы.

Таблица 1. Свойства материалов на основе ПА12

Материал	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа			Теплостойкость по Вика, °С, нагрузка 10 Н
			Растяжение	Сжатие	Изгиб	
ПА12	90	90	47	56,6	60	160
ПА12+10% А	110	87	60	65,7	72	175
ПА12+25% Ф	130	100	94	75,5	92	180

Исследованы фрикционные свойства материала на основе полиамида-12 (ПА12), в состав которого были введены синтетические волокна Фенилон (Ф) в количестве 25% масс. и Аримид (А) в количестве 10% масс. Образцы-колодочки для испытаний (размером 4x10x15 мм) из ПА12 и композитов на его основе получали прессованием. Рабочую поверхность пластмассовых образцов шлифовали до получения ровной матовой поверхности [3 – 5].

Полиамид -12 отличается от других ПА повышенной водо- и морозостойкостью, что даёт возможность эксплуатировать изделия из него в средах с переменной и высокой влажностью. Обладает наименьшим водопоглощением среди алифатических ПА, по ударопрочности и эластичности от превосходит ПА-6 и 66, однако несколько уступает фенилону по водопоглощению и значительно – по прочностным показателям.

Одним из наиболее важных преимуществ ПА является низкий коэффициент трения при смазке маслом и повышенная износостойкость [7, 8]. Однако, при работе в условиях без смазки коэффициент трения ПА резко возрастает, а недостаточно высокие теплопроводность, несущая способность и стойкость по отношению к маслу и влаге ограничивают области применения изделий из ПА в узлах трения машин [6]. Учитывая это, для повышения основных эксплуатационных характеристик целесообразно введение в состав ПА12 указанных выше волокнистых наполнителей.

Деформационная теплостойкость композитов на основе ПА12 возрастает, что объясняется образованием более плотно упакованного пограничного слоя на поверхности волокна, армирующего полимер (таблица 1) [6].

Коэффициент трения по стали армированного ПА-12 в 2 – 3 раза ниже, чем у исходного материала. Различия в изменении свойств композитов объясняются структурным эффектом и разным относительным удлинением при разрыве (рис.2).

Сравнительные данные свидетельствуют о том, что с применением синтетических волокон в качестве наполнителя улучшаются антифрикционные свойства полиамида [7, 8]. По своей эффективности синтетические волокна могут быть поставлены в один ряд с армирующим угольным волокном.

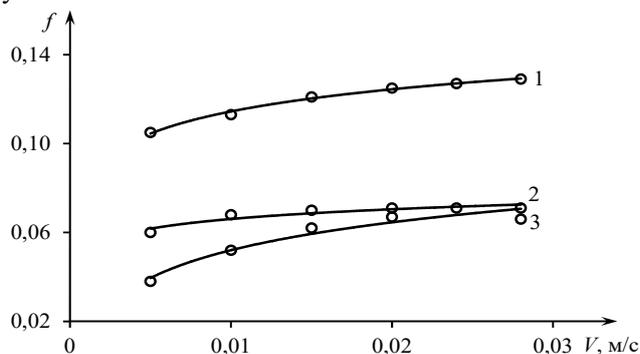


Рис.2. Зависимость коэффициента трения по стали ПА12 (1) и композитов на его основе от скорости скольжения. Нагрузка – 15 МПа. ПА12+10% масс. Аримид (2); ПА12+25% масс. Фенилон (3)

Таким образом, показана целесообразность введения в полиамид 12 синтетических волокон Аримид и Фенилон в указанных концентрациях с целью улучшения антифрикционных свойств композита применительно к радиальным подшипникам скольжения.

Список литературы

1. Машков Ю.К. Трибофизика: учебное пособие / Ю.К. Машков, О.В. Малый; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск: Изд-во ОмГТУ. – 2015. – 256с.
2. Тарасенко А.Т. Триботехнический стенд для испытаний изделий из полимерных композиционных материалов на трение и износ // Вестник ТОГУ. – 2009. – № 4 (15). – С. 47 – 52.
3. Корсакова Е.В., Кравченко Т.П. Свойства и области применения полиамидов различных типов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. Том 22. – № 5 (85). – С.10 – 13.
4. Кербер М.Л., Майникова Н.Ф., Воробьев Ю.В., Кравченко Т.П., Валецкая Н.Я. Антифрикционные свойства ПА-12, армированного волокнистыми наполнителями // Пластические массы. – 1984. – № 7. – С. 9 – 10.
5. Антифрикционный материал на основе ПА-12 / М.Л. Кербер, Н.Ф. Майникова, Ю.В. Воробьев, Т.П. Кравченко, Н.Я. Валецкая // Пластические массы. – 1985. – № 10. – С.14.
6. Перепёлкин К.С. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. – 2002. – Том XLVI. – № 1 – С. 31 – 48.
7. Майникова Н.Ф., Решетова А.Д., Кох-Татаренко В.С. Исследование износостойкости армированного полиамида // Труды VIII Международной научно-инновационной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» – Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016. – С.94 – 96.
8. Кох-Татаренко В.С., Майникова Н.Ф., Кладовщикова О.И., Пиминова К.С., Шабалтас Ю.А., Кравченко Т.П. Исследование антифрикционных свойств армированного полиамида // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. Том. 30. – № 10 (179). – С. 46 – 48.

УДК 561.64

Казаева А.Г., Долотко А.Р., Алексеева Е.И., Ивановская К.А., Рускол И.Ю.

СИНТЕЗ МЕТИЛГИДРИДФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ**Казаева Алина Гайфетдиновна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;e-mail: alinakazaeva@mail.ru;**Долотко Александра Романовна**, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9

Алексеева Елена Ильинична, к.т.н., ведущий научный сотрудник;**Ивановская Кристина Андреевна**, инженер;**Рускол Ирина Юрьевна**, к.т.н., старший научный сотрудник,

Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

Катионная сополимеризация октаметилциклотетрасилоксана, 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и олигометилгидридсилоксана в присутствии регулятора молекулярной массы – гексаметилдисилоксана была исследована с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si . Показано, что реакции передачи цепи приводят к отрыву фенильных групп от атомов кремния и образованию разветвленных олигомеров. Предложена двухстадийная методика синтеза метилгидридфенилсодержащих силоксановых олигомеров.

Ключевые слова: катионная сополимеризация, 1, 3, 5 – триметил, 1, 3, 5 – трифенилциклотрисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан, олигометилгидридсилоксан, α , ω – триметилсилоксидиметилметилгидридметилфенилолигосилоксан, спектроскопия ЯМР ^{29}Si .

SYNTHESIS OF HYDROGENMETHYLPHENYLSILOXANE OLIGOMERS

Kazaeva A.G., Dolotko A.R., Alexeeva E.I.*, Ivanovskaya K.A.*, Ruskol I.Y.*

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

*The State Scientific Center of the Russian Federation «State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds», Moscow, Russia

The cationic copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane, 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane and oligohydrogenmethylsiloxane in the presence of the molecular weight regulator hexamethyldisiloxane was investigated with the use of ^{29}Si - NMR spectroscopy. It has been shown that chain transfer reactions results in the removal of phenyl groups from the silicon atoms and the formation of branched oligomers. Two-stage method of synthesis hydrogenmethylphenylsiloxane oligomers was proposed.

Keywords: cationic copolymerization, 1, 3, 5 – trimethyl, 1, 3, 5 - triphenylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, hydrogenmethylsiloxane oligomer, α , ω – trimethylsiloxidimethylmethylhydrogenmethylphenylsiloxane oligomer, ^{29}Si – NMR spectroscopy.

Фенилсодержащие олигомеры с гидридными функциональными группами используют в качестве сшивающего агента в полиаддиционных композициях [1]. При введении фенильного заместителя повышается морозо- и теплостойкость, появляется возможность регулирования оптических свойств за счет изменения показателя преломления. Низкомолекулярные олигомеры чаще получают гидролитической поликонденсацией хлорсиланов [2]. Однако в процессе гидролиза выделяется большое количество хлористого водорода, являющегося достаточно агрессивным и токсичным. Это вызывает технологические трудности.

Альтернатива конденсационного способа получения силоксанов – полимеризация силоксанов. Классическим методом получения фенилсодержащих силоксанов является анионная полимеризация. Однако гидридная группа очень чувствительна к основаниям, что ограничивает применение анионной полимеризации с раскрытием

цикла для получения гидридсодержащих олигомеров.

Данная работа посвящена изучению получения кремнийорганических олигомеров с фенильными, метильными и гидридными заместителями у атомов кремния методом катионной сополимеризации циклических и линейных силоксанов.

Гидридсодержащие олигомеры с фенильными заместителями получали сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана (D_4), 1, 3, 5 – триметил, 1, 3, 5 – трифенилциклотрисилоксана (A_3), олигометилгидридсилоксан (ОМГС) и гексаметилдисилоксана (ГМДС) при 75°C , с использованием ГМДС в качестве регулятора молекулярной массы в присутствии катионита КУ-23 (схема 1).

На спектре ЯМР ^{29}Si (рис. 1) реакционной массы через три часа от начала синтеза наблюдали отсутствие сигналов исходных A_3 и ГМДС и существенное уменьшение сигнала D_4 , а также

Через 8 часов от начала реакции и после добавления новой порции инициатора на спектре ЯМР ^{29}Si (рис. 2) полностью исчезли сигналы всех исходных продуктов. Широкие сигналы в областях $-20,40 \div -22,20$ м.д. и $-32,8 \div -38,0$ м.д. подтверждают образование сополимера. Следует отметить появление нового сигнала в области $-65,0 \div -67,0$ м.д., принадлежащего метилсилесквиоксановым звеньям (Т-звеньям). Т-звенья образуются в олигомере в результате побочных реакций (схемы 2, 3), сопровождающихся отрывом фенильной или гидридной группы, и приводят к увеличению вязкости олигомера.

После анализа полученных результатов было решено проводить процесс в две стадии. Первой стадией является получение более коротких линейных метилгидридсилоксанов взаимодействием

ОМГС с ГМДС в присутствии КУ-23 при температуре 70°C . На второй стадии в реакционную массу вводили A_3 и D_4 .

При двухстадийном синтезе через 4,5 часа наблюдали установление равновесия (рис. 3). В спектре ЯМР ^{29}Si присутствуют сигналы диметилсилоксизвеньев (D), метилфенилсилоксизвеньев (А), метилгидридсилоксизвеньев (Н) в составе сополимера, а также концевых триметилсилоксизвеньев (М). Отсутствие сигнала в области $-65,0 \div -67,0$ м.д. свидетельствует об отсутствии Т-звеньев, что делает этот метод перспективным для получения олигосилоксана с метильными, гидридными и фенильными группами

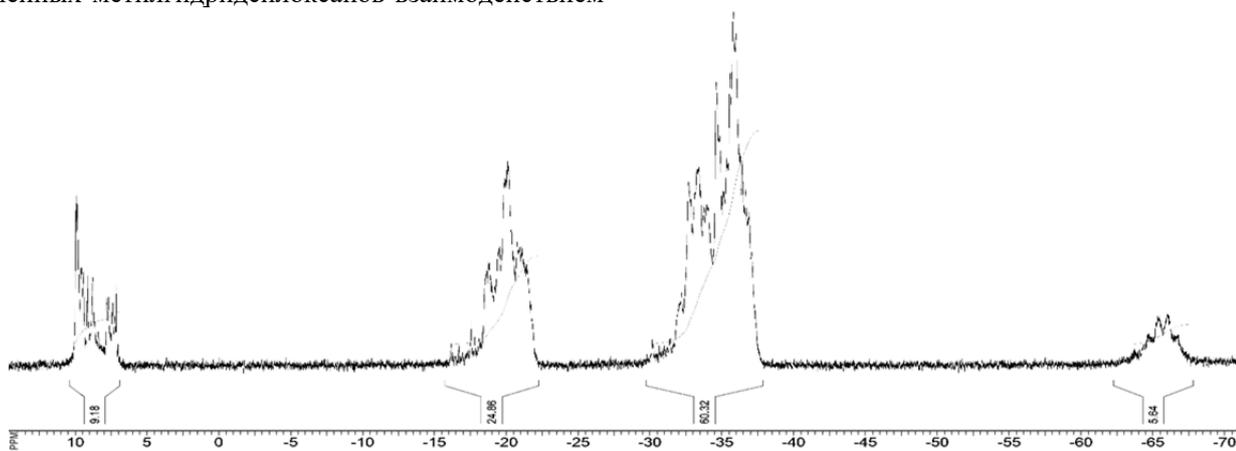


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si олигомера МФ-1,46, полученного каталитической сополимеризацией D_4 , A_3 , ОМГС и ГМДС в одну стадию

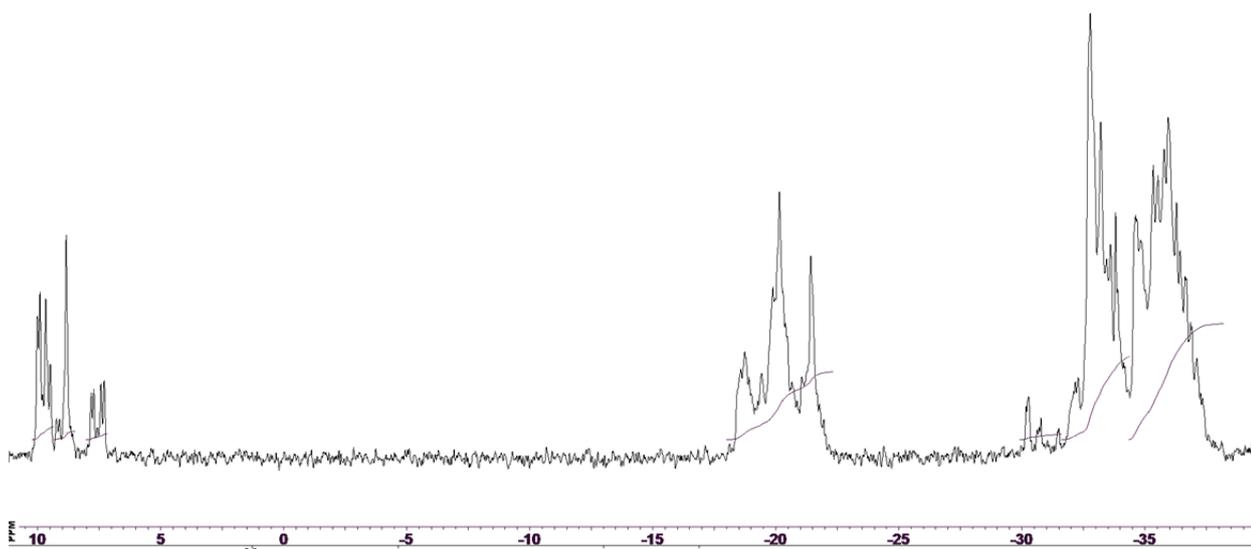


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{29}Si олигомера МФ-1,46, полученного каталитической сополимеризацией D_4 , A_3 , ОМГС и ГМДС в две стадии

В результате проведенного исследования было выяснено, что основным побочным процессом каталитической сополимеризации D_4 , A_3 , ОМГС и ГМДС является отщепление фенильной и гидридной групп от атомов кремния и образование олигомеров разветвленного строения.

Показано, что проведение сополимеризации в две стадии позволяет сократить время синтеза до 4 - 4,5 часов и минимизировать протекание побочных реакций.

Список литературы

1. Силиконовые компаунды и герметики и их применение в различных отраслях промышленности. Е.И.Алексеева [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии, 2010. – №5. – С 10-14.
2. Синтез олигодилкилгидридсилоксанов линейного и разветвленного строения / С.Н. Нацюк [и др.] // Журнал прикладной химии, 2011. Т.84. – № 3. – С.353-358.

УДК 678.742

Кладовщикова О.И., Климашева Е.И., Тихонов Н.Н., Романченко Е.А.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ТРУБ

Кладовщикова Ольга Игоревна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: OlgaViniyard@yandex.ru;

Климашева Екатерина Ивановна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: black94-08@bk.ru;

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

Романченко Евгения Александровна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047 Москва, Миусская пл., 9

Для направленного регулирования свойств сополимера был выбран метод введения в полимерную матрицу наномодификаторов различной химической природы и формы. Показано, что модификация сополимера наноразмерными наполнителями позволяет получить на его основе материал с улучшенными технологическими и деформационно-прочностными характеристиками.

Ключевые слова: полимерные нанокмозиты, СВМПЭ, органобентонит

NEW MATERIALS BASED ON THE COPOLYMER OF UHMWPE FOR PIPES

Kladovshchikova O.I., Klimasheva E.I., Tikhonov N.N., Romanchenko E.A.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

To direct the properties of the copolymer, a method for introducing nanomodifiers of various chemical nature and shape into the polymer matrix was chosen. It is shown that the modification of the copolymer with nanoscale fillers makes it possible to obtain on its basis a material with improved technological and deformation-strength characteristics.

Keywords: polymer nanocomposites, UHMWPE, organobentonite

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является полимерным материалом, для которого характерен уникальный комплекс свойств: высокое сопротивление истиранию, высокая ударная вязкость, высокое сопротивление к растрескиванию и т.д. Однако применение его в настоящее время ограничено ввиду отсутствия эффективных технологий переработки в изделия [1].

Создание на основе СВМПЭ сополимеров позволяет в определенной степени решить эту проблему. Так, сополимер СВМПЭ с октеновыми углеводородами – Kompplen SE 2500 может быть переработан в изделия всеми технологиями, которые используются сегодня для переработки полимеров. Это открывает принципиально новые возможности для расширения областей применения СВМПЭ. Вместе с тем необходимо отметить, что текучесть расплава сополимера Kompplen SE 2500 находится на крайне низком уровне (СВМПЭ при аналогичных условиях не течет) и составляет не более 0,05 г/10мин [2]. Несколько улучшая текучесть СВМПЭ, сополимеризация его с октеновыми углеводородами приводит к тому, что у полученного продукта сополимеризации ухудшается сопротивление истиранию, увеличивается коэффициент трения. Одной из перспективных областей применения СВМПЭ в настоящее время является изготовление труб, предназначенных для перекачки нефти. Однако использование для этих целей сополимера на основе СВМПЭ сопряжено со значительными затратами энергии, поскольку он хорошо

смачивается парафинами нефти. Поэтому представляется интересным проведение исследований, направленных на улучшение всего комплекса свойств сополимера СВМПЭ с октеновыми углеводородами [3].

Для направленного регулирования свойств сополимера был выбран метод введения в полимерную матрицу наномодификаторов различной химической природы и формы.

Содержание модификатора варьировалось при проведении исследований от 0% до 0,5мас. %. Для того, чтобы обеспечить эффективность влияния наномодификаторов на структуру и свойства сополимера необходимо добиться его равномерного распределения в полимерной матрице. Это затрудняет высокая площадь поверхности и большая поверхностная энергия наночастиц, приводящая к их агрегации, как при хранении, так и при переработке. Поэтому нами был разработан метод введения наномодификаторов в полимер. В работе изучены реологические свойства сополимера Kompplen SE 2500 и влияние модификации на его текучесть.

Сравнительный анализ результатов исследований, представленных на рисунке 1, показывает зависимость показателя текучести расплава сополимера от содержания наноразмерного алюмосиликата – органобентонит имеет экстремальный характер с максимумом в области 0,1% органобентонита. Замена слоистого силиката на углеродные нанотрубки (изменение химической

природы и формы наномодификатора при одном и том же его содержании) не оказывает заметного влияния на величину ПТР сополимера. Аналогичные процессы имеют место при формовании через экструзионную головку.

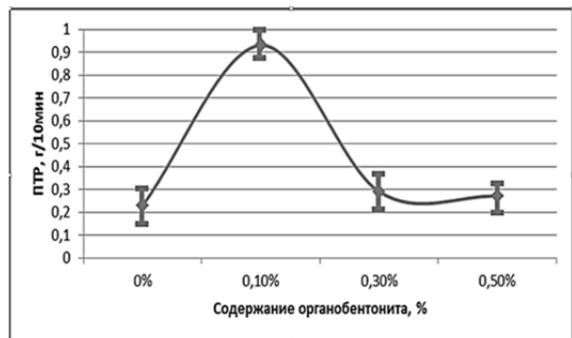


Рис. 1. Зависимость ПТР Kompplen SE 2500 от содержания органобентонита

Оценка влияния наномодификаторов на деформационно-прочностные свойства сополимера была проведена на основании результатов испытаний при растяжении по величине предела текучести и относительного удлинения. Результаты испытаний представлены на рисунке 2. Анализ полученных данных показывает, что модификация сополимера нанонаполнителями практически не оказывает влияния на прочность сополимера, но значительно увеличивает его относительное удлинение при содержании свыше 0,3% органобентонита и более 0,1% углеродных нанотрубок.

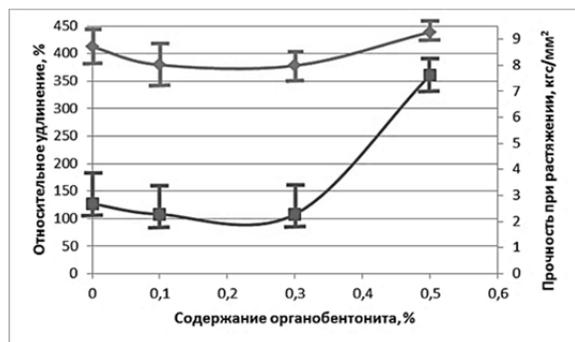


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения (а) и прочности при растяжении (б) Kompplen SE 2500 от содержания органобентонита

Применение СВМПЭ в узлах трения обусловлено, прежде всего, низким коэффициентом трения этого полимера и чрезвычайно низкой его истираемостью. Сополимеризация СВМПЭ с этиленом приводит к снижению этих чрезвычайно важных характеристик, поэтому было важно изучить, как наномодификатор влияет на фрикционные свойства сополимера Kompplen SE 2500. Определение коэффициента трения выполнено в работе методом измерения величины потерь на истирание посредством

абразивного истирания образца на машине Табера. Результаты показаны на рисунке 3. Исследование показало, что модификация сополимера органобентонитом снижает коэффициент трения более чем в 3 раза: с 26 у Kompplen SE 2500 до 0,08 у Kompplen SE 2500, модифицированного органобентонитом. Аналогичный результат наблюдается при использовании в качестве модификатора углеродных нанотрубок.

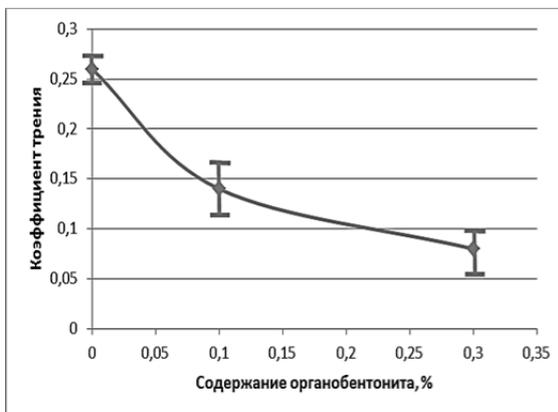


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения сополимера Kompplen SE 2500 от содержания органобентонита

Ранее было отмечено, что высокий уровень смачивания сырой нефтью и нефтепродуктами СВМПЭ приводит к значительному увеличению энергозатрат на их транспортировку по трубопроводам из СВМПЭ. Поэтому в работе была проверена оценка смачивания сырой нефтью сополимера и продуктов его модификации нанонаполнителями. Результаты приведены на рисунке 4. Данные, полученные при проведении исследований, показывают, что модификация сополимера органобентонитом приводит к снижению угла смачивания сополимера Kompplen SE 2500 с 162°С до 155°С в исследуемом интервале концентраций модификатора. Использование в качестве модификатора углеродных нанотрубок не оказывает заметного влияния на смачивание сополимера нефтью.

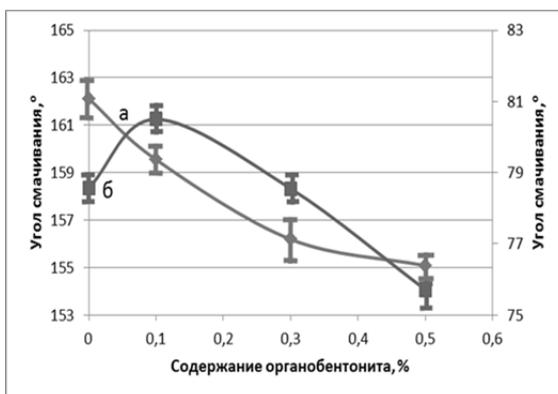


Рис. 4. Зависимость угла смачивания нефтью (а) и водой (б) сополимера Kompplen SE 2500 от содержания органобентонита

Структурообразование в полимерах при модификации является весьма важным фактором, определяющим влияние модификаторов на свойства полимеров. Структурные изменения и эффекты при модификации полимеров изучены в настоящей работе методами ДСК и термомеханики. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что модификация сополимера СВМПЭ наноразмерными слоистыми алюмосиликатами приводит к упорядочению надмолекулярной структуры полимера. Так, при модификации сополимера 0,3% органобентонита, теплота кристаллизации увеличивается с 135 Дж/г до 155 Дж/г, а теплота плавления - с 114,4 Дж/г до 153,3 Дж/г, что свидетельствует об увеличении доли кристаллической части в сополимере при его наномодификации. При этом также наблюдается некоторое увеличение температуры кристаллизации со 102 до 105°C.

Другим результатом наномодификации сополимера является некоторое снижение температуры плавления со 146°C до 142,8°C. Это связано, по-видимому, с увеличением общей структурной подвижности в сополимере при повышенных температурах в присутствии модификатора. Это хорошо согласуется с ранее приведенными результатами исследования текучести модифицированного сополимера и подтверждается данными, полученными при исследовании сополимера методом термомеханики. Сравнение термомеханических кривых деформации полимера под действием нагрузки при повышенных температурах показывает, что модификация сополимера нанодисперсными наполнителями (органобентонит и углеродные трубки) приводит к значительному увеличению деформации под действием нагрузки.

Практическое значение этого эффекта может заключаться в том, что листы, полученные из модифицированного СВМПЭ методом экструзии, предположительно можно будет подвергать формованию при повышенных температурах при помощи пуансонов.

В результате проведенных исследований:

1. Показана возможность направленного регулирования технологических, деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств сополимера на основе СВМПЭ наноразмерными модификаторами на основе слоистых алюмосиликатов.
2. На основе сополимера СВМПЭ получены новые материалы с комплексом улучшенных технологических и физико-механических свойств, которые способны к переработке методом высокоскоростной экструзии и могут быть рекомендованы для изготовления труб для транспортировки нефтепродуктов и горячей воды.

Список литературы

1. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др., Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. — Л.: Химия, 1982. — 80 с.
2. Zoo, Y.-S.; An, J.-W.; Lim, D.-P.; Lim, D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE. // Tribol. Lett.—2004. — №16. — P.305–309.
3. Катов М.М. Регулирование структуры и свойств СВМПЭ в процессе переработки: Автореф дис. канд. техн. наук. М., 1998. — 19 с.

УДК 547.8: 54.052.5

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

СИНТЕЗ БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ И ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ**Комагоркина Александра Владимировна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластмасс;**Сарычев Игорь Анатольевич**, аспирант кафедры химической технологии пластмасс;**Орлов Алексей Владимирович**, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс;**Сиротин Игорь Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластмасс,
e-mail: isirotn@muctr.ru.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В представленной работе на основе существующих методик синтеза бензоксазинового мономера ВА-а (6,6'-(пропан-2,2-диил)бис(3-фенил-3,4-дигидро-2H-бензол[e][1,3]оксазина) и исходного вещества гидроксиарилоксифосфазена синтезировано и охарактеризовано с помощью методов ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии бензоксазин-фосфазеновое соединение. Данное соединение интересно для применения в качестве термореактивного связующего, имеющего ряд преимуществ в сравнении с другими термореактивными смолами, благодаря свойствам, появляющимся в результате объединению ядра циклотрифосфазена с бензоксазиновым фрагментом посредством химической связи.

Ключевые слова: фосфазен-бензоксазиновые соединения, 3,1-бензоксазины, полибензоксазины, фосфазены, полифосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, гидроксиарилоксифосфазен, термореактивные связующие.

SYNTHESIS OF BENZOXAZINES BASED ON DIPHENOLS AND HYDROXYARYLOXYPHOSPHAZENES

Komagorkina A. V., Orlov A. V., Sarychev I. A., Sirotin I. S.

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

In this work we present results of synthesizing a benzoxazine-phosphazene compound and its characterization by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy methods. The process was based on the existing methods for synthesizing the benzoxazine monomer VA-a (6,6'-(propane-2,2-diyl)bis(3-phenyl-3,4-dihydro-2H-benzol[e][1.3]oxazine) and the hydroxyaryloxyphosphazene starting material. This compound is of interest as a thermosetting binder with a number of advantages over other thermosetting resins due to the properties resulting from the union of the nucleus of cyclotriphosphazene with a benzoxazine moiety through a chemical bond.

Keywords: phosphazene-benzoxazine compounds, 3,1-benzoxazines, polybenzoxazines, phosphazenes, polyphosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, hydroxyaryloxyphosphazene, thermosetting binders.

Введение

В настоящее время проблема получения новых бензоксазинсодержащих соединений весьма актуальна. Они вызывают большой интерес из-за присущих им свойств: высокой механической прочности, малой усадке при отверждении, превосходной тепло- и химической стойкости, огнестойкости, низкой диэлектрической проницаемости и относительно невысокой стоимости. Эти свойства позволяют применять их вместо более дорогих и менее удобных при переработке высокотемпературных связующих, в том числе бисмалеимидов и циановых эфиров. Преимуществом бензоксазинов также является то, что они могут быть синтезированы из недорого сырья и отверждены с помощью реакции полимеризации с раскрытием цикла без выделения побочных продуктов [1]. Использование полибензоксазинов в качестве перспективных термореактивных связующих для композиционных

материалов, клеевых композиций и покрытий – новая и перспективная сфера в области материаловедения и несомненно представляет большой практический интерес.

Полибензоксазины представляют собой новый класс термореактивных полимерных материалов, которые могут быть получены путем термической полимеризации гетероциклических бензоксазиновых мономеров с раскрытием цикла в отсутствие катализаторов и отвердителей без выделения побочных продуктов. Многие исследователи рассматривают бензоксазины как перспективную основу для получения «зеленых» композиционных материалов с использованием в качестве исходных реагентов для их синтеза соединений природного происхождения.

Бензоксазиновые смолы могут быть легко синтезированы конденсацией фенола, формальдегида и первичного амина согласно схеме 1 [1]:

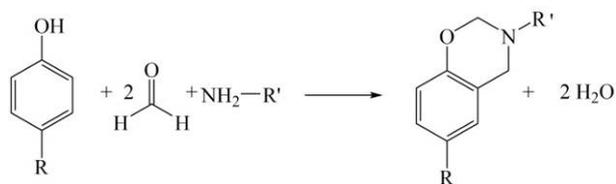


Схема 1. Синтез мономера бензоксазина в общем виде, где R и R' являются заместителями (R' может быть представлен группами - CH₃, C₂H₅ и бензольной)

Несмотря на то, что способность бензоксазинов в термической полимеризации была открыта лишь в 1994 году, за последние десять лет опубликовано множество исследований, в том числе три объемных книги, посвящённых синтезу новых бензоксазин-содержащих соединений и описанию их свойств с целью расширения области их применения. Одним из направлений исследований является разработка негорючих полибензоксазинов. Особенно эффективным подходом для сведения на нет горючести и без того сравнительно огнестойких полибензоксазинов является введение в их состав атомов фосфора. Первые работы, посвящённые разработке фосфорсодержащих бензоксазиновых мономеров были опубликованы в 2011 году [2]. Настоящая же работа посвящена синтезу бензоксазинов на основе особого класса фосфорсодержащих соединений – фосфазенов, характеризующихся не только пониженной горючестью, но и высокой химической и термической стойкостью.

В качестве модельного соединения нами был выбран бензоксазиновый мономер ВА-а, получаемый реакцией дифенилолпропана, анилина и формальдегида, как наиболее широко распространённый представитель бифункциональных бензоксазиновых смол. [2]

Хорошо известно, что гексахлорциклотрифосфазен является высокоактивным веществом, который имеет в своём составе шесть атомов хлора, способных замещаться на различные органические радикалы [3]. Доказано, что в результате объединения ядра циклотрифосфазена с бензоксазиновым фрагментом посредством химической связи получают высокоэффективные полибензоксазины [4]. Эти соединения демонстрируют повышенную огнестойкость благодаря синергетическому эффекту неорганического ядра и органических заместителей [4]. Это послужило причиной выбора гексахлорциклотрифосфазена, в качестве исходного фосфазена для синтеза бензоксазин-содержащего фосфазена. Это также обусловлено простотой его получения, выделения и преобладанием в реакционной смеси при получении

гексахлорциклотрифосфазена аммонолизом PCl₅ в среде пиридина. Преимуществами этого соединения в контексте данного исследования так же являются гидролитическая устойчивость, стабильность полученных соединений в кристаллическом состоянии и хорошая воспроизводимость методики синтеза [3].

Экспериментальная часть

Синтез гидроксиариленоксифосфазена. Методика синтеза гидроксиариленоксифосфазена на основе гексахлорциклофосфазена (ГХФ) была взята из литературных данных [5].

Синтез бензоксазина на основе гидроксиариленоксифосфазена. 6,00 г (0.0168 моль) гидроксиариленоксифосфазенов поместили в трёхгорлую колбу объемом 50 мл, снабжённую магнитной мешалкой и термометром. В ледяной бане (T ≤ 10 °C) и при постоянном перемешивании медленно добавляли 5,46 г (0.0672 моль) формалина. После достижения однородности реакционной смеси по каплям при постоянном перемешивании добавляли холодный анилин 3, 12 г (0.0336 моль). Затем смесь перемешивалась в течение 30 минут при медленном повышении температуры смеси до 40 °C до достижения однородности реакционной массы. После этого смесь выдерживали при температуре 130 °C течение 3 часов. После завершения реакции продукт был растворён в диэтиловом эфире, затем промыт раствором NaOH и дистиллированной водой. Органическую фазу отделили и сушили над безводным CaCl₂. Затем продукт отфильтровывали, а хлороформ отгоняли на вакуумно-ротаторном испарителе. Окончательную сушку проводили в вакуумном шкафу при 60 °C до постоянной массы. Выход продукта составил 71%.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 (Б) показаны ЯМР ³¹P спектры гидроксиариленоксифосфазена через 12 и 20 часов после начала реакции соответственно. Наличие сигналов I в области 22,6; 22, 21,4, 7,45 и 6,8 м.д. указывает на присутствие пентазамещённого хлорциклотрифосфазена. Это означает, что промежуточный продукт является смесью гекса- и пента-замещённых продуктов реакции, причем последние полностью превращаются в гексазамещённый хлорциклотрифосфазен на конечном этапе реакции, что наблюдается на рисунке 1 (б). По сигналу II в области 9 м.д. на рисунке 1(А и Б) можно утверждать, что прошло полное замещение атомов хлора. Это, также, подтверждает ЯМР ¹H спектр на рисунке 7. Сигнал в области 2,45 м.д. соответствует дейтерированному ДМСО.

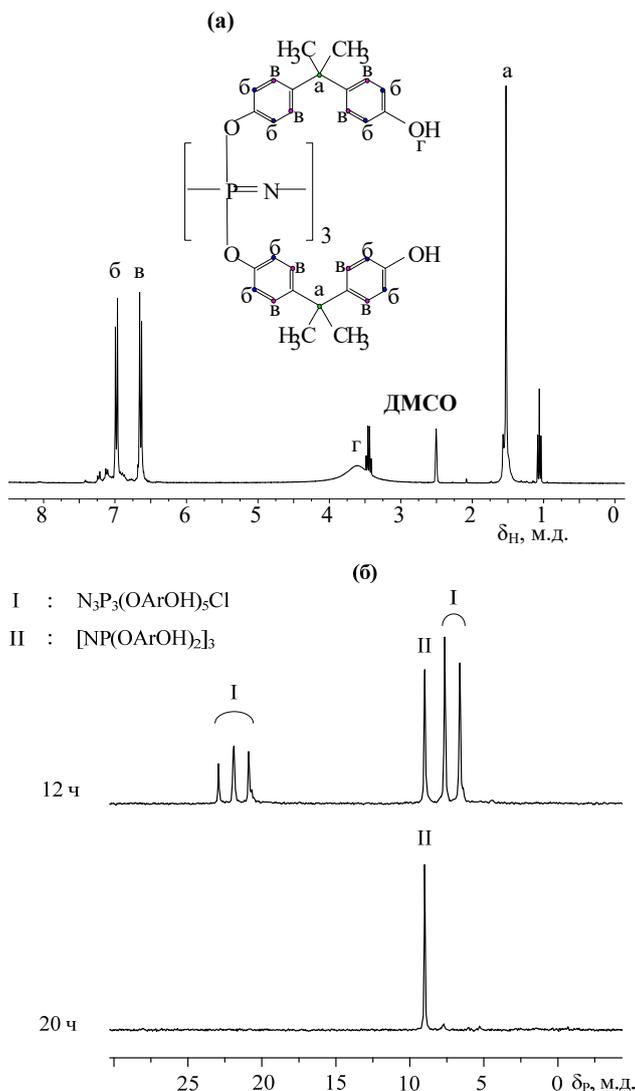


Рис. 1. (а) ^1H ЯМР спектр гидроксиарилоксифосфазена, (б) ^{31}P ЯМР спектр гидроксиарилоксифосфазена через 12 и 20 часов после начала реакции соответственно

В основу методики синтеза фосфазенсодержащего бензоксазинового соединения был положен способ, предложенный Нингом и Ишидой в 1996 году [6]. Синтез проводили в соответствии со схемой 2:

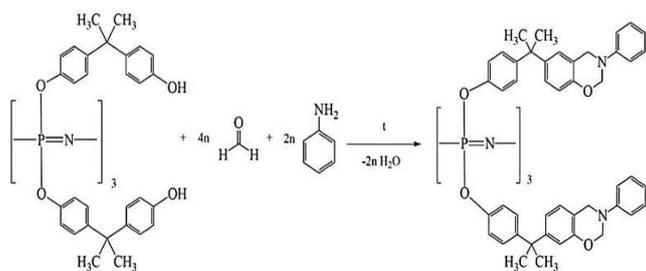


Схема 2. Синтез бензоксазина на основе гидроксиарилоксифосфазена

На ^1H ЯМР-спектре образованного в результате реакции гексазамещённого гидроксиарилоксифосфазена, формалина и анилина соединения (рисунок 2) наблюдаются сигналы (а) и (б) в областях 5.3 и 4.6 м.д., которые соответствуют образовавшемуся в результате реакции оксазиновому кольцу. Сигнал (в) в области 1.71 м.д. соответствует протонам группы $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$; а сигналы, находящиеся в области 6.5 до 7.5 м.д. соответствуют сигналам протонов ароматических колец (г). Данный спектр эквивалентен модельному ВА-а.

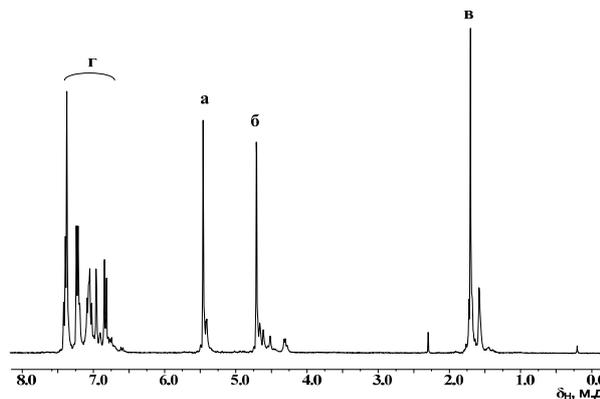


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр фосфазенсодержащего бензоксазина

В результате проведённой исследовательской работы был синтезирован ранее не описанный фосфазен-содержащий бензоксазин на основе гидроксиарилоксифосфазена.

Список литературы

- Ishida O. H., Agag T. (ed.). Handbook of benzoxazine resins. Elsevier.– 2011.– P. 11-20.
- Ishida O. H., «Various Synthetic Methods of Benzoxazine Monomers» в Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology, Amsterdam. Elsevier.– 2017.– P. 3-8.
- Филатов С. Н. Синтез функциональных производных олигоорганоксидотрифосфазенов и полимеров на их основе: дис.... докт. хим. наук.– М., 2016. РХТУ им. Д. И. Менделеева.– 199 с.
- Wu, Xiong, et al. Highly branched benzoxazine monomer based on cyclotriphosphazene: Synthesis and properties of the monomer and polybenzoxazines // Polymer.–2011.–P1004-1012.
- Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе: дис.... канд. хим. наук.– М., 2008. РХТУ им. Д.И. Менделеева.– 110 с.
- Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems : пат. 5543516 США. – 1996.

УДК 678.762

Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Паштова Л.Р.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И МЕТАЛЛОВ W И Cu

Конгапшев Аскер Анибальевич, магистрант 1 года кафедры химической экологии и биохимии, e-mail: asker.kongapshev.93@bk.ru;

Биногерова фарида Ахматовна, магистрант 2 года кафедры химической экологии и биохимии;

Паштова Людмила Руслановна, к.х.н., старший преподаватель кафедры химической экологии и биохимии.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

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

В работе рассматривается возможное решение проблемы деструкции 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 ПБТФ. Если добавка и в основном, и в возбуждённом состояниях химически инертна, то в её присутствии скорость фотохимического превращения полимера становится меньше.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, фотостарение, фотостабилизация, вольфрам, медь, твердость.

PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON PBT AND METAL W AND Cu

Kongapshev A. A., Binogeroва F.A.Pashtova L.R.

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. tungsten, copper, hardness.

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 возбуждённом состояниях 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 деструкции протекает таким образом только в тонком поверхностном слое. Образующееся при поглощении света возбуждённое состояние

светостабилизатора дезактивируется в результате одного из ниже перечисленных процессов: люминесценции, внутренней конверсии, интеркомбинационной конверсии.

Порошкообразные металлы 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 ПБТФ. В связи с этим в данной работе предпринята попытка изучить изменение физико-механических свойств ПБТФ,

стабилизированного неорганическими веществами при фотоокислительной деструкции [2,3,4].

Изучив теоретические аспекты, в настоящей работе получили композиты ПБТФ с W и Cu. 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 формирующей 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/см². Пластины на основе исходного ПБТФ и его композиций для измерения деформационно-прочностных свойств с размерами 100*10*1мм получали также методом прессования при температуре 240 °С и давлении 250кгс/см² (ГОСТ 25.601-80). Фиксация формы изделия происходит в результате охлаждения в пресс-форме 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 $\lambda \geq 300$ нм. Известно, что облучение в течение 100ч в везерометре эквивалентно приблизительно одному году экранирования в природных условиях [1,3,4]. В везерометр устанавливались образцы в виде полосок размером 100*10*1мм. 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 вольфрам и медь. 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% W	21,6
3	ПБТФ (D-201) + 1,0% Cu	13,6

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:

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

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

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

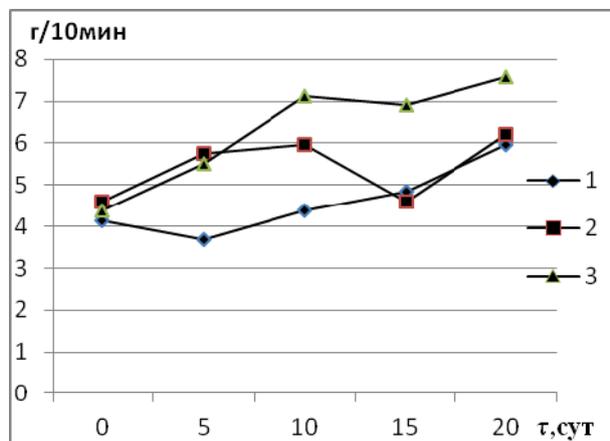


Рис. 1. Изменение ПТР композиций образцов 1- ПБТФ(D-201); 2- ПБТФ(D-201)+1,0%W; 3- ПБТФ(D-201)+1,0%Cu

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% Cu показывает лучший результат. Теоретически вольфрам должен был увеличить твердость образца. По шкале Мооса коэффициент твердости вольфрама равен 6,0, а у меди – 3,0.

Таблица 2. Значения твердости по Шору

№ п/п	Состав композиций	Твердость Н _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% W	66,9	65,2	70,9	68,1	67,6	65,9	68,9	66,9	70,9	68,1
3	ПБТФ (D-201) + 1,0% Cu	68,9	66,1	69,7	67,3	71,3	69,4	70,4	68,4	68,4	66,3

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

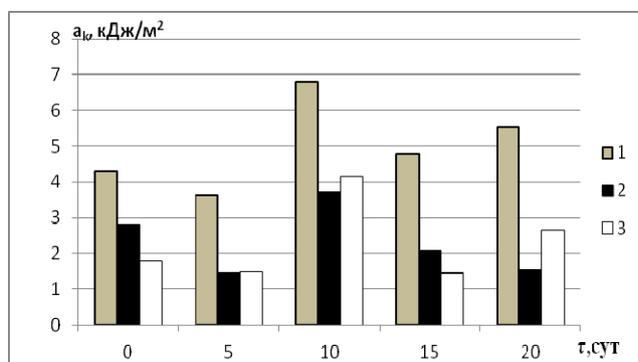


Диаграмма 1. Изменение показателей ударной вязкости при облучении УФ светом образцов:

1- ПБТФ(D-201); 2- ПБТФ(D-201)+1,0%W; 3- ПБТФ(D-201)+1,0%Cu

Как видно из диаграммы 1, добавление вольфрама и меди 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 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 нанокompозитов 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.– 1984. VoL 16.–P. 271-283.

УДК 678.5

Кропачев В.М., Диканова Н.С., Шерышев М.А.

ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕКАЕМОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПРЕСС-ФОРМ, КОНСТРУКТОРСКАЯ ДОРАБОТКА ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Кропачев Владислав Михайлович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: greatcerber94@mail.ru;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Диканова Наталья Сергеевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящей работе рассмотрены неблагоприятные явления, возникающие в изделии при съеме, причины их возникновения и пути их устранения конструкционным путем с помощью совершенствования конструкции пресс-формы.

Ключевые слова: литье под давлением, извлекаемость, съем, конструкция, литьевая форма, дефект.

PROBLEMS OF EXTRACTION OF PRODUCTS FROM PRESS-FORMS, DESIGN WORKING FORMS FOR INJECTION MOLDING

In the present work, unfavorable phenomena that arise in the article during the removal, causes of their occurrence and ways of their elimination by design through the improvement of the design of the mold are considered.

Key words: injection molding, recoverability, removal, construction, mold, defect.

При пробном запуске новой литьевой формы зачастую можно столкнуться с проблемой извлекаемости изделия. В идеале изделие должно при раскрытии остаться в пуансоне пресс-формы, а при дальнейшем раскрытии изделие должно без проблем извлекаться средствами извлечения. Обычно они представляют собой систему толкателей или плиты съема [1,2,3].

В некоторых случаях используются специальные системы, например, при наличии ползуна зачастую система приобретает дополнительные элементы, обеспечивающие съем изделия со знака ползуна. Иногда применяются наклонные и изгибающиеся толкатели [1].

При раскрытии формы отливка может остаться либо целиком, либо частично в одной из плит.

Следует сказать, что весьма распространенной причиной проблем при съеме изделия является неверное определение режима литья или некачественное сырье, используемое для изготовления изделий. На извлекаемость изделий влияют такие параметры режима, как время выдержки под давлением, время охлаждения, температура и давление литья. Также имеет значение температура литьевой формы [2].

При обнаружении проблемы с извлечением изделия следует проанализировать характер этой проблемы, определить вышла ли форма на режим, отвечает ли сырье требованиям процесса.

Удостоверившись, что в процессе литья и подготовки сырья недочетов нет, следует отправить форму на доработку.

Проблемы такого рода часто возникают по следующим причинам:

1. Ошибки при проектировании:

- 1.1. Отсутствие зацепов литниковой системы и формующей полости;
- 1.2. Неверное расположение границы разъема формы;
- 1.3. Неравномерное давление выталкивающих элементов;
- 1.4. Ошибки в проектировании изделия и литниковой системы;
- 1.5. Ошибки в выборе типа толкания;
- 1.6. Ошибки при задании уклонов в изделии и литниковой втулке;
- 1.7. Недостаточный ход подвижных элементов (полуматрицы, составные знаки, ползуны, и т.д.);

2. Ошибки в изготовлении:

- 2.1. Погрешности изготовления формующих элементов формы;
- 2.2. Ошибки при полировке формующих полостей;

3. Повреждения в процессе установки, транспортирования и эксплуатации [1].

После обнаружения проблемы необходимо принять решение, каким образом её устранить. Обычно для этого используются следующие приемы:

1. Создание зацепов либо дополнительных зацепов в проблемном элементе:

1.1. В литниковой системе:

- 1.1.1. Вставка втулки с зацепом типа "ласточкин хвост" и толкателя под место впрыска либо на другие участки разводящего литника;
- 1.1.2. Толкатели литниковой системы можно заглубить на несколько миллиметров;

1.2. В изделии:

- 1.2.1. Ликвидация уклонов в пуансоне и знаках пуансона;
- 1.2.2. Увеличение уклонов в матрице;
- 1.2.3. Обратный уклон в пуансоне и знаках пуансона;
- 1.2.4. Создание дополнительных элементов в формирующей полости, не противоречащих функционалу изделия (поднутрения, бобышки, проточки);
2. Нарушение полировки формирующей полости и литниковой системы в пуансоне;
3. Ликвидация разводящих литников в матрице;
4. Создание небольшого облоя на тыльной стороне изделия [1,3].

При проведении одного или ряда вышеперечисленных мероприятий извлекаемость изделия должна восстановиться. При их выборе необходимо учесть воздействия, которые они могут произвести на готовое изделие. Если в результате функционал изделия не нарушен, то применение методов устранения проблемы оправдано.

Рассмотрим, как на практике осуществляется конструкторская доработка формирующего инструмента на примере изделия "Линза" (рис.1 а).

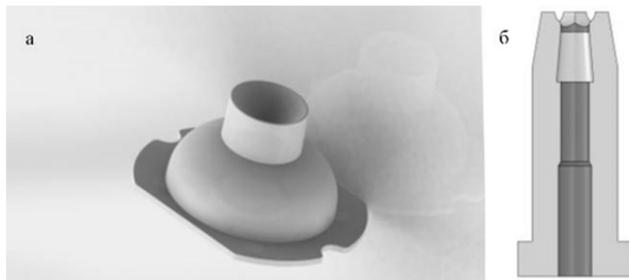


Рис. 1. а) Изделие "Линза", б) Втулка с зацепом типа "ласточкин хвост"

Прежде чем рассматривать способы устранения дефектов, необходимо обозначить границы, за которые при доработке заходить нельзя. Прежде всего - малые габариты формы исключали возможность установки объемных элементов и механизмов. Сталкивание изделия предусматривается плитой толкания. И далее играет роль назначение этого изделия - изделие предназначается для установки в устройствах индикации авиационной промышленности, таких как сигнальные огни взлетно-посадочных полос, проблесковые маячки на габаритных размерах самолетов и вертолетов и обозначения границ высотных объектов инфраструктуры аэропортов и высотных зданий. Следовательно, предъявляются

жесткие требования к геометрии и качеству поверхности изделия.

При первой попытке запуска формы изделие оставалось в матрице. Этому способствовали форма знака, формирующего внутреннюю полость изделия и большой объем изделия, находящегося в матрице. Возникновение этой проблемы ожидалось, поэтому ещё на этапе проектирования были сняты уклоны в "юбке" изделия и напротив впрыска установили втулку с зацепом типа "ласточкин хвост" (рис. 1 б). Однако, этого оказалось мало. При первом выпуске в этот зацеп запирался воздух и зацеп отламывался, тем самым литник не извлекался из втулки. Для устранения этого дефекта был увеличен угол конуса литниковой втулки с 3 градусов до 5 на сторону, были сглажены кромки литниковой втулки и втулки-зацепа. В итоге, при следующем запуске литник надежно извлекался из формы, однако изделия обламывались и оставались в матрице.

Следующим шагом была доработка формирующей полости изделия. Из требований и области применения этой линзы можно сделать вывод, что форму функциональной части категорически нельзя менять. Таким образом, изменения могут касаться исключительно "юбки". Было принято решение нарастить на этой "юбке" в нижней части изделия 2 бобышки высотой в 2 мм, которые послужат дополнительными зацепами для самого изделия. В дополнение к этим мерам, сделали "отрицательный" уклон в 2 градуса по периметру "юбки" и заново, с меньшей шероховатостью, отполировали знаки и формообразующую полость матрицы, дополнительно увеличив шероховатость в формообразующих пуансонах. Этих мер оказалось достаточно для функционирования формы в штатном режиме.

Однако заказчик внес изменения в первоначальный проект. Изменения коснулись количества целых изделий в отливке (их стало три вместо четырех). Четвертое гнездо решено было частично заглушить, чтобы отливать половинку одной из линз для получения возможности комбинирования цветов при сборке. Это привнесло в форму дисбаланс и создало дополнительную плоскость в виде высокой стенки, удерживающей эту половинку на пуансоне. Благодаря этому, изделия во всех гнездах и литниковая система надежно извлекаются из матрицы, а затем плитой съема стягивается с пуансона. Окончательный внешний вид изделия представлен на рисунке 2.

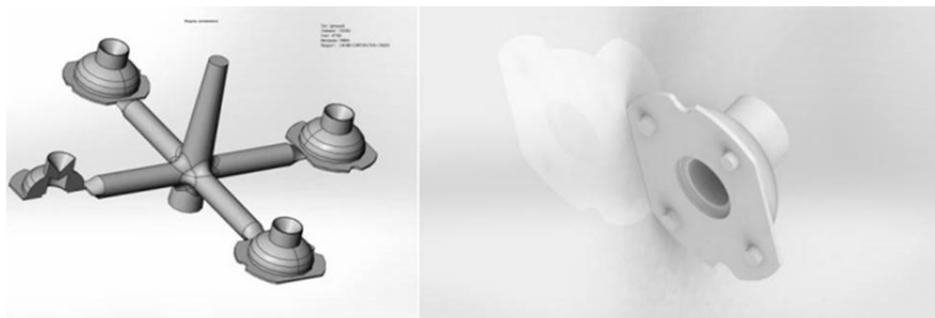


Рис. 2. Изделие "Линза" в окончательном виде

Методом конструкторской доводки формы можно решить, помимо проблем с функционированием формы, ещё и проблему дефектов изделия. Например, при недостаточной эффективности системы толкания на плоских изделиях может пострадать внешний вид лицевой части изделия. Рассмотрим подробнее такой дефект на примере изделия "Сайдинг" (рис. 3). Оно представляет собой большое плоское изделие со средней толщиной стенки 3,5 мм.

В этом случае отчетливо видны следы от цилиндрических толкателей нескольких диаметров по всей лицевой поверхности (рис. 4). Если бы следы оставляли только толкатели одного диаметра, то можно было бы сказать, что эти толкатели не подходят и для решения проблемы необходимо увеличить их диаметр, однако в нашем случае все толкатели оставляют такие следы. Следовательно, необходимо увеличить общую площадь толкания,

добавив еще несколько штук. Проблема была решена добавлением 15 дополнительных толкателей.

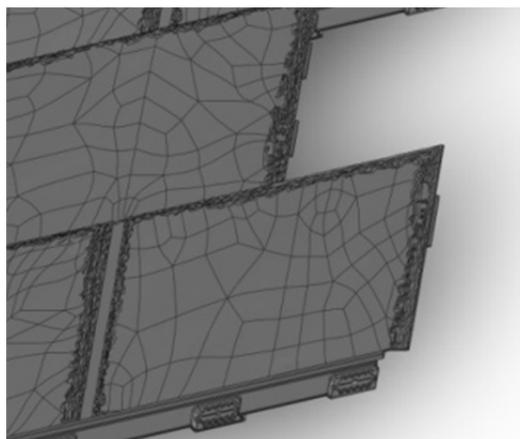


Рис. 3. Общий вид изделия "Сайдинг"



Рис. 4. Дефекты в изделии "Сайдинг"

Таким образом, с помощью конструктивных мер можно добиться штатного функционирования пресс-формы и получения, в конечном итоге, изделий необходимых конфигураций при соблюдении требуемого качества поверхности для обеспечения их функциональности.

Список литературы

1. Справочник по проектированию оснастки для переработки пластмасс. А.П. Пантелеев, М.Ю. Шевцов, И.А. Горячев.– М.: Машиностроение, 1986.– 400 с.
2. Литье пластмасс под давлением. Т.А. Освальд, Л.-Ш. Тунг, П. Дж. Грэмман; под ред. Э.Л. Калинчева.– СПб.: Профессия, 2006.– 712 с.
3. Гастров Г. Конструирование литьевых форм в 130 примерах.– СПб.: Профессия, 2006. – 336 с.

УДК 667.6, 544.654.2, 544.022

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

ОПТИМАЛЬНЫЕ СОСТАВ КОМПОЗИЦИИ И НАПРЯЖЕНИЕ НАНЕСЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Лвин Ко Ко, аспирант кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: lugyangyi2041@gmail.com;

Пелясова Дарья Александровна, студент 4 курса бакалавриата 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, Москва, Россия
125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

Для получения кадмий-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения использовали водные композиции эпоксиаминного полиэлектролитного плёнкообразователя, нейтрализованного уксусной кислотой, и водного раствора ацетата кадмия при различном его количестве в композиции. Электроосаждение проводили в режиме постоянного напряжения при различных его значениях. Выбраны оптимальный состав композиции и напряжение её электроосаждения.

Ключевые слова: полимерные покрытия, ацетат кадмия, кадмиевые покрытия, концентрация, эмульсия, электропроводность, объем, оптимальное напряжение.

THE OPTIMAL CONSIST OF COMPOSITION AND APPLICATION VOLTAGE WHEN RECEIVING CADMIUM-POLYMER COATINGS BY METHOD OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Lwin Ko Ko, Pelyasova D.A., Kvasnikov M. Y.

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

To prepare cadmium-polymer coatings by the cathodic electrodeposition method, aqueous compositions of an epoxyamine polyelectrolyte film former neutralized with acetic acid and an aqueous solution of cadmium acetate at various amounts in the composition were used. Electrodeposition was carried out in the constant voltage mode with its various values. The optimal consist of composition and the voltage of its electrodeposition.

Keywords: polymer coatings, cadmium acetate, cadmium coatings, concentration, emulsion, electrical conductivity, volume, optimal voltage.

Метод окраски электроосаждением водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе плёнкообразователей-электролитов нашел широкое применение в промышленности, так как он является экологически полноценным безотходным циклом [1-3]. Наибольший интерес представляет собой электроосаждение на катоде, как обеспечивающее большую стабильность рабочего раствора в процессе эксплуатации ванны электроосаждения и обеспечивающее лучшую антикоррозионную защиту окрашиваемых поверхностей. Одним из направлений дальнейшего развития этого метода является комбинация его с гальваническими процессами, что позволяет получать таким способом металлополимерные покрытия. Так были получены никель-полимерные, цинк-полимерные и медь-полимерные покрытия, обладающие новым ценным комплексом свойств [4,5]. Представляет интерес получить подобным образом кадмий-полимерное покрытие, так как кадмий - металл, выдерживающий эксплуатацию в морском климате и солевых растворах.

Работа проводилась, как и ранее, с полиэлектролитом - водным раствором эпоксиаминного аддукта, модифицированного изоцианатом, нейтрализованного уксусной кислотой и являющемся связующим грунтовки для катодного электроосаждения GEN 6W 780/973, фирмы «PPG», а также раствором ацетата кадмия, вводимым в систему в различном количестве. Использовалась лабораторная установка для катодного электроосаждения (рис. 1), представляющая собой емкость объемом 500 мл, вольтамперметр и источник питания. Анодом являлась специальная пластина из нержавеющей стали. Процесс перемешивания и термостатирования осуществлялся с помощью магнитной мешалки с подогревом. Термоотверждение проводили при 180⁰С в течение 20 минут. В качестве подложек использовали обезжиренные пластинки из стали 08 КП. Фиксировалась также для каждой композиции удельная электропроводность.

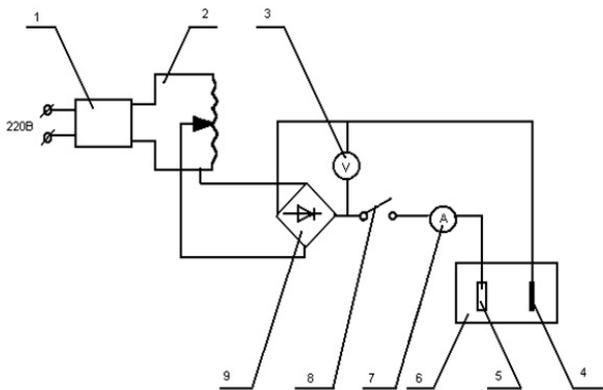


Рис. 1. Установка электроосаждения: 1 – источник; 2 – выпрямитель; 3 – вольтметр; 4 – катод; 5 – анод; 6 – установка; 7 – амперметр; 8 – тумблер; 9 – диодный мост

Для изучения свойств покрытий, полученных на основе кадмий-полимерных композиций, были приготовлены составы с различным содержанием ионов кадмия. Для этого использовался готовый 15% раствор плёнкообразующего и раствор ацетата кадмия с концентрацией 7,9% в различных объёмах (таблица 1). После этого в лабораторной ванне электроосаждения на основе полученных композиций производилось нанесение лакокрасочных покрытий в ванне электроосаждения при температуре 33°C в режиме постоянного напряжения при различных его значениях в интервале 110-240 В для каждой коипозиции в течение 120 секунд.

Таблица 1. Состав изучаемых композиций

№	Состав композиции		Концентрация Cd ²⁺ , г/мл	Удельная электропроводность, мСм/см
	Объём 15% раствора эмульсии, мл	Объём 7,9% раствора ацетата кадмия, мл		
1	500	0	0	1716
2	500	10	0,0015	1990
3	500	20	0,003	2440
4	500	30	0,0044	2700
5	500	50	0,0072	3430
6	500	100	0,0127	4560
7	500	120	0,0153	4870
8	500	140	0,0178	4930
9	500	160	0,0202	5300
10	500	400	0,0351	6500

Образцы, полученные после нанесения перечисленных композиций, обладают следующими свойствами:

- 1 – равномерное глянцевое покрытие желтоватого цвета без видимых дефектов;
- 2-8 – равномерные матовые покрытия с золотистым оттенком без видимых дефектов;
- 9 – темно-желтоватое покрытие с точечными дефектами;
- 10 – неравномерное покрытие, имеющее разнооттеночность и многочисленные дефекты.

На рисунке 2 представлена зависимость удельной электропроводности композиции в зависимости от объёма вводимой добавки. Как известно, удельная электропроводность - это величина, обратная удельному сопротивлению. Она прямо пропорционально зависит от концентрации ионов в единице объёма, скорости их движения и переносимого каждым ионом заряда, что

согласуется с полученными данными. Измерение удельной электропроводности проводились лабораторным кондуктометром.

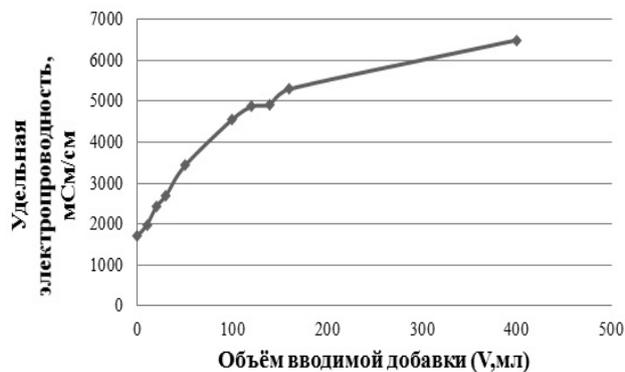


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от объёма вводимой модифицирующей добавки

На рисунке 3 представлен график, из которого следует, что оптимальный состав композиции, исходя из качества получаемых покрытий (бездефектность, равномерность), составляет от 10 до 100 мл 7,9%-го раствора ацетата кадмия на 500 мл 15%-го раствора полиэлектролита (15- 130 мг Cd²⁺ в системе). При большем количестве ацетата кадмия существенно увеличивается электропроводность, что может интенсифицировать электролиз воды.

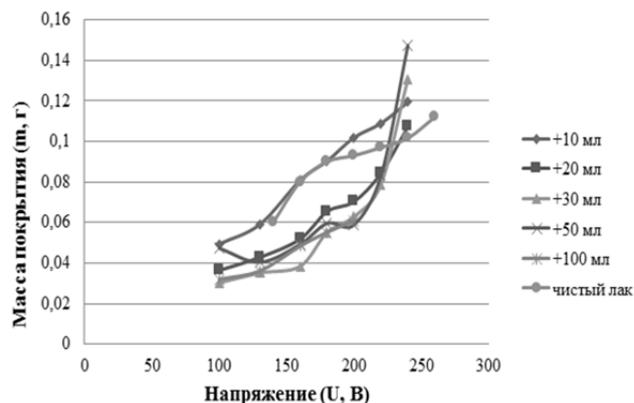


Рис. 3. Выбор оптимального напряжения электроосаждения

Оптимальным интервалом напряжений в процессе электроосаждения из модифицированных кадмием композиций является 160-180 В. Покрытия, полученные в этом режиме, обладают оптимальной толщиной и хорошим качеством.

Список литературы

1. Krylova I.A. // Prog. in Organic Coatings.– 2001. VoL 42.– P.119-131.
2. Квасников М.Ю., Крылова И.А. // Лакокрасочные материалы и их применение.–2001.– № 4.– С. 10-15.
3. Величко А.И., Дворниченко Г.Л. Окрашивание электроосаждением.– К.: УкрИздат. Центр,1994.–319 с.
4. Kvasnikov M.Y, O.A. Romanova, K.N. Smirnov, I.F. Utkina, M.R. Kiselev, Y.M. Korolev, I.A. Krylova, E.M. Antipov, A.A. Silaeva. Obtainment of a Metal- Polimer Coatings via the Simultaneous Combination on the Cathode of Oligomeric Electrolytes and Electrodeposition of Metals.// PolymerScience, Ser. A.– 2015.VoL 57. № 4.– P. 473–479.
5. A.A. Silaeva, M.Y. Kvasnikov, A.V. Varankin, E.M. Antipov, M.R. Kiselev and I.A. Krylova. Heat-Conducting Copper-Polymer Paint and Lacquer Coatings// Russian Journal of Applied Chemistry.– 2015. VoL 88. № 12.– P. 1946–1949.

УДК 615.45

Лусс А.Л., Куликов П.П., Кусков А.Н., Штильман М.И.

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ГЕННОГО ТРАНСПОРТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Лусс Анна Леонидовна, аспирант учебно-научного центра "Биоматериалы", e-mail: al.luss@yandex.ru;
Куликов Павел Павлович, аспирант учебно-научного центра "Биоматериалы";
Кусков Андрей Николаевич, к.х.н., доцент учебно-научного центра "Биоматериалы";
Штильман Михаил Исаакович, д.х.н., профессор, руководитель учебно-научного центра "Биоматериалы»,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Синтезированы амфифильные полимеры на основе поли-N-винилпирролидона, терминированные длинноцепочечными меркаптанами. Их строение и молекулярно-массовые характеристики исследованы с использованием ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии и MASS MALDI спектрометрии. Определены критические концентрации мицеллообразования и ее зависимость от молекулярной массы диблоксополимеров и длины гидрофобного радикала. Сополимеры использованы для получения нанокорпускулярных носителей лекарственных средств.

Ключевые слова: амфифильный полимер, сополимеры N-винилпирролидона, мицелла, полимерная наночастица, внутриклеточный генный транспорт, полимерные сурфактанты.

AMPHIPHILIC POLYMERIC NANOPARTICLES FOR GENE TRANSPORT BASED ON N-VINYLPYRROLIDONE COPOLYMERS

Luss A.L., Kulikov P.P., Kuskov A.N., Shtilman M.I.

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

Amphiphilic polymers based on poly-N-vinylpyrrolidone terminated with long-chain mercaptans have been synthesized. The structure and molecular weight characteristics have been studied by ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopy and MASS MALDI spectrometry. Critical micelle formation concentrations and its dependence on the molecular weight of diblock copolymers and the length of hydrophobic radical have been determined. The copolymers have been used as nanocarpuscular drug carriers.

Keywords: amphiphilic polymer, copolymers of N-vinylpyrrolidone, micelle, polymeric nanoparticle, intracellular gene transport, polymeric surfactants.

Развитие фармакологии последних лет убедительно обозначило генно-инженерные методы в качестве одного из приоритетных направлений развития медицины будущего [1,2]. Постепенный переход от классических Галеновых методов лечения к генной терапии требует развития универсальных систем доставки лекарственных препаратов и генного материала внутрь ядра живой клетки. Несмотря на обилие разработанных методов независимой одновременной доставки разных по природе лекарств внутрь живых тканей, в настоящее время отсутствует удобные универсальные системы доставки генного материала [3]. Использование для этих целей полимерных препаратов, снабженных векторами целевого транспорта, требует весьма сложных химических методов и ограничивается в основном созданием противораковых лекарств [4,5]. В последние годы широкие исследования в этой области привели к общему выводу о том, что наиболее подходящими для генного транспорта являются не классические водорастворимые полимерные носители, а корпускулярные гетерогенные системы [6]. К ним относятся как полимеросомы с непрерывной по глубине полимерной стенкой, так и самоорганизующиеся носители мицеллярного типа. Хорошо известным типом полимеросом являются цианакрилатные

наноносители, получаемые анионной полимеризацией эфиров 2-цианакриловой кислоты [7]. Препараты на основе мицеллярных носителей ДНК хорошо работают в случае клеточных культур и широко применяются в генной инженерии. Широкое распространение получили мицеллы из полианионов, способные связывать нуклеиновые кислоты в интерполимерные комплексы, что повышает эффективность доставки [8]. Однако, полианионные мицеллярные транспортные средства весьма ограничено применимы для генной терапии внутри живого организма. Далеко не все гены способны отщепиться от интерполимерного комплекса в работоспособном состоянии, а кроме того неприятным свойством мицелл является их способность обмениваться содержимым с окружающими тканями и другими мицеллами. Они способны захватывать посторонние гены из межклеточной жидкости, а затем доставлять их внутрь клеток ткани, что небезопасно. Требования, предъявляемые к корпускулярным носителям для генной терапии, предусматривают отсутствие способности образовывать прочные интерполимерные комплексы с нуклеиновыми кислотами или с олигонуклеотидами, а также стабильность в растворе и невозможность обмена

содержимым с другими мицеллами и тканями до момента доставки внутрь клетки.

Предметом настоящего исследования явилось изучение подходов к синтезу исходных поверхностно-активных полимеров пригодных для получения нанокорпускулярных носителей лекарственных средств. Для этой цели синтезировали диблоксополимеры на основе поли-N-винил-2-пирролидона, терминированного длинноцепочечными меркаптанами с алифатическими радикалами различной длины.

Выбор поливинилпирролидона для синтеза амфифильных блоксополимеров связан с уникальным набором его свойств, к которым можно отнести биологическую инертность, отсутствие токсических свойств и способность образовывать лабильные комплексы с полинуклеотидами за счет взаимодействия остатков фосфорных кислот со слабой нуклеофильной пирролидоновой группировкой [9].

Основные характеристики нанокорпускулярных носителей, а именно их размер и тип стенки, которая может быть как и непрерывной по глубине, так и сформированной в виде мицеллярного монослоя, зависят от критической концентрации мицеллообразования, молекулярной массы и соотношения длины блоков в диблоксополимере, из которого они построены. Эти свойства регулировали, изменяя количество молей введенных терминальных заместителей и длину алифатического радикала (рис.1).

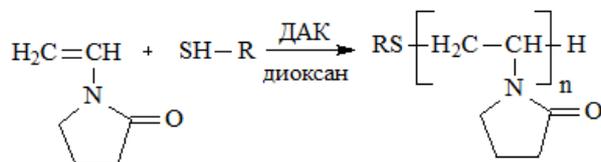


Рис. 1. Схема получения амфифильных полимеров на основе N-винил-2-пирролидона в присутствии передатчика цепи

В качестве передатчиков цепи в работе использовали 3 длинноцепочечных тиола: децил-, гексадецил- и октадецилмеркаптан. С увеличением мольной доли меркаптана, введенного в реакцию, молекулярная масса образующегося полимера падает. При этом содержание тиольных групп в продукте реакции пропорционально возрастает. Это позволяет регулировать молекулярную массу в широких пределах от 30000 до 1000 Да. Кроме того, при низких концентрациях передатчика в реакции снижение M_w зависит от длины алифатического радикала в терминирующей группе. Введение в реакцию относительно длинного октадецилмеркаптана в количестве 0,01 мольн. % позволяет получать высокомолекулярный сополимер с $M_w=30$ кДа, в то время как эквивалентное мольное количество децилмеркаптана приводит к снижению молекулярной массы до 16 кДа. Гексадецилмеркаптан занимает промежуточное положение и позволяет получать полимер с $M_w=20$ кДа (рис.2). При увеличении содержания агента передачи цепи выше 1 мольн. % указанный выше

эффект нивелируется. Существенные различия в эффективности агентов в зависимости от длины алифатического радикала при низких концентрациях в реакционной среде можно объяснить усилением гидрофобных взаимодействий амфифильного терминированного поливинилпирролидона с тиолом с увеличением длины алифатического радикала последнего. Эффект исчезает при насыщении реакционной среды меркаптаном и исчерпанием сайтов для гидрофобного связывания.

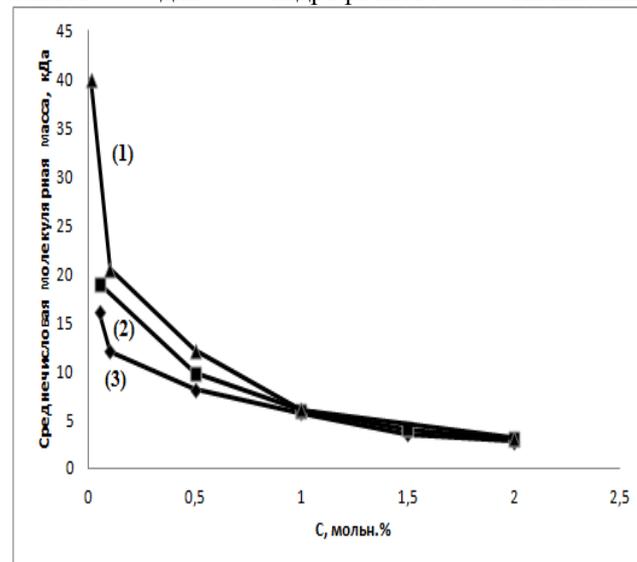


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы полимера от количества введенного: (1) - октадецилмеркаптана, (2) - гексадецилмеркаптана, (3)- децилмеркаптана

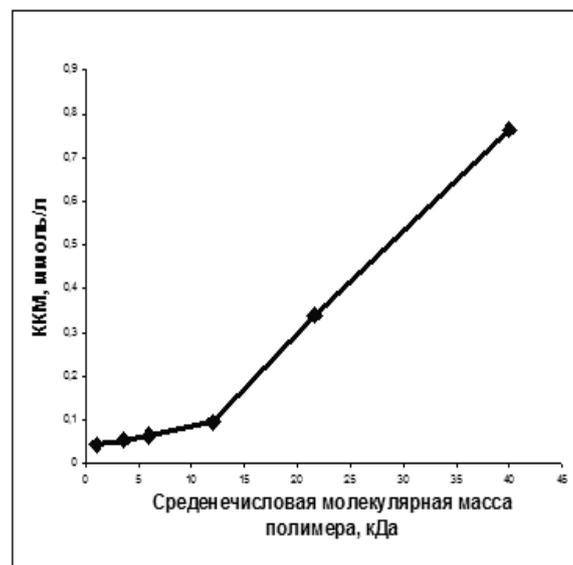


Рис. 3. Зависимость ККМ амфифильных полимеров от их среднечисловой молекулярной массы

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли спектрофотометрическим методом по возрастанию интенсивности флуоресценции дифенилгексатриена (ДФГТ) в качестве индикатора мицеллообразования при $\lambda=433$ нм и длине волны возбуждающего излучения $\lambda=366$ нм. ККМ полученных амфифильных полимеров зависит как от длины

введенного терминального радикала, так и от среднечисловой молекулярной массы поливинилпирролидинового фрагмента молекулы. Введение гидрофобных заместителей возрастающей длины в полимеры с одинаковой молекулярной массой приводит к закономерному уменьшению ККМ. Так, введение октадецилмеркаптана в полимер с $M_w=3,5$ кДа позволяет получать поверхностно-активный сополимер с $K_{CM} = 0,054$ ммоль/л, в то время как аналогичный продукт с децильным терминальным заместителем имеет ККМ в 20 раз более высокий (1 ммоль/л), а с гексилным- в 40 раз выше (2 ммоль/л).

Зависимость ККМ от молекулярной массы сополимера носит значительно более сложный характер. У всех исследованных полимеров независимо от длины алифатического терминального радикала ККМ возрастает с увеличением M_w . Зависимость носит линейный характер вплоть до $M_w=12$ кДа, однако, дальнейшее увеличение M_w выше указанного значения приводит к резкому возрастанию ККМ, при этом на графике зависимости ККМ от M_w (рис.3) наблюдается резкий перегиб. Такой характер зависимости описан для полисахаридов, содержащих гидрофобные заместители в боковой цепи. Явление объясняется изменением характера межмолекулярного взаимодействия при увеличении молекулярной массы гидрофильной части полимера выше длины кинетического сегмента, экранирования гидрофобных групп и затруднённого вследствие этого формированию мицелл [10].

Предложен способ получения амфифильных поверхностно-активных полимеров ПВП, содержащих жирные терминальные заместители, радикальной полимеризацией мономера в присутствии агента передачи цепи тиольного типа.

Изменяя содержание и длину алифатического тиола получены амфифильные сополимеры с молекулярной массой от 1 до 40 кДа. Обнаружено закономерное уменьшение молекулярной массы с уменьшением длины радикала в молекуле передатчика цепи.

Изучена зависимость критической концентрации мицеллообразования от содержания терминальных заместителей и молекулярной массы полимера. Значения ККМ находятся в микромолярном диапазоне.

Гидрофильно-гидрофобный баланс амфифильных терминированных сополимеров пливинилпирролидона регулировали, имея целью разработку способов получения нанокорпускулярных носителей с контролируемой гидрофобностью. Это требуется для эффективного управления коэффициентом распределения

инкапсулируемого физиологически активного вещества между дискретной фазой и дисперсионной средой. Предложенный подход позволяет контролировать гидрофобность амфифильного полимера стенки капсулы, изменяя мольное соотношение звеньев ПВП и терминальных углеводородных радикалов. Использование низкомолекулярного сополимера и длинноцепного меркаптана позволяет получать наиболее гидрофобные материалы для конструирования капсул мицеллярного типа.

Список литературы

1. Goonoo N., Jeetah R., Bhaw-Luximon A. и Jhurry D., Polydioxanone-based bio-materials for tissue engineering and drug/gene delivery applications. // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* –2015. VoL 97. № B. – P. 371-391.
2. B. C.J., Kozielski K.L., Green J.J., Exploring the role of polymer structure on intracellular nucleic acid delivery via polymeric nanoparticles. // *Journal of Controlled Release.*–2015. VoL 219. – P. 488-489.
3. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V. and Maleev V.I. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // *Journal of Material Chemistry. B.* –2014. VoL 2. – P. 4310-4317.
4. Yang S., Li N., Liu Z., Sha W., Chen D., Xu Q., Lu J., Amphiphilic copolymer coated upconversion nanoparticles for near-infrared light-triggered dual anticancer treatment// *Nanoscale.*–2014. VoL 6. № 24.– P. 14903-14910.
5. Dyatlov V., Kruppa I., Grebeneva T., Kireyev V., Sokolskaya I. Characteristics of covalent linkage of gossypol to dialdehyde dextran // *Chemistry of Natural Compounds.*–2016. VoL 4.– P. 542.
6. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994.
7. Dyatlov V.A., Rustamov I.R., Grebeneva T.A., Maleev V.I., Gololobov Yu.G., Kireev V.V. Synthesis of 2-cyanoacryloyl chloride and its interaction with O- and S- nucleophiles // *Mendeleev Communications.*– 2013. VoL 23. №. 6. –P. 356.
8. Kargov S.I., Zhiryakova M.V., Zezin A.B., Kabanov V.A. Competitive reactions in solutions of DNA and water-soluble interpolyelectrolyte complexes // *Biopolymers.*–1995 VoL 35.– P. 523-531.
9. Kuskov A.N., Shtilman M.I., Goryachaya A.V., Tashmuhamedov R.I., Yaroslavov A.A., Torchilin V.P., Tsatsakis A.M., Rizos A.K. Self-assembling nanoscaled drug delivery systems composed of amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2007. VoL 353.–P. 3969-3975.

УДК 678.5

Мараховский К.М., Водовозов Г.А., Папина С.Н., Панова Д.Н., Новоселова Ю.И.,
Осипчик В.С.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИКАУЧУКОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ОТ СПОСОБА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Мараховский Константин Маркович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: k_mara67@mail.ru;

Водовозов Георгий Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Папина Светлана Николаевна, магистр 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Панова Дарья Николаевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Новоселова Юлия Ильинична, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе были получены препреги и композиты на основе модифицированного связующего методами прессования и вакуумной инфузии, разработан наиболее эффективный режим отверждения. Проведены исследования влияния методики создания композиционных материалов на прочностные характеристики углепластиков.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, углеродная ткань, каучук, композит, вакуумная инфузия, прессование.

DEPENDENCE OF STRENGTH OF COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF EPOXY-SCIENTIFIC BINDING FROM THE METHOD OF ITS OBTAINING

Marakhovskii K. M., Vodovozov G. A., Papina S. N., Panova D. N., Novoselova J.I., Osipchik V. S.

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

In the work, prepregs and composites were prepared on the basis of the modified binder by pressing and vacuum infusion methods, the most effective curing regime was developed. Investigations of the influence of the method of creating composite materials on the strength characteristics of carbon plastics have been carried out.

Keywords: epoxy resins, carbon cloth, rubber, composite, vacuum infusion, pressing.

Разработка новых композиционных материалов (КМ) очень важна для развития современных технологий. Композиты с высокими удельными прочностными характеристиками применяют в авиации, строительстве, машиностроении и других отраслях промышленности. Однако, несмотря на большое развитие технологии создания армированных композиционных материалов, все еще не удается до конца реализовать рассчитанный потенциал применяемых в них углеродных волокон. Это связано с недостатками используемых матриц, такими как низкая ударная прочность и низкая деформативность при нагрузке.

Основная масса эпоксидных связующих, применяемых в настоящее время, разработана на базе эпоксидиановых смол. Существует большое количество работ, посвященных модификации эпоксидного связующего для улучшения его свойств, и, следовательно, свойств композиционных материалов. Одним из распространенных методов является добавление бутадиенового каучука в систему. Разработки в этом направлении привели к

созданию направления эпоксидно-каучуковых материалов и множеству научных работ [1,2]. Наиболее эффективное распространение в качестве модификаторов получили бутадиеновые и бутадиенакрилонитрильные сополимеры с реакционными группами и молекулярной массой 3000 – 4000. По литературным данным был сделан вывод о том, что эластификатор (каучук) не связывается химически с эпоксидной смолой, а распределен в ней в виде микро капель коллоидных размеров, образуя при этом гетерогенную структуру. В полученном связующем эпоксидная часть обеспечивает жесткость и теплостойкость, а эластичная фаза изменяет характер разрушения стеклообразной матрицы, уменьшая хрупкость.

Исходя из предыдущих работ было показано, что введение 12,5 % бутадиен-стирольного каучука СКДСН, производства Ефремовского завода синтетического каучука, приводит к существенному улучшению деформационно-прочностных свойств эпоксидных связующих (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики эпоксидного связующего

Композиция	σ_p , МПа	ε , %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	a_n , кДж/м ²
ЭД-20 + DEN 431, отвердитель СФ 340А	10	2,5	48	52	54
ЭД-20 + DEN 431, отвердитель СФ 340А, модификатор СКДСН 12%	28	7,2	80	61	89

σ_p – предел прочности при разрыве; ε – относительное удлинение при разрыве; $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии; $\sigma_{изг}$ – предел прочности при изгибе; a_n – ударная вязкость

Вероятно, это свидетельствует о встраивании эластичных молекул каучука в сетчатую структуру эпоксидного связующего, приводящем к повышению как прочностных, так и энергопоглощающих свойств связующего. Частицы каучука регулируют деформацию в матрице путем обеспечения значительных концентраций напряжения в местах возможной инициации локальных напряжений [3].

Хорошее смачивание волокна связующим является необходимым условием получения высокопрочных композитов. Поэтому в работе было исследовано влияние концентрации модификатора и температурных условий обработки волокон на их смачивание. Критерием оценки служил краевой угол смачивания (рис. 1). Величина краевого угла смачивания определяется соотношением сил межмолекулярного взаимодействия внутри жидкой фазы (связующего) и между молекулами жидкости и твердого тела (наполнителя – углеродных волокон) на поверхности раздела [4].

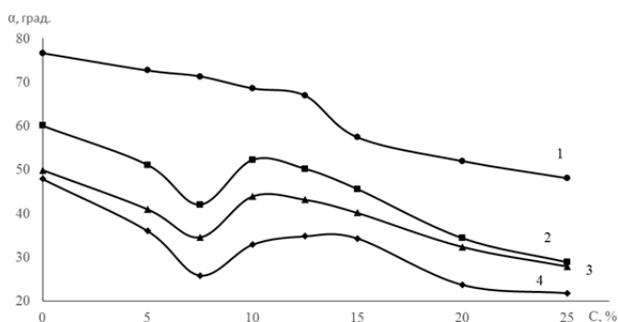


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания поверхности от содержания СКДСН в составе связующего:

1 – при температуре 21 °С; 2 – при температуре 50 °С; 3 – при температуре 75 °С; 4 – при температуре 100 °С
α – краевой угол смачивания поверхности; *С* – концентрация каучука в системе

Как видно из рисунка 1, при увеличении концентрации каучука в связующем краевой угол смачивания снижается, что свидетельствует о положительном влиянии модификации. Повышение температуры связующего также облегчает процесс пропитки волокон вследствие улучшения смачивания.

Помимо очевидных проблем при создании композиционных материалов, связанных с недостатками эпоксидных связующих, существует проблема выбора технологии производства. Создание композитной детали – это комплексная задача, при решении которой необходимо совмещать вопросы химии и технологии одновременно. В последнее время широко распространены дешевые безавтоклавные методы производства. В работе рассматривались три таких метода: 1 – ручная пропитка ткани и последующее прессование при температурах отверждения; 2 – двухстадийная технология: пропитка ткани методом вакуумной инфузии (создание препрега), сбор пакета вручную и последующее прессование при температурах

отверждения; 3 – пропитка ткани методом вакуумной инфузии и отверждение в пакете при необходимых температурах.

Известно, что прочность КМ в целом зависит от режима переработки и условий отверждения связующего, влияющих на уровень остаточных напряжений. Оптимальный режим прессования является одним из путей снижения внутренних напряжений в полимерной матрице. Для достижения оптимальных характеристик был подобран технологический режим производства композиционных материалов (рис. 2). Кривая под номером 1 соответствует температурному режиму отверждения образцов, кривая под номером 2 соответствует режиму уровня вакуума (при использовании вакуумной инфузии).

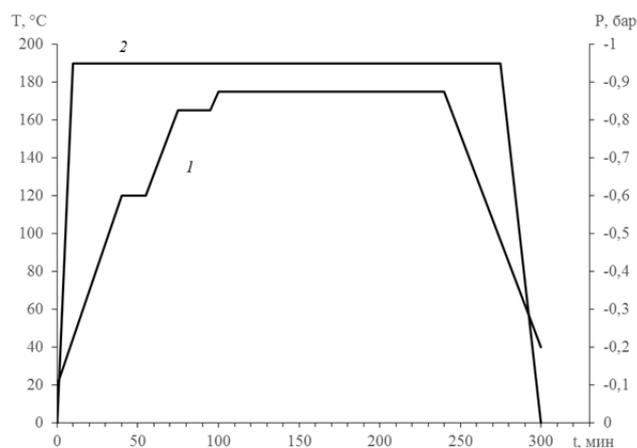


Рис. 2. Параметры технологического режима вакуумной инфузии:

1 – кривая температуры; 2 – кривая уровня вакуума
T – температура; *t* – время; *P* – уровень вакуума

По разработанному режиму были получены композиционные материалы на основе модифицированного каучуком СКДСН связующего и конструкционной углеродной ткани (марки УТ-900-3, содержит 3000 элементарных филаментов в каждой нити). Содержание смолы в каждом методе было одинаковым и равнялось примерно 35 мас. %. Для испытаний из полученной пластины углепластика вырезались прямоугольные образцы размерами, соответствующими ГОСТ, для их испытания на растяжение.

При растяжении определяли не только максимальную нагрузку (рис. 3), но и модуль упругости (рис. 4). Окончанием испытания служил разрыв образца или расслоение слоев углепластика.

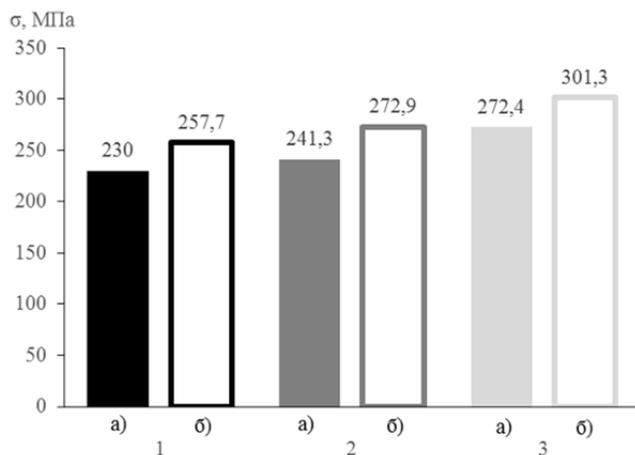


Рис. 3. Влияние технологического метода на предел прочности:

1 – метод прессования; 2 – метод пропитки ткани вакуумной инфузией и прессование; 3 – метод вакуумной инфузии

Композиции: а – без модификатора; б – с модификатором

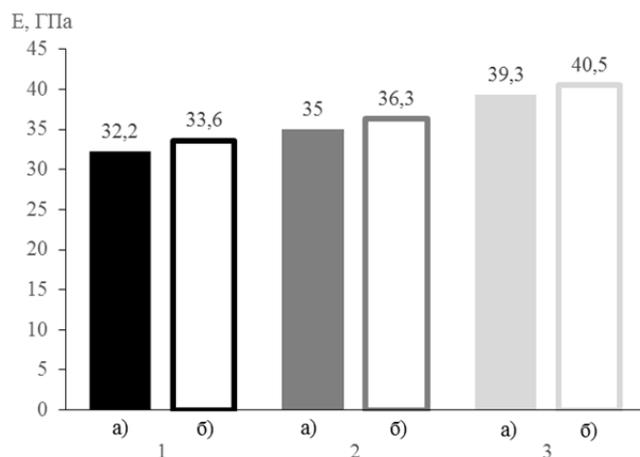


Рис. 4. Влияние технологического метода на модуль упругости:

1 – метод прессования; 2 – метод пропитки ткани вакуумной инфузией и прессование; 3 – метод вакуумной инфузии

Композиции: а – без модификатора; б – с модификатором

Как видно из рисунков, на значения прочности при разрыве и модуля упругости образцов КМ оказывает влияние состав связующего: данные показатели при использовании связующего, модифицированного СКДСН, выше примерно на 10%. Вероятно, низкая плотность нитей в ткани нити УТ-900-3 приводит к тому, что проникновение связующего в межволоконное пространство армирующего наполнителя облегчается и его роль в

обеспечении прочности КМ возрастает: прочность при разрыве КМ, полученного инфузией при использовании связующего, модифицированного СКДСН, увеличивается более чем на 15% при сохранении значений модуля упругости на прежнем уровне.

Сравнительный анализ свойств образцов, полученных по различным технологиям (прессованием, горячей вакуумной инфузией и по двухстадийной технологии, сочетающей инфузию и прессование), показал, что наибольшей прочностью при растяжении (эластичностью) обладают композиционные материалы, полученные методом горячей инфузии.

Список литературы

1. Патент US8796360 B2 Epoxy-rubber composition for cured materials Заявл. 24.11.2010, Оpubл. 05.08.2014.
2. Патент WO2015088943 A1 Epoxy composition containing core-shell rubber Заявл. 08.12.2014, Оpubл. 18.06.2015
3. Ньюмен С. Модификация пластмасс каучуками // Полимерные смеси. Под ред. Пола Д., Ньюмена С.– М.: Мир, 1981. Т.2.– С. 70-98.
4. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Учеб. пособие. М.: МГУ, 2010. – 68 с.
5. Технические свойства полимерных материалов, под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А.А.– СПб: Профессия, 2009. –560 с.
7. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского.– М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
8. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. М.: Издательство МАИ, 1997. 404 с.
9. 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.

УДК 625.7.06

Маркова М.А., Машкова А.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Маркова Мария Александровна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Машкова Анастасия Алексеевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: olikhova@gmail.com

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе проведено исследование влияния размера частиц и содержания резинового наполнителя на свойства битумно-резиновых вяжущих для дорожного строительства. Показана возможность регулирования деформационно-прочностных свойств и теплостойкости вяжущих при введении в их состав глицидилсодержащей алифатической смолы.

Ключевые слова: асфальтобетоны, полимерно-битумные вяжущие, битумно-резиновые вяжущие, резиновая крошка, глицидилсодержащая смола, температура размягчения, пенетрация, прочность при разрыве.

INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE PROPERTIES OF BITUMEN BINDERS FOR ROAD CONSTRUCTION

Markova M.A., Mashkova A.A., Olikhova Yu.V., Osipchik V.S.

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

At the present paper the influence of the particle size and the content of rubber filler on the properties of bituminous rubber binders for road construction is discussed. The possibility to regulate the stress-strength properties and the heat resistance of the binders with glycidyl-containing aliphatic resin is shown.

Keywords: asphalt, polymer-bituminous binders, bitumen-rubber binders, rubber crumb, glycidyl-containing resin, softening point, penetration, tensile strength

Развитие транспортной системы Российской Федерации невозможно без строительства новых и реконструкции имеющихся автомагистралей. Решение этой задачи входит в перечень государственных целевых программ [1] и, безусловно, потребует производства значительного объема материалов для дорожного строительства, в том числе асфальтобетонных смесей с улучшенными свойствами, способных обеспечить длительную эксплуатацию дорожных покрытий в жестких и разнообразных климатических условиях нашей страны.

На протяжении последних десятилетий в состав дорожных битумных вяжущих, являющихся, наряду с каменным наполнителем, обязательной составляющей асфальтобетонных смесей, вводятся различные добавки – олигомерные или полимерные компоненты, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, отходы различной природы [2]. Необходимость модификации нефтяного дорожного битума (БНД) объясняется его высокой хрупкостью при пониженных температурах, а также недостаточно высокими прочностными характеристиками. Возросшая интенсивность дорожного движения и повысившиеся требования к качеству дорожного полотна привели к тому, что асфальтобетоны на основе не модифицированного битума уже не в состоянии удовлетворять современным требованиям. В связи с этим были приняты новые нормативные документы по

производству модифицированных битумных дорожных вяжущих. Их применение на практике приводит к повышению прочностных характеристик асфальтобетонов, их тепло- и морозостойкости, что, в свою очередь, позволяет увеличить межремонтный срок службы дорожного покрытия, а, следовательно, снизить стоимость его эксплуатации.

В настоящее время существует две основных тенденции модификации битумных вяжущих [3, 4]:

– введение в их состав стирол-бутадиен-стирольных блоксополимеров (СБС) или их аналогов, позволяющее добиться повышения деформационно-прочностных свойств асфальтобетонов;

– модификация вяжущих резиновой крошкой (РК) или резиновым порошком (РП).

Последний способ заслуживает особого внимания в связи с тем, что РК и РП, используемые для модификации битумных вяжущих, как правило, являются продуктами вторичной переработки автопокрышек. Это дает возможность не только улучшить свойства вяжущего, но и попутно решить важную экологическую задачу повторного использования значительного количества отработанных автомобильных шин, являющихся отходами IV класса опасности и подлежащих обязательной утилизации [5]. Важным достоинством битумно-резиновых вяжущих является упрощенная, по сравнению с полимерно-битумными вяжущими (ПБВ), технология приготовления. Для растворения

СБС в битуме требуется его длительное (от 8 до 24 ч) растворение в пластификаторе, в качестве которого обычно используют индустриальное масло или гудрон, негативно сказывающиеся на свойства вяжущего.

В данной работе в качестве основного компонента битумного вяжущего выбрали битум нефтяной дорожный вязкий марки БНД 60/90, выпускаемый по ГОСТ 22245-90. Основные свойства БНД представлены в таблице 1. Для сравнения в этой же таблице приведены свойства битумно-резинового композиционного вяжущего Битрэк [6].

Таблица 1. Свойства битумных материалов

Наименование показателей	Марки	
	БНД 60/90	Битрэк 60/90
Глубина проникания иглы, дмм, при 25°C, не менее при 0°C, не менее	60	60-90
	20	15
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	47	53
Индекс пенетрации	от -1 до +1	–

Для улучшения свойств битумного вяжущего в его состав вводили РП – отсев резиновой крошки с размером частиц 0,5 мм. Малый размер частиц РП способствует его быстрому набуханию и равномерному распределению в битуме.

Регулирование свойств битумно-резиновых вяжущих осуществляли введением алифатической смолы, содержащей простую эфирную связь (АС). Массовая доля глицидиловых групп в АС – 26-30 %, вязкость – 80-120 мПа·с. Выбор модификатора обусловлен возможностью образования сетчатых структур в присутствии функциональных групп, имеющихся в составе окисленных битумов, и частиц резины, подвергающихся частичной деструкции в процессе высокотемпературного смешения с битумом.

Образцы получали по "мокрому" способу, то есть путем последовательного введения всех модификаторов в битум, нагретый до температуры 140-160°C в условиях интенсивного перемешивания. Смешение компонентов проводили при помощи высокоскоростной мешалки в течение 1 ч.

Критериями оценки влияния предлагаемых модификаторов на свойства вяжущих служили показатели, представленные в таблице 1. Глубину проникания иглы определяли на пенетрометре М-984 ПК по ГОСТ 11501-78, температуру размягчения определяли по методу кольца и шара по ГОСТ 11506-73. Индекс пенетрации, характеризующий пластические свойства вяжущих определяли по ГОСТ 22245-90. Влияние модификаторов на деформационно-прочностные свойства изучали путем построения динамометрических кривых.

Испытания образцов проводили на разрывной машине ТИРАТЕСТ 2150 при скорости нагружения 50 мм/мин. Расчеты прочности и удлинения при разрыве осуществляли по ГОСТ Р 54553-2011.

Содержание РК в битумно-резиновых вяжущих составляет, как правило, 10-20 масс. %. Ранее были проведены исследования с вяжущим, содержащим с своем составе 10 масс. % РК с размером частиц 0,63 мм. В данной работе было установлено, что при замене РК на РП, имеющий меньший размер частиц, свойства вяжущего изменяются (табл. 2).

Таблица 2. Свойства битумно-резиновых вяжущих 80 масс. % БНД + 10% отходов резины

Наименование показателей	вид и размер частиц наполнителя, мм	
	РК, 0,63	РП, 0,5
Глубина проникания иглы, дмм, при 25 °C при 0 °C	66	45
	30	26
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	74	72
Прочность при максимальной нагрузке, кПа	80	120
Относительное удлинение при разрыве, %	60	56

Как видно из таблицы, уменьшение размера частиц резины приводит к снижению удлинения и пенетрации при повышении прочности образцов. Частицы РП имеют меньшие размеры и более развитую поверхность. Можно предположить, что термоокислительная деструкция РП протекает более интенсивно, чем РК. В результате образуются продукты деструкции, способные вступать во взаимодействие с функциональными группами битума, что приводит к упрочнению вяжущего.

Повышение прочностных характеристик асфальтобетонов – одна из основных задач, решение которой позволит увеличить срок службы дорожных покрытий. Прочность асфальтобетонов, в свою очередь, обеспечивается физико-механическими и адгезионными свойствами вяжущего. Для регулирования свойств битумно-резинового вяжущего в его состав вводили АС. Было исследовано совместное влияние АС и содержания РП на свойства вяжущих. На рисунке 1 представлены динамометрические кривые исследуемых составов.



Рис. 1. Динамометрические кривые битумно-резиновых вяжущих

Рассмотрение представленных зависимостей позволило сделать вывод о том, что при введении АС в состав вяжущего, содержащего 5 масс. % РП, возрастает максимальная нагрузка при растяжении образцов при одновременном снижении деформируемости. Уменьшение содержания РП в составе вяжущего приводит к повышению прочности при растяжении и удлинения при разрыве. Изменение соотношения компонентов оказывает влияние на весь комплекс свойств битумно-резинового вяжущего (табл. 3).

Таблица 3. Влияние содержания РП на свойства вяжущего на основе БНД, модифицированного АС

Наименование показателей	Содержание РП, масс. %		
	5	10	20
Глубина проникания иглы, дмм, при 25°C, не менее	33	26	35
	15	17	15
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	76	77	84
Индекс пенетрации	-1,0	-1,2	0
Прочность при растяжении, кПа	48	85	66
Прочность при разрыве, кПа	13	28	5
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %	23	21	28
Относительное удлинение при разрыве, %	130	51	56

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что введение в состав битумного вяжущего АС при всех концентрациях РП значительно снижает пенетрацию при одновременном повышении теплостойкости вяжущих. Вероятно, подобное изменение свойств объясняется взаимодействием между глицидиловыми группами АС и функциональными группами, имеющимися в частично деструктурированном РП и битуме. В дальнейшем, для повышения пенетрации в состав вяжущего планируется вводить пластификатор. Максимальное удлинение при разрыве наблюдается при испытании образцов вяжущего с 5 масс. % РП, наибольшая прочность при растяжении и разрыве – у вяжущего, содержащего 10 масс. % РП. Однако, его индекс пенетрации не соответствует норме. Теплостойкость всех исследуемых составов существенно превышает теплостойкость битума БНД 60/90 и вяжущего Битрэк 60/90.

На основании представленных результатов исследований следует сделать вывод о том, что модификация битумно-резиновых вяжущих реакционноспособными соединениями является перспективным способом получения высокопрочных и теплостойких материалов для дорожного строительства. Для повышения пенетрации вяжущих до требуемых значений необходимо вводить в состав вяжущего эластифицирующие добавки и/или снижать концентрацию АС.

Список литературы

1. Государственная программа Российской Федерации "Развитие транспортной системы". Утверждена постановлением правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г. № 319. – 162 с.
2. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. Учебно-методическое пособие. – М.: "ЭКО-ИНФОРМ", 2008. – 117 с.
3. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства: обзорная информация. – М.: СОЮЗДОРНИИ, 2002. Вып. 4. 48 с.
4. Руденский, А.В., Никонова О.Н. Резинобитумные вяжущие. Различные варианты технологии приготовления // Дороги и мосты: Сб. науч. трудов. – М.: РОСДОРНИИ, 2008. Вып. 19/1. – С. 215-223.
5. Федеральный закон "Об отходах производства и потребления" от 24.06.1998 № 89-ФЗ.
6. Официальный сайт компании «БИТРЭК» [Электронный ресурс] / URL: <http://www.битрэк.рф> (дата обращения 12.05.17).

УДК 541.64:547.1.128

Миняйло Е.О., Быковская А.А., Ле Фу Шоан, Бредов Н.С.

СИНТЕЗ МЕТИЛ-, ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ МЕТОДОМ АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**Миняйло Екатерина Олеговна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru;**Быковская Анна Андреевна**, магистрант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;**Ле Фу Шоан**, аспирант 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, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.*Методом ацидогидролитической сополиконденсации фенилтриметоксисилана и метилтриметоксисилана в среде уксусной кислоты получены олигосилсесквиоксановые смолы с метильными и фенильными заместителями у атома кремния. Строение и состав полученных олигомеров анализировали методом MALDI-TOF масс-спектрометрии.***Ключевые слова:** ацидолиз, гидролитическая поликонденсация, фенилтриметоксисилан, метилтриметоксисилан, олигосилсесквиоксаны.**SYNTHESIS OF METHYL-, PHENYL-CONTAINING OLIGOSILSESQUIOXANES VIA ACIDOHYDROLYTIC POLYCONDENSATION METHOD**

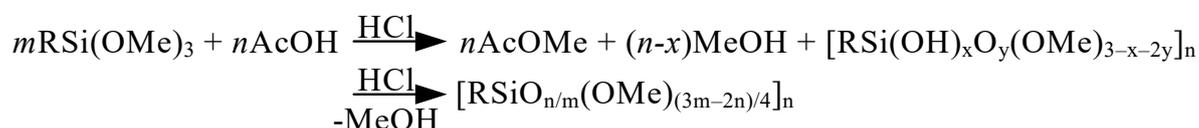
Minyaylo E.O., Bykovskaya A.A., Le Phu Soan, Bredov N.S.

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

*Oligosilsesquioxane resins with methyl and phenyl substituents at the silicon atom were synthesized by acidohydrolysis copolycondensation of phenyltrimethoxysilane and methyltrimethoxysilane (MTMS) in the medium of acetic acid. The structure and composition of prepared oligomers was analyzed by MALDI-TOF mass spectrometry.***Key words:** acidolysis, hydrolytic polycondensation, phenyltrimethoxysilane, methyltrimethoxysilane, oligosilsesquioxanes.

Научный интерес к разработке новых методов синтеза поли- и олигосилсесквиоксанов (ОССО) различного строения неизменно находится на высоком уровне. Основным методом синтеза олигосилсесквиоксанов является гидролитическая поликонденсация органотриалкоксисиланов [1]. Однако более удобным является альтернативный метод ацидогидролитической поликонденсации, активно разрабатываемый в последние два десятилетия [2]. Его особенностью является формирование силоксановой связи в поликонденсационных процессах в гомогенной среде с участием силанольных групп, образующихся

под действием воды, которая, в свою очередь, образуется при взаимодействии кислоты со спиртом [3]. В [4] показано, что проведение реакций ацидолиза органоалкоксисиланов в среде уксусной кислоты позволяет существенно улучшить контроль процесса, прежде всего в отношении контроля структуры образующихся продуктов. Это связано с тем, что уксусная кислота и спирт являются активной средой реакции, которая растворяет реагенты, продукты и является сореагентом. Схема реакции 1 может быть представлена следующим образом:



В [5] проводили реакцию частичного соацидолиза фенилтриметоксисилана (ФТМС) и метилтриметоксисилана (МТМС) (молярное соотношение 1:2) в присутствии уксусной кислоты при молярном соотношении силанов и кислоты, равном 1:1.75. В результате синтеза было получено соединение, средний состав которого соответствует брутто-формуле $[\text{RSi}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{1.25}]_8$.

Таким образом представляется перспективным получать метил-, фенилсодержащие олигосилсесквиоксановые смолы методом

совместного ацидолиза соответствующих алкоксисиланов.

Экспериментальная часть

Фенилтриметоксисилан (ФТМС) – продукт фирмы “Sigma-Aldrich” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 233\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.468$) использовали без дополнительной очистки.

Уксусная кислота ледяная – продукт марки ХЧ. Использовали без очистки. $t_{\text{пл}} = 16.75\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 118.1\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 1.049$.

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

Метилтриметоксисилан (МТМС) – продукт фирмы “Sigma-Aldrich” (содержание основного вещества 95%, $T_{\text{кип}} = 102 - 104$ °С, $n_D^{20} = 1.371$) использовали без дополнительной очистки.

Ацетон – продукт марки ХЧ. Использовали без очистки. $t_{\text{пл}} = -95$ °С, $t_{\text{кип}} = 56.1$ °С

Ацидолиз ФТМС и МТМС под действием уксусной кислоты проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, последовательно приливали 12 г (0.06 моль) ФТМС, 3.75 г (0.0276 моль) МТМС, 10.53 г (0.175 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.062 г (0.0006 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) отгоняли низкомолекулярные продукты на роторно-вакуумном испарителе. Затем растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно промывали 1% раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу. Получали 7.89 г слабоокрашенного твердого продукта (степень завершенности реакции 99%).

Гидролитическую поликонденсацию (ГПК) олигомера на основе ФТМС и МТМС, полученного методом ГПК осуществляли следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, последовательно загружали 1 г (0.0028 моль) олигомера, 32.33 г (0.56 моль) ацетона, ... воды, 0.03 г (0.002 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 50

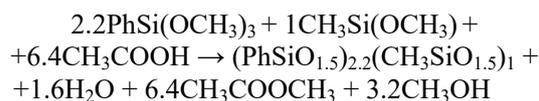
°С в течение 50 часов. Далее продукт реакции высаждали в H_2O (дист.), растворяли в хлороформе и хлороформе и многократно промывали 1% раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу.

При мольном соотношении ФТМС к МТМС равном 1:1 в результате синтеза, проведенного по описанной методике, был получен нерастворимый гелеобразный продукт.

Обсуждение результатов

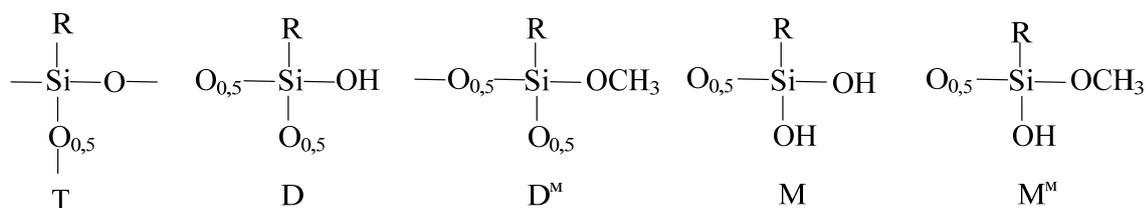
В настоящей работе проводили реакцию ацидогидролитической сополиконденсации ФТМС и МТМС в среде уксусной кислоты при мольном соотношении силанов соответственно 2.2:1 аналогично соотношению метильных и фенильных фрагментов в промышленно получаемой кремнийорганической смоле марки К-9.

Ацидогидролитическую поликонденсацию фенилтриметоксисилана и метилтриметоксисилана проводили при температуре 95°С в течение 10 ч по схеме:



Мольное соотношение силанов составило 2.2:1 аналогично соотношению метильных и фенильных фрагментов в промышленно получаемой кремнийорганической смоле марки К-9.

Для описания брутто-формул ОССО введены следующие условные обозначения составных звеньев молекул образующихся олигосилсесквioxанов (схема 2) [3, 6]:



В табл. 1 приведены предполагаемые формулы соединений, входящих в состав продуктов соацидолиза, в сопоставлении с расчетными значениями их молекулярных масс. Показано, что наблюдается хорошее соответствие с фиксируемыми MALDI-TOF спектрами экспериментальными величинами и брутто-формулами соединений.

Анализ MALDI-TOF продукта гидролитической поликонденсации (ГПК) уже сформированного методом ацидогидролитической поликонденсации

олигомера показал, что происходит дальнейшая конденсация (рис.1). Наблюдаются изменение в интенсивности как не полностью конденсированных, так и полностью конденсированных структур. Однако рост молекулярной массы олигомеров в смеси незначителен. M_n находится в диапазоне 600–2500, как и в случае продукта ацидогидролитической поликонденсации (АГПК).

Таблица 1. Предполагаемые структуры соединений в продуктах соацидолиза ФТМС и МТМС. Мольное соотношение ФТМС: МТМС = 2.2:1

Число Si – О звеньев	Брутто-формула*	m/z**	Число Si – О звеньев	Брутто-формула*	m/z**
4	$[D_4]Na^+H^+$	577	8	$[T_4D_4 - 2]Na^+H^+$	969
5	$[T_4D^M]H^+$	669		$[T_6D_2 - 1]Na^+$	1011
6	$[T_2D_4 - 2]Na^+$	709		$[T_4D_4 - 1]Na^+$	1029
	$[T_2D_4 - 1]Na^+$	771		$[T_4D_4]Na^+$	1091
7	$[T_2D_4]Na^+$	833	9	$[T_4D_5 - 2]Na^+$	1105
	$[T_4D_3 - 3]Na^+$	767	10	$[T_4D_5 - 1]Na^+$	1167
	$[T_4D_3 - 1]Na^+$	891	11	$[T_4D_6 - 2]Na^+$	1243
	$[T_4D_3]Na^+$	953	12	$[T_6D_5 - 3]Na^+H^+$	1303
	$[T_3D_3M]Na^+$	971	14	$[T_9DD^M_2 - 3]Na^+$	1440
$[T_3D_3M - 1]Na^+$	909	$[T_{11}DD^M_2 - 4]Na^+H^+$		1637	
8	$[T_6D_2 - 2]Na^+$	949			

* – Числа в брутто-формулах после тире – количество метильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные. В брутто-формулах также указаны катионы (H^+ , Na^+), принятые в расчетах молекулярных масс соединений.

** – Курсивом выделены наиболее интенсивные пики.

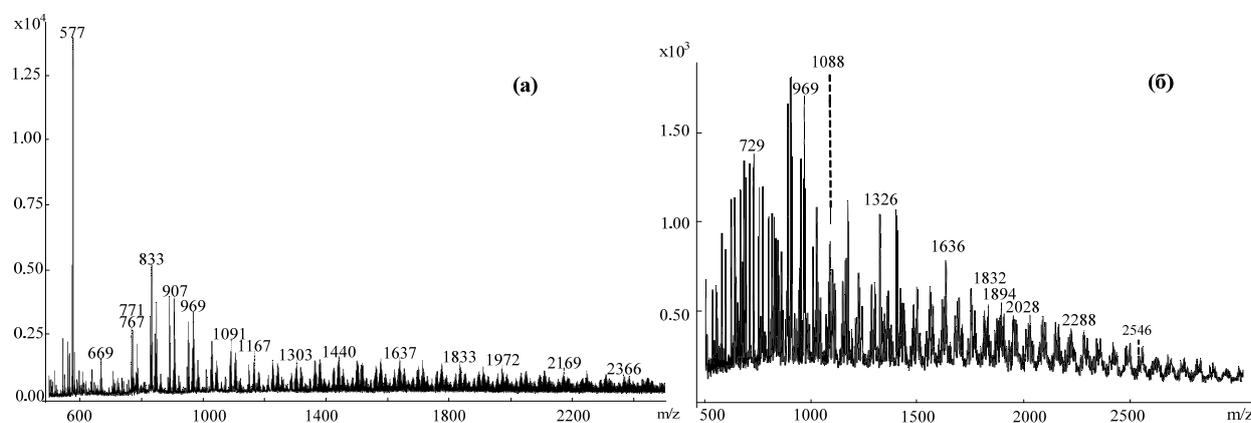


Рис. 1. MALDI-TOF спектры продуктов соацидолиза ФТМС и МТМС (а) и гидролитической поликонденсации полученных олигомеров (б)

Таким образом, метод совместной ацидогидролитической поликонденсацией метил- и фенил-триметоксисиланов может быть успешно использован для синтеза метил-, фенилсилсесквиоксанных олигомеров с молекулярной массой от 600 до 2500.

Список литературы

1. E. R. Pohl, F. D. Osterholtz. Silanes, Surface and Interfaces, D. E. Leyden (Ed.): Gordon and Breach, New York, 1986. – P. 481-485.
2. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е. В. Егорова [и др.]. Доклады академии наук. –2009.– Т. 424.– № 2.–С. 200-204.

3. A MALDI Mass Spectrometry Investigation of the Compositions of the Products of the Partial Acidolysis of $MeSi(OMe)_3$ // Ivanov A.G. [et al.]. Polymer Science, Ser. B.– 2014. VoL 56. № 1. –P. 49-54.

4. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V. et al. // Doklady Chemistry. –2009. VoL 424. № 1. –P. 15-18.

5. Preparation of Organoalkoxysiloxanes by Partial Acidolysis of Organoalkoxysilanes // Ivanov A.G. [et al.]. Russian Journal of General Chemistry.– 2012. VoL 82. № 1.– P. 66-71.

6. Compositions and Structures of Oligosiloxanes Forming during the Partial Acidolysis of $PhSi(OMe)_3$ // Ivanov A.G. [et al.]. Polymer Science, Ser. B. –2015. VoL 57. № 1.– P. 9-15.

УДК 678.5

Нгуен Ван Нган, Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОТВЕРЖДАЮЩИХ СИСТЕМ И ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Нгуен Ван Нган, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru;

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

Аристов Виталий Михайлович, д. физ.-мат. н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Приведены результаты физико-химических исследований применяемых в настоящее время систем «холодного» отверждения эпоксидных олигомеров. Проанализировано влияние элементарорганических соединений на структуру и свойства конечных продуктов на основе эпоксидного олигомера. Показано, что элементарорганические соединения являются эффективными регуляторами структуры и скорости отверждения эпоксидного олигомера.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, отверждение, модификация, элементарорганические соединения, титаносилоксаны.

EFFECT OF CURING SYSTEMS AND ELEMENTORGANIC COMPOUNDS ON THE CURING OF EPOXY OLIGOMER

Nguyen Van Ngan, Kostromina N.V., Osipchik V.S., Aristov V.M.

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

The results of physico-chemical studies of currently used systems of "cold" curing of epoxy oligomers. Analyzed the influence of organic compounds on the structure and properties of final products based on epoxy oligomer. It is shown that organic compounds are effective regulators of the structure and the speed of curing of epoxy oligomer.

Keywords: epoxy oligomer, curing, modification, organoelement compounds, titanosilicate.

Среди полимерных материалов, применяемых в качестве связующих для клеев, компаундов, герметиков, одно из ведущих мест по праву принадлежит эпоксидным олигомерам. Большое практическое значение этих соединений и все возрастающая потребность промышленности в материалах на их основе обуславливают постоянный интерес к эпоксидным олигомерам. Основной задачей при создании материалов с комплексом эксплуатационных свойств является выбор отверждающих систем, модификаторов и наполнителей, обеспечивающих хорошие технологические свойства и заданные характеристики отвержденных материалов. В работе были проведены физико-химические исследования применяемых в настоящее время систем «холодного» отверждения и оценена эффективность их влияния на структуру и свойства конечных продуктов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 при различных температурах от +20 до +95°C.

Процессы отверждения были изучены различными методами: по изменению температуры саморазогрева системы в процессе отверждения определена максимальная температура саморазогрева при отверждении ($T_{\text{МАХ.ОТВ.}}$), методом ротационной вискозиметрии определено время гелеобразования ($\tau_{\text{ГЕЛ.}}$), рассчитаны константы скорости отверждения систем ($K_{\text{ОТВ.}}$) и энергия активации ($E_{\text{АКТ.}}$).

В настоящее время выпускается большой ассортимент отвердителей эпоксидных смол, позволяющих варьировать в широких пределах технологические свойства композиций, а также теплофизические и прочностные показатели. Природа отвердителя оказывает существенное влияние на

параметры пространственной сетки (молекулярную массу между узлами сшивки – M_c), температуру стеклования $T_{\text{СТЕКЛ.}}$ (определяли на основании термомеханического анализа) и прочностные характеристики (прочность при сжатии и адгезионная прочность к стальной подложке на сдвиг – соответственно $\sigma_{\text{СЖ}}$ и $\sigma_{\text{СДВ}}$), которые определяли по стандартным методикам.

В работе использованы следующие отвердители: ЭТАЛ-45 (ТУ 2257-003-40035920-96) – смесь линейных и ароматических аминов; АФ-2 – этилендиаминметилфенол (ТУ 2494-511-00203521-94) – продукт взаимодействия фенола, этилендиамина и формальдегида; ПЭПА – полиэтиленполиамин (смесь низкомолекулярных полиэтиленполиаминов).

Свойства материалов на основе эпоксидных связующих можно варьировать в широких пределах. Одним из способов улучшения свойств является модифицирование. Большой интерес в качестве модификаторов представляют титаносилоксаны, содержащие функциональные группы у атома титана, полученные конденсацией силанолов с эфирами ортотитановой кислоты и их производными. Основным преимуществом силанольной конденсации являются мягкие условия её проведения, что обеспечивает получение титаносилоксановых соединений заданной структуры и хороший выход конечного продукта [1]. В работе в качестве модификатора использовали продукты взаимодействия тетрабутоксититана (ТБТ) и дифенилсиландиола (ДФСД).

Результаты влияния различных отверждающих систем на свойства эпоксидного связующего представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кинетики отверждения, структуры и свойств ЭД-20 от вида отвердителя

Отвердитель	T _{МАХ.ОТВ.} , °С	K _{ОТВ.}	E _{АКТ.} , кДж/моль	τ _{ГЕЛ.} , мин	T _{СТЕКЛ.} , °С	M _{С.} , г/моль	σ _{СЖ.} , МПа	σ _{СДВ.} , МПа
ПЭПА	90	0,0140	70	63	63	2690	38	6,0
ЭТАЛ-45	110	0,0159	74,1	52	70	1546	80	5,0
ПЭПА+ЭТАЛ-45	192	0,0244	32,0	18	69	1117	82	9,0
АФ-2	168	0,0185	43,2	10	72	1554	10	4,0

При использовании аминфенольного отвердителя наблюдали самые высокие скорости отверждения за счет фенольного гидроксила. Процесс идет практически без индукционного периода. Существенным недостатком такой системы является малое время жизни композиционного материала, повышенная хрупкость образцов (прочность при сжатии значительно ниже, чем при отверждении ЭТАЛ-45). Однако АФ-2 можно использовать для отверждения ЭД-20 при отрицательных температурах в условиях повышенной влажности, тогда как остальные из исследованных аминов оказываются мало эффективными в данных условиях.

При введении алифатического амина в эпоксидный олигомер по сравнению с другими исследованными аминами образуется наиболее редкая пространственная сетка, что снижает прочностные свойства отвержденного связующего.

Используемый в работе ароматический амин представляет собой продукт взаимодействия метафенилендиамина с салициловой кислотой и содержит третичный амин, что позволяет использовать его для отверждения при комнатных температурах. Кроме того, токсичность данного отвердителя ниже, чем ПЭПА. Учитывая, что ЭТАЛ-45 требует значительного количества для отверждения по сравнению с ПЭПА (50 масс. ч. для ЭТАЛ-45 и 10-12 масс. ч. для ПЭПА [2]), предполагали повысить эффективность действия ароматического амина, заменив часть его на алифатический. Установлено, что эффективность отверждающей системы повышается при совместном использовании алифатического и ароматического отвердителей при определенном их соотношении. При этом кажущаяся энергия активации процессов отверждения снижается в 2 раза, относительные константы скорости реакции возрастают в 1,5 раза, т.е. наблюдается значительный синергический эффект. Также имеет место существенное повышение адгезионной прочности и сохраняются высокие значения прочности при сжатии (таблица 1).

Ускорение процессов отверждения при совместном использовании отвердителей ПЭПА и ЭТАЛ-45, вероятно, связано с наличием салициловых остатков в системе, которые

перераспределяются между алифатическими и ароматическими аминами, обеспечивая их совместное участие в процессе отверждения. Повышению эффективности смеси отвердителей способствует также снижение вязкости системы (вязкость ПЭПА значительно ниже вязкости ЭТАЛ-45).

Таким образом, применяя различные отверждающие системы можно изменять технологические и прочностные свойства ЭД-20 в зависимости от требований, предъявляемым к композиционным материалам на ее основе.

Для разработки герметизирующих материалов в работе применялись реакционно-способные модифицирующие системы, содержащие элементоорганические соединения. В работе были использованы полтитаносилоксаны для управления процессами формирования сетчатых структур эпоксидноаминного полимера и материалов на его основе.

В качестве соединений для создания титаносилоксанов использовались дифенилсиландиол (ДФСД) и бутиловый эфир ортотитановой кислоты (ТБТ). Температура получения модификатора варьировалась от 20 до 80°C [3]. Эти продукты в дальнейшем названы нами титаносилоксанами (ТС) с индексацией по температурам их получения: ТС-20, ТС-50, ТС-80.

Исследование процессов взаимодействия ТБТ и ДФСД проводили с помощью метода ИК-спектроскопии. Реакционно-способными группами в данной системе являются гидроксильные и бутоксильные (OC₄H₉), которые могут взаимодействовать как между собой, так и с гидроксильными группами дифенилсиландиола. В зависимости от температурных режимов проведения реакции между ТБТ и ДФСД изменяется количество реакционно-способных групп, длина и степень разветвленности макромолекул, что, в свою очередь, сказывается и на эффективности действия модификатора, при его введении в ЭД-20.

В работе на основании ИК-спектров были рассчитаны оптические плотности основных характеристических полос поглощения. В качестве внутреннего стандарта взята полоса колебаний фенильного кольца при 1600 см⁻¹. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Относительные оптические плотности основных полос поглощения продуктов взаимодействия ТБТ и ДФСД

Волновое число, см ⁻¹	Группы	Относительная оптическая плотность, D/D ₁₆₀₀ , см ⁻¹		
		ТС-20	ТС-50	ТС-80
3100-3360	ОН	5,61	4,77	3,30
2940	С-СН ₃ ,	12,27	8,3	5,04
1460	О-С ₄ H ₉	5,12	3,82	2,44
1415	Ti-O-Si	4,22	3,43	1,74
980	Ti-O-Si	3,58	2,35	1,07

ТБТ гидролизуется с выделением С₄H₉ОН, что приводит к снижению оптической плотности полос поглощения при 2940 см⁻¹, 1460 см⁻¹ (колебания С-СН₃, и О-С₄H₉ соответственно).

Образующиеся при этом гидроксильные группы могут взаимодействовать как между собой, так и с гидроксильными группами дифенилсиландиола с образованием Ti-O-Si-связей. Соответственно падают оптические плотности полос при 3100 см⁻¹ и 3360 см⁻¹, связанных с колебаниями связи ОН. Это подтверждает протекание реакции гидролиза и согидролиза с выделением Н₂O. В процессе взаимодействия ТБТ и ДФСД при различных температурах наблюдается расщепление ν-колебаний Si-O-Si связей в области 1000-1200 см⁻¹ на 2 полосы: 1040 см⁻¹ (линейные) и 1120 см⁻¹

(циклоразветвленные), причем, повышение температуры синтеза приводит в большей мере к образованию циклоразветвленной структуры.

Изучение кинетики отверждения ЭД-20 методом ИК-спектроскопии показало, что в присутствии ТС-20 достигаются более высокие степени конверсии эпоксидных групп, в 2 раза повышается плотность пространственной сетки. Этот эффект объясняется тем, что функциональные группы модификатора взаимодействуют со вторичными гидроксильными группами ЭД-20. Параметры пространственной сетки (молекулярная масса между узлами сшивки – М_с и плотности сшивки – N_с) и температура стеклования (Т_с) ЭД-20 в зависимости от структуры модификаторов и времени отверждения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры структурной сетки и температуры стеклования ЭД-20, модифицированной титаноорганосилоксанами в зависимости от времени отверждения

Свойства	ЭД-20		ЭД-20 + ТС-20		ЭД-20 + ТС-50		ЭД-20 + ТС-80	
	1 сутки	6 суток	1 сутки	6 суток	1 сутки	6 суток	1 сутки	6 суток
Т _с , °С	70	71	74	74	69	71	59	69
М _с , г/моль	1794	1517	976	644	1825	1288	1424	924
N _с , *10 ⁻⁴ моль/см ³	6,50	9,62	11,00	16,67	5,95	8,43	7,51	11,56

Установлено, что в зависимости от способа получения модификатора реализуется различная плотность пространственной сетки ЭД-20: наиболее редкая сетка образуется при отверждении ЭД-20 в присутствии ТС-50, что благоприятно влияет на формирование адгезионного соединения, снижение уровня напряжений и образование более регулярной структуры.

Использование ТС-20 в качестве модификатора ЭД-20 ускоряет процессы отверждения, повышает плотность сетки и соответственно прочность при сжатии более чем в 2 раза. Если предъявляются повышенные требования по адгезионной прочности, то рекомендуется использование в качестве модификатора ТС-50, при этом значения адгезионной прочности повышаются в 3 раза по сравнению с немодифицированным композиционным материалом при незначительном повышении прочности при сжатии.

Таким образом, установлено, что в зависимости от условий взаимодействия ТБТ и ДФСД формируется различная структура конечных продуктов: от линейных до циклоразветвленных, что позволяет в широких пределах регулировать скорость и глубину процессов отверждения и соответственно структуру пространственно-

сетчатого полимера. При этом наблюдается улучшение ряда технологических и прочностных характеристик.

Модифицированные органотитаносилоксанами композиционные материалы рекомендуются для производства герметиков с улучшенными технологическими и адгезионными характеристиками.

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.

УДК 678.5

Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ

Нгуен Минь Туан, аспирант кафедры технологии переработки пластических масс, e-mail: mtuan1801@gmail.com

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластических масс, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047 Москва, Миусская пл., 9

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., учёный секретарь ОАО «МИПП – НПО «Пластик», Россия, Москва

Исследованы структура и механические свойства смесей на основе полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. Введение этого эластомера в полипропилен приводит к значительному увеличению ударной вязкости и удлинения при разрыве, однако при этом снижаются жесткость и предел текучести.

Ключевые слова: полипропилен, металлоценовый этиленпропиленовый эластомер.

MODIFICATION OF POLYPROPYLENE WITH METALLOCENE ETHYLENE-PROPYLENE ELASTOMER

Nguyen Minh Tuan*, Chalaya N.M.***, Osipchik V. S*.

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

**JSC “MIPP – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

The structure and mechanical properties of mixtures based on polypropylene (PP) and metallocene ethylene-propylene elastomer (mEPE) are studied. The introduction of this elastomer in the PP leads to a significant increase in toughness and elongation at break, but this reduces the stiffness and yield strength.

Key words: polypropylene, metallocene ethylene-propylene elastomer.

Полипропилен (ПП) - один из самых используемых крупнотоннажных термопластов благодаря сочетанию в нем многих ценных эксплуатационных и технологических свойств. Однако основным недостатком ПП, помимо чувствительности к окислению из-за наличия третичных атомов углерода в цепи, является его низкая ударная прочность, особенно при низких температурах. Известный способ получения ударопрочных и морозостойких материалов на основе ПП - введение в них эластомеров (каучуков) различного типа, среди которых самыми применяемыми являются этиленпропиленовый каучук (СКЭП) и этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПД) [1, 2]. В последние годы благодаря развитию технологии синтеза полиолефиновых полимеров на основе металлоценовых катализаторов выпускаются многообразные промышленные эластомеры с улучшенными структурными характеристиками по сравнению с теми, которые получены на катализаторах Циглера-Натта [3]. Исследование возможности замены традиционных эластомеров этими новыми металлоценовыми эластомерами является актуальной задачей.

В связи с этим цель данной работы – изучение структуры и механических свойств смесей на основе ПП и металлоценового этиленпропиленового эластомера.

В качестве объектов исследования выбраны ПП марки РРG1035-08 «Ставролен» (ПТР 3,2 г/10мин), металлоценовый этиленпропиленовый эластомер (мЭПЭ) марки Vistamaxx 6102 от компании Exxonmobil с ПТР 2,8 г/10мин и содержанием пропилена 84% масс. (т.е. содержание этилена только 16% масс.), а также смеси на их основе с разным

содержанием эластомера (10, 15, 20, 30% масс.). Смеси (ПП+мЭПЭ) получены двухстадийным методом смешения в расплаве. Сначала изготавливали концентрат (ПП+50% масс. мЭПЭ) на лабораторном двухшнековом экструдере при температуре двух зон нагрева 210-220⁰С, соответственно, и скорости вращения шнека 85-90 об/мин, затем получали смеси ПП с нужным содержанием мЭПЭ на том же экструдере при аналогичных условиях.

Образцы для механических испытаний получали методом литья под давлением. Испытание на растяжение проводили на разрывной машине Р-5 «Точприбор» при комнатной температуре и различных скоростях раздвижения зажимов 2, 10, 20 и 50 мм/мин. Для определения модуля упругости использовали скорость растяжения 2 мм/мин. Ударная вязкость по Шарпи определена на образцах с надрезом при разных температурах (-30, -10 и +23⁰С).

Морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на типовых образцах, изготовленных для испытаний на ударную прочность. При этом сначала проводили хрупкое разрушение образцов после их погружения 2 часа в жидком азоте. Затем образцы (ПП+мЭПЭ) обрабатывали о-ксилолом при 50⁰С в течение 15 мин. для того, чтобы растворить частицы эластомерной фазы, находящиеся на поверхности разрушения, и таким образом образованные полости вместо этих частиц увидеть на фоне ПП матрицы.

Показатели текучести расплава (ПТР) исследуемых материалов определены на приборе ИИРТ-А по ГОСТ 11645-73 при 230⁰С и нагрузке 2,16 кг.

Таблица 1. Показатели текучести расплава исследуемых материалов

% масс. мЭПЭ	0 (исходный ПП)	10	15	20	30	100 (исходный мЭПЭ)
ПТР, г/10мин.	3,27 ($\pm 0,08$)	3,34 ($\pm 0,10$)	3,39 ($\pm 0,10$)	3,34 ($\pm 0,10$)	3,37 ($\pm 0,10$)	2,80 ($\pm 0,10$)

Исходные ПП и мЭПЭ имеют близкие значения ПТР, поэтому исследуемые смеси на их основе также имеют практически одинаковые значения ПТР, что показано в таблице 1.

Ударные вязкости исследуемых образцов при разных температурах представлены на рисунке 1.

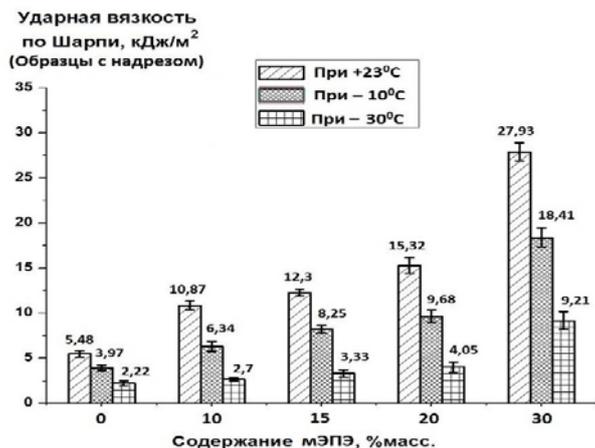


Рис.1. Ударная вязкость исходного ПП и смесей (ПП+мЭПЭ) при различных температурах

при исследуемых температурах, особенно при содержании мЭПЭ в пределах 20-30% масс. Ударная вязкость смеси (ПП+30%мЭПЭ) при -30°C почти в 2 раза выше ударной вязкости исходного ПП при +23°C. Для всех исследуемых материалов ударная прочность довольно быстро снижается с понижением температуры от комнатной (+23°C) до -30°C.

Добавление мЭПЭ в ПП вызывает уменьшение модуля упругости и предела текучести (рис.2а и б), что является известной тенденцией при модификации термопластов эластомерами.

С увеличением содержания мЭПЭ также повышается удлинение при разрыве (рис.3), определенное при скорости растяжения 50 мм/мин. В работе проводили испытание на растяжение и при более медленных скоростях 10 мм/мин и 20 мм/мин. Определили, что при этих скоростях растяжения как образцы исходного ПП, так и образцы смесей (ПП+мЭПЭ) способны деформироваться до высоких значений. Образцы не разрушались даже когда достигали предела определения деформации самой разрывной машины, т.е. более 1000%.

Видно, что введение мЭПЭ приводит к значительному увеличению ударной вязкости ПП

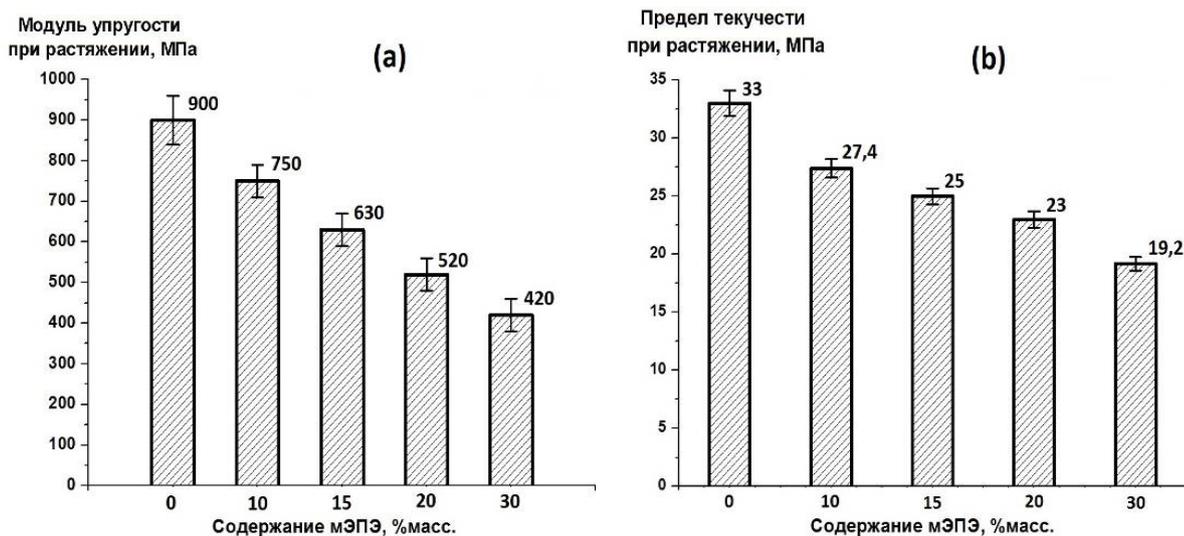


Рис.2. Модуль упругости (а) и предел текучести (б) при растяжении ПП и смесей (ПП+мЭПЭ)

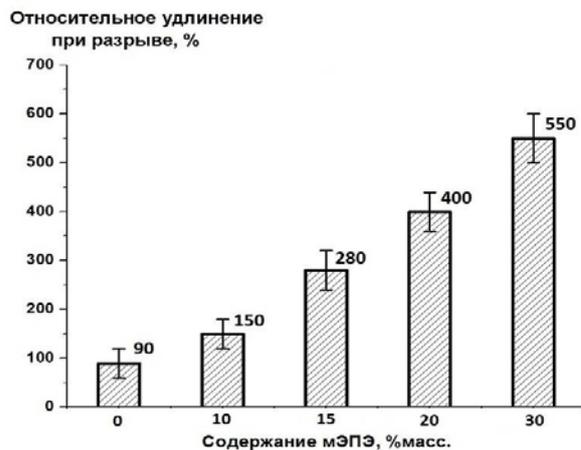


Рис.3. Относительное удлинение образцов ПП и смесей (ПП+мЭПЭ) при растяжении со скоростью 50 мм/мин

Результаты морфологического исследования исходного ПП и смесей (ПП+мЭПЭ) методом СЭМ представлены на рисунке 4. Из рисунка видно, что частицы мЭПЭ равномерно распределены в ПП матрице, и размер большинства частиц находится в диапазоне менее 0,2 мкм. Это может служить одним из доказательств хорошего смешения между ПП и мЭПЭ благодаря высокому содержанию пропилена (84% масс.) в мЭПЭ.

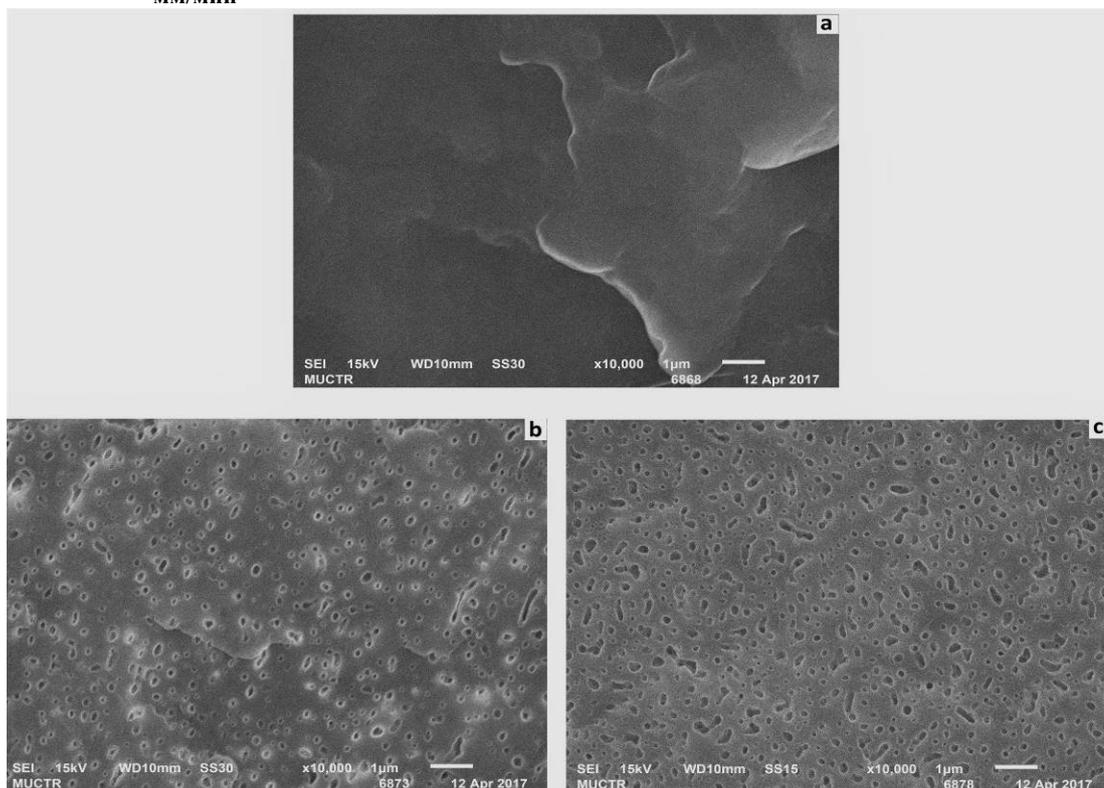


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности разрушения образцов исходного ПП (а), смеси ПП+20%масс. мЭПЭ (b) и смеси ПП+30%масс. мЭПЭ (с). Все образцы обработаны о-ксилолом при 50°C в течение 15 мин

Таким образом, в работе исследованы механические свойства и структура ПП и его смесей с мЭПЭ. Показано, что введение мЭПЭ в ПП приводит к значительному улучшению его ударной прочности и удлинения при разрыве. Однако при этом снижаются модуль упругости и предел текучести при растяжении. Достаточно маленький размер большинства частиц мЭПЭ в ПП матрице может быть связан с хорошей смешиваемостью между ними благодаря высокому содержанию пропилена в мЭПЭ. В дальнейшем необходимо разработать нанокompозиты на основе смеси (ПП+мЭПЭ) и органоглины с ожидаемым балансом ударной прочности и жесткости.

Список литературы

1. Композиты на основе полиолефинов. / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. –744 с.
2. 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.
3. J. Karger-Kocsis. Polypropylene. An A-Z reference. Great Britain. –Kluwer Academic Publishers, 1999. –966 p.

УДК 678.5

Никонов В.А., Акимов В.В., Осипчик В.С., Олихова Ю.В.

ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ КОМПОЗИТНОЙ 3D ПЕЧАТИ

Никонов Владислав Алексеевич, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Акимов Вадим Вячеславович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Работа посвящена созданию эпоксикаучуковых связующих для пропитки армирующих наполнителей, предназначенных для композитной 3D печати. Проведены исследования влияния каучуков различной природы на термостойкость и деформационно-прочностные свойства эпоксидного связующего.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, каучук, углеродное волокно, 3D печать.

EPOXY BINDERS FOR COMPOSITE 3D PRINTING

Nikonov V.A., Osipchik V.S., Olikhova Y.V., Akimov V.V.

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

The work is dedicated to the creation of epoxide-rubber binders for the impregnation of the reinforcing fillers designed for composite 3D printing. Study of the influence of different rubbers on heat resistance and stress-strain properties of epoxy binder were carried on.

Keywords: epoxy resins, rubber, binder, carbon fiber, 3D printing.

3D-печать – процесс создания цельных трехмерных объектов практически любой геометрической формы на основе цифровой модели. Технология 3D-печати основана на построении объекта последовательно наносимыми слоями расплава термопласта, отображающими контуры модели.

В настоящее время активно разрабатывается технология композитной 3D печати с использованием термопластов, армированных непрерывными волокнами, как правило, углеродными или стеклянными.

С этой целью используются связующие, имеющие низкую вязкость и плотность, способные отверждаться в течение 1-2 минут при сохранении гибкости волокна после отверждения.

Основным объектом исследования являлась эпоксиноволачная смола D.E.N. 431. Для отверждения смолы использовали 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ). Образцы получали путем заливки в металлические формы. Отверждение проводили при нагревании по ступенчатому температурно-временному режиму.

Для повышения деформационно-прочностных свойств эпоксидных материалов предложены различные методы. Один из них – модификация низкомолекулярными веществами и полимерами, обладающими большой подвижностью молекулярных цепей [1].

Ударную вязкость хрупких по своей природе эпоксидных полимеров повышают путем введения эластомеров [2]. В результате получается продукт, который обладает значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный полимер. В большинстве случаев модификация каучуками связана с получением так называемых

гибридных или двухфазных систем [3]. В них каучук распределен в матрице в виде дисперсной фазы с частицами микронной величины, которая обеспечивает повышенную устойчивость покрытий к ударным воздействиям. При этом в отвержденном связующем присутствуют эластичные частицы размером от 0,5 до 5 мкм.

В данной работе использовали каучуки различной природы: полибутадиеновый каучук СКДСН (динамическая вязкость раствора – 30-80 мПа·с), маленизированный каучук ПБН-М, содержащий 15 масс. % малеинового ангидрида и термостойкий силиконовый каучук СКТНФ (условная вязкость – не более 90 с).

Критериями оценки влияния каучуков на свойства эпоксиаминного связующего служили ударная вязкость, прочность при изгибе и деформационная теплостойкость, оцениваемая по температуре стеклования (T_c). T_c определяли методом термомеханического анализа на консистометре Хепплера. На основании термомеханических кривых рассчитывали модуль высокоэластичности (E_v), плотность сшивки (n_c) и молекулярную массу отрезка между узлами сшивки (M_c).

Были проведены испытания по определению ударной вязкости (A) образцов отвержденных связующих, определяемой по Динстату. Результаты испытаний приведены на диаграмме 1.

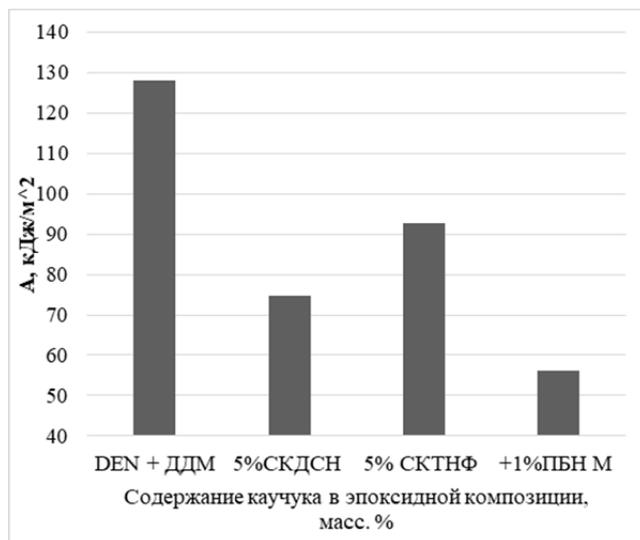


Диаграмма 1. Ударная вязкость исследуемых связующих

Прочность при изгибе образцов исследуемых связующих определяли по ГОСТ 4648-2014 (диаграмма 2).

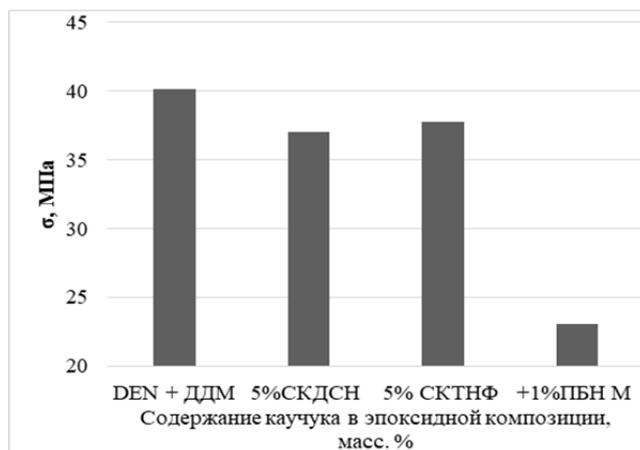


Диаграмма 2. Прочность при изгибе исследуемых связующих

Из диаграмм 1 и 2 видно, что наибольшей ударной вязкостью и прочностью при изгибе обладают образцы немодифицированного связующего.

Несмотря на то, что в научной литературе отмечается улучшение прочности при изгибе и ударной вязкости при введении в эпоксидные связующие каучуков, результаты испытания изученных образцов оказались отрицательными. Вероятно, это можно объяснить неверным выбором режима отверждения. Внесение форм с образцами в термощкаф, разогретый до 100°C, могло привести к быстрому отверждению полифункциональной эпоксисиловолачной смолы и неравномерному распределению частиц каучука в связующем. Другой причиной могло стать недостаточно эффективное перемешивание смолы и каучука и образование в

процессе фазового разделения в отвержденном связующем частиц каучука размером более 5 мкм.

Из представленных данных видно, что ударная вязкость модифицированных связующих существенно снизилась: при введении ПБН-М - более, чем в 2 раза. Поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием каучуков СКДСН и СКТНФ.

Одно из основных требований к разрабатываемым связующим - высокая термо- и теплостойкость. Это связано с тем, что для 3D печати ответственных изделий используются высокотермостойкие термопласты, температуры переработки которых составляют 250-380°C. Армирующие волокнистые наполнители, пропитанные связующими, не должны претерпевать деструктивных изменений в этих условиях.

Термостойкость определяли, выдерживая образцы в термощкафу при 250 °С. Испытания показали, что масса и внешний вид образцов не изменялись в течение 2 ч., что свидетельствует о возможности их использования для 3D-печати.

Результаты термомеханического анализа представлены на рисунке 1.

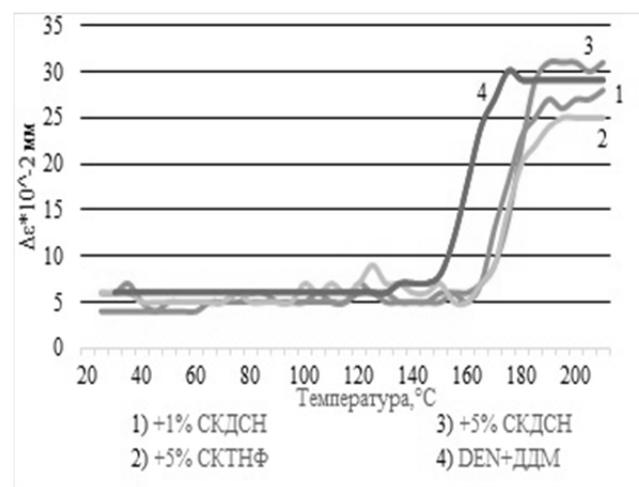


Рис. 1. Термомеханические кривые исследуемых связующих

Установлено, что введение каучуков в эпоксидное связующее приводит к повышению T_c и расширению области стеклования. Из рисунка 1 видно, что на кривых имеются небольшие пики в области температур от 100 до 160°C, которые, вероятно, связаны с постепенным размораживанием подвижности элементов структуры эпоксисиловолачного связующего в присутствии каучуков, что косвенно подтверждает предположение об образовании двухфазной структуры при отверждении модифицированных связующих. Параметры сетчатой структуры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты ТМА отвержденных связующих

Состав	T _c , °C	E _b , МПа	M _c , г/моль	ν _c , моль/см ³ *10 ⁻³
DEN+ДДМ	160	4,2	3240	0,39
DEN +1% СКДСН	175	4,3	3110	0,39
DEN +5% СКДСН	167	4,1	3270	0,37
DEN +5% СКТНФ	180	5,1	2710	0,44

Из таблицы 1 видно, что при введении 5 масс. % СКТНФ, T_c повысилась на 20 °C. Это же связующее обладает наибольшими E_b и ν_c и наименьшей M_c.

Хорошее смачивание - залог качественной пропитки волокна связующим. Поэтому в работе определяли краевой угол смачивания связующих на модельной угольной подложке (таблица 2).

Таблица 2. Краевой угол смачивания поверхности субстрата связующими

Состав связующего	cosθ	Краевой угол смачивания, θ, град
DEN+ДДМ	0,70	46
DEN +5% СКДСН	0,74	42
DEN +5% СКТНФ	0,79	38

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модификация эпоксидного связующего каучуками улучшает смачиваемость угольной подложки и, следовательно, улучшит качество пропитки угольного волокна.

Проведенные исследования показали, что модификация эпоксидного связующего

термостойкими каучуками приводит к повышению температуры стеклования на 15-20°C. Разработанное связующее, содержащее 5 масс.% СКТНФ обладает достаточной термостойкостью и может быть использовано в качестве связующего для пропитки армирующего наполнителя для композитной 3D печати. Эпоксикаучуковые связующие обладают меньшим краевым углом смачивания угольной подложки по сравнению с исходным связующим, что предопределяет лучшее качество пропитки соответствующих волокнистых наполнителей.

Список литературы

1. Ударопрочные пластики Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики: Пер. с англ., Под. ред. И. С. Лишанского. – Л.: Химия, 1981.–327с.
2. Эпоксидные композиционные материалы с повышенной ударной прочностью. Обз. инф. М, НИИТЭХИМ, 1985.–С. 21.
3. Покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных каучуками. ЛКМ и их применение. Снопков А.Ю., Глазер Е.А., Яковлев А.Д., 1989.– С 66-71.

УДК 667.64:678.026.37

Павлов А.В., Баранов Н.О., Квасников М.Ю., Зеленская А.Д., Баталов Р.С.

АНТИКОРРОЗИЙНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИНК-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА КАТОДЕ

Павлов Александр Валерьевич, аспирант 4 года кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru;

Баранов Никита Олегович, магистрант 1 года 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;

Зеленская Александра Дмитриевна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Баталов Роман Сергеевич, аспирант кафедры электрохимии.

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

В работе представлены результаты сравнения антикоррозийной эффективности полимерных лакокрасочных покрытий и цинк-полимерных лакокрасочных покрытий, полученных электроосаждением на катоде. Получена скорость коррозии покрытий в 3% растворе NaCl различными методами. Показано, что протекторная защита реализуется не полностью, что может быть связано с низким содержанием цинка в полученных покрытиях.

Ключевые слова: катодное электроосаждение, металлополимерные покрытия, лакокрасочные покрытия, антикоррозийная защита.

ANTI-CORROSION EFFICIENCY OF ZINC-POLYMER COATINGS OBTAINED BY CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Pavlov A.V., Baranov N.O., Kvasnikov M.U., Zelenskaya A.D., Batalov R.S.

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

The paper presents the results of comparing the anticorrosive efficiency of polymer and zinc-polymer paint coatings obtained by cathodic electrodeposition. The rate of corrosion of coatings in the 3% NaCl solution was obtained by various methods. It is shown that the electrochemical protection is not completely realized, which may be due to the low content of the zinc in obtained coatings.

Keywords: cathodic electrodeposition, metal-polymer coatings, paint coatings.

Цинк-полимерные лакокрасочные покрытия содержат в составе цинк, который является самым популярным металлическим пигментом, используемым в лакокрасочной промышленности. Цинк вводят в такие покрытия в виде цинкового порошка, которые содержат в своем составе цинк с различной формой частиц: сферы, чешуйки. После процесса смешения с помощью механических перемешивающих устройств стандартный электродный потенциал железа составляет $-0,44$ В (относительно н.э.в.). Для подавления коррозии железа или его сплавов, в том числе, углеродистой стали, необходимо дать защищаемому объекту потенциал ниже этого значения. Так, осуществлением контакта железа или стали с «жертвенным» металлом (протектором)-цинком, обладающим электродным стандартным потенциалом $-0,762$ В [1], возможно предотвратить коррозию стальных конструкций и увеличить срок их эксплуатации. В лакокрасочных цинксодержащих покрытиях защита от коррозии металла-подложки осуществляется по двум механизмам: барьерному и электрохимическому. Причем электрохимический механизм защиты превалирует в начале коррозионного процесса, а затем включается барьерный механизм защиты. Под барьерным механизмом защиты подразумевается образование продуктов коррозии цинка, которые экранируют подложку от проникновения коррозионных реагентов. В воде, например, цинк образует оксиды и гидроксиды, а в растворах, содержащих хлориды, – хлорид цинка и основные хлориды цинка, которые могут растворяться и не обеспечивать надежную

защиту. Максимальная протекторная защита достигается за счет формирования электропроводящих контактов между самими цинковыми частицами и сталью, поэтому в современных цинкнаполненных грунтовках содержание цинка в сухой пленке достигает 95 %. Но такие покрытия обладают слабыми физико-механическими характеристиками вследствие высокого содержания цинка, а также такие покрытия отнюдь не дешевые, так как цинк-дорогостоящий металл. Металлополимерные покрытия, представляющие собой гетерогенные системы, состоят из полимерной среды и высокодисперсной металлической фазы, на границе которой реализуется хемосорбционное взаимодействие. Авторами [2 - 10] были получены цинк-полимерные покрытия методом катодного электроосаждения. Было показано, что цинк-полимерные покрытия имели наноразмерную структуру, улучшенную прочность при ударе, твердость.

Интересным представлялось изучить антикоррозионную эффективность полученных цинк-полимерных покрытий, так как это важная характеристика любых грунтовочных покрытий, в частности, катафорезных лакокрасочных покрытий.

Была определена скорость коррозии покрытий в 3-% растворе NaCl на потенциостате IPC-Pro MF с низкой скоростью развертки потенциала в $0,167$ мВ/с в потенциодинамическом режиме относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Поляризационные кривые для цинк-полимерного и полимерного покрытий представлены на рисунках 1 и 2, где верхняя ветвь отвечает анодному ходу кривой, а нижняя,

соответственно, катодному. На рисунках потенциалы представлены в шкале стандартного водородного электрода.

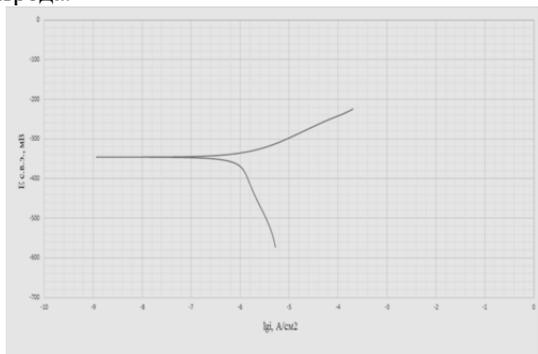


Рис.1. Поляризационные кривые для полимерного покрытия в 3-х % растворе NaCl



Рис.2. Поляризационные кривые для цинк-полимерного покрытия в 3-х % растворе NaCl

Рассчитанная из поляризационных кривых скорость коррозии для полимерного покрытия составила $1,12 \cdot 10^{-6}$ А/см², а для цинк-полимерного $1 \cdot 10^{-8}$ А/см².

Это показывает, что коррозионная стойкость полимерного покрытия ниже, чем коррозионная стойкость цинк-полимерного покрытия. Введение цинка в покрытие, по нашему мнению, уменьшает пористость покрытий, так как форма анодной и катодной кривых принципиально не изменяется.

Также была определена скорость коррозии при помощи коррозиметра Эксперт-004. Данный прибор широко применяется для исследования стойкости защитных покрытий во времени. Измерение скорости электрохимической коррозии в данном приборе основано на измерении поляризационного сопротивления (LPR - в зарубежной терминологии) при наложении на электроды датчика минимальной поляризации (до 10 мВ) вблизи стационарного потенциала коррозии.

Измерения проводились с использованием двухэлектродной системы в 3%-растворе NaCl в течение 60 секунд в диапазоне 2000 мкА. При внешнем токе 1 мкА скорость коррозии полимерного и цинк-полимерного покрытия составила, соответственно, 4,81 и 4,87 мкм/г, что говорит о почти равнозначной скорости коррозии по данному исследованию.

Из проделанных экспериментов по изучению скорости коррозии можно сделать вывод, что при введении цинка в покрытие протекторная защита реализуется не полностью, что может быть связано с низким содержанием цинка в полученных покрытиях, которое составляет порядка 2 %, что было определено ранее [6]. Также можно предположить, что в применяемой среде (3 % раствор NaCl) цинк не стоек

вследствие образования солей-хлоридов цинка и основных хлоридов цинка, которые не обеспечивают барьерной защиты металлической подложки, и коррозионный процесс идет более активно.

Список литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология/Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.–М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Павлов А.В., Лукашина К.В., Лукьянкова А.И., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. Изучение возможности получения металлополимерных покрытий на основе цинка и полимерного электролита методом катодного электроосаждения//Успехи в химии и химической технологии. –2014. –Том XXVIII. – №3 (152). – С. 58-60.
3. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. Возможность получения цинк-полимерных покрытий одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего пленкообразователя и электролитического осаждения цинка// Международный научно-исследовательский журнал.2014.№ 10-1 (29).С.34-35.
4. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. Принципиально новые цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего промышленного полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка// Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов VI Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Москва, 23 октября 2014 г.). – Москва, 2014. – С. 147-149.
5. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде модифицированного эпоксиаминного полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка// Достижения и перспективы технических наук: сборник статей Международной научно-практической конференции. –2014. С. 64-67.
6. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Лукашина К.В. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка // Химическая промышленность сегодня. –2015. – №2. – С. 18 – 23.
7. Павлов А.В., Милюткина Ю.В., Меркулова А.С., Пожарицкая А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Баскаков П.С., Зеленская А.Д., Шерстнева Н.Е. Цинк-полимерные покрытия, получаемые на катоде совместным осаждением связующего-полиэлектролита и цинка//Успехи в химии и химической технологии. –2015. –Том XXIX. №10 – С.47-49.
8. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Милюткина Ю.В., Меркулова А.С., Пожарицкая А.В., Королев Ю.М. Структура и свойства цинк-полимерных лакокрасочных покрытий, получаемых одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектролита и цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. –2016. – №1 – 2. – С. 68 – 71.
9. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Баранов Н.О., Зеленская А.Д. Подготовка стальной поверхности перед нанесением цинк-полимерных лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения//Успехи в химии и химической технологии. –2016. –Том XXX. – №10 – С. 67 – 69.
10. Квасников М.Ю., Романова О.А., Силаева А.А., Павлов А.В., Антипов Е.М. Металлополимерные наноструктурные покрытия: тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 5 т., (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г.). - Екатеринбург : Уральское отделение РАН, 2016. –С. 80.

УДК 678.5

Панова М.О., Клабукова Л.Ф., Смирнова Ю.Н., Краснов А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Панова Мария Олеговна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Клабукова Людмила Федоровна, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Смирнова Юлия Николаевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Краснов Александр Петрович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории полиариленов, e-mail: krasnov@incos.ac.ru.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

В работе представлены результаты исследования влияния термообработки на трибологические свойства фенолоформальдегидных композитов на основе полиоксадиазольного волокна, модифицированных полиоксиметиленом.

Ключевые слова: фенолоформальдегидные композиты, полиоксадиазольные волокна, полиоксиметилен, трибологические свойства, коэффициент трения, масс-спектрометрия.

STUDY OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HEAT TREATED PHENOL FORMALDEHYDE COMPOSITES

Panova M.O., Klavukova L.F., Smirnova Yu.N., Krasnov A.P.*

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

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

The results of the research on the effects of heat treatment on tribological properties of polyoxadiazole fibre-based phenol formaldehyde composites modified with polyoxymethylene are presented in this paper.

Keywords: phenolformaldehyde composites, polyoxadiazole fiber, polyoxymethylene, tribological properties, friction coefficient, mass spectrometry.

Введение. Термическая обработка фенолоформальдегидных (ФФ) полимеров и композитов на их основе имеют большое значение в технологии термостойких антифрикционных материалов. Как правило, эта технологическая операция входит в регламент ряда промышленных материалов на основе ФФ полимера.

В период приработки большую роль в трении нетермообработанного материала играет «трибохимическая смазка», способствуя получению низкого коэффициента трения. Низкий коэффициент трения свидетельствует о легкости процессов разрыва химических связей в не полностью отвержденном полимере и процессе химического течения, в котором активно участвуют водородные связи [1]. В случае преобладания структурирующих процессов, сопровождаемых увеличением жесткости сетки, коэффициент трения, напротив, повышается. За счет термообработки завершается процесс формирования более сшитой поверхности в зоне фрикционного контакта при трении. В сшитых ФФ полимерах состав трибохимической смазки обусловлен, в основном, выделением низкомолекулярных продуктов. Однако в этот же период наблюдается повышенный коэффициент трения, высокий износ, что связано с активными трибохимическими процессами сочетающимися

механическое и термическое воздействия на процессы деструкции и перестройки структуры.

При исследовании термостойких полиарамидных и полиоксадиазольных (ПОД) волокон лучшие трибологические показатели наблюдались у ПОД-волокон. Это обусловлено тем, что сами волокна получены из трибохимически-стабильного полимера, т.е. не претерпевающего резких изменений в процессе трения, в отличие от полиарамидов. В работе [1] была разработана методика введения в материал различных полимеров с целью формирования на поверхности дискретного контакта. Это достигалось пропиткой термостабильных тканей или волокон смолой, содержащей твердые частицы полифениленсульфида (ПФС).

При выборе модификатора необходимо учитывать физико-механические свойства армирующих волокон и связующего, так как слишком твердый модификатор начинает работать как абразив, увеличивая коэффициент трения и износ. В отличие от ПФС более перспективным модификатором для данного исследования мог выступить полиформальдегид (полиоксиметилен – ПОМ). Известно, что благодаря высокой износостойкости, коррозионной стойкости, способности к самосмазыванию и относительно низкому коэффициенту трения этот материал был

использован в качестве заменителя цветного металла в узлах трения скольжения. Однако в качестве модификатора трибологических материалов ранее ПОМ не применяли.

Задачей данного исследования является стабилизация процесса трения ФФ полимера путем термообработки, включающей физические и химические методы модификации.

Экспериментальная часть

В работе использовался ПФС компании Ticona марки Fortron 0205B4/20 μ m, мелкозернистый порошок (размер частиц 20 мкм) и ПОМ (сополимер $-\text{[CH}_2\text{-O]}_n\text{-[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_m$), марки KERITAL F30-03, гранулы, измельченные в среде жидкого азота (размер полученных частиц 50–250 мкм). Испытание порошков проводилось на машине трения торцевого типа между двумя металлическими поверхностями (диск $\text{\O}28$ + стандартное контртело $\text{\O}22$ в форме кольца). Оба контртела – закаленные, на диск $\text{\O}28$ наносится покрытие из суспензии в этиловом спирте. Покрытие сушилось по одинаковой технологии (при $T=30^\circ\text{C}$ в течение 30 минут). Нанос (весовой) был одинаковым (порядка 0,02 г) во всех случаях. Скорость вращения при трении 0,5 м/с, нагрузка 0,025 МПа, продолжительность испытаний 5 минут.

Для изготовления полимерных композиционных материалов были использованы полиоксадиазольные резаные волокна («Арселон») длиной 0,8–1,5 см, в качестве связующего применялась ФФ смола (ЛБС-8). Модификатор (ПОМ) вводили в смолу в количестве ~1% (масс.), разбавленную этиловым спиртом, и затем пропитывали волокна (содержание ФФ-связующего ~40% (масс.)). Далее для удаления спирта и влаги проводили сушку сутки в вытяжном шкафу и затем в термощкафу (1 час 45 мин. при 80°C , 15 мин. при 95°C , 5 мин. при 100°C). Исследуемые образцы композиционного материала получали прямым прессованием из препрегов. Термообработка образцов проводилась в течение 2, 4, 6, 8 и 10 часов в термощкафу при $T=120^\circ\text{C}$. Трибологические свойства полученных композитов определяли на машине торцевого трения при скорости 0,5 м/сек, контртело – деталь с тремя шарами ($\text{\O}0,5$ мм), в условиях различной нагрузки: $R_{уд}=8$ МПа (0–60 минут) и $R_{уд}=9$ МПа (60–90 минут).

Образцы порошка ФФ полимера для масс-спектрометрического анализа загружали с помощью стальной иглы в кварцевые микроампулы, которые вставляли в обогреваемый наконечник штанги прямого ввода (метод DIP). Съёмка термомасс-спектрограмм производилась в процессе нагрева ампул от 35 до 420°C в высоком вакууме, со скоростью 60 градусов в минуту на масс-спектрометре Finnigan Polaris Q (ионная ловушка) (ЭУ, 70Эв) с диапазоном масс 1000 абсолютных ед. массы (а.е.м.). Перед проведением нагрева образцов в том же диапазоне температур обычно снималась термомасс-спектрограмма пустой ампулы, подтверждающая отсутствие каких-либо загрязнений ампулы и штанги.

Обсуждение результатов

С целью установить трибологические свойства порошкообразных модификаторов: ПФС и ПОМ, было проведено их исследование при трении между двумя стальными плоскостями на машине торцевого трения. На графике рисунка 1 видно, что трение порошкообразного ПФС значительно отличается от ПОМ и характеризуется неустойчивостью коэффициента трения с колебаниями величины коэффициента трения в основном между 0,45 и 0,2 (т.е. амплитуда колебаний составляет $0,45-0,2=0,25f$), в то время как средняя амплитуда колебаний ПОМ составляет $0,4-0,25=1,5f$.

Важно также отметить, что начальный коэффициент трения составляет в случае ПФС 0,33, в то время как для ПОМ – 0,2. И этот показатель очень важен, поскольку именно в начальный период порошок еще не подвергался трибологическим изменениям и показывает тот коэффициент трения, который в большей степени характерен для блочных материалов на основе этих полимеров. Известно, что коэффициент трения литевых материалов на основе ПФС ~0,3, а ПОМ ~0,2 [2, 3].

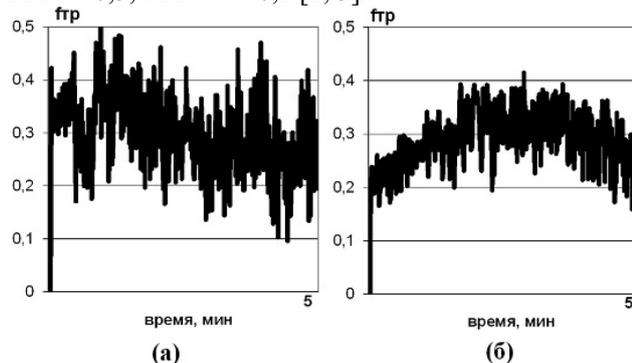


Рис. 1. Коэффициенты трения порошков (а) ПФС, (б) ПОМ между двумя стальными дисками ($R_{уд}=0,025$ МПа, $v=0,5$ м/с)

Для исследования поведения порошкообразных модификаторов в составе ФФ композитов, армированных ПОД волокнами, исследовали влияние ПОМ на трибологические свойства после термообработки. ПОД волокна выбрали для того, чтобы уменьшить количество изменяющихся при термообработке параметров, поскольку эти волокна термостабильны до $300-350^\circ\text{C}$ и возможным изменениям могли подвергнуться только ФФ композит и ПОМ. Лучшие трибологические показатели были достигнуты при двухчасовой термообработке. Фрикционная кривая представлена на рисунке 2. Как видно из графика, увеличение нагрузки сопровождается повышением коэффициента трения в обоих случаях. Однако, для ФФ композита, модифицированного ПОМ, характерен меньший коэффициент трения и амплитуда колебания при трении. При этом на поверхности трения образца наблюдаются частицы ПОМ (рис.3).

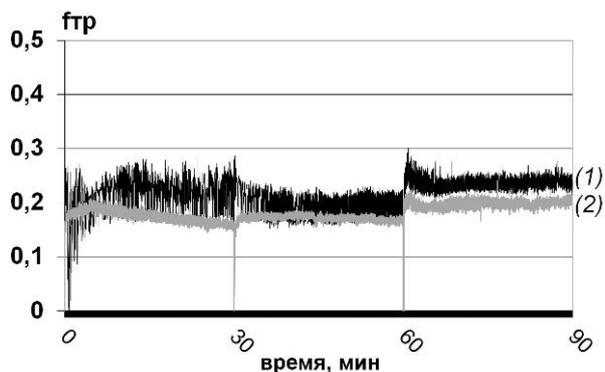


Рис. 2. Влияние продолжительности трения на величину коэффициента трения ФФ композитов на основе ПОД волокна после двухчасовой термообработки при 120°C (при скорости $v=0,5$ м/с, в условиях различной нагрузки: в интервале 0-60 мин.: Руд=8 МПа; 60-90 мин: Руд=9 МПа):

1 - без модификации; 2 - модифицированный 1% ПОМ

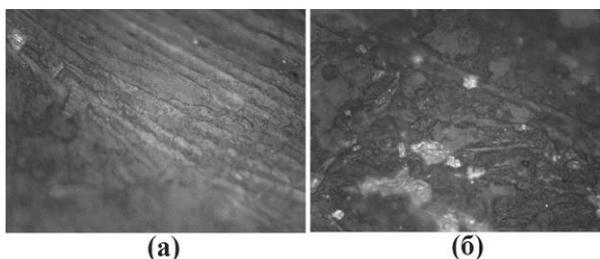


Рис. 3. Поверхность трения ФФ композитов на основе ПОД волокна, термообработанных 2 часа при 120°C (а) без модификации и (б) модифицированного 1% ПОМ (увеличение $\times 400$)

На фотографиях поверхности трения видно, что при введении ПОМ образуется более гладкая поверхность без четко выраженных характерных полос волокон, одновременно на модифицированной поверхности видны белые пятна ПОМ. Активное влияние введения малых количеств ПОМ на трибологические характеристики и изменение характера поверхности позволило предположить, что этот модификатор может влиять не только как фактор, влияющий на дискретность поверхности, но и как продукт, вызывающий трибохимические изменения. Для этой цели был проведен масс-спектрометрический анализ ФФ композитов, прошедших четырех- и восьмичасовую термообработку (при $T=120^\circ\text{C}$). Согласно полученным спектрограммам по росту интенсивности иона с $m/z=30$, характерного для формальдегида и иона с $m/z=94$, характерного для фенола, были оценены температурные интервалы их термодесорбции, а по доли этих ионов в полном

ионном токе также было оценено и их соотношение (таблица 1).

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического анализа термообработанных ФФ композитов

Состав композита	ФФ	ФФ + ПОМ	ФФ	ФФ + ПОМ
Ион	$m/z=94$ (фенол)		$m/z=30$ (формальдегид)	
Т/О 4 часа	15,0%	8,67 %	2,17 %	1,86 %
Т/О 8 часов	5,67%	3,08 %	1,15 %	1,46 %

В таблице приведено соотношение долей ионного тока в полном ионном токе для фенола и формальдегида исследуемых образцов ФФ композитов на основе ПОД волокна без модификации и модифицированных 1% ПОМ, термообработанных при 120°C в течение 4 и 8 часов. Введение ПОМ способствует резкому изменению свойств в течение первых часов термообработки. При длительной термообработке, вероятно, происходит распад самого ПОМ в ФФ смоле, а также частичное поглощение фенола. Исходя из этого, можно сделать вывод, что ПОМ обеспечивает не только дискретный контакт при трении, но и является донором формальдегида, что приводит к быстрой стабилизации фрикционной поверхности.

Заключение

Таким образом, полученные результаты термообработки ФФ полимера свидетельствуют о возможности значительного сокращения продолжительности процесса приработки, снижения амплитуды колебания и величины коэффициента трения антифрикционных композитов на основе ФФ полимера.

Список литературы

- Юдин А.С., Буяев Д.И., Краснов А.П., Сачек Б.Я., Афоничева О.В., Баженова В.Б. Дисперсные наполнители в трибологических полимерных волокноармированных материалах (поисковое исследование) // Вопросы материаловедения.— 2012. Т.72.— №4.— С. 231 – 239.
- G. Kalácska. An engineering approach to dry friction behaviour of numerous engineering plastics with respect to the mechanical properties // eXPRESS Polymer Letters.— 2013. VoL 7. No.2. – P.199–210.
- W. Wieleba, T. Leśniewski, D. Elemes, A. Elemes. Friction processes of selected polymers sliding on steel and duralumin in a lubricant environment // Tribologia.—2016. № 4.— P.201-210.

УДК 547.16

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

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА**Панфилова Дарья Викторовна**, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: dasha_panfilova@mail.ru;**Фидальго Родригес Диана**, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;**Коленченко Александр Андреевич**, студент 4 курса бакалавриата 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, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Актуальным направлением исследований в современном мире является получение материалов со специальными свойствами. Карбоксильные производные циклофосфазенов могут быть использованы для повышения огне- и термостойкости композиционных материалов. В результате работы были синтезированы карбоксильные производные на основе гексахлорциклотрифосфазена и салицилового альдегида, также содержащие непредельные связи.

Ключевые слова: фосфазены, карбоксильные производные фосфазенов, огнестойкость, термостойкость, салициловый альдегид, малоновая кислота.

SYNTHESIS OF CARBOXYLIC DERIVATIVES OF CYCLOTRIPHOSPHAZENE

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

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

The current direction in the modern world is obtaining materials with special properties. Carboxylic derivatives of cyclophosphazenes can be used to improve the fire and heat resistance of composite materials. As a result of the work, carboxyl derivatives based on hexachlorocyclotriphosphazene and salicylic aldehyde, also containing unsaturated bonds, were synthesized.

Keywords: phosphazenes, carboxylic derivatives of phosphazenes, fire resistance, heat resistance, salicylic aldehyde, malonic acid.

В настоящее время не теряют своей актуальности работы по созданию карбоксильных производных циклотрифосфазена. Это связано как с разнообразием их практического применения, так и с химическими свойствами фосфазенов [1-7]. Материалы, полученные на их основе, обладают высокими показателями термо- и термостойкости, а также огнестойкостью [8, 9]. Фосфазеновые производные с различными функциональными группами могут быть использованы в качестве отвердителей эпоксидных смол [8, 10], в стоматологии [11-14], для получения металлокомплексов [15] и как модификаторы полимерных материалов [7, 16-18].

Карбоксилфосфазены нельзя получить прямым взаимодействием галогенфосфазенов с соединениями, содержащими свободную карбоксильную группу (из-за побочной реакции ацидолиза) [19]. На сегодняшний день их синтезировано сравнительно немного, но, несмотря на это, карбоксильные производные фосфазенов являются перспективным классом соединений для практического применения.

Данная работа посвящена синтезу (схема 1) и исследованию гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена.

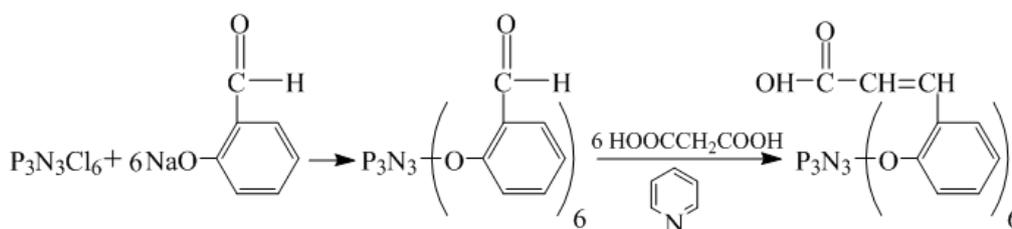


Схема 1. Синтез гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

Согласно схеме вначале была получена натриевая соль салицилового альдегида пералкоголизом этилатом натрия, затем проведена реакция с гексахлорциклотрифосфазеном в тетрагидрофуране при температуре кипения растворителя. Полученное вещество было растворено в пиридине и смешано с малоновой кислотой. Синтез велся 10 часов при температуре кипения растворителя. В результате реакции конденсации был получен гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазен,

представляющий собой кристаллическое вещество светло-серого цвета. Соединения были охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии.

В ходе реакции и в полученном продукте сохраняется фосфазеновый цикл, о чем свидетельствует синглет в области 8,8 м.д. на ^{31}P ЯМР-спектре (рис. 1).

Отсутствие сигнала протона формильной группы на ^1H ЯМР-спектре (рис. 2) свидетельствует о том, что реакция между формилфосфазеном и малоновой кислотой прошла полностью.

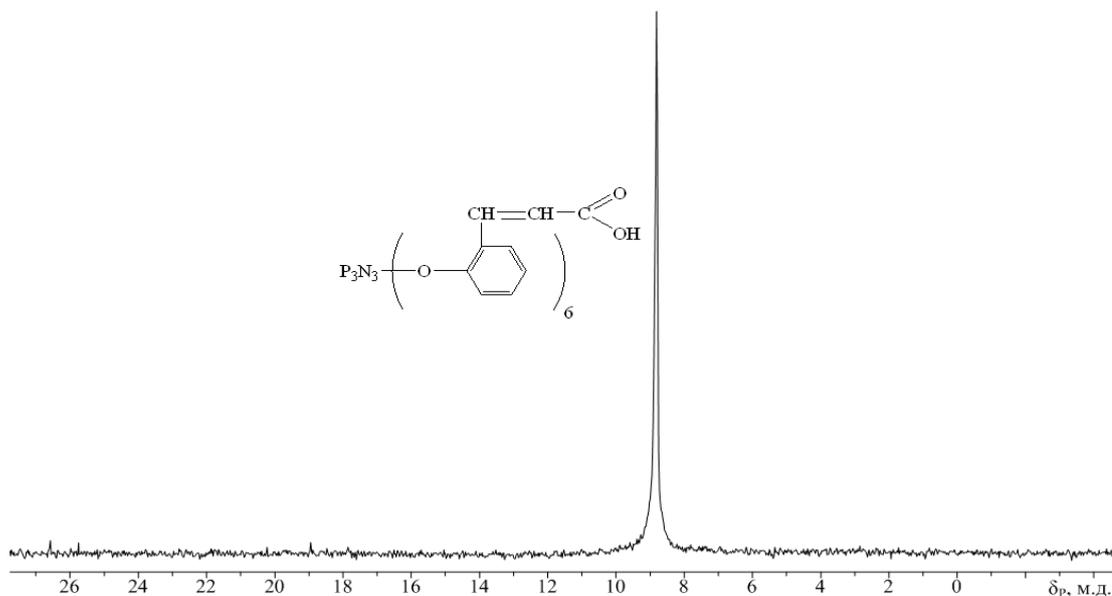


Рис. 1. ^{31}P ЯМР-спектр гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

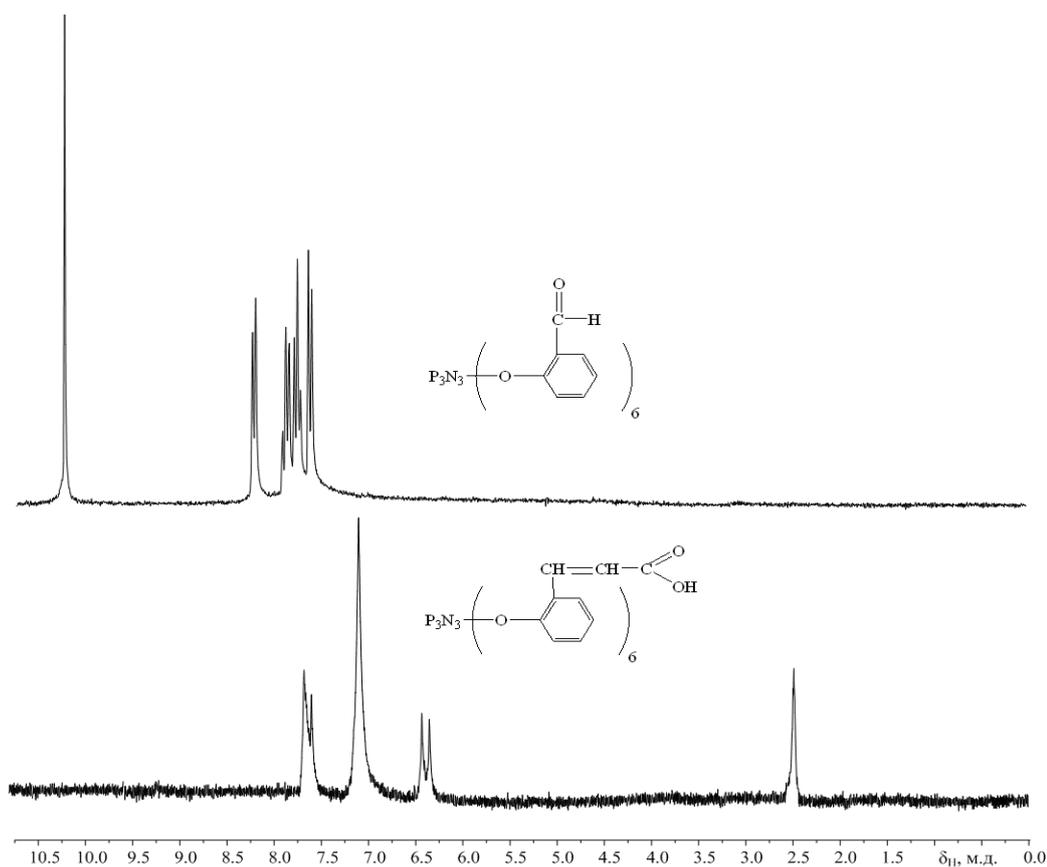


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр гексакис[о-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

Одной из основных областей применения карбоксильных производных фосфазенов является медицина, так как все фосфазены по своей природе биоинертны и абсолютно безопасны для здоровья человека. На их основе можно получить гидрогели, которые могут применяться в тканевой инженерии. Также они обладают сверхвысокой поглощающей способностью и используются в качестве абсорбентов. Кроме того, карбокилфосфазены могут быть использованы для производства мембран. Помимо медицины, карбоксильные производные фосфазенов нашли свое применение в качестве полимерных связующих и отвердителей для промышленно известных смол. За счет большого числа атомов фосфора и азота в фосфазенах при их добавлении в смолы, значительно повышается негорючесть полученной композиции.

В результате проведенного исследования были синтезированы и охарактеризованы карбоксильные производные гексахлорциклотрифосфазена, которые представляют интерес для строительной, авиационной, автомобильной, оборонной и радиоэлектронной промышленности. Они могут быть использованы в качестве добавок к эпоксидным смолам, стоматологическим композициям, клеям, пластмассам и электроизоляционным лакам с целью улучшения их эксплуатационных качеств. В составе эпоксидных смол, благодаря наличию кратных связей, а также кислотных групп в полученном соединении, значительно увеличивается связь с матрицей наполнителя, а также проявляется хорошая адгезия к металлам.

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

Данное научное исследование проводится при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» по теме «Разработка современного антипиренового отвердителя «Phosphi» в рамках договора № 8247ГУ2015 от 02.12.2015 г.

Список литературы

1. Terekhov I.V. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A // Mendeleev Communications. — 2014. — Т. 24, № 3. — С. 154-155.
2. Терехов И.В. Галогенсодержащие гидроксиарилоксифосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе // Журнал прикладной химии. — 2013. — Т. 86, № 10. — С. 1648-1652.
3. Чистяков Е.М. Синтез и структура гекса-пара-ацетиламинофеноксициклотрифосфазена // Журнал общей химии. — 2012. — Т. 82, № 6. — С. 906-909.
4. Киреев В.В. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-

- дигидроксицифенил-2,2-пропана //Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2011. — Т. 53, № 7. — С. 1142-1149.
5. Биличенко Ю.В. Полигидроксиарилоксифосфазены на основе дифенилолпропана //Химическая промышленность сегодня. — 2008. — № 3. — С. 27-28.
6. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксициклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2012. — Т. 54, № 8. — С. 1330-1335.
7. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов //Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23, № 5 (98). — С. 75-77.
8. 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.
9. Терехов И.В. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с амино и гидроксигруппами //Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26, № 4 (133). — С. 106-109.
10. Terekhov I.V. Hexa-para-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins //International Polymer Science and Technology. — 2015. — Т. 42, № 7. — С. 131-134.
11. Чистяков Е.М. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. — 2010. — Т. 24, № 2 (107). — С. 85-90.
12. Патент РФ № 2008102871/15, 30.01.2008
13. Чистяков Е.М., Биличенко Ю.В., Киреев В.В., Гапочкина Л.Л., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Стоматологическая полимерная композиция // Патент России № 2375039
14. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органоксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения //Химическая промышленность сегодня. — 2010, № 10. — С. 26-31.
15. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез β-дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксициклотрифосфазена //Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26, № 4 (133). — С. 114-117.
16. Бредов Н.С. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных //Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22, № 4 (84). — С. 86-90.
17. Чистяков Е.М. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22, № 5 (85). — С. 101-103.
18. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science. Series B. — 2013. — Т. 55, № 5-6. — С. 355-359.
19. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения.— М.:Мир,1976.— 563 с.

УДК 678.743.22

Пачина А.Н., Кассин А.С., Тихонов Н.Н., Комиссаров Д.М.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ АТМОСФЕРНОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Пачина Анжелика Николаевна, магистрант 2 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Кассин Артем Сергеевич, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Комиссаров Дмитрий Михайлович, студент 4 курса бакалавриата кафедры переработки пластмасс.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

В настоящей работе изучено влияние наноразмерных модификаторов различной химической природы и геометрической формы на процессы старения поливинилхлорида. В качестве модификаторов были использованы слоистые алюмосиликаты, углеродные нанотрубки и нанопластины. В результате проведенных испытаний было показано, что наноразмерные углеродные частицы дают возможность увеличения атмосферостойкости и сроков эксплуатации готовых изделий.

Ключевые слова: поливинилхлорид, углеродные нанотрубки, слоистые алюмосиликаты, углеродные нанопластины, атмосферостойкость, модификация.

METHODS OF INCREASING THE ATMOSPHERIC RESISTANCE OF POLYVINYLCHLORIDE

Pachina A.N., Kassin A.S., Tikhonov N.N., Komissarov D.M.

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

The effect of nanomodifiers of various chemical nature and geometric shapes on the aging process of PVC has been studied in this work. We used layered aluminosilicates, carbon nanotubes and nanoplasts as modifiers. As a result of the experiments, it was shown that nanoscale carbon particles allow to increase the weather resistance and, consequently, the operational properties of the product.

Keywords: Polyvinylchloride, carbon nanotubes, layered aluminosilicates, carbon nanoplasts, weather resistance, modification.

Профили и изделия на основе поливинилхлорида (ПВХ) для наружного применения подвергаются разнообразным атмосферным воздействиям. Солнце, циклическое изменение температуры, дождь, снег и жара – все эти факторы воздействуют на долгосрочные характеристики изделий, изготовленных из ПВХ. С течением времени белые смеси на основе ПВХ желтеют, а затем выцветают практически до начального цвета, в то время как окрашенные составы блекнут.

Атмосферостойкость определяется как способность полимерного материала противостоять одновременному или раздельному воздействию солнечного света и атмосферных факторов, таких как влажность, атмосферный кислород, промышленные загрязнения. Для обеспечения приемлемых характеристик при долгосрочной эксплуатации изделий из ПВХ вне помещений требуется хорошее понимание механизмов разрушения ПВХ и влияния добавок в смеси на сохранение свойств материала.

Наиболее распространенное тестирование устойчивости к воздействию атмосферных явлений, применяемое к ПВХ, проводится в естественных условиях в соответствии с ASTM D1435. Однако проведение таких испытаний является долговременным процессом. Поэтому широкое распространение получили лабораторные испытания

по ускоренной методике. Наиболее часто применяемым лабораторным способом тестирования изделий из ПВХ, предназначенных для наружной эксплуатации, является метод QUV-ускоренного разрушения в результате атмосферных воздействий (ASTM G53). В этом испытании используются лампы дневного света и влажность, имитирующие экспозицию в естественных природных условиях.

В настоящей работе изучено влияние на процессы старения ПВХ наноразмерных модификаторов различной химической природы и геометрической формы. В качестве модификаторов были использованы слоистые алюмосиликаты, углеродные нанотрубки и нанопластины. Содержание модификатора варьировалось от 0 до 0,2 м.ч./100 м.ч. ПВХ. Модификатор вводили в полимерные компаунды по специально разработанной методике.

Ускоренное старение образцов компаундов в виде плёнок проводили по методу ASTM G154 на везерометре QUV/se в течение 1000 часов (цикл - 8 часов UVA при 60°C и 4 часа – конденсация при 50°C, при мощности излучения – 095 Вт/м²). Результаты испытаний представлены в виде графических зависимостей изменения фотометрических характеристик плёнок ПВХ от времени экспозиции, вида и содержания модификатора на рисунках 1-4.

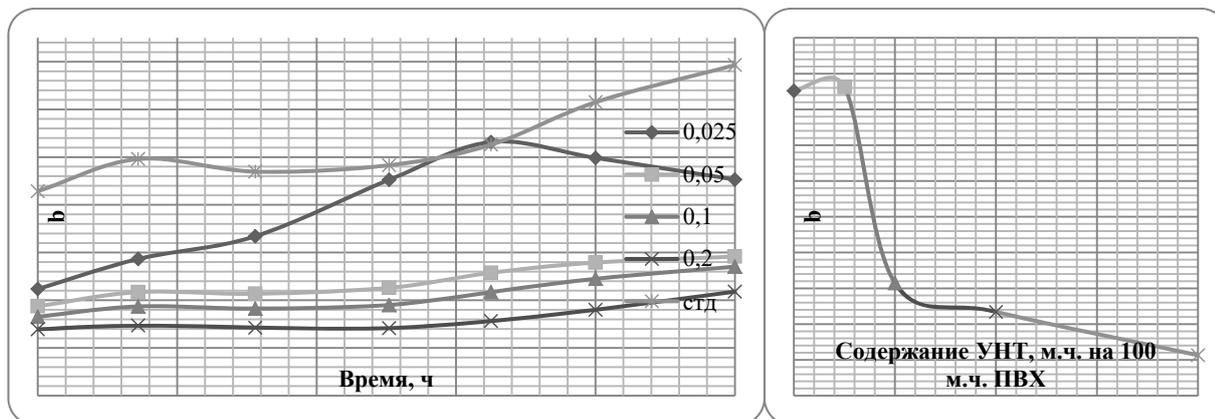


Рис. 1. Зависимость показателя b ПВХ, модифицированного углеродными нанотрубками, от времени и содержания модификатора (м.ч. на 100 м.ч. ПВХ)

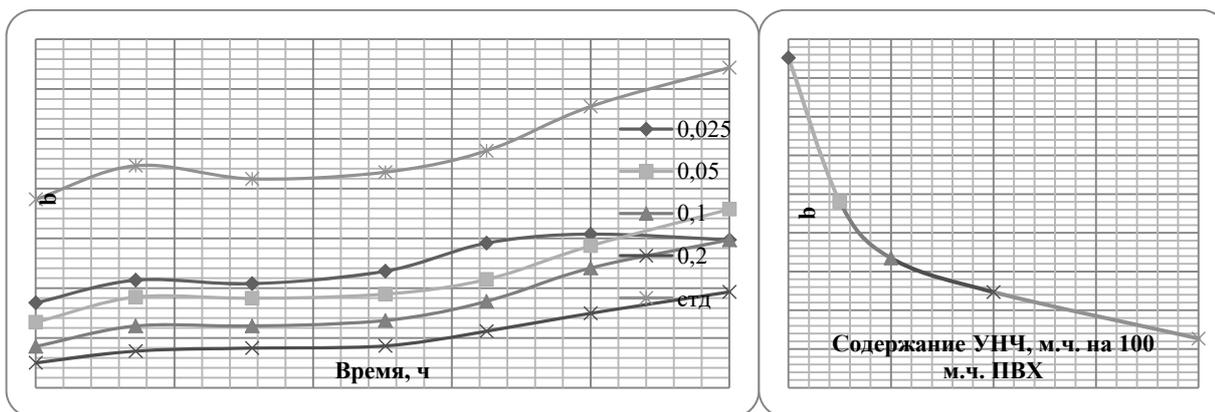


Рис. 2. Зависимость показателя b ПВХ, модифицированного углеродными наночешуйками, от времени и содержания модификатора (м.ч. на 100 м.ч. ПВХ)

Сравнительный анализ результатов тестирования показывает, что модификация ПВХ наноразмерными углеродными структурами позволяет значительно повысить атмосферостойкость компаундов на его основе: величина, характеризующая степень пожелтения плёнок в процессе старения – b , для компаундов ПВХ, модифицированного углеродными нанотрубками и нанопластинами, значительно уменьшается, а прогрессия её изменения во времени при старении плёнок заметно меньше по сравнению с не модифицированным полимером. Аналогичные выводы позволяют сделать также анализ влияния модифицирующих систем на изменение величины полного цветового контраста – G плёнок ПВХ. G , L , b – показатели изменения цвета ПВХ при деструкции по метрической шкале цвета.

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что модификация матрицы ПВХ наночастицами приводит к тому, что в процессе переработки полимера формируется более подвижная равновесная структура, в которой уменьшается количество локальных дефектов с образованием неустойчивых полиеновых цепочек, появление которых приводит к изменению окраски

ПВХ и сопровождается пожелтением, где могут быть инициированы процессы деструкции. Увеличение содержания наномодификатора в исследуемом интервале концентраций приводит к увеличению эффекта.

Сравнительная оценка изменения величины яркости – L в процессе старения ПВХ-компаундов показывает, что для не модифицированных образцов этот показатель через 1000 часов старения уменьшается более чем на 3 единицы. Уменьшение яркости может свидетельствовать о появлении на поверхности дефектов, а снижение степени белизны – о том, что в поверхностных слоях полимера в процессе старения в результате действия УФ произошёл переход фосфата свинца в двуокись, имеющую чёрную окраску. В то же время, яркость плёнок из компаундов на основе ПВХ, модифицированного углеродными наносистемами, либо не изменяется в процессе старения, либо имеет некоторую тенденцию к увеличению.

Модификация ПВХ наносистемами на основе слоистых алюмосиликатов не оказывает заметного влияния на его атмосферостойкость.

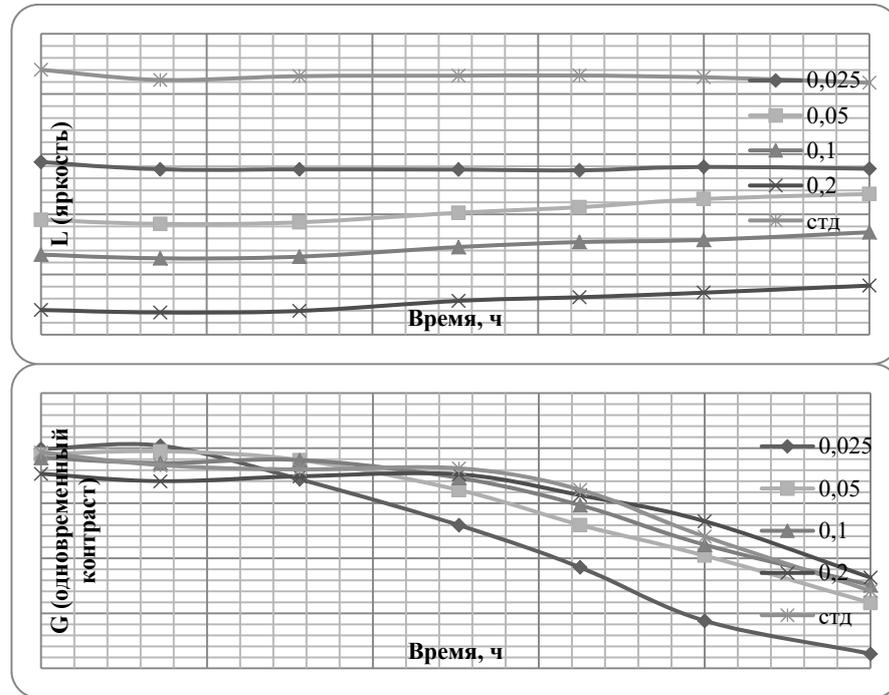


Рис. 3. Зависимость яркости и одновременного контраста ПВХ, модифицированного углеродными нанотрубками, от времени и содержания модификатора (м.ч. на 100 м.ч. ПВХ)

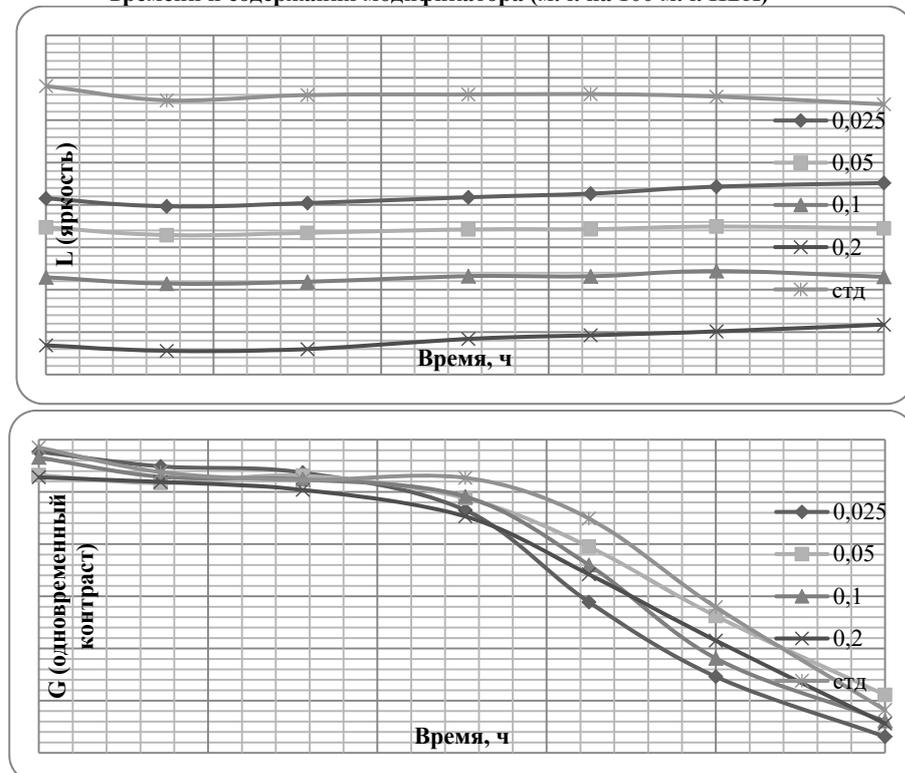


Рис. 4. Зависимость яркости и одновременного контраста ПВХ, модифицированного углеродными наночешуйками, от времени и содержания модификатора (м.ч. на 100 м.ч. ПВХ)

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность увеличения атмосферостойкости и, соответственно, сроков эксплуатации изделий из ПВХ при модификации полимера наноразмерными углеродными системами (трубками и пластинами).

Список литературы

1. Гроссман Р. Руководство по разработке композиции на основе ПВХ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
2. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид.– СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
3. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение: пер. с англ. яз. под ред. Н.Н.Тихонова. – СПб.: Профессия, 2017. – 400 с.

УДК 678.5

Редькина А.А., Осипчик В.С., Елбакиева А.В., Мавуришнина А.С., Орозбекова Д.Р.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТА

Редькина Александра Андреевна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
redkina_aleksandra@mail.ru

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

Елбакиева Алана Вячеславовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Мавуришнина Анастасия Сергеевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Орозбекова Дарья Ратбековна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс.

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

В работе было проведено исследование влияния термоэластопластов на свойства поликарбоната. Показана зависимость данных свойств композитов от концентрации модификаторов, которая позволила установить оптимальную дозу, увеличивающую показатели физико-механических свойств композитов на основе поликарбоната.

Ключевые слова: полимерные композиты, поликарбонат, термоэластопласт, прочность, ударная вязкость

PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Redkina A.A., Osipchik V.S., Elbakieva A.V., Mavurishnina A.S., Orozbekova D.R.

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

The work was the study of the influence of thermoplastic elastomers on the properties of the polycarbonate. The dependence of these properties of the composites on the concentration of the modifiers, which allowed establishing the optimal dose, increasing the physico-mechanical properties of the composites based on polycarbonate.

Keywords: polymer composites, polycarbonate, thermoplastic elastomer, strength, impact strength

Развитие современного мира трудно представить без создания полимерных смесей с улучшенными свойствами, так как традиционные полимеры в определенной степени утратили свои позиции на рынке. Одним из основных способов нахождения новых полимерных композиций, удовлетворяющих своими характеристиками требованиям различных отраслей промышленности и жизнедеятельности, является модификация существующих полимеров и создание полимерных композитов. В настоящей работе были проведены исследования влияния термопластичных стирольных эластомеров на свойства поликарбоната (ПК) с целью получения материала с повышенными деформационно-прочностными характеристиками.

Термоэластопласты используются в качестве готовых материалов для переработки в конечные изделия, а также как эластичный, адгезионный модификатор. В настоящей работе для модификации поликарбоната (ПК) были подобраны следующие термоэластопласты (ТЭП):

1) СБС компании Globalprene 3411 (твердая крошка белого цвета с 30%-м содержанием стирола, летучих веществ не более 0,5%, плотность: 0,20 - 0,45 г/см³);

2) материал марки SEBS 9551 производителя «LCYChemicalCorp.» Taiwan (белый непыляющий порошок, удельный вес 0,91 г/см³, массовая доля летучих веществ не более 0,5%).

Предварительно поликарбонат марки Lexan 124R сушили в термощкафу при 120 °С в течение 4-6 часов. Затем ПК, а также модификаторы взвешивали на электронных весах с точностью до 0,01г и

перемешивали на лабораторном ленточном смесителе со скоростью 30с⁻¹. Основное смешение компонентов происходит в расплаве в цилиндре экструдера. Экструдирование материала на основе поликарбоната производилось на лабораторном экструдере (отношение L/D — 3,7) при температуре 230±5 °С. Скорость вращения шнека 20 об/мин. Полученный компаунд в виде гранул цилиндрической формы (≈3мм) засыпали в загрузочный бункер и получали изделия на термопластавтомате модели KuASY, предназначенный для изготовления изделий методом литья под давлением из термопластов с объемом выпуска не менее 16 см³ с температурой плаستيляции до 350 °С.

На первом этапе работы было приготовлено несколько композиций с различным содержанием наполнителей: 1 масс. %, 2 масс. %, 5 масс. % смесь ПК с СБС и такие же концентрации для смесей с добавлением СЕБС [1, 2].

Сравнение показателей текучести расплава (ПТР) и общая таблица физико-механических свойств полученных композитов на основе ПК с добавлением ТЭП представлены на диаграмме 1 и в таблице 1.

Полимерные молекулы могут проскальзывать между обработанными частицами наполнителя, испытывая меньшее функциональное сопротивление. Эти данные свидетельствуют об увеличении подвижности молекулярных цепей и сегментов макромолекул в модифицированных композициях.

Из диаграммы 1 можно увидеть, что с добавлением термоэластопластов показатель текучести расплава (ПТР) увеличивается, что свидетельствует об уменьшении вязкости и возможности облегчения процесса переработки таких композитов.

Однако, в композиции с добавлением СЕБС в количестве 5 масс. % наблюдается резкое снижение ПТР на 20%, что может повысить энергозатратность процесса переработки.

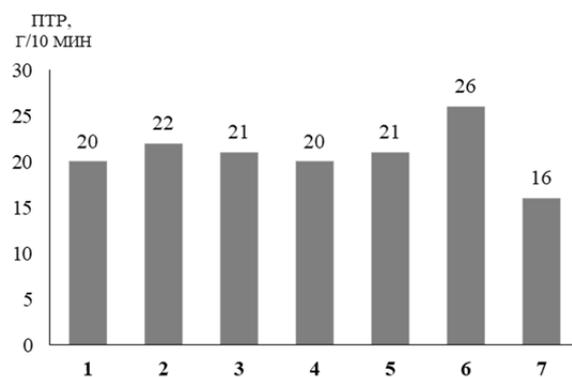


Диаграмма 1. ПТР композиций на основе ПК с модификаторами: 1 – ПК исходный; 2 – ПК+СБС 1%; 3 – ПК+СБС 2%; 4 – ПК+СБС 5%; 5 – ПК+СЕБС 1%; 6 – ПК+СЕБС 2%; 7 – ПК+СЕБС 5%

Таблица 1. Сравнительная таблица физико-механических свойств полученных композитов

Композиция	А, кДж/м ²		σ изгиба, МПа	ε, %	Технолог. усадка, %
	Без надреза	С надрезом			
ПК (Lexan)	88	17	87	60	0,71
ПК+СБС 1%	21	40	82	13	0,45
ПК+СБС 2%	22	41	84	20	0,47
ПК+СБС 5%	110	123	75	16	0,33
ПК+СЭБС1%	101	23	78	16	0,76
ПК+СЭБС2%	52	39	74	21	0,70
ПК+СЭБС5%	94	36,5	72	35	0,77

ПК - поликарбонат, СБС - стиролбутадиенстирол, СЕБС - стиролэтиленбутадиенстирол, А - ударная вязкость, σ изгиба - предел прочности при изгибе, ε - относительное удлинение

Введение малых количеств СЕБС (1-5 масс. %) способствует росту ударной вязкости образцов с надрезом более чем в 2 раза. Прочность при изгибе и разрыве остается практически неизменной, относительное удлинение носит экстремальный характер с минимумом, при этом усадка образцов или не меняется, или незначительно увеличивается, обеспечивая размерную стабильность изделий (таблица 1). Кроме того, введение СБС положительно влияет на деформационно-прочностные характеристики композитов на основе ПК. С увеличением содержания последнего наблюдается рост ударной вязкости в 2 раза, а также незначительно увеличивается прочность при разрыве. Принцип модификации, по-видимому, заключается в диспергировании в полимерной матричной фазе эластичных микрочастиц, которые в период концентрации напряжений удара способствуют образованию вокруг них сетки микротрещин и одновременно, эластично деформируясь, предотвращают прорастание микротрещин в магистральную трещину. Из теории упрочнения хрупких полимеров эластомерами следует, что эффект повышения ударной вязкости достигается лишь в том случае, если каждая частица эластомера будет способствовать дроблению дошедшей до нее трещины (диаграмма 2).

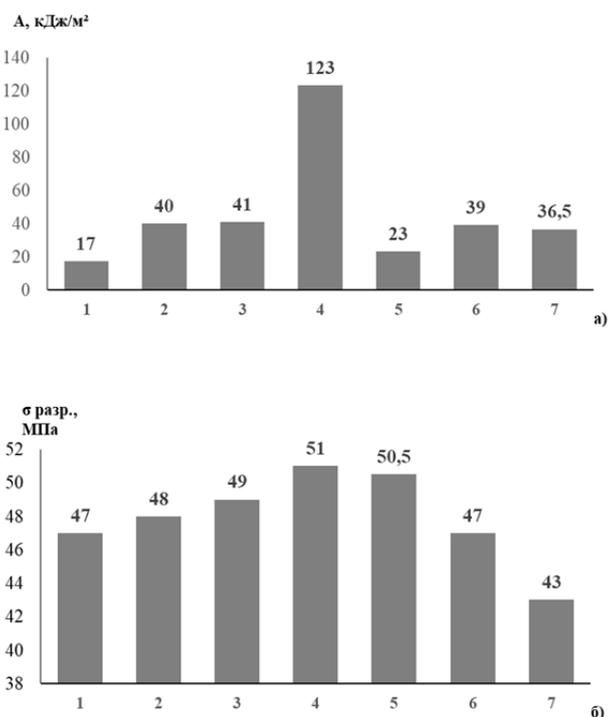


Диаграмма 2. Влияние термоэластопластов на ударную вязкость (а) и прочность при разрыве (б) композиций на основе ПК: 1 – ПК исходный; 2 – ПК+СБС 1%; 3 – ПК+СБС 2%; 4 – ПК+СБС 5%; 5 – ПК+СЕБС 1%; 6 – ПК+СЕБС 2%; 7 – ПК+СЕБС 5%

Наряду с уникальным комплексом свойств поликарбонат имеет следующие недостатки: низкая трещиностойкость, низкая стойкость к УФ излучению. На диаграмме 2 хорошо заметен рост ударной вязкости образцов с надрезом у композиции, модифицированной СБС в количестве 5 масс. %,- в 6 раз. Изучение деформационных свойств термомеханическим методом полученных композиций проводили в интервале температур 55-200 °С при скорости нагрева 1-1,5°С/мин. Установлено, что при содержании СБС 5 масс. %, температура стеклования поликарбоната смещается в область более низких температур, что скорее всего связано с пластифицирующей ролью СБС, так как его температура течения лежит в области 170-180°С. Однако, при содержании термоэластопласта до 5 масс. % температура стеклования поликарбоната или не изменяется, или незначительно растет (диаграмма 3).

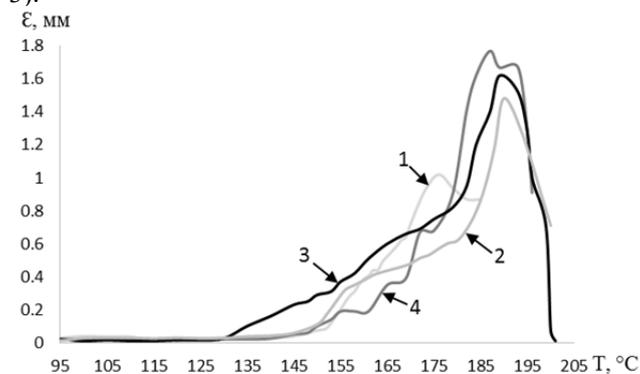


Диаграмма 3. Зависимость деформации от температуры композитов на основе ПК:
1 – ПК исходный; 2 – ПК+СБС 1%; 3 – ПК+СБС 2%; 4 – ПК+СБС 5%

На основании проведенных исследований было выявлено, что введение в ПК термоэластопластов благоприятно влияет на свойства ПК. Введение СБС,

СБС увеличивает ударные характеристики и эластичность материала, позволяет снизить внутренние напряжения, тем самым повышая трещиностойкость композиционного материала, а также способствует повышению технологичности процесса переработки.

Список литературы

1. Запорников, В. А., Захаров, Д. Б., Кравченко, Т. П., Мишурова, М. В., Осипчик В. С., Редькина, А. А. Исследование структурных и прочностных характеристик модифицированного поликарбоната // Пластические массы.– 2014.– № 3-4.– С. 3-6.
2. Запорников, В. А., Осипчик, В. С., Редькина, А. А. Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства поликарбоната // Химия и химическая технология. Изв. вузов.– 2014. Т. 57.– № 4.–С. 65-67.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж., Блок-сополимеры, пер. с англ.– М.: Мир, 1980.– 478 с.
4. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси, Т. 2.– М.: Мир ,1981.– 455 с.
5. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 461 с.
6. Кербер М.Л. Термоэластопласты // Энциклопедия полимеров. – Т. 3. – М.: Советская энциклопедия.– 1977. – С. 638–641.
7. Хараев А.М. Композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. – 2006. – №6. – С. 44–52.
8. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты.– М.: Химия, 1975.– 288 с.
9. Коваль В.Н. Смесевые ударопрочные материалы на основе поликарбоната: Автореф. дис.канд.техн. наук.– Гомель, 1999. – 22 с.

УДК 678.5

Рыбкин В.А., Щербаков А.В., Шерышев М.А.

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКЕ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЛИТЬЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рыбкин Владимир Александрович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: rybkinvladimir2807@yandex.ru;

Щербаков Александр Валентинович, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

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

Описаны пути совершенствования технологической подготовки производства для литья термопластичных полимерных материалов, а также рассмотрены особенности изготовления формообразующих деталей литьевых форм аддитивными технологиями.

Ключевые слова: литье под давлением, формообразующие детали, аддитивные технологии, термопластичные полимерные материалы.

THE APPLICATION OF ADDITIVE TECHNOLOGIES IN TECHNOLOGICAL MANUFACTURE PREPARATION FOR INJECTION MOLDING THERMOPLASTIC POLYMER MATERIALS

Rybkin V.A., Scherbakov A.V., Sheryshev M.A.

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

Described ways to improve the technological manufacture preparation for injection molding thermoplastic polymer materials and production features of forming parts by additive technologies

Keywords: Injection molding, additive technologies, forming parts, thermoplastic polymeric materials.

Введение

Технология литья термопластичных полимерных материалов под давлением является одной из самых массовых технологий производства современных изделий. Пластмассовые детали содержатся практически в любом изделии и степень их использования возрастает. При этом процесс подготовки производства средств технологической оснастки для литья изделий достаточно трудоемок и требует существенных временных затрат, которые могут не только повлиять на коммерческую успешность новых продуктов, но и поставить под сомнение целесообразность выпуска изделия как такового [1]. Применение технологий быстрого производства (аддитивных технологий) существенно увеличивает вероятность вывода на рынок новых изделий в приемлемые сроки и с требуемым качеством.

Длительность технологической подготовки производства может быть соизмерима с длительностью самого процесса производства полимерных изделий, и даже превышать ее [2]. Необходимым условием конкурентоспособности современного производства предприятия является сокращение сроков технологической подготовки производства за счет использования современного программного обеспечения и высокопроизводительного оборудования, а также за счет использования новых технологий, к которым относятся аддитивные технологии.

Создание прототипа изделия. Технологическая подготовка производства для литья

термопластичных полимерных материалов состоит из нескольких этапов, усредненных по времени:

- Разработка конструкторской документации на деталь (1 неделя);
- Разработка конструкторской документации на литьевую форму (3-4 недели);
- Изготовление литьевой формы (8-12 недель);
- Литье опытных образцов.

Следовательно, получить первые опытные образцы детали можно только через 3-4 месяца после разработки её конструкторской документации. Тестирование партии деталей опытных образцов не всегда приводит к положительным результатам и доработать существующую деталь и литьевую форму редко удается. Это приводит к тому, что процесс технологической подготовки производства, характеризующийся немалыми денежными и временными затратами, нужно начинать сначала.

Сократить потери времени и средств позволяет технологическая подготовка производства с использованием деталей-прототипов, получение которых может производиться на установках, основанных на аддитивных технологиях. Преимущество данных установок в том, что из 3D-модели детали в формате STL «выращивается» объемная модель детали за несколько часов работы с точностью размеров в пределах 0,1 мм от номинального размера. К примеру, получать такие детали можно из порошка полиамида PA12 методом селективного лазерного спекания на установках серии P производства фирмы EOS (Германия) или из акрилового фотополимера на установках серии Connex производства фирмы Stratasys (США).

Полученный прототип позволяет нам:

- Оценить эргономичность и внешний вид детали;
- Скорректировать рабочие и технологические зазоры;
- Проверить работоспособность изделия;
- Использовать образец в качестве презентации.

По результатам испытаний прототипов корректируется 3D-модель детали и выпускается конструкторская документация. В данном случае приступить к созданию литевой формы для серийного производства можно, когда в конструкции изделия устранены все проблемные места.

Изготовление формообразующих деталей.

Одним из основных критериев выбора материала для формообразующих деталей (ФОД) является серийность производства, определяемая количеством выпускаемых изделий (объемом выпуска). Соответственно, чем больше изделий планируется выпустить, тем большее количество раз ФОД будет подвергаться неблагоприятным воздействиям, например, абразивному износу, тепловым нагрузкам. Вследствие этого необходимо учитывать такой параметр как стойкость ФОД [3].

Однако наблюдаемая в настоящий момент тенденция к снижению серийности производства полимерных изделий, являющаяся следствием роста конкуренции, стремления предприятия удовлетворить разнообразные требования потребителя, обеспечив индивидуализацию и эксклюзивность своих изделий, выдвигает на передний план не стойкость ФОД, а скорость их изготовления. В связи с этим спектр применяемых материалов расширяется и, кроме стали, становится возможным использование различных технологий и материалов, применяемых в установках аддитивного производства.

Технология PolyJet позволяет с помощью 3D печати получить из фотополимера ФОД для литья под давлением. Такие ФОД применяются для литья полимеров с хорошей текучестью, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол, акрилонитрилбутадиенстирол, термопластичный эластомер. Обусловлено это тем, что литевые формы PolyJet не могут выдерживать высокие давления литья и при литье низкотекучих расплавов могут возникать недоливы и линии спая. Температура расплава не должна превышать 300 °С. При выборе отливаемого материала имеет значение геометрия получаемого изделия. Если конструктивные особенности отливаемой детали не препятствуют потоку расплава, то могут использоваться более вязкие полимерные материалы и температура расплава может быть минимальной. ФОД из фотополимера применяются для литья деталей небольших размеров, меньше 165 см³, а усилие запаривания литевой машины не должно превышать 80 тонн.

Сравнительно невысокая теплостойкость фотополимера, которая меньше температуры литья

указанных выше термопластичных полимерных материалов, не сказывается на деформационной устойчивости ФОД, поскольку фотополимер не успевает прогреться до высоких температур за время цикла литья. И лишь при толщине стенки отливки более 4 мм наблюдается перегрев фотополимерных ФОД из-за увеличенного времени цикла и теплового потока от расплава полимерного материала. Также наблюдается, что тщательное смазывание поверхностей ФОД, которое рекомендуется проводить после каждого цикла литья, способствует улучшению теплоотвода. Также улучшению теплоотвода способствует дополнительное охлаждение [4].

Следует заметить, что в случае использования фотополимерных ФОД время цикла литья несколько увеличивается по сравнению с металлическими ФОД, поэтому и усадка деталей будет несколько больше.

Исходя из термических характеристик ФОД из фотополимера, охлаждающая система не будет существенно влиять на длительность цикла или качество деталей. Однако система охлаждения может продлить срок службы оснастки.

Основные требования к конструкции ФОД (пуансона и матрицы) из фотополимера и рекомендации по их обслуживанию:

- Использовать наибольшие радиусы скругления вместо острых углов и острых кромок. Это позволит избежать концентрации напряжений и локализацию разрушения ФОД;
- Увеличить угол наклона вертикальной стенки ФОД до максимума, допустимого для отливаемой детали. Увеличивая угол наклона вертикальной стенки, уменьшается сопротивление детали при извлечении, что уменьшает возможность повреждения формы. Технологический угол наклона вертикальных стенок должен быть не менее 1,5°;
- Все отверстия в литевой форме PolyJet должны быть не менее 0,8 мм;
- Для уменьшения напряжения внутри полости рекомендуется использовать центральный литник, веерный, кольцевой впускные литники. Использовать туннельные и точечные впускные литники не рекомендуется.
- Увеличить размер впускных литников для лучшего растекания расплава полимера и уменьшения давления в оснастке. Впускные литники могут быть в два или три раза больше, чем в металлических формах. Рекомендуется сделать толщину впускных литников идентичной толщине стенок детали в точке заливки. Также размер впускных литников будет зависеть от вязкости материала и конфигурации литевой формы.
- Направление линий “выращивания” материала при создании ФОД должно быть

вдоль фронта течения расплава полимерного материала в формующей полости литейной формы;

- Температура рабочих поверхностей ФОД в процессе литья не должна превышать приблизительно 50 °С, поэтому их рекомендуется охлаждать сжатым воздухом в течение около 1 минуты через каждые 5-6 циклов литья.

ФОД из фотополимера могут быть установлены в стальные плиты или обоймы литейной формы. Для более быстрого и менее затратного изготовления пилотных серий деталей из штатного полимерного материала необходимо иметь универсальную быстроналаживаемую литейную форму. Изготовленные ФОД монтируются в литейную форму (обычно в подвижную полуформу). Литейная форма устанавливается на литейную машину и крепится прихватами. Неподвижная полуформа подключается к термостату (к сетевой охлаждающей воде), после чего включается обогрев горячеканальной системы. Время цикла составляет обычно от 20 до 120 секунд в зависимости от толщины стенки отливки. Серия деталей количеством в 100 штук отливается в среднем за 3,0–3,5 часа в полуавтоматическом режиме работы формы. Время на переналадку, т. е. на смену комплекта ФОД, составляет 10–15 минут. В конструкции заменяется только формообразующая вставка и подгоняются по длине выталкиватели. В эту же литейную форму можно устанавливать сменные вставки и из других материалов.

Ряд зарубежных фирм имеет опыт изготовления ФОД методом селективного лазерного спекания композиционного материала в виде порошка. Например, Фирма EOS (Германия) использует для таких целей наполненный алюминиевым порошком PA12 марки EOS Alumide, а реализация процесса осуществляется на установках серии P.

Изготовление конформных систем охлаждения. Возможности получения ФОД из полимерных материалов в настоящее время широко исследуются разработчиками и производителями изделий из термопластичных полимерных материалов. В большей степени освоенными при изготовлении ФОД являются аддитивные технологии, основанные на спекании или сплавлении металлических порошков. В частности, они являются наиболее экономически выгодными при изготовлении литейных форм с конформными системами охлаждения. Применение конформных систем охлаждения ФОД литейных форм позволяет максимально повысить эффективность системы охлаждения, т. е. сократить время цикла литья и улучшить качество изделий с большим разбросом толщин и со сложной геометрией. Эти системы охлаждения проектируются таким образом, что их контур повторяет геометрию отливаемого изделия и тем самым обеспечивает более равномерное ее охлаждение. Геометрия конформного канала

охлаждения является намного более сложным геометрическим объектом, чем канал обычного охлаждения, соответственно его проектирование и изготовление являются задачами повышенной сложности [5]. Использование подобного канала охлаждения позволяет создать равномерное тепловое поле (распределение температур в объеме или на поверхности нагреваемого или охлаждаемого тела) ФОД литейной формы, в результате чего такие дефекты изделия, как коробление и остаточные напряжения могут быть устранены или существенно сокращены. Для создания стойких к высокому давлению и температуре ФОД с конформными системами охлаждения рекомендуется использовать аддитивные технологии селективного лазерного спекания. Применение таких технологий позволяет получить ФОД из металла, которые превосходят ФОД, изготовленные из фотополимера по технологии PolyJet. Время изготовления подобной оснастки по сравнению с обычными методами уменьшается до 60%.

Список литературы

1. Яблочников Е.И., Пирогов А.В., Грибовский А.А. Совместное применение аддитивных технологий и систем виртуального моделирования при подготовке производства полимерных изделий // Известия вузов. Приборостроение. — 2014. — №5. — С. 72-76.
2. Тимофеева О.С., Андреев Ю.С., Яблочников Е.И. Разработка и исследование технологий изготовления формообразующей оснастки в условиях мелкосерийного производства. Инновации на транспорте и в машиностроении: сборник трудов IV Международной научно-практической конференции (Санкт-Петербург, 28-29 апреля 2016г.). — 2016. — Т. 3. — С. 145-148.
3. Талапов В.В., Тимофеева О.С., Помпеев К.П. Разработка алгоритма и определение критериев выбора материала формообразующих деталей. Инновации на транспорте и в машиностроении: сборник трудов IV Международной научно-практической конференции (Санкт-Петербург, 28-29 апреля 2016г.). — 2016. — Т. 3. — С. 138-142.
4. Бояринцев А.В., Дувидзон В.Г., Подсобляев Д.С. Быстрое изготовление пилотных серий деталей из термопластичных полимерных материалов // Полимерные материалы. — 2013. — №6. — С.4-9.
5. Яблочников Е.И., Грибовский А.А., Пирогов А.В. Эффективность применения аддитивных технологий для изготовления литейных форм и при подготовке производства изделий из термопластичных полимерных материалов // Металлообработка. — 2013. — №5-6(77-78). — С.74-80.

УДК 678.01

Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Сайфутдинова Мария Викторовна, аспирант, младший научный сотрудник кафедры физической химии, e-mail: sayfutdinovam@list.ru;

Лыга Рита Ивановна, к.х.н., доцент кафедры физической химии;

Михальчук Владимир Михайлович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии.

Донецкий национальный университет, Донецк

83001, Донецк, ул. Университетская, 24

Использование графита в качестве наполнителя полимерной матрицы находит применение благодаря его механическим и электрическим свойствам, низкой плотности, простоте обработки и низкой стоимости. В данной работе были получены эпоксидно-графитовые композиты аминного отверждения, а также изучены их свойства.

Ключевые слова: эпоксидные композиты, терморасширенный графит, аминное отверждение.

AMINE-CURED COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN AND EXPANDED GRAPHITE

Saifutdinova M.V., Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M.

Donetsk national university, Donetsk

The graphite as a filler of polymer matrix is used because of its mechanical and electrical properties, low density, and simplicity of processing and low cost. In this work, the epoxy-graphite composites of amine curing were obtained, and their properties were studied.

Keywords: epoxy composites, expanded graphite, amine curing.

Введение

Полимерные композиционные материалы, полученные путем объединения полимерных матриц с армирующими наполнителями, уже давно завоевали интерес исследователей. Использование графита как наполнителя эпоксидной матрицы находит широкое применение во многих отраслях благодаря его низкой стоимости, простоте обработки, низкой плотности, высокой электрической проводимости и высокой химической стабильности [1]. Графит имеет слоистую структуру, в которой пласти тесно упакованы силами Ван-дер-Ваальса. Для эффективного использования графита в качестве наполнителя в полимерном композите, его слои должны быть отделены для лучшего распределения в полимерной матрице. По сравнению с сырым графитом листы терморасширенного графита (ТРГ) сильно насыщены кислородом в составе различных функциональных групп, что даёт возможность легко диспергировать и включать их в полимерную матрицу [2].

Несмотря на то, что различные модификации графита широко исследованы в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов, терморасширенный графит изучен в меньшей степени. Поэтому целью данного исследования было получение эпоксидно-графитовых композитов аминного отверждения и изучение их свойств.

Теоретический анализ

При приготовлении эпоксидно-графитовых композитов используют разные методики смешения полимерной составляющей и терморасширенного графита. В работе Gantayat [2] применяется метод обычного смешения: расчетное количество исходных веществ отдельно диспергируют в деионизированной воде с последующим перемешиванием, центрифугированием и сушкой. Для более равномерного распределения наполнителя в полимере чаще используют метод ультразвуковой обработки эпоксидной смолы и ТРГ [3-5].

Количество терморасширенного графита выражают в массовых процентах, варьируют как в достаточно больших (до 50 масс. %) пределах [6], так и в малых диапазонах [2-4, 6].

Углеродные наполнители могут оказывать положительное влияние на физико-химические свойства композиционных материалов. В частности, терморасширенный графит успешно диспергируют в эпоксидных смолах, тем самым улучшая электрическую проводимость, термическую стабильность, огнестойкость и теплопроводность материалов на их основе.

Термическую стабильность композитов на основе эпоксидных смол и терморасширенного графита изучают с помощью термогравиметрического анализа. Так, в работе Gantayat температура разложения эпоксидного полимера составляла 340 °С, а композитов,

содержащих ТРГ, – 360, 440 и 480 °С при содержании наполнителя 3, 6 и 9 масс. % соответственно [2]. При добавлении небольшого количества наполнителя (до 1 масс. %) температура деструкции полимера повышалась на 15 °С [7].

Экспериментальная часть

В данной работе получены стеклообразные эпоксидно-графитовые композиты аминного отверждения. В качестве исходных соединений для формирования полимерной матрицы использовали диглицидиловый эфир дициклогексилпропана (EPONEX 1510) и циклоалифатический аминный отвердитель ANCAMINE 2579. Содержание терморасширенного графита марки ГТ-1 в образцах варьировали от 0,5 до 1,5 масс. %. Кроме того, эпоксидные композиты содержали неорганический наполнитель – диоксид кремния (кремнезем). Кремнеземный наполнитель в количестве 5 масс. % формировали *in situ* гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана.

Образцы полимера и композитов получали в виде плёнок толщиной 200 ± 10 мкм. Последние имели черный цвет, обусловленный вводимым в состав композитов терморасширенным графитом.

Микроскопические исследования проводили с использованием микроскопов МБС-2 та ВЮЛАМ ЛОМО, оборудованных цифровой видеокамерой.

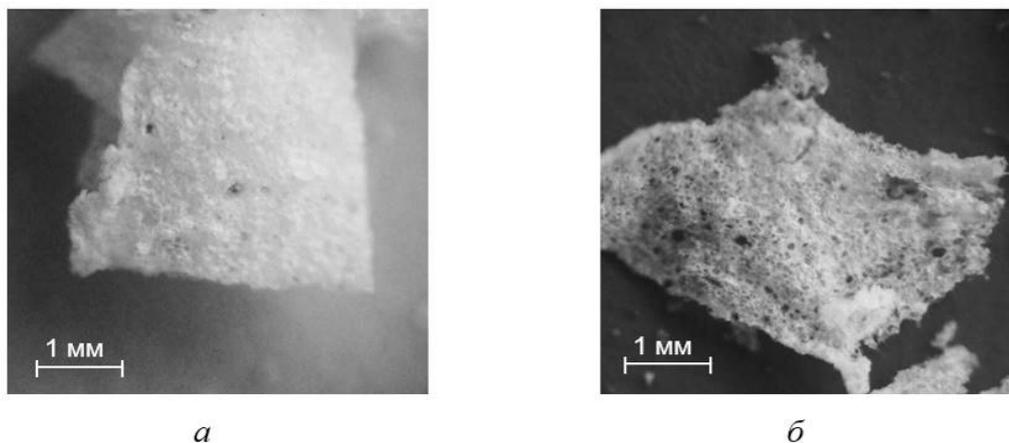
Температуры стеклования и высокоэластичности полимера и композитов определяли методом термомеханического анализа при помощи автоматической лабораторной установки, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программированного регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и двухкоординатного самопишущего потенциометра. Измерения проводили на плёночных образцах ($25 \times 6 \times 0,2$ мм)

при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла $4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Экстракцию низкомолекулярных соединений из пленочных образцов композитов проводили ацетоном при температуре 50 °С на протяжении суток с периодической заменой растворителя. Затем образцы сушили при температуре 120 °С в вакуумном шкафу. Массу образцов композитов определяли с помощью аналитических весов модели ANG 200С фирмы «AXIS» (Польша).

Результаты и их обсуждение

Частицы терморасширенного графита равномерно распределяются в объёме полимерной матрицы композиционных материалов. Об этом свидетельствуют проведенные микроскопические исследования композитов аминного отверждения на основе эпоксидной смолы, терморасширенного графита и тетраэтоксисилана. Установлено, что после высокотемпературного отжига эпоксидной полимерной матрицы и графита при доступе воздуха и удалении продуктов деструкции остатки композитов представляют собой кремнезёмный аэрогель (рис. 1), в то время как немодифицированный эпоксидный полимер и композит, содержащий только терморасширенный графит, выгорают без остатка. С повышением содержания терморасширенного графита увеличивается количество и размер пор в структуре аэрогеля – ячеек, в которых частицы ТРГ находились до высокотемпературного отжига. При этом структура кремнезёмного остатка является более рыхлой, и он уже не так явно повторяет форму исходного образца композита, как, например, при меньшем содержании терморасширенного графита.



$w(\text{ТРГ})$: а – 0,5; б – 1,5 масс. %

Рис. 1. Микрофотографии эпоксидно-графитовых композитов, содержащих кремнезем, после высокотемпературного отжига

Полученные результаты дают основания считать, что структурирование неорганического наполнителя происходит раньше и быстрее нежели формирование эпоксидной матрицы, и присутствие терморасширенного графита в системе несколько не препятствует данному процессу.

Для оценки качества сетчатой структуры полученных композитов был проведен их термомеханический анализ: определены температура стеклования (T_c), температура высокоэластичности ($T_{вз}$) и выход золь-фракции (W_{sol}) композитов. Установлено пластифицирующее действие терморасширенного графита на эпоксидную полимерную матрицу композитов аминного отверждения: снижаются значения температуры стеклования и температуры высокоэластичности, а содержание экстрагируемых низкомолекулярных веществ увеличивается в 2 раза (таблица 1), что свидетельствует об образовании дефектов в формирующейся сетке эпоксидной матрицы.

Таблица 1. Термомеханические параметры эпоксидно-графитовых композитов аминного отверждения

Содержание ТРГ, масс. %	T_c , °C	$T_{вз}$, °C	W_{sol} , %
0	66	90	6,0
1	67	86	12,0
1 *	47	68	13,2
1 **	45	61	13,8

* – содержит SiO_2

** – содержит растворитель

Пластифицирующее действие графита может быть обусловлено особенностями процесса получения композитов ввиду многокомпонентности исходной реакционной смеси. При введении ТРГ в эпоксидный олигомер в значительной мере повышалась вязкость системы, что влекло за собой сложности при гомогенизации системы (механическом перемешивании) и удалении побочных продуктов гидролиза и последующей конденсации алкоксида кремния при синтезе композитов. Кроме того, возможно неполное смачивание всей поверхности графитового наполнителя полимерным связующим вследствие затруднительного проникновения олигомера в поры и межлепестковое пространство ТРГ. На практике для улучшения диспергируемости ТРГ в эпоксидных смолах используют растворители. Однако, предварительное диспергирование терморасширенного графита в органическом растворителе (ацетоне), последующее смешение со связующим и удаление растворителя из системы с помощью вакуумирования не улучшило результаты. Полимерная матрица была более пластифицированной вследствие присутствия остаточных количеств растворителя (таблица 1). Также композиты, содержащие одновременно

терморасширенный графит и кремнийоксидный наполнитель, характеризуются более низкой плотностью сшивания полимерной матрицы из-за того, что не удается в полной мере удалить продукты реакции синтеза диоксида кремния.

Тем не менее, незначительная корректировка режима смешения исходных веществ (длительное механическое перемешивание компонентов с подогревом смеси) привела к заметному улучшению термомеханических параметров матрицы эпоксидно-графитовых композитов: температура стеклования и температура высокоэластичности композита, содержащего 1 масс. % терморасширенного графита, находятся на уровне соответствующих T_c и $T_{вз}$ немодифицированного полимера (таблица 1).

Выводы

Таким образом, на параметры термомеханических свойств эпоксидно-графитовых композиционных материалов оказывают влияние следующие факторы: использование органических растворителей при синтезе, условия смешения исходных компонентов реакционной смеси и удаления низкомолекулярных летучих веществ, наличие которых неизбежно при проведении золь-гель технологии получения композитов.

Список литературы

1. Prusty, G. Dispersion of expanded graphite as nanoplatelets in a copolymer matrix and its effect on thermal stability, electrical conductivity and permeability. // *New Carbon Materials*. – 2012. № 27. – P. 271-277.
2. Gantayat, G. Prusty, D.R. Rout, S.K. Swain S. Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties // *New Carbon Materials*. – 2015. Vol. 30. № 5. – P. 432-437.
3. Wang, Z., Rong Q., Wang J., Shuhua Q. Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite / Wang Zhaofu, // *Ceramics International*. – 2015. № 9. – P. 52-59.
4. Maffezzoli, A., Corcione C. Transport properties of graphite/epoxy composites: Thermal, permeability and dielectric characterization // *Polymer Testing*. – 2013. № 21. – P.880-888.
5. Laachachi, A. Is expanded graphite acting as flame retardant in epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. № 117. – P. 22-29.
6. Miller, SG. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites // *Composites Science and Technology*. – 2010. № 70. – P. 1120-1125.
7. Kang, W-S. Thermal, impact and toughness behaviors of expanded graphite/graphite oxide-filled epoxy composites // *Composites*. – 2016. – Part B. – № 94. – P. 238-244. Q Pei, Y. Liu, SY. Fu. // *Compos.* – Part B. – 2014. № 57. – P. 120.

УДК 541.64: 547.241+422-31

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

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ЭПОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕНИЛАМИНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА**Сарычев Игорь Анатольевич**, аспирант кафедры химической технологии пластмасс;**Орлов Алексей Владимирович**, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс;**Давыдкова Татьяна Валерьевна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластмасс;**Сиротин Игорь Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластмасс, e-mail: isirotin@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной работе на основе гексахлорциклотрифосфазена, анилина и эпихлоргидрина синтезированы гексафениламиноциклотрифосфазен и его оксидные производные. Полученные соединения охарактеризованы при помощи ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Обозначены пути использования синтезированных оксидов в качестве самоотверждаемых, терлостойких и негорючих материалов.

Ключевые слова: оксидные смолы, фосфазены, модификаторы, терлостойкость, негорючесть.

SYNTHESIS AND STRUCTURE EPOXIDES BASED ON HEXAPHENYLAMINOCYCLOTRIPHOSPHAZENE

Sarychev I.A., Orlov A.V., Davydkova T.V., Sirotin I.S.

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

The paper presents epoxy compounds based on hexachlorocyclotriphosphazene, aniline and epichlorohydrine. The compounds were characterized by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry and MALDI-TOF mass-spectrometry. These epoxides can be used as self-curing materials with heat resistance and flame retardancy properties.

Keywords: epoxy resins, phosphazene, modifiers, heat resistance, flame retardancy.

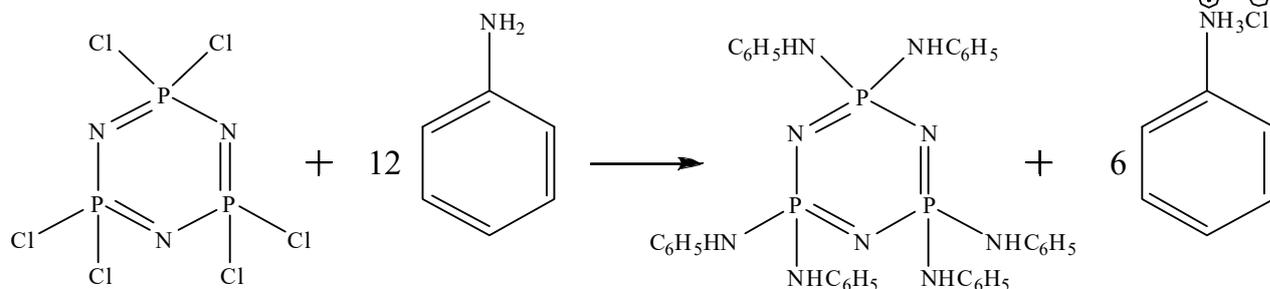
В настоящее время среди различных видов связующих для композиционных материалов бесспорным лидером являются оксидные смолы [1]. Однако часто возникает необходимость повышения их терлостойкости, терлостойкости, прочностных характеристик и других свойств [2]. Для этого обычно используют различные модифицирующие добавки, в качестве которых особый интерес представляют различные функционализированные циклофосфазены, в том числе и оксидсодержащие, способные химически связываться с матрицей на молекулярном уровне и формировать сетчатую структуру при отверждении [3, 4, 5].

Данная работа посвящена синтезу оксидных производных на основе гексафениламино-

циклотрифосфазена.

Введение в гексафениламиноциклотрифосфазен оксидных групп способствует хорошему совмещению с промышленными оксидными смолами и открывает широкие возможности по применению синтезированных соединений в качестве безгалогенных модифицирующих добавок, позволяющих создать самоотверждаемые, терлостойкие и негорючие материалы для различных областей техники.

Гексафениламиноциклотрифосфазен получали взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с анилином в избытке последнего, выступающего в роли реагента, растворителя и акцептора выделяющегося в ходе реакции хлороводорода [5] по схеме 1:



Процесс вели при температуре 100 °С в течение 15 часов с постоянным перемешиванием. Продукт представляет собой белые кристаллы. Полученное соединение было охарактеризовано с помощью ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии. Спектры представлены ниже. Синглетный пик в области 2,5 м. д. на

фосфорном ЯМР-спектре указывает на полное замещение атомов хлора гексахлорциклотрифосфазена на аминогруппы анилина, что так же подтверждается протонным ЯМР-спектром полученного соединения (рис. 1).

В качестве дополнительного метода исследований была применена дифференциальная сканирующая калориметрия. Экспериментальные кривые ДСК гексафениламиноциклотрифосфазена представлены на рисунке 2. Из данных ДСК видно,

что полученное соединение обладает высокой температурой плавления - $T_{пл} = 276,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и является хорошей основой для получения теплостойких эпоксидных смол.

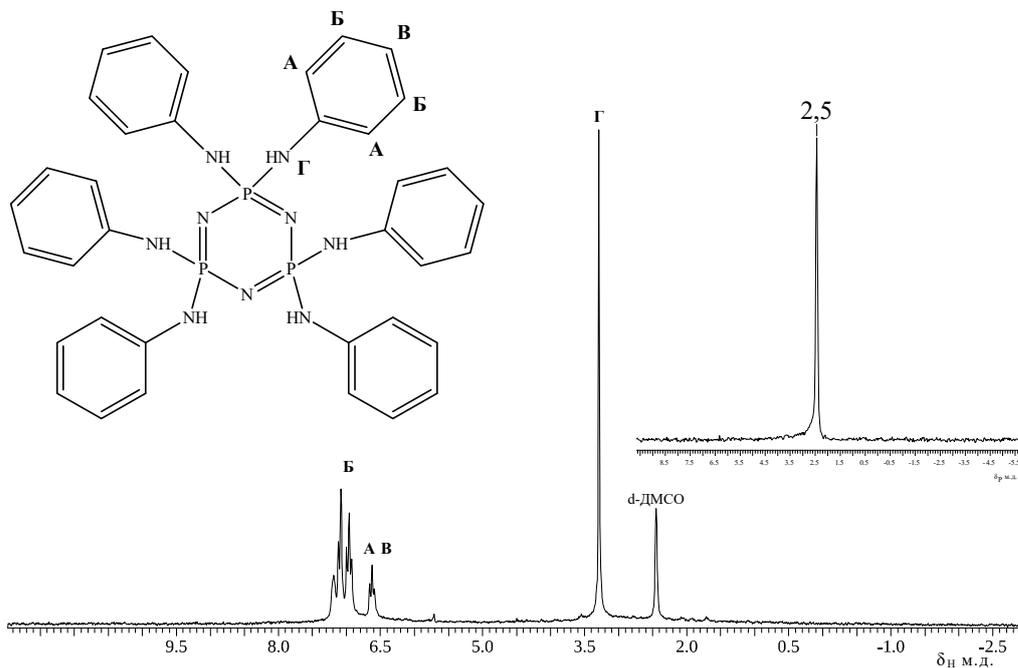


Рис. 1. ^1H и ^{31}P ЯМР спектры гексаанилинциклотрифосфазена

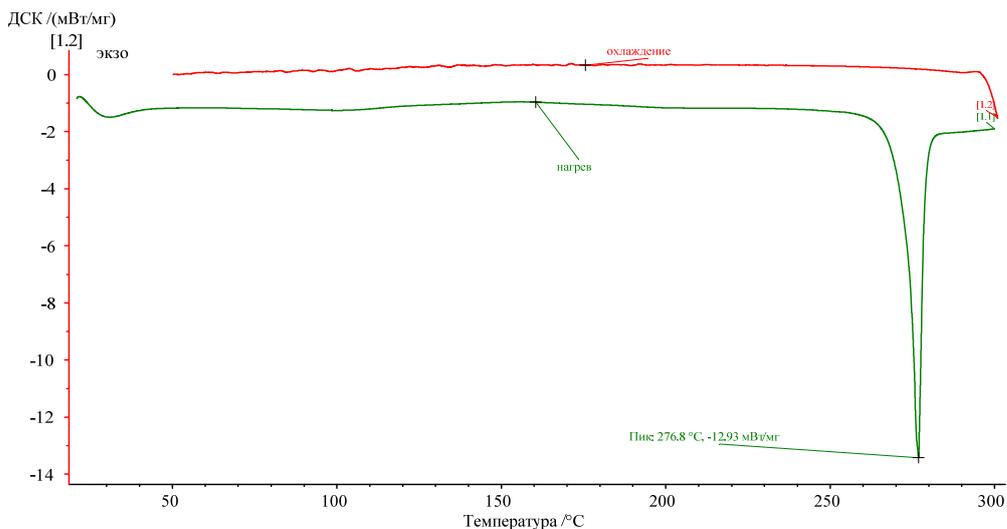
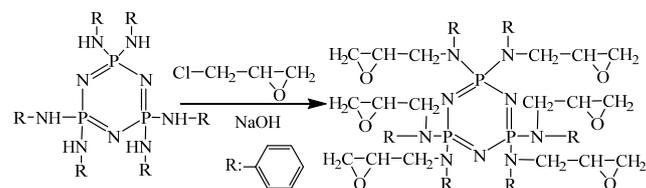


Рис. 2. Экспериментальные кривые ДСК гексаанилинциклотрифосфазена

Эпоксидные производные получали в толуоле взаимодействием гексафениламиноциклотрифосфазена с избытком эпихлоргидрина в присутствии гидроксида натрия по схеме 2:



Продукт представляет собой вязкую коричневую смолу. Продукты реакции были охарактеризованы при помощи ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопии. На протонном ЯМР-спектре (рис. 3) появляются характерные сигналы эпоксидных групп – сигналы в области 3,5 м. д., 3,00-3,25 м. д. и 2,40-2,80 м. д. В качестве дополнительного метода использовали MALDI-TOF масс-спектрометрию, по результатам которой был определен качественный состав полученной смолы (рис. 4).

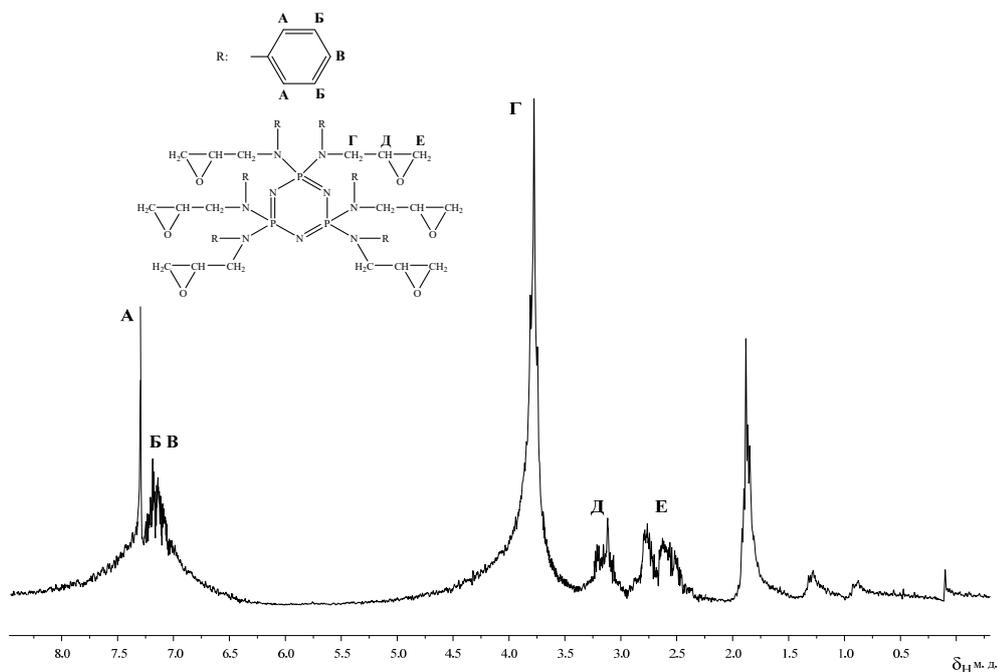


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр продуктов реакции эпексидирования гексафениламиноциклотрифосфазена

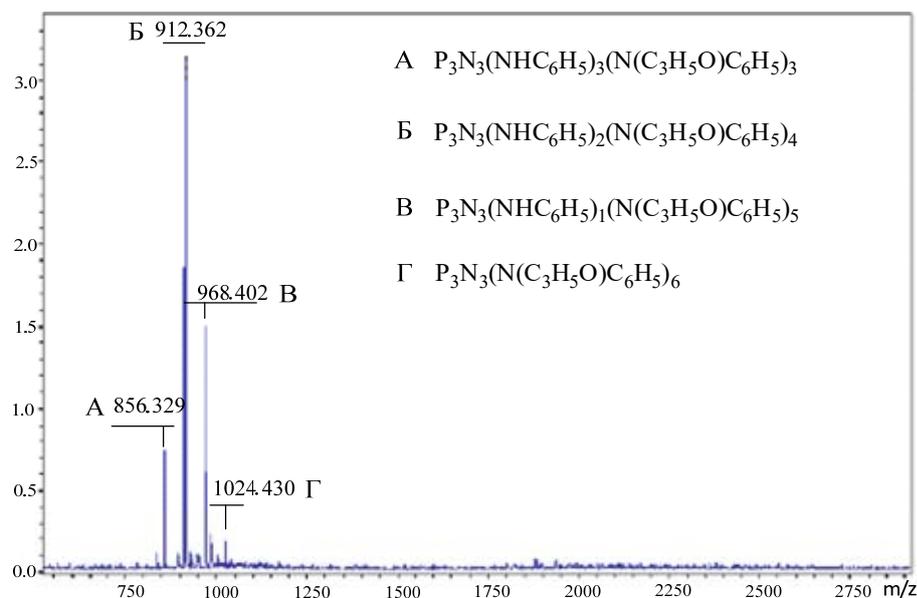


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр продуктов реакции эпексидирования гексаанилиноциклотрифосфазена

Как видно из масс-спектра, смола представляет собой смесь эпексидных производных гексафениламиноциклотрифосфазена, содержащих от 3 до 6 эпексидных групп.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", номер соглашения 14.583.21.0056, уникальный идентификатор RFMEFI58316X0016.

Список литературы

1. Curt Augustsson. NM Epoxy Handbook. Ytterby. Nils Malmgren AB. – 2004. – P. 80.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер [и др.] – СПб.: Профессия, 2009. – 556 с.
3. Hergenrother P. M., Thompson C. M., Smith Jr. J. G. // Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus. // Polymer. – 2005. Vol 46. – P. 5012-5024.
4. Shui-Yu Lu, Hamerton I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Prog. Polym. Sci. – 2002. Vol 27. – P. 1661 – 1712.
5. Оллок Г. Фосфорозитистые соединения. – М.: Мир, 1976. – 563 с.

УДК 691.16

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

Сербин Сергей Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Кутукова Елизавета Константиновна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru;

Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Аристов Виталий Михайлович, д. физ.-мат. н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

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

Статья посвящена разработке битумных связующих, модифицированных резиновой крошкой и полиолефинами на основе вторичного сырья, для покрытий автомобильных дорог. В качестве структурирующей добавки с целью повышения эксплуатационных свойств материалов вводился глицидилсодержащий олигоэфир. Разработанный состав битумного связующего по своим физико-механическим показателям и способу приготовления обеспечивает получение материала с повышенным температурным интервалом эксплуатации.

Ключевые слова: битум, резиновая крошка, модификация, вторичное сырьё, комплексный модификатор.

MODIFIED RUBBER-BITUMEN BINDER FOR ROAD PAVEMENT

Serbin S.A., Kutukova E.K., Kostromina N.V., Ivashkina V.N., Osipchik V.S., Aristov V.M.

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

The article concerns the development of the bitumen binder for pavement of highways, modified by rubber crumb and the polyolefin-based recycled materials. As structuring additives with the aim of improving the performance of materials was introduced oligoether. The composition of the bitumen binder on physico-mechanical properties and method of preparation produces material with increased temperature range of operation.

Keywords: bitumen, crumb rubber, modification, secondary raw materials, complex modifier.

Долговечность дорожных, покрытий напрямую связана с качеством используемых материалов и, в первую очередь, битума, как основного компонента вяжущего. Для модификации битумных вяжущих с целью увеличения температуры размягчения, снижения температуры хрупкости, улучшения адгезии, морозо- и износостойкости, придания вяжущим эластичности, а, следовательно, способности к большим эластичным деформациям, в их состав вводят модификаторы различной природы: полимерные материалы или продукты переработки отходов производства и потребления.

Модифицирование битума полимерными добавками приводит к получению полимернобитумных вяжущих, которые при деформации начинают работать как материал с некоторым внутренним армированием. В основном полимерные модификаторы являются структурирующими добавками, распределяясь в дисперсной среде или создавая собственную структурную сетку в битуме. Полимерный каркас обеспечивает, с одной стороны, прочность, отсутствие текучести при повышении температуры и, с другой, – деформационные свойства при понижении температуры, расширяя диапазон работоспособности битумных материалов.

Применение полимернобитумных вяжущих позволяет увеличить межремонтные сроки эксплуатации дорожных покрытий с 3-4 до 7-10 лет, в том числе и за счёт повышенной устойчивости полимерного асфальтобетона против колееобразования летом и трещин зимой. Таким образом, вследствие более длительной эксплуатации дорожного покрытия, полученного с использованием полимернобитумных вяжущих, можно через несколько лет окупить затраты использования более дорогих модифицированных связующих [1].

Полимернобитумные вяжущие могут быть приготовлены по одно- и двухстадийной схеме. Согласно двухстадийной схеме сначала готовится раствор полимера в пластификаторе (гудрон). Полимеры, используемые для этих целей – дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ), стирол-бутадиен-стирольный блоксополимер (СБС) и их аналоги в виде крошки или порошка (марки ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01; Enprene 701 и Enprene 611 фирмы «Эн Чуан Кэмикэл», а также их зарубежные аналоги марок Финапрен 502 или Финапрен 411 фирмы «Петрофина», Кратон Д 1101, Кратон Д 1184, Кратон Д 1186 фирмы «Шелл», Европрен Сол Т-161 фирмы «Эникем», Калпрен 411 фирмы «Репсол»). Приготовленный раствор полимера подают в

ёмкость насосом, оборудованным перемешивающим устройством, и перемешивают. Температура битума при перемешивании 140-160 °С. Повышать температуру приготовления выше 160 °С, как поступают за рубежом, не рекомендуется, так как в России применяются окисленные битумы, которые интенсивно стареют при температурах выше 160 °С. За рубежом применяются остаточные битумы, которые выдерживают температуру до 180 °С [1].

Способ приготовления полимернобитумных вяжущих по двухстадийной схеме не нашел широкого применения из-за необходимости готовить и дозировать раствор полимера, что приводит к колебанию состава. Наиболее распространен одностадийный способ приготовления полимернобитумных вяжущих, когда полимер с битумом смешивают сразу в специальном смесителе.

Использование полимернобитумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС показало, что они не лишены серьезных недостатков. В частности, им свойственны относительно короткий срок жизни готового вяжущего и его расслоение в случае несоблюдения температурно-временного режима при транспортировке и хранении. Отклонение температуры всего на 1-2°С может создать серьезные проблемы при сливе полимернобитумных вяжущих и потребовать дополнительного подогрева. Еще одна проблема – нестабильность параметров полимернобитумных вяжущих от партии к партии. К факторам, сдерживающим применение полимернобитумных вяжущих, следует отнести также необходимость использования дорогостоящих коллоидных мельниц. К тому же стоимость полимернобитумных вяжущих существенно превышает стоимость битума марки БНД, поэтому по экономическим причинам возможно использование только тех полимерных добавок, модифицирующий эффект от введения которых был бы значительным уже при малой концентрации добавки [2, 3].

В работе была использована другая схема модификации дорожных битумов – использование производственных отходов. Это способствует решению сразу двух задач:

- улучшению качества битумных вяжущих,
- улучшению экологической обстановки за счет утилизации отходов производства.

Среди вторичного сырья можно выделить:

- полиолефины (отходы плёнок и другие бытовые отходы),
- эластомеры (например, отходы и обрезки плёнок или пластин на основе термопластичного каучука),
- утилизируемые отходы мягких кровель и дорожных покрытий,
- изношенные автомобильные шины и другие резинотехнические изделия.

Проблема утилизации продуктов переработки автопокрышек приобрела в настоящее время особую актуальность во всем мире в связи с резким увеличением количества автомобилей. Вследствие

высокой стойкости к воздействию внешних факторов окружающей среды резинотехнические изделия и шины разрушаются чрезвычайно медленно. Окружающая среда подвергается длительному воздействию вредных выделений, в том числе канцерогенных и токсичных веществ, выделяющихся в воздух и мигрирующих в грунтовые воды. Места скопления таких отходов, особенно в регионах с жарким климатом, служат благоприятной средой обитания и размножения ряда грызунов и насекомых, являющихся разносчиками различных заболеваний. Кроме того, шины обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания оказывают вредное влияние на окружающую среду (почву, водные ресурсы, воздух).

В работе для создания асфальтобетонных смесей и повышения качества дорожных битумов использовали модифицированную резиновую крошку, полученную из отработанных автомобильных покрышек, и вторичное полимерное сырьё. Основным недостатком производства резиномодифицированных вяжущих является сложность технологии совмещения компонентов. Для улучшения совмещения резиновой крошки и битумного вяжущего в работе использовали глицидилсодержащие олигоэфиры и полиолефиновый модификатор на основе вторичного сырья. Такая композиция характеризуется наличием значительного количества ненасыщенных связей, свойственных резинополиолефиновым соединениям. За счет потенциала этих связей происходит активное взаимодействие модифицированной резиновой крошки со структурообразующими битумными частицами, главным образом асфальтенами ароматических соединений, с изменением коллоидной структуры вяжущего.

Приготовление асфальтобетонных смесей с использованием резиновой крошки может осуществляться двумя способами: «сухим» и «мокрым».

«Мокрый» способ осуществляется за счёт введения резиновой крошки (от 5 до 30 % масс.) в битум на стадии их смешения и девулканизации резины в битуме. Этот способ получил в США наибольшее распространение. Технологические параметры растворения резиновой крошки зависят от типа каучука, входящего в состав резины, вида пластификатора и поверхностно-активного вещества. Покрытия, полученные из асфальтобетонных смесей, в которых резиновый модификатор вводили мокрым способом, отличаются продолжительным сроком эксплуатации [4, 5].

«Сухой» способ более технологичен, он подразумевает использование резиновой крошки в качестве добавки к минеральному наполнителю. Количество вводимой резиновой крошки обычно составляет 1,5-3 % от массы минеральных материалов. Это наиболее простой и низкочастотный способ введения резиновой крошки в состав

битумного вяжущего. Резиновая крошка не подвергается деструкции, создает в асфальтобетоне развитую систему «центров эластичности», способствует улучшению его свойств. Для исключения возможности получения гетерогенных асфальтобетонных покрытий после укладки, когда резиновая крошка диффундирует к поверхности, необходимо использовать резиновую крошку диаметром менее 1 мм с развитой поверхностью для лучшего взаимодействия с битумом. Согласно применяемому в России стандарту к резиновому порошку добавляются целевые и функциональные добавки, способствующие повышению совместимости и адгезионного взаимодействия с битумом. Вместе с тем, при использовании резиновой крошки в виде наполнителя асфальтобетона, «пыление» резиновой крошки вызывает негативную реакцию как у работников

асфальтобетонных заводов, так и у укладчиков дорожных покрытий.

Авторами разработан комплексный модификатор асфальтобетона для «сухого» способа – это система компонентов в виде гранул размером от 3 до 15 мм на основе мелкодисперсной резиновой крошки, вторичного полимерного сырья и активных технологических добавок, созданный для улучшения свойств асфальтобетонного покрытия (улучшение эксплуатационных характеристик, увеличения срока службы дорожного покрытия, снижения стоимости эксплуатации автомобильной дороги). Экструзией были получены гранулированные суперконцентраты на основе модифицированной резиновой крошки и вторичного сырья для асфальтобетонных смесей. Свойства битумных вяжущих приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства битумных вяжущих на основе битума нефтяного дорожного марки БНД 60/90

Наименование показателя, единица измерения	Исходный битум	Резинонаполненный битум + комплексный модификатор
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	60	63
при 0 °С, 0,1 мм	20	30
Температура размягчения по кольцу и шару (КИШ), °С	47	72
Изменение температуры размягчения после прогрева T = 163 °С в течение 5 ч, °С	5	4

Преимущества резиномодифицированных битумных вяжущих:

- повышение пенетрации при 25 °С и 0 °С, характеризующей пластичность материала;

- улучшение смачивания резиновой крошки битумным вяжущем, что предотвращает возникновение различных дефектов в межфазных слоях;

- повышение температуры размягчения, что позволяет увеличить температурный интервал эксплуатации резиномодифицированных битумных вяжущих.

Использование гранулированного модификатора обеспечивает улучшение условий применения модификатора без изменения стандартной технологии и оборудования для производства асфальтобетонных смесей, в том числе используемого для ввода гранулированных материалов, а также условий обращения с модификатором при хранении и транспортировке, а также улучшение эксплуатационных характеристик асфальтобетонной смеси. Комплексный модификатор является структурирующей добавкой, распределяясь в дисперсной среде и создавая собственную структурную сетку в битуме. Полимерный каркас обеспечивает, с одной стороны, прочность, отсутствие текучести при повышении температуры и, с другой, – повышенные деформационные свойства при понижении температуры, расширяя диапазон работоспособности битумных материалов.

Список литературы

1. Гохман Л. М., Гурарий Е. М., Давыдова А. Р., Давыдова К. И. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. Обзорная информация. – М.: Информавтор, 2002. – 112 с.
2. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Аристов В.М., Сербин С.А. Повышение эксплуатационных свойств резинонаполненных битумных вяжущих // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 8. – С. 50-53.
3. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Сербин С.А., Осипчик В.С., Аристов В.М. Утилизация резиновой крошки из отработанных автомобильных шин для модификации битумных вяжущих // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. ст. VI Всерос. конф. с международным участием (Чебоксары: ЧГУ им. И.Н. Ульянова). – 2016. – С. 66-67.
4. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Сербин С.А., Ивашкина В.Н., Аристов В.М. Резинонаполненный дорожный битумный материал с улучшенными эксплуатационными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 22. – С. 57-60.
5. Костромина Н.В., Сербин С.А., Сабинин В.А., Сабинин В.А. Исследование процессов старения резинонаполненных битумных вяжущих // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 10 (179). – С. 40-42.

УДК 678.664:678.046:621

Силицкий Н.Н., Крылов А.В., Клабукова Л.Ф.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА НА СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Силицкий Никита Николаевич, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Крылов Алексей Викторович, к.х.н., главный технолог ООО «С-ПЛУС»;

Клабукова Людмила Фёдоровна, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: dann2809@yandex.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В статье исследовано влияние малых добавок фуллерена на свойства полиуретановых эластомеров и других полимерных материалов, показывающее существенное улучшение физико-механических характеристик образцов полиуретановых эластомеров в сравнении с исходными образцами. На основании литературных источников выявлены наиболее перспективные пути дальнейших исследований по данному направлению.

Ключевые слова: фуллерен, полиуретан, модификация, эластомер, прочностные характеристики, полимер.

RESEARCHING OF THE INFLUENCE OF SMALL FULLEREN ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF THERMOREACTIVE POLYURETHANE ELASTOMERS

Silitskii N.N., Krylov A.V., Klabukova L.F.,

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

In the article influence of small fullerene additives on the properties of polyurethane elastomers and other polymeric materials, showing a significant improvement of physicochemical characteristics of polyurethane elastomer samples in comparison with the original sample. On the basis of literary sources, the most promising ways of further research in this area have been identified.

Keywords: fullerene, polyurethane, modification, elastomer, strength characteristics, polymer.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений эффективного регулирования свойств полимерных материалов является введение нанодисперсных модификаторов. Существует множество наноматериалов, представляющих интерес в симбиозе с высокомолекулярными соединениями, в частности, в области получения и переработки полимеров. Одним из таких материалов, чей характер взаимодействия, а также влияние на свойства полимеров полностью не изучен, является фуллерен.

Фуллерен обладает уникальным строением и спектром полезных свойств (мощная электронно-акцепторная активность, высокая поляризуемость молекулы, гидрофобность, достаточно высокая реакционная способность, он является эффективным антиоксидантом в небольших дозах и др.), что делает его использование приоритетной целью для различных исследований. Молекула фуллерена имеет сферическую форму диаметром около 0,7 нм и состоит из чередующихся шести- и пятичленных циклов, содержит 30 слабосопряженных двойных связей. Связи между двумя шестичленными циклами 6–6 (π -связь) короче, чем между пяти- и шестичленным 5–6 (σ -связь), и составляют 1.38 и 1.45 Å соответственно [1].

В ряде работ имеется достаточное количество сведений, касающихся модификации фуллеренами

различных полимеров, изучения свойств модифицированных полимеров, характера взаимодействия между компонентами полимерных композиций, однако исследования в области модификации терморезистивных полиуретановых эластомеров фуллереном не обладают достаточной полнотой.

Анализ литературных источников по модификации различных типов и марок полимеров, в том числе полиуретанов, добавками различной концентрации фуллерена показал значительное улучшение физико-механических, трибологических, физико-химических, электрических и оптических свойств модифицированных полимеров [2-3].

Были исследованы образцы, модифицированного фуллереном C_{60} полиуретанового эластомера, изготовленного на основе полиоксипропиленгликоля, 2,4-толуиленидиизоцианата и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана в качестве отвердителя. Испытания проводили в интервале концентраций фуллерена от 0.007 до 0.03 мас. %. Получены концентрационные зависимости от прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости. В таблице 1 представлены физико-механические свойства полиуретаномочевин, полученных при введении фуллерена в реакционную смесь [4-5].

Таблица 1. Физико-механические свойства полиуретанмочевин, полученных при введении фуллерена в реакционную смесь

$[C_{60}] \times 10^7$, моль/см ³	$v_B^* \times 10^4$, моль/см ³	Напряжение при разрыве σ_p , МПа	Модуль E , МПа	Разрывное удлинение ε_p , %
0	6.71	26.6	32.8	482
1.03	12.05	32.4	32.2	580
1.99	14.29	35.1	50.0	560
2.85	17.24	32.9	55.5	340
3.99	20.41	30.1	43.4	323

* Эффективная концентрация узлов сшивки

Установлено, что с повышением концентрации фуллерена, физико-механические свойства полиуретановых эластомеров улучшаются по сравнению с исходными образцами, однако для каждого полимерного материала есть своё оптимальное количество вводимого модификатора, зависящее от природы самого полимера и природы модификатора. Дальнейшее увеличение концентрации происходит либо без эффективного улучшения свойств материала, либо будет ухудшать эти свойства. Показано, что максимальные значения физико-механических характеристик модифицированных образцов достигаются при концентрации фуллерена $C_{60} \sim 0,015$ мас. % [2].

Изучение трибологических свойств материалов в первую очередь связано с такими понятиями, как трение и износ. В полимерном машиностроении за последние 15 лет значительно возросла потребность в изготовлении полимерных материалов, которые могли бы конкурировать с традиционными изделиями из металла, используемыми в узлах трения различных механизмов в качестве антифрикционных материалов. Одним из наиболее эффективных методов для достижения данной цели является модификация полимеров добавками фуллерена. Установлено, что увеличение срока службы при трении деталей, связано с «защитным» эффектом фуллерена, который частично блокирует образование свободных радикалов в процессе механодеструкции, а также блокирует кислород в процессах термического окисления.

Данный механизм рассмотрен на примере полиэтилена, поликарбоната, гибкоцепных полиамидов и др. В случае полиамидов, модифицированных 0,0017-0,1 % мас. фуллерена увеличиваются прочность при сжатии до 24%, твердость (по Бринеллю) до ~7%. Наблюдалось снижение коэффициента трения по металлу и истираемости на 40% [3]. Введение малых добавок фуллерена $C_{60} \sim 0.5$ % мас. (в качестве аналога может использоваться смесь фуллеренов C_{60} - C_{70} , фуллереновая сажа, технический алмазосодержащий углерод) в полиуретаны показало, что существенно

улучшаются как антифрикционные, так и противоизносные свойства модифицированных образцов по сравнению с исходными. При этом энергопотери на трение и объемные износы уменьшились в 2 раза, а несущая способность возросла в 1,8 раза [6-7].

При рассмотрении термических свойств полимерных материалов можно выделить несколько наиболее важных технических характеристик. Одной из таких характеристик является стабильность полимера при воздействии повышенных температур. Так как литьевые полиуретановые эластомеры имеют невысокий температурный предел, при котором они термостабильны (+120°C), актуальным является вопрос об использовании различных модификаторов с целью повышения температурных характеристик данного материала. Анализ показывает, что влияние малых добавок фуллерена C_{60} на свойства таких полимеров, как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат, полиэтилен оказывает положительное воздействие, а именно: C_{60} ингибирует реакции термического разложения, при этом эффективность его действия при высокотемпературной термоокислительной деструкции выше эффективности традиционных антиоксидантов. Разность температур, при которых фуллерен C_{60} и традиционные антиоксиданты теряют свою ингибирующую способность вследствие взаимодействия с кислородом при высоких температурах, составляет (50-70) °C. Кроме того, температура, при которой наступает интенсивное окисление системы C_{60} -полистирол составляет 248°C, без фуллерена – 220°C; для системы C_{60} -полиметилметакрилат эти величины равны 309 и 275°C соответственно. Исследовано влияние добавок фуллерена C_{60} на светостойкость полиэтилена низкой плотности, с молекулярной массой $M = 6 \cdot 10^4$, и атактического полиметилметакрилата с молекулярной массой $M = 8 \cdot 10^4$ и $M = 12 \cdot 10^6$. Введение 1% C_{60} в полиэтилен не только сохраняет светостойкость, но и способствует ее увеличению после предварительного облучения. В случае

полиметилметакрилата, введение 1% C_{60} приводит к уменьшению светостойкости (до 10% исходной величины) при облучении, однако при введении 3-5% C_{60} , данный показатель увеличивается на ~50% в сравнении с исходной величиной.

Установлено также, что электрические и оптические свойства полимеров, модифицированных фуллереном C_{60} , значительно улучшаются в зависимости от концентрации наномодификатора, а фото- и электропроводимость некоторых пленочных материалов в результате модификации увеличивается в 2-10 раз. Такие материалы находят применение в качестве антистатических материалов, используются в дисплеях, гальванических батареях, фотоэлементах принтеров и т.д. [8-12].

В настоящей работе представлены предварительные результаты модификации полиуретановых эластомеров добавками фуллерена C_{60} различной концентрации. Основным объектом исследования был выбран – форполимер на основе простого полиэфира – тетраметиленгликоля и толуилендиизоцианата (полный аналог СКУ-ПФЛ-100, ТУ 2226-003-50612932-2005) и 4,4'-метиленис-ортохлоранилин (МОКА) в качестве удлинителя цепи. В качестве модификатора полиуретановых образцов использовали фуллерен C_{60} с чистотой 99,9%. Интервал концентраций фуллерена, вводимого механическим путем (допированием) в реакционную смесь, составил (0,01-0,025) мас. %.

Синтез литьевого термореактивного полиуретана осуществляли двухстадийным методом жидкостного реакционного формования (RIM-формования), широко используемым в промышленности. Дегазацию форполимера осуществляли при нагревании до (90-100) °С и абсолютном давлении (300-600) Па. Смешение компонентов, предварительно нагретых до температуры 100°С, происходило под вакуумом механической мешалкой, далее реакционная смесь поступала в форму для получения образцов, также предварительно разогретую до 100°С. Форму, заполненную композиционным материалом, выдерживали при температуре (80-100) °С в термошкафу (допускается выдержка в других устройствах, способных поддерживать данную температуру).

Были проведены различные испытания, такие как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация при разрыве, сопротивление раздиру, твердость по Шору А, эластичность по отскоку с целью выявления влияния добавок малой концентрации фуллерена на характеристики литьевых термореактивных полиуретанов.

Проведенные предварительные исследования образцов модифицированного литьевого термореактивного полиуретана по вышеперечисленным параметрам показали целесообразность использования фуллерена C_{60} в качестве модифицирующей добавки.

Список литературы

1. Юровская М.А. Методы получения производных фуллерена C_{60} // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Том 6. — №5. — С. 26.
2. Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Гришук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сулянов С.Н. Свойства нанокompозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолекулярные соединения. — 2012. — Серия А. — Том 54. — № 4. — С. 568-577.
3. 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.
4. Айгубова А.Ч. Зависимость степени усиления нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки от относительной доли межфазных областей // Известия ДГПУ. — 2016. — Том 10. — №3. — С. 5-8.
5. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Гидроксильированные фуллерены и фуллеренсодержащие полиуретаны // Высокомолекулярные соединения. — 2007. — Серия Б. — Том 49. — № 7. — С. 1306-1316.
6. Гинзбург Б.М., Точильникова Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Кириенко О.Ф. // Журнал прикладной химии. — 2006. — Том 79. — № 5. — С. 705.
7. Патент РФ № 2008129826/04, 18.07.2008.
8. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. — 1999. — Том 68. — № 1. — С. 23.
9. Чекалин С.В. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2006. — Том 130. — № 5. — С. 873.
10. Васильев П.Я., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. — 2007. — Том 33. — № 1. — С. 17.
11. Поталицын М.Г., Бабенко А.А., Алехин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н. // Журнал прикладной химии. — 2006. — Том 79. — № 2. — С. 308.
12. Туйчиев Ш.Т., Гинзбург Б.М., Рашидов Д.Р., Табаров С.Х., Истамов Ф.Х. // Влияние фуллерена C_{60} на светостойкость полиэтилена низкой плотности и атактического полиметилметакрилата // Доклады академии наук республики Таджикистан. — 2015. — Том 58. — № 1. — С. 64 -65.

УДК 539.53:678.84

Сорокин А.Е., Краснов А.П., Горошков М.В., Клабукова Л.Ф.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА

Сорокин Антон Евгеньевич, к.т.н., начальник лаборатории, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия

Краснов Александр Петрович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИНЭОС РАН, e-mail: krasnov@ineos.ac.ru;

Горошков Михаил Владимирович, аспирант ИНЭОС РАН,

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

Клабукова Людмила Федоровна к.х.н., доцент.

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

Проведено исследование полимерных смесей на основе полиарилата ДВ и кремнийорганических реакционноспособных олигомерных соединений. Показано, что переработка композиций методом прессования в аргоне способствует повышению их теплостойкости, а также снижению и стабилизации коэффициента трения материала при повышенных температурах. Установлено, что при модификации полиарилата поливинилдиметилсилазаном наблюдается стабильный коэффициент трения при повышенных температурах вплоть до 210-220 °С.

Ключевые слова: полиарилат, теплостойкость, трение, износ, модификация, кремнийорганический олигомер.

MODIFIED TRIBOLOGICAL COMPOSITIONS BASED ON POLYARYLATE

Sorokin A.E.*, Krasnov A.P.***, Goroshkov M.V.***, Klabukova L.F.***

*Federal State Unitary Enterprise "Russian Institute of Aviation Materials", Moscow, Russia

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

***Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Polymer mixtures based on polyarylate DV and silicone reactive oligomeric compounds have been studied. It has been shown that processing of compositions by the pressing method in argon environment increase heat resistance as well as reduction and stabilization of the material's friction coefficient at elevated temperatures. It has been found that polyarylate modified with polyvinyl dimethylsilazane has got stable friction coefficient observed at elevated temperatures up to 210-220 °C.

Keywords: polyarylate, heat resistance, friction, wear, modification, silicone oligomer.

Введение

Разработка полимерных композиций трибологического назначения для применения в авиастроении, специальной технике и других областях промышленности является актуальной задачей, так как спрос на такие материалы постоянно увеличивается [1-4]. Однако комплекс свойств таких композиций не всегда отвечает предъявленным требованиям, что часто требует проведения их модификации [5-8]. Одним из путей такой модификации является использование реакционноспособных олигомерных и полимерных соединений, способствующих увеличению и повышению молекулярной массы базового полимера, а также формированию разветвленных и сшитых структур. В ряде работ для модификации полиарилатов (ПАр) используют олигомерные соединения олигокарбодиимид (ОКД), эпоксидные смолы, органосилоксаны и другие [9-10].

На термостойкость ПАр оказывают отрицательное влияние концевые -COOH группы и остаточная влага. Для повышения термической стойкости использован модификатор ОКД, который повышает этот показатель полимера за счет блокирования концевых групп и одновременно связывает присутствующую в ПАр влагу. Теплостойкость литевых образцов ПАр в присутствии ОКД постепенно повышается со 150-160 °С и достигает максимального значения 230-235 °С при увеличении концентрации ОКД с 1 до 3%. Также происходит

увеличение твердости и температурного диапазона низкого и стабильного коэффициента трения образцов, что связано с наличием в материале разветвленных и частично сшитых структур.

Приведенные в работе [10] данные свидетельствуют о наличии важной для практики связи между структурой модифицированного полиарилата и термофрикционной зависимостью. Оказалось, что разветвленная структура с повышенной молекулярной массой оказывает положительное влияние, способствуя расширению температурного интервала стабильного коэффициента трения и понижению его значения в температурном интервале теплостойкости.

Статья посвящена исследованию влияния аминопропилтриэтоксисилана (АГМ) и поливинилдиметилсилазана (ПВДМС) на свойства композиций на основе ПАр ДВ.

Материалы и методы исследования

В качестве базового материала был исследован ПАр ДВ производства НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир). ПАр ДВ синтезируют водоэмульсионной поликонденсацией из бисфенола А и эквимолярной смеси хлорангидридов изо- и терефталевых кислот. Свойства ПАр ДВ приведены в таблице 1. В качестве модификаторов ПАр ДВ были выбраны два кремнийорганических олигомера - АГМ и ПВДМС. Образцы для исследования были получены методами прямого компрессионного прессования порошковых

полимерных композиций при температуре 330 °С. Термофрикционные исследования проводили на машине торцевого трения типа И-47К54.

Таблица 1. Свойства полиарилатов

Наименование	Полиарилат ДВ
Внешний вид	Белый порошок
Коэффициент трения	0,3-0,5
$T_{\text{размягчения}}, ^\circ\text{C}$	150-160
ПТР, г/10 мин	3,6

Исследуемый образец - диск диаметром $D = 22$ мм и $h = 1,5$ мм. Контртело – втулка диаметром $D = 22$ мм, $d = 12$ мм и $h = 7$ мм из стали 3Х13. Температуру измеряли на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термодатчика. Условия трения: скорость (V) 0,5 м/с, давление ($P_{\text{уд}}$) 0,05 МПа. Для термомеханических испытаний полимерных таблеток ($D = 6$ мм, $h \approx 1$ мм) использовали пластометр ПП-1 при давлении 10 МПа и скорости нагрева 10°С/мин.

Обсуждение результатов

Для модификации полиарилата выбраны два соединения: АГМ и ПВДМС. Использование выбранных структур определялось их высокой реакционной способностью и склонностью к образованию поперечных связей при взаимодействии с различными группами, в том числе карбоксильными (-COOH) и гидроксильными (-OH) концевыми группами макромолекул полиарилата.

Термомеханические кривые модифицированных композиций, отпрессованных в воздушной среде, имеют схожий характер (рис. 1 А1, Б1). Однако более высокой теплостойкостью характеризуется композиция, содержащая ПВДМС.

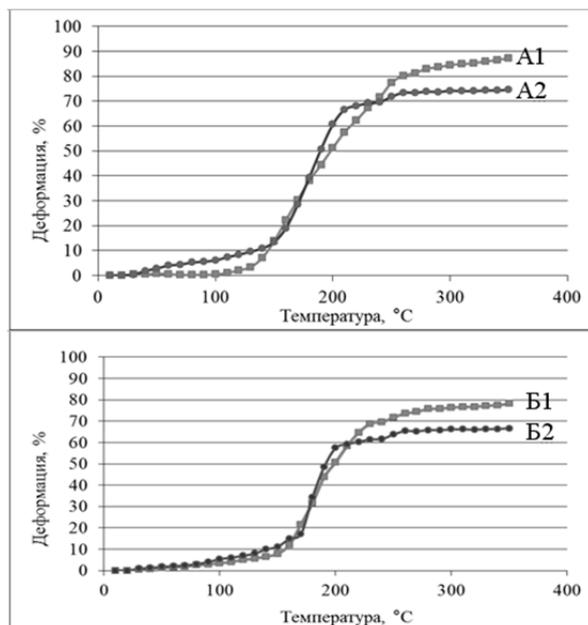


Рис. 1. Термомеханические кривые композиций на основе полиарилата ДВ с АГМ (А) и ПВДМС (Б): А1, Б1 - Отпрессованные в воздушной среде; А2, Б2 - отпрессованные в среде инертного газа

При изготовлении образцов материала в среде инертного газа на термомеханической зависимости композиций наблюдается уменьшение температурного диапазона деформирования. Также происходит

увеличение теплостойкости со 135°С до 155 °С и со 150 °С до 170 °С для композиций содержащих АГМ и ПВДМС соответственно (рис. 1, А2, Б2). Стоит отметить, что только при введении ПВДМС и изготовлении образцов в среде аргона наблюдается рост температуры размягчения композиции по сравнению с исходным полимером (рис. 4, кривая А).

В результате, в соответствии с термомеханическими зависимостями образцов можно видеть, что ПВДМС является более активным модификатором. Вероятно, это связано с участием в процессах образования разветвленных макромолекул полиарилата за счет реакций по концевым аминосилилильным (-Si-NH₂) и силановым (-Si-NH-Si-) группам цепи. Эти процессы происходят с выделением NH₃ (аммиака), который активизирует раскрытие двойных связей винильных групп.

В случае АГМ реакционноспособными группами являются этоксильные (-OC₂H₅-) и аминопропильные (NH₂(CH₂)₃) группы. Этоксильные группы активно взаимодействуют с влагой и концевыми гидроксильными группами полиарилата. При повышении температуры также происходит распад аминопропильных групп с образованием реакционноспособного продукта.

Термомеханические кривые свидетельствуют о том, что исчерпывающего результата повышения теплостойкости при применении АГМ не удается получить вероятно из-за его относительно низкой реакционной способности по сравнению с ПВДМС. Это отражается и на термофрикционной кривой модифицированного АГМ полимера. При прессовании в воздушной среде (рис. 2, А) устойчивый коэффициент трения наблюдается только до 180 °С, а при более высоких температурах происходит его постепенное снижение, вероятно обусловленное началом размягчения композиции. На этот же процесс накладывается и деструкция самого полимера, связанная с термоокислением.

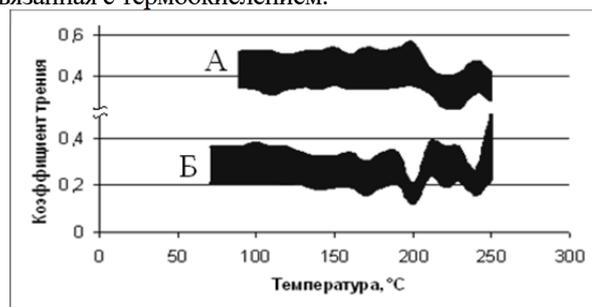


Рис. 2. Термофрикционные кривые композиций полиарилата ДВ с АГМ: А – прессование в воздушной среде; Б – прессование в среде аргона

Снижение интенсивности термоокисления, при трении за счет прессования в аргоне (рис. 2, Б), способствует сохранению «полимерного» характера фрикционного взаимодействия, отражающегося на изменении коэффициента трения при температурах, превышающих 200 °С, где вслед за размягчением происходит его заметное возрастание, возможно связанное с реакциями по образующимся при трибодеструкции концевыми -ОН группами. При более высоких (~250 °С) температурах этот процесс приводит к резкому возрастанию коэффициента трения, вплоть до «заедания». У композиций,

отпрессованных в среде аргона с более реакционноспособным поливинилдиметилсилозаном, развитие химических процессов сшивания в переходящем в вязкотекучее состояние поверхностном слое начинается уже при 160 °С, что коррелируется с термомеханической кривой (рис. 1 Б2). А резкое снижение стабильности коэффициента трения наблюдается при температурах, на 50÷60°С превышающих его температуру размягчения (рис. 3 Б).

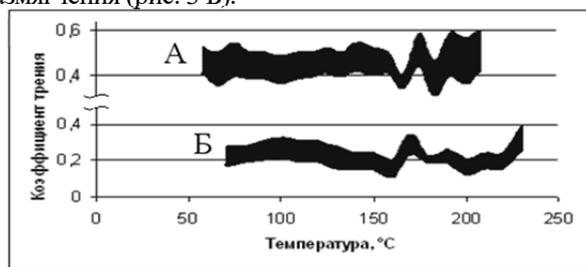


Рис. 3. Термофрикционные кривые композиций полиарилата ДВ с ПВДМС: А – прессование в воздушной среде; Б – прессование в среде аргона

В образцах этой композиции, отпрессованной в воздушной среде (рис. 3А), результаты химических процессов сшивки выражены менее ярко, что также может быть связано с процессами термоокисления полиарилата ДВ. Также прессование в аргоне исследуемых композиций снижает их коэффициент трения на 0,1-0,2.

При сравнении термофрикционных кривых исходного полимера (рис. 4, Б) с модифицированными композициями (рис. 2,3) установлено, что введение реакционноспособных добавок приводит к стабилизации коэффициента трения. Также модификация полиарилата добавками способствует снижению коэффициента трения композиций, но в то же время приводит к некоторому увеличению их износа и температуры саморазогрева.

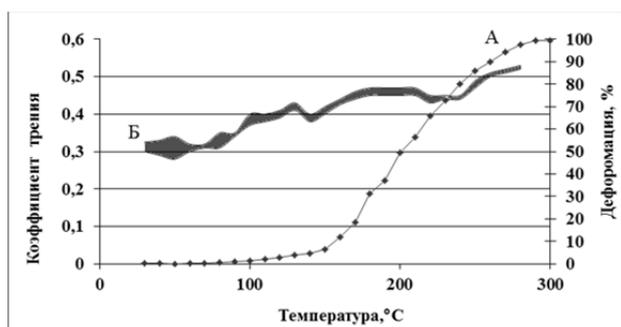


Рис. 4. Термомеханическая (А) и термофрикционная (Б) кривые полиарилата ДВ

Можно видеть (таблица 2), что в случае АГМ, где возможны при прессовании в воздушной среде процессы упрочнения полиарилата при взаимодействии этоксильных групп с влагой воздуха с последующим образованием поперечных связей, формируется более устойчивый поверхностный слой с высокой износостойкостью. При прессовании в аргоне эти процессы исключены, в связи с чем, износ возрастает в 6-7 раз.

В случае ПВДМС, где отсутствуют этоксильные группы, процессы образования поперечных связей имеют более сложный характер и слабее зависят от влаги, кислорода воздуха; разница в износе образцов после прессования в аргоне и на воздухе менее значительна.

Таблица 2. Трибологические свойства композиций на основе полиарилата ДВ

Состав образца	τ, ч	T, °С	Коэфф. трения	Износ, г
Исходный полиарилат	1	60	0,33-0,37	0,0032
	2	58	0,30-0,34	0,0011
Полиарилат, АГМ (пресс. на воздухе)	1	90	0,11-0,25	0,0019
	2	73	0,12-0,28	0,0014
Полиарилат, АГМ (пресс. в аргоне)	1	67	0,08-0,27	0,0070
	2	69	0,10-0,21	0,0083
Полиарилат, ПВДМС (пресс. на воздухе)	1	65	0,08-0,18	0,0020
	2	64	0,07-0,20	0,0034
Полиарилат, ПВДМС (пресс. в аргоне)	1	77	0,15-0,31	0,0045
	2	68	0,16-0,22	0,0013

Таким образом, показано, что прессование в аргоне композиций на основе полиарилата приводит к повышению их теплостойкости, снижению и стабилизации коэффициента трения при повышенных температурах. Причем модификация полиарилата ПВДМС позволяет эксплуатировать изделия трибологического назначения из полимерной композиции при более высоких температурах, вплоть до 210-220 °С.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра //Металлы Евразии.– 2015.– №1.– С. 36-39.
2. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литые термопластичные материалы авиакосмического назначения // Российский химический журнал.– 2010.– Т. LIV.– № 1.– С. 41-45.
3. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация Составы Полимерной Композиции С Пониженной Пожарной Опасностью На Основе Поликарбоната Для Технологии 3d Печати Расплавленной Полимерной Нитью // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2017.– Т.60.№1.– С.87-94.
4. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2016.– Т.59.№10.– С.61-71.
5. Chen Zhaobin. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends/ Tongsheng Li, Yuliang Yang, Xujun Liu, Renguo Lv // Wear.– 2004. Vol 257. – P. 696–707.
6. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси. Т. I: Систематика. СПб.: НОТ, 2009.– 618 с.
7. Nassar T.R., Barlow J.W., Paul D.R. Polyester-polycarbonate blends. II. Poly (ethylene terephthalate) // Journal of Applied Polymer Science.– 1979. Vol 23.– P. 87-99.
8. Murff S.R., Barlow J.W., Paul D.R. Thermal and mechanical behavior of polycarbonate-poly (ethylene terephthalate) blends // Journal of Applied Polymer Science.– 1984. Vol 29.– P. 3231-3240.
9. А.А. Askadskii and other. Mechanical properties of systems containing epoxy oligomers and polyarylates // Polymer Science U.S.S.R. Vol 22, Is. 6. 1980. P. 1469-1478.
10. Зюзина Г.Ф. и др. Трибологические свойства модифицированного литьевого полимера – полиарилата // Трение и смазка в машинах и механизмах. –2010.– №4.– С. 17-22.

УДК 541.64: 547(241+422-31)

Сураева О.В., Хохлова К.А., Мусинов Р.А., Лобова Ю.В., Свищева Н.Б., Ерошенко А.В., Зыонг Н.Т., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В.

ОЛИГОМЕРНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОХИНОНА

Сураева Оксана Владимировна, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;
Хохлова Кристина Александровна, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластических масс;
Мусинов Роман Алексеевич, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластических масс;
Лобова Юлия Валентиновна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;
Свищёва Наталья Борисовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;
Ерошенко Анастасия Владимировна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;
Зыонг Тьен Нгуен, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;
Бригаднов Кирилл Андреевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: k.brigadnov@gmail.com;
Биличенко Юлия Викторовна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Химия элементоорганических полимеров и олигомеров динамично развивающаяся область современной науки. Фосфофазены – перспективные фосфорорганические соединения, пригодные для синтеза широкого спектра полимерных материалов. В настоящей работе исследован синтез гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена. Определены оптимальные условия синтеза. Полученный продукт охарактеризован методами ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Ключевые слова: фосфазены, гидроксарилоксифосфазены, органофосфазены, гидрохинон, полифункциональные фенолы.

OLIGOMERIC HYDROXYARILoxy PHOSPHAZENES BASED ON HYDROCHINON

Suraeva O.V., Khochlova K.A., Musinov R.A., Lobova Yu.V., Svistcheva N.B., Eroshenko A.V., Ziong T.N., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A.

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

Chemistry of elementoorganic polymers and oligomers are rapidly developing field of modern science. Phosphophazenes are perspective phosphorus-organic compounds suitable for the synthesis of a wide range of polymeric materials. In the present work, synthesis of hexakis(4-hydroxyphenoxy)cyclotriphosphazene was studied. Optimal synthesis conditions were investigated. Obtained products were characterized by ^{31}P NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass-spectrometry.

Keywords: phosphazenes, hydroxyaryloxyphosphazenes, organophosphazenes, hydroquinone, polyfunctional phenols.

Фосфазены, являясь неорганическими по своей природе, благодаря возможности замещения атомов хлора на различные органические радикалы, могут обладать уникальными свойствами как органических, так и неорганических соединений. Благодаря устойчивости к горению, значительной термостойкости, стойкости к широкому спектру излучений, биологической инертности и высоким механическим показателям, олиго- и полифосфазены перспективные соединения для современной науки и промышленности [1, 2].

Гидроксарилоксифосфазены (ГАрФ) – полифункциональные фосфазенсодержащие фенолы, сочетающие в себе характерные для органофосфатов высокую термическую стойкость и негорючесть с возможностью дальнейшей модификации по свободной гидроксигруппе в ароматическом радикале. Синтез ГАрФ в значительной мере осложнен высокой функциональностью исходных хлорциклофосфазенов и дифенолов, способных в

ходе реакции образовывать цикло-матричные полимеры или частично и полностью сшитых олигомеров и полимеров.

В данной работе изучен синтез гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, реакцией гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с гидрохиноном, упрощенная по сравнению с приводимой в литературных источниках [3]. Такие ГАрФ могут быть использованы в синтезе эпоксидных олигомеров и метакрилсодержащих мономеров с высокой массовой долей фосфора.

Экспериментальная часть

Гексахлорциклотрифосфазен был предварительно выделен последовательно дробной перекристаллизацией из смеси циклофосфазенов, а затем очищен сублимацией в вакууме.

Чистоту контролировали по температуре плавления и с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии.

Синтез ГАрФ на основе ГХФ в среде пиридина.

Синтез ГАрФ проводили реакцией ГХФ с избытком гидрохинона в среде пиридина, выступающего как растворитель и как акцепторы выделяющегося хлороводорода. Реакцию проводили при температуре 116°C в течение 2 часов. Продукт выделяли многократным высаждением в подкисленную воду для удаления избытка гидрохинона и пиридина. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Синтез ГАрФ на основе ГХФ в среде пиридина и циклогексана. Синтез ГАрФ проводили реакцией ГХФ с гидрохиноном в двойной системе несмешивающихся растворителей. ГХФ растворяли в циклогексане, гидрохинон в пиридине. Реакцию проводили в течение 2 часов при температуре 90°C. После окончания реакции растворители удаляли при пониженном давлении, сухой остаток растворяли в ацетоне, целевой продукт выделяли многократным высаждением в подкисленную воду. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

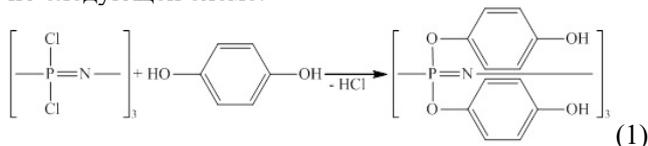
Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ применяли метод ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ^{31}P -ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker AM-360» при частоте 146 МГц. MALDI-TOF масс-спектрометрию проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Обсуждение результатов. Синтез гидроксиарилоксифосфазенов осложнен высокой функциональностью исходных реагентов, в зависимости от строения исходного дифенола при реакции с фосфазеном могут образовываться спиро- и ансазамещенные соединения, а также протекать реакция межмолекулярной сшивки. В настоящее время, рассматривается два основных метода решения такой проблемы: снижение функциональности дифенола с помощью защитных групп [4, 5] или проведение реакции с избытком дифенолов [6, 7]. Для гидрохинона использование избытка является предпочтительными, т.к. образующиеся ГАрФ нерастворимы в воде, в то время как сам гидрохинон хорошо растворим в воде.

В настоящей работе в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода был выбран пиридин, а синтез ГАрФ проводили при

значительном, мольном избытке гидрохинона по отношению к ГХФ.

Реакцию получения гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена осуществляли по следующей схеме:



ГАрФ синтезировали двумя методами, в среде пиридина, выступающего как акцептор и как растворитель и в двухкомпонентной системе, состоящей из раствора ГХФ в циклогексане и раствора гидрохинона в пиридине.

В каждой из описанных систем в ходе реакции образуется полностью замещенное производное – гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена, имеющее химический сдвиг $\delta_p = 9,89$ м.д. на ^{31}P ЯМР спектре (рис. 1).

Пиридин – гетероциклический третичный амин, являющийся хорошим акцептором выделяющегося в ходе реакции хлороводорода и хорошим растворителем, как для всех исходных веществ, так и для образующихся ГАрФ. Однако в среде пиридина синтез индивидуального гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена протекает лишь при большом мольном избытке гидрохинона по отношению к ГХФ (рис. 1а), ГХФ:гидрохинон = 1:18. Проведение реакции с меньшим избытком гидрохинона приводит к образованию как полностью так и частично сшитых, неполностью замещенных производных ГХФ. Дальнейшее увеличение избытка гидрохинона по отношению к ГХФ не приводит к увеличению скорости реакции.

Использование системы, состоящей из двух несмешивающихся растворителей в которой исходный ГХФ растворим как в циклогексане, так и в пиридине, а гидрохинон и ГАрФ растворимы только в пиридине, позволяет значительно снизить избыток гидрохинона, необходимый для образования гексакис(4-гидроксифенокси)циклотрифосфазена и уменьшить время реакции. При проведении реакция в системе циклогексан-пиридин его образование наблюдается уже при отношении ГХФ:гидрохинон составляющем 1:12.

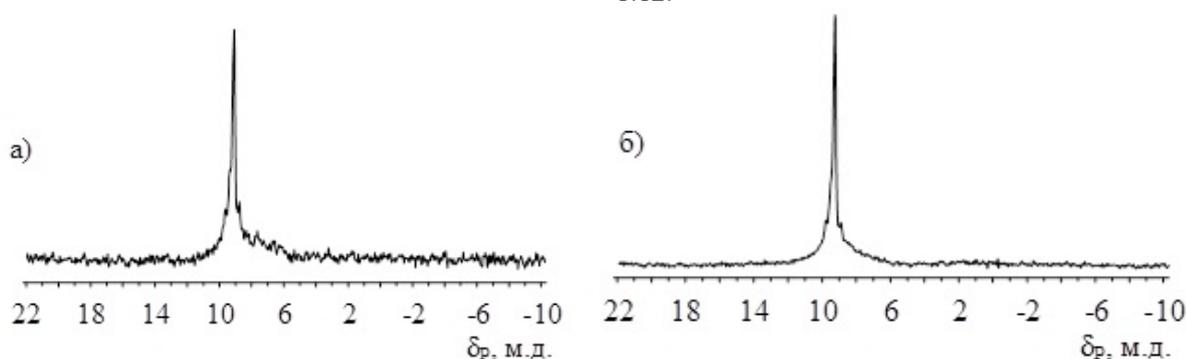


Рис. 1. ЯМР ^{31}P спектры ГАрФ полученные: а) в среде пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ:гидрохинон 1:18 ($\tau = 2$ часа; $T = 116^\circ\text{C}$); б) в смеси циклогексан:пиридин при исходном мольном соотношении ГХФ:гидрохинон 1:12 ($\tau = 2$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$)

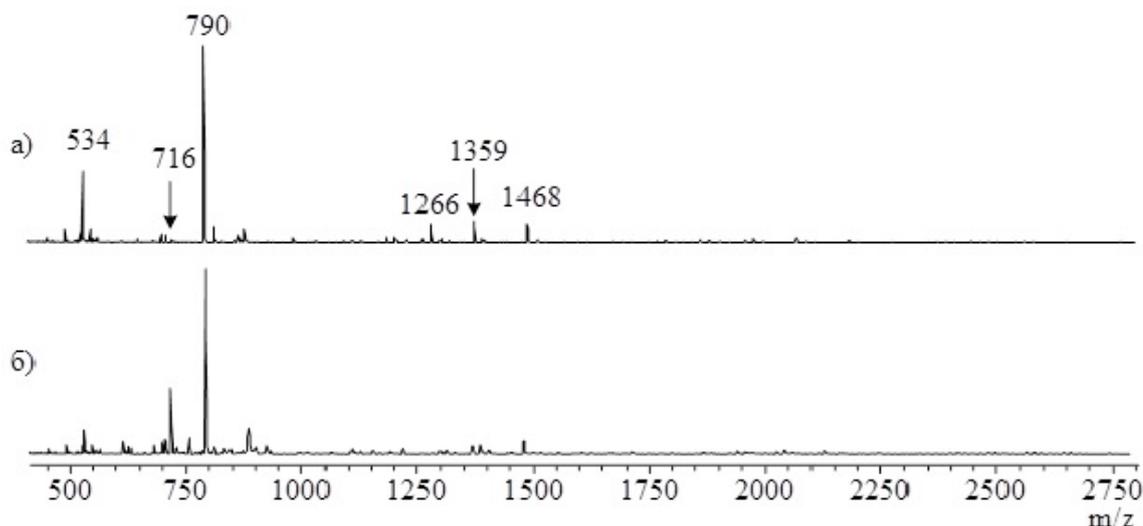


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр спектры ГАрФ полученные: а) в среде пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ:гидрохинон 1:18 ($\tau = 2$ часа; $T = 116^\circ\text{C}$); б) в смеси циклогексан:пиридина при исходном мольном соотношении ГХФ:гидрохинон 1:12 ($\tau = 2$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$)

По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 2), независимо от условий получения, основным компонентом смеси ГАрФ является гексазамещенное производное ГХФ с массой 790. Также в смеси присутствуют полностью замещённые олигомеры, сшитые через одну или две молекулы гидрохинона.

Полученные гидроксиарилорксифосфазены были использованы для синтеза функциональных органофосфазенов с метакриловыми и эпоксидными группами, а также в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.

«Данное научное исследование проводится при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» по теме "Разработка модификаторов на основе органоциклофосфазенов для создания негорючих и термостойких полимерных материалов" в рамках договора № 6485ГУ2/2015 от 30.06.2015 г.».

Список литературы

1. H.R. Alcock. A Perspective of Polyphosphazene Research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2006. VoL 16. № 4.– P.37-42.
2. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения.– М.:Мир,1976.– 563 с.
3. Сураева О.В. Арилоксифосфазены на основе гексахлорциклотриофсфазена и гидрохинона // Успехи в химии и химической технологии.– 2013. – Т. 17.– № 3.– С. 108-112.
4. Dirè S. Hydroxylated Cyclophosphazene/Silica Hybrid Materials: Synthesis and Characterization // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. – 2002. VoL 12. № 3-4.– P. 59-78.
5. Terekhov I.V. Synthesis of hexakis (hydroxyaryloxy) cyclotriphosphazene based on bisphenol A // Mendeleev Communications. –2014. VoL 24. № 3.– P. 154-155.
6. Kuwata K. Method for producing cyclic chlorophosphazene oligomers // US patent 7,090,81315.08.2006
7. Sirotin I.S. Oligomeric hydroxy-aryloxy phosphazene based on cyclic chlorophosphazenes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. VoL 86. № 12.– P. 1903-1912.

УДК 678.742.3

Талипова О.Л., Андриянов Д.Н., Коробко Е.А., Алексеев А.А.мл., Осипчик В.С.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ЭКСТРУЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Талипова Ольга Леонидовна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов;

Андриянов Даниил Николаевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов;

Коробко Елена Александровна, к.т.н., доцент кафедры химической технологии органических веществ и полимерных материалов;

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

Алексеев Алексей Александрович, к.т.н., доцент, заместитель директора ООО «ГарантПолимер», Новомосковск, Россия, e-mail: nirhtu-pppm@mail.ru;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

Изучено влияние малых добавок (0,7%) каптакса и тиурама на свойства вторичного полипропилена экструзионного назначения. Показано: повышение показателя текучести расплава (200°C, 49 Н) почти в 2 раза (каптакс) и относительного удлинения при разрыве на 84% (каптакс) при малом снижении прочностных показателей при растяжении и изгибе. Изделия имеют слабый (каптакс) и заметный (тиурам) «резиновый» запах. Термообработка всех материалов (120°C, 1 час) сопровождается снижением относительного удлинения при разрыве и небольшим повышением всех прочностных показателей. Свойства всех материалов после термообработки почти одинаковые. В условиях промышленной переработки на формирующих поверхностях быстро образуется восковой налет желтоватого цвета.

Ключевые слова: вторичный полипропилен, добавки, каптакс, тиурам, термообработка, свойства.

INFLUENCE OF VOLCANIZING SYSTEM COMPONENTS ON THE PROPERTIES OF SECONDARY POLYPROPYLENE OF EXTRUSION PURPOSE

Talipova O.L., Andriyanov D.N., Korobko E.A., Alekseev A.A. Jr, Osipchik V.S.

Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of small additives (0.7%) of captax and tiuram on the properties of secondary polypropylene extrusion was studied. It is shown: an increase in the melt flow index (200°C, 49N) by almost 2 times (captax) and relative elongation at break by 84% (captax) with a small decrease in tensile strength and flexural strength. The products have a weak (captax) and noticeable (tiuram) "rubber" smell. Heat treatment of all materials (120 ° C, 1 hour) is accompanied by a decrease in the relative elongation at break and a slight increase in all strength parameters. Properties of all materials after heat treatment are almost identical. Under conditions of industrial processing, a wax coating of yellowish color forms rapidly on the forming surfaces.

Keywords: secondary polypropylene, additives, 2-mercaptobenzothiazole, thiuram D, heat treatment, properties.

Реальный рыночный вторичный полипропилен (ПП) представляет собой, как правило, смесь ПП экструзионного и литьевого назначения с большей долей первого, что обусловлено сложностью и, в общем случае, нецелесообразностью классификации исходного сырья по методам его предварительной переработки. Эффективным методом переработки такого сырья является литье под давлением. Однако иногда возникают проблемы и с его переработкой в плоские изделия обычной толщины, например, в производстве боксов для упаковки оптических дисков [1] («недоливы», искривление поверхности). Основная причина – высокая вязкость расплава. По этой причине приходится ужесточать технологический режим переработки (повышение температуры расплава, давления литья и т.д.), использовать в качестве регуляторов вязкости

расплава исходного сырья ПП с меньшей молекулярной массой и различные смазки (реологические добавки). В последнем случае широко используют жирные спирты C₁₂–C₂₂, жирные кислоты C₁₄–C₁₈ и их эфиры, твердые парафины C₇₀–C₉₀ и их окисленные аналоги, соли металлов 1 и 2 группы Периодической системы Д.И. Менделеева и высших алифатических карбоновых кислот C₁₀–C₂₀ и т.д. [2, 3].

Эффективным способом снижения вязкости расплавов ПП является введение в его состав органических пероксидов [4] (способ «контролируемой деструкции» ПП). В процессе переработки пероксиды разлагаются, образующиеся радикалы инициируют процесс деструкции полимера с разрывом полимерных цепей. Существенно уменьшается молекулярная масса

полимера и существенно повышается текучесть расплава.

Однако, по нашим данным заметным недостатком метода «контролируемой деструкции» является формирование воскового налета на формирующих поверхностях форм, негативно влияющих на размерную точность и шероховатость (шагрень) получаемых изделий.

В этой связи уместно вспомнить, что и компоненты вулканизирующих систем, например, каптакс (2-меркаптобензтиазола) и тиурам, также способны генерировать свободные радикалы при нагревании [5] (рис. 1), что предопределило наш интерес к исследованию возможности их применения по целевому назначению.

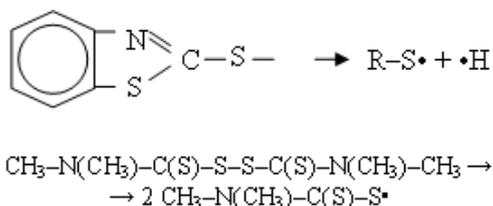


Рис. 1. Схемы первичной деструкции каптакса и тиурама

Модифицируемым объектом исследования явился вторичный дробленый натуральный РР Н007 ЕХ/2 производства ООО «НПП «Нефтехимия» (заявление поставщика), которому мы дали условное обозначение ПП-Э. На его основе были получены композиция «ПП-Э+0,7% каптакса» (ПП-Э+К) и композиция «ПП-Э+0,7% тиурама» (ПП-Э+Т), что отвечало содержанию каптакса и тиурама 0,04 и 0,058 моль/1000 г ПП-Э.

Согласно данным [6], ООО «НПП «Нефтехимия» выпускает ПП серии РР Н007 по ТУ 2211-103-70353561-2010(НП), согласно данным [7, ТУ НПП Нефтехимия] – по ТУ 2211-001-14596232-2012.

Все материалы гранулировали стренговым способом (линия на базе экструдера ЧП-63-20) при температурах по зонам шнека 230–230–210–200°C и далее перерабатывали литьем под давлением на ТПА марки ДХ-3224. За один впрыск формовали лопатку (Л) № 2 (ГОСТ 11262) и брусок (Б) № 1 (ГОСТ 19109). Условия литья: температуры формы

и по зонам шнека 20–230–220°C, давление литья 60 МПа, время впрыска 3 с, давление подпитки 20 МПа, время подпитки 5 с, время цикла 50 с.

Определяли показатель текучести расплава (ПТР, 200°C, 49 Н). Лопатки испытывали на растяжение (50 мм/мин), фиксируя при этом формирование «шейки». На лопатках определяли условную прочность при изгибе (25 мм/мин) при достижении величины прогиба 6 и 12 мм ($\sigma_{ИУ-6}$ и $\sigma_{ИУ-12}$), на брусках – ударную вязкость по Шарпи без надреза ($a_{ИУ}$). Определяли также усадку по бруску (U_B) и лопатке. Основные свойства материалов определяли и после термообработки при 120 °С в течение 1 часа.

Следует отметить, что с учетом особенностей рынка вторичного полимерного сырья предоставленный нам образец вторичного ПП мог являться и гомополимером пропилена марки РР Н007 ЕХ или РР Н007 GP производства ООО «Полиом» [8, 9], или марки РР 1401D производства ПАО «Нижекамскнефтехим» [10]. Свойства всех ПП серии РР Н007 идентичны [6-10] и не подсказывают первичного производителя ПП-Э.

Проведенные исследования показали, что переработка модифицированного ПП-Э, в отличие от исходного, сопровождается двумя моментами: окрашиванием и появлением «резинового» запаха (табл. 1). Наиболее сильный запах отмечен при переработке ПП-Э с добавкой тиурама. Из-за «резинового» запаха и получаемых изделий переработка ПП-Э, модифицированного каптаксом, признана «терпимой», а тиурамом – неудовлетворительной. Воскового налета на формирующих поверхностях литейной формы при получении стандартных образцов не обнаружено.

Введение тиурама в состав ПП-Э повышает его ПТР только на 18%, напротив, в присутствии добавки каптакса ПТР увеличивается более чем в два раза (табл. 1). Возможно, это связано не только с различной реакционной способностью радикалов R-S•, но присутствием в системе ПП-Э водородных радикалов.

Таблица 1. Свойства модифицированного ПП-Э

Показатель	Исходные образцы			После термообработки 120°C в течение 1 часа		
	ПП-Э	ПП-Э+К	ПП-Э+Т	ПП-Э	ПП-Э+К	ПП-Э+Т
ПТР, г/10 мин	1,7	3,3	2,0	–	–	–
Цвет изделий	натур.	бежевый	желтый	натур.	бежевый	желтый
«Резиновый» запах у изделий	нет	слабый	сильный	нет	слабый	сильный
σ_{PT} , МПа	35,4	30,3	31,4	36,0	34,9	35,2
ε_{PT} , %	12	11	11	11	10	10
Шейка	да	да	да	малая	малая	нет
σ_{XT} , МПа	21,4	16,6	18,3	тр. опр.**	21,8	нет
ε_{XT} , %	26	25	25	тр. опр.	23	нет
σ_{PP} , МПа	19,0	16,9	17,4	24,7	22,6	23,6
ε_{PP} , %	95	175	120	55	34	50
$\sigma_{ИУ-6}$, МПа	38,1	35,8	36,5	38,9	36,0	36,6
$\sigma_{ИУ-12}$, МПа	55,5	49,0	52,6	55,8	50,0	55,1
$a_{ИУ}$, кДж/м ²	НР**	НР	НР	НР	НР	НР
U_B , %	1,4	1,2	1,3	2,0	1,9	1,8

*НР – не разбился, **тр. опр. – трудно определить

Проведенные испытания показали снижение всех определяемых прочностных показателей ПП-Э при его при его модификации добавками тиурама и особенно каптакса. Наряду с этим, введение тиурама и особенно каптакса в состав ПП-Э заметно повышает его способность к «холодному течению», оцениваемую значениями относительного удлинения при разрыве (таблица 1).

Введение каптакса и тиурама в состав ПП-Э не изменяет хода его кривой растяжения (рис. 2), более того, в присутствии добавок каптакса она фиксируется как более «классическая» с четко выраженными координатами начала ее формирования ($\sigma_{ХТ}$ и $\epsilon_{ХТ}$).

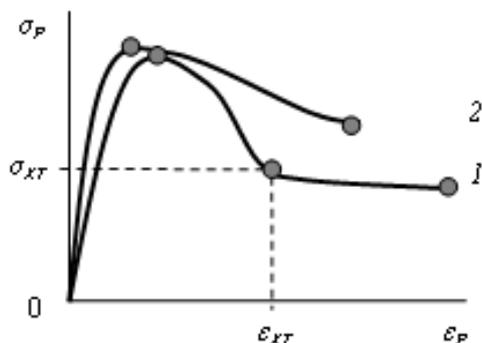


Рис. 2. Кривые растяжения ПП-Э

1 – до, 2 – после термообработки при 120 °С 1 ч

Изучены свойства всех материалов после термообработки стандартных образцов при 120 °С в течение 1 часа (табл. 1). Наиболее существенные изменения установлены в их поведении при растяжении. Так, у ПП-Э почти, а у ПП-Э+тиурам полностью вырождается способность к формированию «шейки», у ПП-Э+каптакс «шейка», в отличие от исходного ПП-Э, формируется в большей степени, но очень короткая (ϵ_{PP} всего 34%). При этом предел текучести при растяжении ПП-Э почти стабилен, а ПП-Э+каптакс и ПП-Э+тиурам повышается незначительно (на 15–12%). Заметно повышается и усадка, особенно по бруску (на 0,5–0,7%). Условная прочность при изгибе повышается незначительно. В целом, свойства исходного и модифицированного ПП-Э после термообработки представляются как свойства одного полипропилена.

Представляла интерес апробация каптакса в условиях реального производства бокса DVD [1]. Объектом исследования явилась одна из текущих партий вторичного ПП черного цвета (требуемый цвет). Испытания проводили на ТПА марки EM-180V EASYMASTER компании Chen De Plastics Machinery Co., Ltd., China (с 2010 г. входит в состав The Chen Hsong Group, China). Однако спустя 30 минут с начала работы на формирующих полостях

формы был обнаружен знакомый восковой налет желтоватого цвета.

Проведенные исследования показали существенное повышение ПТР вторичного натурального ПП-Э в присутствии добавок каптакса. Модифицированный ПП-Э незначительно уступает исходному по прочностным показателям, а после термообработки — практически идентичен ему. Однако полученному материалу присущ главный недостаток метода «контролируемой деструкции» — образование при переработке низкомолекулярных фракций ПП, фактически ПП-воска, отлагающегося на формирующих поверхностях литьевых форм и негативно влияющего на размерную точность изделий и шагреня их поверхности.

Список литературы

1. Алексеев А.А. мл., Алексеев П.А. Бокс для хранения оптических дисков // Патент России № 115331.2012. Бюл. № 12.
2. Технология полимерных материалов/ А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др. — Под ред. В.К. Крыжановского. — СПб.: Профессия, 2008. — 544 с.
3. Фудзимура Кадзумаса, Косэгаки Кимио. Полипропиленовая композиция. // Заявка Японии №62-263244. — 1988.
4. Kasahara Toshikazu, Lida Makoto. Polypropylene polymer composition. — Пат. США 4734448. 1988.
5. Догадкин Ю.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. — М.: Химия, 1981. — 376 с.
6. ПАО «Сибур». Полипропилен (ПП) PP H007 EX [Электронный ресурс]. — URL: http://b2b.sibur.ru/pages_new_ru/catalog/catalog_product.jsp?portal=PLASTIC&prod=1899&level=203 (дата обращения 05.03.2017).
7. ПАО «Сибур». Полипропилен. Технические условия [Электронный ресурс]. — URL: http://b2b.sibur.ru/pages_new_ru/catalog/catalog_product.jsp?portal=PLASTIC&prod=2024&level=203 (дата обращения 05.03.2017).
8. ООО «Полиом». PP H007 EX [Электронный ресурс]. — URL: http://www.titanomsk.ru/produktsiya_i_uslugi/polipropilen/PPH007EX.pdf (дата обращения 12.03.2017).
9. ООО «Полиом». PP H007 GP [Электронный ресурс]. — URL: http://www.titanomsk.ru/produktsiya_i_uslugi/polipropilen/PPH007GP.pdf (дата обращения 12.03.2017).
10. ПАО «Нижекамскнефтехим». Полипропилен PP 1401D [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.nknh.ru/upload/iblock/955/1401d.pdf> (дата обращения 10.08.2016).

УДК 661.7

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

СИНТЕЗ 1,3,3,5,5-ПЕНТА(4-АЛЛИЛ-2-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-1-ПАРА-ФОРМИЛ-ФЕНОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНАТрушкина Ирина Михайловна, магистрант 1года кафедры химической технологии пластических масс; 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, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В результате данной работы были синтезированы производные гексахлорциклотрифосфазена с различными радикалами при фосфазеновом кольце. Полученные соединения были охарактеризованы посредством ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии. Они могут быть использованы для получения линейных полимеров с боковыми, относительно основной цепи, фосфазеновыми фрагментами.

Ключевые слова: гексахлорциклотрифосфазен, эвгенол, *p*-гидроксибензальдегид, производные гексахлорциклотрифосфазена, линейные полимеры, арилоксициклотрифосфазены.

SYNTHESIS 1,3,3,5,5-PENTA(4-ALLYL-2-METHOXYPHENOXY)-1-P-FORMYL-PHENOXYCYCLOTRIPHOSPHAZENE

Trushkina I.M., Panfilova D.V., Polyakov V.A.

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

The hexachlorocyclotriphosphazene derivatives with various radicals under the phosphazene ring were synthesized. The obtained compounds were studied by ^1H and ^{31}P -NMR spectroscopy. The obtained products can be used for the preparation of linear polymers with phosphazene fragments.

Keywords: hexachlorocyclotriphosphazene, eugenol, *p*-hydroxybenzaldehyde, hexachlorocyclotriphosphazene derivatives, linear polymers, aryloxycyclotriphosphazenes.

В настоящее время возрастает интерес к фосфазенам. Он вызван их химической универсальностью и разнообразием практического применения. На основе циклических хлорфосфазенов, преимущественно гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), получают множество соединений, которые благодаря устойчивости к горению [1, 2], значительной термостойкости [3], стойкости к различным видам излучений и биологической инертности [4] нашли применение в различных областях науки и техники в качестве гидравлических жидкостей и смазок [5], отвердителей эпоксидных смол [6,7], материалов

медико-биологического назначения [8-11], а также основы для получения металлокомплексов [12, 13].

Данная работа посвящена синтезу 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорциклотрифосфазена (ПЭФ) и последующему замещению остаточного хлора в указанном соединении на *p*-формилфенокси-группу, разработке технологически простого и экономически выгодного способа получения данных соединений.

В качестве исходного циклофосфазена использовался гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ). ПЭФ синтезировали по схеме (1):

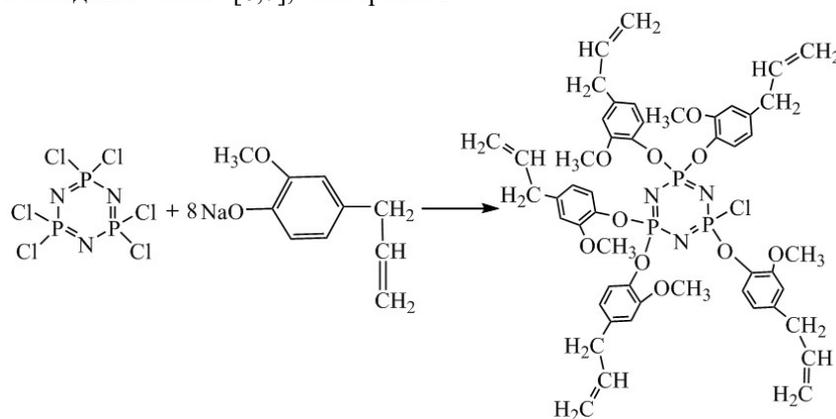


Схема 1. Схема синтеза 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-хлорциклотрифосфазена

ЯМР ^1H -спектр (рис. 1) полностью согласуется с предполагаемым строением и содержит сигналы, характерные для протонов эвгенольной группы за исключением сигналов протонов гидроксильных групп.

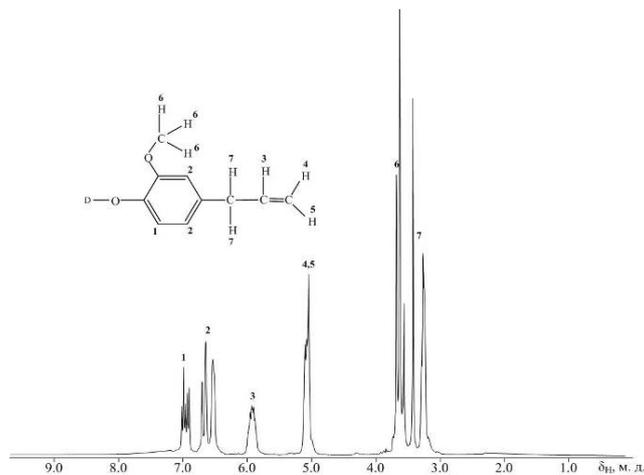


Рис. 1. ЯМР ^1H спектр ПЭФ

Полученный продукт реакции (ПЭФ) подвергается взаимодействию с п-гидроксибензальдегидом для получения 1,3,3,5,5-пента(4-аллил-2-метоксифенокси)-1-параформилфеноксидтрифосфазена (ПЭФФ):

Реакция полностью завершается через 50 часов, о чём свидетельствует наличие на ЯМР ^{31}P -спектрах только сигнала при 4,8 м.д.

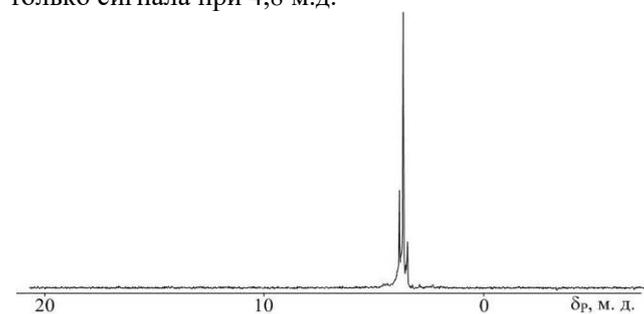


Рис. 2. ЯМР ^{31}P -спектры продукта реакции ПЭФ и п-гидроксибензальдегида

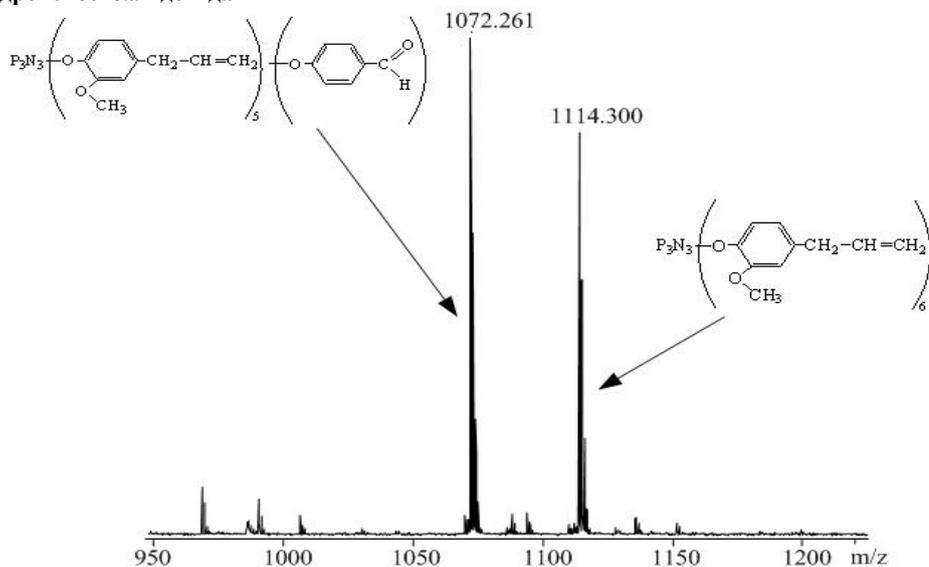


Рис. 4. MALDI-TOF спектр ПЭФФ

ЯМР ^1H -спектр ПЭФ (рис. 2) полностью согласуется с предполагаемым строением и содержит сигналы, характерные для протонов эвгенольной и пара-формилфенокси групп за исключением сигналов протонов гидроксильных групп. По соотношениям интегральных интенсивностей сигналов протонов 1 (рис. 3) к интегральным интенсивностям протонов 6 составляет 1: 5,85 (теоретическое соотношение 1:5) можно сделать вывод, что в продукте присутствует смесь ПЭФФ и гексаэвгенольного производного гексахлорциклотрифосфазена.

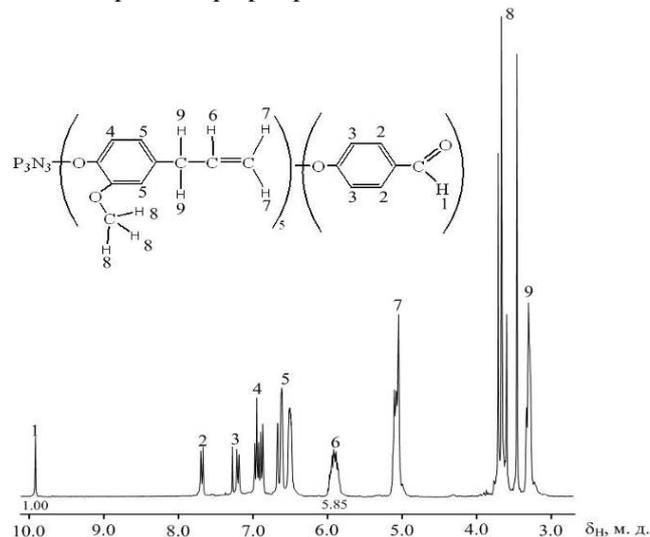


Рис. 3. ЯМР ^1H спектр ПЭФФ

Этот факт подтверждается данными MALDI-TOF спектрометрии (рис. 4) : продукт реакции ПЭФ с п-гидроксибензальдегидом состоит из смеси двух компонентов: ПЭФФ сигнал при $m/z=1072$ и гексаэвгенольного производного циклофосфазена сигнал при $m/z=1114$.

В результате проведенного исследования было синтезировано ранее неизученное соединение, содержащее в своем составе как *p*-формилфеноксигруппу, так и эвгенольные группы. Полученный продукт может быть использован для получения функциональных линейных полимеров с боковыми, относительно основной цепи, фосфазеновыми фрагментами.

Список литературы

1. 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.
2. Terekhov I.V. Hexa-*para*-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // International Polymer Science and Technology. – 2015. Vol 42. № 7. – P. 131-134.
3. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксиметилфеноксидциклотри-фосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1330-1335.
4. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотри-фосфазены и полимерные композиции на их основе: дис. ... канд. хим. наук.– М., 2014: РХТУ им. Д.И. Менделеева.– 124с.
5. Relationship between molecular structures and tribological properties of phosphazene lubricants// Weimin Liu [et al.]. Wear.– 2002. №252.– P. 394-400.
6. Бригаднов К.А. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 3 (152). – С. 11-14.
7. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 5 (98). – С. 75-77.
8. Kireev V.V. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. Vol 88. № 5. – P. 866-870.
9. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: тезисы докл. VII Международн. конф. РХО имени Д.И. Менделеева. (Москва, 28 октября 2015 г.). – Москва, 2015. – С. 168-170.
10. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органооксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 26-31.
11. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science. Series B. – 2013. Vol. 55. № 5-6. – P. 355-359.
12. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С. Новые наноразмерные дикетосодержащие лиганды на основе циклофосфазенов // Химическая технология функциональных наноматериалов: тезисы докл. Всерос. молодежной конф. с международным участием (Москва, 26-27 ноября 2015 г.). – Москва, 2015. – С. 211-212.
13. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез β -дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксидциклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4 (133). – С. 114-117.

УДК 667.6

Устиновская М.А., Апанович Н.А., Шерстнева Н.Е.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ В СОСТАВЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ «ХАФТ-ЛАКОВ», ОБЛАДАЮЩИХ ПОВЫШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Устиновская Мария Александровна, магистрант 1 года кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: masyanya1101@yandex.ru;

Шерстнева Наталья Евгеньевна, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,

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

Апанович Николай Алексеевич, к.х.н., доцент, руководитель подразделения

ОАО «Котласский химический завод», Коряжма, Россия
165650, Коряжма, Магистральное шоссе, д.34

Исследование совместимости олигомерно-полимерных матриц является приоритетным направлением современной науки. В настоящей работе исследована совместимость поливинилхлоридной и эпоксинофенольных матриц. В результате работы было определено оптимальное соотношение компонентов полимерной фазы «хафт-лаков» и оценено влияние различных параметров на их совместимость.

Ключевые слова: консервные лаки, адгезионные лаки, полимерные композиты.

SOME FEATURES OF THE COMPATIBILITY OF THE OLIGOMERIC-POLYMERIC MATRIX IN THE COMPOSITION OF IMPORT-SUBSTITUTING "HAFT VARNISHES" WITH ENHANCED BARRIER PROPERTIES

Ustinovskaya M.A., Apanovich N.A.*, Sherstneva N.E.

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

* JSC "Kotlas chemical plant", Koryazhma, Russia

Study of the compatibility of the oligomeric-polymeric matrices are the priority areas of modern science. In the present work we investigated the compatibility polyvinylchloride and epoxyphenolic matrices. It was determined that the optimal ratio of polymer phase "haft varnishes" and evaluated the influence of various parameters on their compatibility.

Keywords: canning varnishes, adhesive varnishes, polymer composites.

Одной из отраслей лакокрасочной промышленности является производство лакокрасочных материалов для консервной тары. При производстве крышек типа «твист-офф», «СКО» и т.п. одной из задач является обеспечение адгезии внутреннего лакового покрытия к поливинилхлоридному уплотнительному компаунду. Рядом зарубежных фирм, например «Akzo Nobel», «BASF», «PPG Industries» и др., для этой цели выпускаются так называемые «хафт-лаки» («адгезионные лаки»). Основу таких лаков составляют сополимеры винилхлорида, или сам поливинилхлорид [1].

Для получения покрытия на основе таких полимеров необходимо перевести их в удобную для нанесения форму. При использовании виниловых сополимеров в виде растворов возникает ряд проблем как физико-химического, так и технологического плана. Это связано, в первую очередь, с чрезвычайно низким содержанием основного вещества в растворе, что обусловлено высокой молекулярной массой поливинилхлорида и

его производных. Низкий сухой остаток наряду со значительной молекулярной массой приводит к ухудшению смачивания поверхности субстрата и проявлению большого количества дефектов (кратеры, «рыбий глаз» и т.п.). Попытки использовать фракции с относительно небольшими молекулярными массами таких полимеров приводят к ухудшению как физико-механических (способность к вытяжке и штамповке), так и защитных (стойкость к стерилизации) свойств.

Целесообразным выходом из этой ситуации является использование высокомолекулярных виниловых сополимеров в виде дисперсий, так называемых органозолей. Однако, при использовании таких систем необходимо решать вопросы, связанные с их розливом на лакируемой подложке. Также существуют проблемы с их совместимостью с другими красочными слоями, входящими в систему «отлакированного материала», обладающую заданными свойствами. Это возможно только путем введения в состав органозоля других

видов высокомолекулярных веществ, позволяющих решить эти нетривиальные задачи.

Так как в настоящее время для внутренней защиты консервной тары используются системы покрытий на основе эпоксинофенольных лаков [1 – 3], нами было предложено изучить вопрос совмещения матрицы поливинилхлорида с эпоксинофенольными системами.

В настоящее время одним из показателей, при помощи которого целесообразно оценивать совместимость высокомолекулярных веществ с органическими соединениями, является параметр растворимости. Близость значений этого показателя у полимера и растворителя может свидетельствовать об их хорошей совместимости. Для определения параметра растворимости низкомолекулярных органических веществ и полимерного материала были использованы константы молекулярного притяжения Смолла [4, 5]. В таблице 1 представлены расчетные значения параметра растворения по Смоллу.

Таблица 1. Параметр растворимости объектов исследования и органических растворителей

Соединение (полимер, олигомер)	Параметр растворимости ^{расч.} (мДж/м ^{3,0,5})
Полимеры, олигомеры	
Поливинилхлорид (ЕП-6602-С)	21,37
Эпоксидный олигомер (Э-05к)	20,52
Фенолформальдегидный олигомер (ФПФ-1)	24,77
Органический растворитель	
Диоктилфталат	20,47
Дибутилфталат	21,62
Диоктилсебагинат	20,01
Ацетон	19,93
о-Ксилол	18,36
Толуол	18,18
Циклогексанон	20,16
Этилцеллозольв	24,07
Бутилцеллозольв	20,89
Бутилацетат	17,3
Этанол	26,36
Бутанол	23,05
Хлороформ	20,26

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, достаточно много органических соединений могут использоваться для решения выбранной нами задачи.

Однако ряд соединений не проходит на соответствие пищевому допуску. Это в первую очередь касается сложных эфиров фталевой кислоты, хлорсодержащих соединений и толуола. Некоторые вещества, такие как ацетон и этанол

являются легколетучими и их использование для коил-коатинга не целесообразно. Также хотелось бы отметить, что технологически более оправдано использовать фенолформальдегидный и эпоксидный олигомеры в виде растворов. Отечественной промышленностью, в частности на ОАО «Котласский химзавод», они выпускаются в растворе этилцеллозольва (Э-05к) и бутанола (ФПФ-1).

Поэтому выбор органических соединений для получения отечественного «хафт-лака» невелик, и в дальнейшем работы велись с циклогексаном, этилцеллозольвом, бутилцеллозольвом, бутанолом, бутилацетатом и ксилолом.

На основе выбранных растворителей были составлены модельные системы с различным соотношением органозоль поливинилхлорида – эпоксинофенольная составляющая. Для покрытий на основе этих систем были оценены эксплуатационные характеристики, а именно:

- адгезия к грунтовочному слою на основе эпоксинофенольного лака;
- адгезия к пластизолу;
- стойкость покрытия к штамповке крышки типа «СКО»;
- вытяжка на штампе «Эриксона»;
- стойкость к стерилизации.

Результаты испытаний представлены в таблицах 2 и 3.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, с увеличением содержания поливинилхлорида улучшается гибкость покрытия (вытяжка на штампе «Эриксона»). По нашему мнению, это связано с тем, что увеличение длины углеводородной цепочки приводит к возрастанию гибкости полимерной молекулы и, как следствие, покрытие приобретает эластичность.

В тоже время с ростом содержания поливинилхлорида снижается стойкость к штамповке крышек типа «СКО», вероятно, это обусловлено ухудшением межслойных адгезионных сил.

Особое внимание при анализе полученных данных стоит уделить изменению межслойной адгезии. С уменьшением содержания поливинилхлорида улучшается адгезия к грунтовочному слою, при этом адгезия к слою пластизола напротив уменьшается. Но при содержании поливинилхлорида 30-35% начинает ухудшаться адгезия «хафт-лака» к пластизолу. Поэтому для анализа стойкости к стерилизации комплексного покрытия были выбраны системы с содержанием поливинилхлорида в интервале от 35 до 50%.

Анализируя данные по стойкости к стерилизации, можно отметить, что у всех исследуемых систем при стерилизации в 3%-ом уксусе наблюдалось появление шероховатости, а при содержании поливинилхлорида более 35% наблюдалось отслоение.

Таблица 2. физико-механические свойства модельных систем «хафт-лака»

Содержание поливинилхлорида, % масс.	Адгезия к грунту, балл	Адгезия к пластизолу, балл	Стойкость покрытия к штамповке крышки типа «СКО»	Вытяжка на штампе «Эриксона», Н
80	4	-	-	-
70	3	-	-	-
60	2	-	-	-
50	1	1	выдерживает	7,5
40	1	1	выдерживает	7,5
35	1	1	выдерживает	7,5
30	1	2	выдерживает	6,5
20	1	4	-	-
10	1	4	-	-

Таблица 3. Стойкость к стерилизации комплексного покрытия с «хафт-лаком»

Содержание поливинилхлорида, % масс.	Стерилизация в :						
	Вода (дист.)	Вода, (питьев.)	3% р-р. уксусной кислоты	3% р-р. NaCl	2% р-р. уксусной кислоты + 2% р-р. NaCl	Белковая жидкость №1	Белковая жидкость №2
50	ржавые точки	ржавые точки	шероховат. отслоения	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
40	ржавые точки	ржавые точки	шероховат. отслоения	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
35	выдерж.	выдерж.	шероховат.	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.
30	ржавые точки	ржавые точки	шероховат.	выдерж.	выдерж.	выдерж.	выдерж.

Обращает на себя внимание тот факт, что только покрытия на основе системы с содержанием поливинилхлорида около 35% выдержали стерилизацию в воде. По нашему мнению, это связано с тем, что только в этой системе создаются условия для возникновения барьерного эффекта, препятствующего диффузии молекул воды к поверхности жести.

Несмотря на намеченные положительные тенденции, данная разработка нуждается в проведении дальнейших исследований на укрупненной партии разработанного материала.

Освоение и внедрение данной технологии способствует увеличению доли отечественной продукции и импортозамещению в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0167 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0167).

Список литературы

1. Жебровский В.В. и др. Лакокрасочные материалы для защиты металлической консервной тары. – М.: Химия, 1987.– 112 с.
2. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра//Лакокрасочная промышленность. – 2009. - № 9.–С.45-49.
3. Кноп А. Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983.– 279 с.
4. Охотина Н.А., Ведяшкина Д.А., Ильязов М.Ф., Савельчев А.П. Оценка параметра растворимости алкилформальдегидных смол.- Казань: Вестник казанского технологического университета.– 2011.– №7.– С.114-118.
5. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. –Л.: Химия, 1980.–208 с.

УДК 541.64:547.995.1

Хавпачев М.А., Аكوпова Т.А., Киреев В.В.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Хавпачев Мухамед Аликович, магистрант 2 года кафедры химической технологии пластмасс;

Киреев Вячеслав Васильевич, д.х.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой химической технологии пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., 9.

Акопова Татьяна Анатольевна, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова, e-mail: tatiana_akopova@mail.ru.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70

Для получения непредельных производных хитозана предложен метод воздействия на полимеры давления и сдвиговых напряжений. Метод позволяет полностью отказаться от использования растворителей, не требует расплавления реакционных смесей и является удобным и эффективным способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и малорастворимых полисахаридов. Показано, что механическая активация твердых реакционных смесей в выбранных условиях твердофазного синтеза позволяет существенно снизить расход реагентов, продолжительность и температуру процесса и приводит к образованию непредельных производных хитозана с более высоким выходом по сравнению с аналогичным процессом в среде органического растворителя.

Ключевые слова: хитозан, твердофазный синтез, давление и сдвиговые деформации, механическая активация, непредельные производные хитозана, тканевая инженерия.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ALKYLATED CHITOSAN DERIVATIVES CONTAINING UNSATURATED SUBSTITUENTS OF DIFFERENT STRUCTURE

Khavpachev M.A., Akopova T.A.*, Kireev V.V.

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

*Enikolopov Institute of synthetic materials RAS, Moscow, Russia

In this paper, simultaneous action of pressure and shear deformation onto polymers to obtain the unsaturated derivatives of chitosan is proposed. The method eliminates the use of solvents and does not require melt of reactive mixtures and, thus, is a convenient and effective way of targeted chemical modification of infusible and low soluble polysaccharides. The conducted investigations have shown that mechanical activation of the solid reagents at the chosen conditions of solid-state synthesis allows to cut significantly their consumption, duration and temperature of the process and leads to formation of unsaturated derivatives of chitosan with higher yield of the products as compared with similar process in the organic solvent medium.

Keywords: chitosan, solid-state synthesis, pressure and shear deformation, mechanical activation, unsaturated derivatives of chitosan, tissue engineering.

Преимущества твердофазного метода синтеза для химического модифицирования полисахаридов очевидны. Отсутствие растворителей и разбавителей для реакционных систем предполагает возможность разработки экологически чистых безрастворных технологий. Механическая активация реагентов позволяет избежать необходимости их расплавления и отказаться от использования катализаторов и инициаторов процессов, что также повышает экологическую чистоту метода и является важным фактором при создании безопасных материалов биомедицинского назначения

Ранее нами [1] представлены результаты изучения закономерностей твердофазного способа получения аллилзамещенных производных хитозана (АХ). Механизмы протекающих реакций, структуру и состав полученных производных исследовали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [2,3].

Целью настоящей работы являлось твердофазное модифицирование структуры хитозана фрагментами

аллилзамещенного производного олигоэтиленгликоля, а также исследование влияние строения и длины ненасыщенного фрагмента на деформационно-прочностные характеристики полученных пленочных образцов. Процесс осуществляли реакционной экструзией твердых смесей хитозана с аллилглицидиловым эфиром октаэтиленгликоля (АГЭ) при различных соотношениях компонентов в двухшнековом экструдере (Berstorff ZE-40, Германия) при температуре – 5 °С. Экструдер оснащен однонаправленно вращающимися силовыми элементами шнеков, которые обеспечивают сжатие и сдвиг материала в тонком слое. Рабочие элементы наборных шнеков (кулачки), изображенные на рисунке 1, обеспечивают деформирование и сжатие (до 500 МПа). Химическое взаимодействие компонентов в состоянии вынужденного пластического течения в этих условиях приводит к образованию продуктов с высоким выходом.

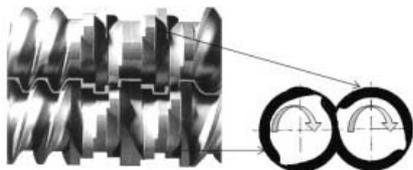


Рис. 1. Рабочие элементы шнеков экструдера Berstorff ZE-40, обеспечивающие сжатие и деформирование материала

В работе использовали хитозан, полученный нами методом твердофазного синтеза путем щелочного деацетилирования хитина панцирей краба («ВОСТОК-БОР», Россия) [4]. Содержание остаточных ацетамидных (хитиновых) звеньев в образце исходного хитозана составляло 15% (определено потенциометрическим титрованием солянокислого раствора хитозана), средневязкостная молекулярная масса - 80 кДа (определена при помощи метода капиллярной вискозиметрии).

На одно звено хитозана брали 0,1 (X-АГЭ-1), 0,2 (X-АГЭ-2), 0,3 (X-АГЭ-3) моль АГЭ, наносили расчетное количество жидкого реагента на твердый полимер методом распыления и проводили обработку реакционных смесей в экструдере в течение 10 мин. Очистку полученного сополимера с целью полного удаления непрореагировавшего мономера осуществляли диализом против дистиллированной воды в течение 1 недели. Очищенные продукты сушили лиофильно, затем отделяли нерастворимые в кислых водных средах

фракции центрифугированием 5% - ных растворов продуктов в 4%-ной CH_3COOH . Готовили образцы в виде пленок методом полива уксуснокислых растворов на пластиковую подложку для оценки деформационно-прочностных характеристик.

Реакция взаимодействия хитозана с АГЭ в выбранных условиях твердофазного синтеза протекает в соответствии с механизмом бимолекулярного нуклеофильного замещения, сопровождается раскрытием оксиранового цикла в молекуле олигомера и приводит к образованию сополимера следующего строения (рис.2).

Количество вошедших в структуру хитозана ненасыщенных фрагментов оценивали по стандартной методике определения бромного числа по методу Кноппа [5].

Степень замещения рассчитывали по уравнению:

$$\text{Br-число (\%)} = 15984x / (167 + 41x),$$

где 15984 – молекулярная масса молекулы Br_2 , умноженная на 100;

167 – молекулярная масса мономерного звена аллилхитозана со степенью ацетилирования 15%;

41 – молекулярная масса аллильной группы;

x – степень замещения (в долях единицы). При умножении на 100 получают степень замещения на 100 глюкозаминных звеньев [6]. Результаты определений сведены в таблицы 1 и 2.

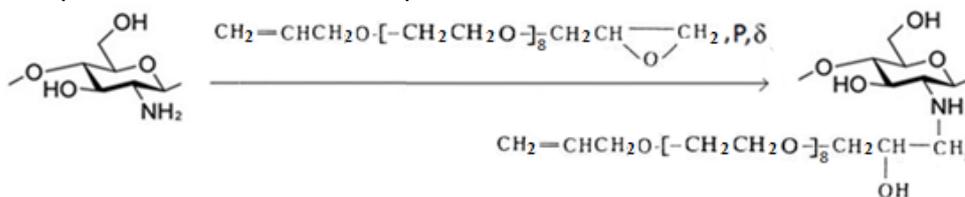


Рис. 2. Схема реакции взаимодействия хитозана с АГЭ

Таблица 1. Результаты определения степени замещения функциональных групп хитозана аллильными фрагментами методом обратного броматометрического титрования

№/код образца	Бромное число, %	Суммарная степень замещения на 100 звеньев полимера	Содержание аллильных заместителей по данным ЯМР анализа (мол. %) [1]
АХ-1	3.3	6	5
АХ-2	12.7	23	21
АХ-3	26	47	50

Таблица 2. Результаты определения степени замещения функциональных групп хитозана фрагментами АГЭ

№/код образца	Бромное число, %	Суммарная степень замещения на 100 зв.
X-АГЭ-1	3.2	10
X-АГЭ-2	6.7	16
X-АГЭ-3	15	24

Результаты определения количества вошедших в структуру хитозана аллильных заместителей, основанная на определении массы брома, присоединяющегося к 100 г полимера, показали хорошую сходимость с данными спектрального анализа. Так, исходя из данных таблицы 1, видно,

что суммарная СЗ по данным титрования растворов АХ-1,2,3 составили 6, 23, и 47 (по данным ЯМР анализа – 5, 21, 50), а для образцов сополимера (таблица 2) 10, 16 и 24 соответственно.

Пленки готовили из 2%-ных формовочных растворов образцов в 2%-ной уксусной кислоте. Растворы полимеров фильтровали через мембрану с размером пор 0,45 мкм, расчетное количество для образования пленки толщиной 100 мкм выливали на пластиковую чашку Петри и сушили при комнатной температуре в беспылевом шкафу. Для удаления избытка кислоты пленки выдерживали в вакуумном эксикаторе над КОН в течение недели.

Механические испытания проводили на универсальной разрывной машине AG-E (Shimadzu, Japan) при скорости 1 мм/мин.

Результаты испытаний сведены в таблицу 3. Перед проведением испытаний пленки исходного хитозана и АХ выдерживали в эксикаторе при постоянной влажности 81% над насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в течение недели. Пленки из образцов хитозана, содержащих фрагменты аллилзамещенного производного олигоэтиленгликоля, выдерживали при постоянной влажности 66% над насыщенным раствором NaNO_2 .

Таблица 3. Физико-механические характеристики пленок ненасыщенных производных хитозана

№/код образца	Содержание ненасыщ. заместителей (мол.%)	До УФ облучения			После УФ облучения		
		σ /МПа	E/МПа	ϵ (%)	σ /МПа	E/МПа	ϵ (%)
1 (исходный хитозан)	0	37±2	1800±200	18±3	39±3	1900±200	18±3
2 АХ-1	5	37±2	1800±200	26±3	41±3	1900±100	21±3
3 АХ-2	21	38±2	2100±200	25±3	38±2	1800±200	19±3
4 АХ-3	50	33±2	1900±200	23±3	33±2	1400±200	17±3
5 Х-АГЭ-1	10	37±2	1900±200	34±5	30±2	1400±200	11±1
6 Х-АГЭ-2	16	45±2	1900±200	39±3	36±2	1700±200	15±1
7 Х-АГЭ-3	24	50±2	1900±200	47±5	В шейке 35(max)	2000±200	10±1

Как видно из данных таблицы, все исследованные пленки обладают хорошей механической прочностью. Дополнительные липофильные взаимодействия в образцах АХ не вносят весомого вклада в разрывную прочность. В то же время, наличие аллильных фрагментов в структуре хитозана приводит к росту относительного удлинения по сравнению с исходным образцом. Включение в структуру хитозана ненасыщенных привитых фрагментов олигомера приводит к росту прочности при разрыве с 37 до 50 МПа относительно пленок немодифицированного хитозана и существенно большему увеличению относительного удлинения, чем показали образцы АХ. После обработки пленок под действием УФ излучения наблюдается существенное снижение их пластичности по сравнению с необлученными пленками. Однако, механические характеристики пленочных материалов остаются удовлетворительными после УФ обработки, что важно для сохранения структуры материалов в среде для культивирования клеток. Таким образом, синтезированные непредельные производные хитозана пригодны для формирования гидрогелей с использованием лазерных подходов, а полученные на их основе материалы перспективны для использования в качестве матриц-носителей клеток в тканевой инженерии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проект №15-02-06233-а

Список литературы

1. Акопова Т.А., Истомина А.В., Хавпачев М.А., Демина Т.С., Свидченко Е.А., Черкаев Г.В., Сурин Н.М., Зеленецкий А.Н. Синтез, структура и оптические свойства аллилзамещенных производных хитозана // Изв. УНЦ РАН. – 2016. – №3(1). – С. 5-8.
2. Хавпачев М.А., Акопова Т.А. Киреев В.В. Модифицирование структуры хитозана аллильными заместителями: твердофазный синтез, исследование структуры и свойств // Успехи в химии и химической технологии.– Т. XXX.– №10 (179). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – С. 100-102.
3. Хавпачев М.А. Синтез непредельных производных хитозана для разработки фоточувствительных композиций на основе биополимеров // Гагаринские чтения: сб. трудов XLII Международн. молодежн. конф.,(Москва, 12-15 апреля 2016 г.). – М.: МАИ, 2016. – Т. 3. – С. 494-495.
4. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С., Ениколопов Н.С. Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций // Высокомолек. Соед. Б. – 1991.– Т. 32.– №10. – С. 735-737.
5. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений. М.: Госхимиздат, 1962. – 84 с.
6. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Денисов В.М., Петропавловский Г.А. Аллилирование хитозана // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64. – С. 229-232.

УДК 66.092-977

Харитонов В.Г., Баторова Ю.А., Гребенева Т.А., И.А. Хотина И.А., Дятлов В.А.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧАЕМОЙ ВАКУУМНЫМ ПИРОЛИЗОМ ЭТИЛ-2-ЦИАНАКРИЛАТА

Харитонов Виктория Геннадьевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: elinor.ktk@gmail.com;

Баторова Юлия Александровна, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластических масс. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Гребенева Татьяна Анатольевна, к.х.н., зав. сектором Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва, Россия 105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17

Хотина Ирина Анатольевна, д.х.н., гл. научный сотрудник института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.

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

2-цианкриловая кислота – ключевое исходное соединение в синтезе нелетучих эфиров 2-цианакриловой кислоты, - мономеров в синтезе поли-2-цианакрилатов. Ее синтезировали каталитическим вакуумным пиролизом этил-2-цианакрилата на поверхности кварцевого реактора. Изучено влияние условий реакции на выход образующегося продукта и степень его чистоты. Оптимизированы основные параметры процесса, включая температуру, остаточное давление и скорость дозирования эфира. Впервые сконструирована работоспособная лабораторная установка с автоматическим контролируемым вакуумным дозированием исходного эфира в среде защитного газа непосредственно в зону пиролиза. Чистоту образующегося продукта контролировали методом протонного магнитного резонанса.

Ключевые слова: поли-2-цианакрилаты, 2-цианакриловая кислота, вакуумный пиролиз этил-2-цианакрилата, нелетучие эфиры 2-цианакриловой кислоты, нанокорпускулярные носители лекарственных средств.

THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE YIELD OF 2-CYANOACRYLIC ACID OBTAINED BY VACUUM PYROLYSIS OF ETHYL-2-CYANOACRYLATE

Kharitonova V.G., Batorova Y.A., Grebeneva T. A*, Khotina I. A.** , Dyatlov V. A.

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

*All-Russian scientific research institute of aviation materials, Moscow, Russia

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

Vacuum pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate with SiO₂ surface heterogeneous catalysis resulting 2-cyanoacrylic acid has been studied. The laboratory method for preparation of 2-cyanoacrylic acid was optimized from stand point of key physical parameters. It have been clarified the influence of pyrolysis temperature, residual pressure, type of gas carrier and monomer flow rate on the yield and purity of final product. The purity was controlled by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The laboratory vacuum quartz reactor equipped with electronic monomer flow control device and carrier gas injector was designed.

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

Эфиры 2-цианакриловой кислоты используются в качестве мгновенных адгезивов, способных к анионной полимеризации под действием следов влаги и других нуклеофилов адсорбированных на поверхности склеиваемых изделий. На их основе созданы как технические, так и медицинские клеевые композиции, пригодные для склеивания костей и мягких тканей, с образованием биорезорбируемых клеевых швов. Другим важным направлением их использования является синтез нанокорпускулярных носителей лекарственных средств [1]. В существующей технологии синтеза 2-цианакрилатов используется двухстадийный синтез.

На первой стадии по реакции Кновенагеля конденсацией алкилцианацетатов с формальдегидом получают олигомер, который затем деполимеризуют с отгонкой мономерного эфира цианакриловой кислоты. Способ позволяет синтезировать только летучие, перегоняемые эфиры. Нелетучие бис-цианакрилаты и поверхностно-активные эфиры с тяжелыми заместителями получают хлорангидридным методом- взаимодействием 2-цианоакрилхлорида с соответствующими спиртами. Способ позволяет получать любые эфиры, однако, использует в качестве исходного соединения 2-цианакриловую кислоту, получаемую вакуумным

пиролизом этил-2-цианакрилата. по схеме 1. При этом стадия пиролиза является ключевой во всей технологической цепочке, и ее оптимизация определяет эффективность технологии в целом.

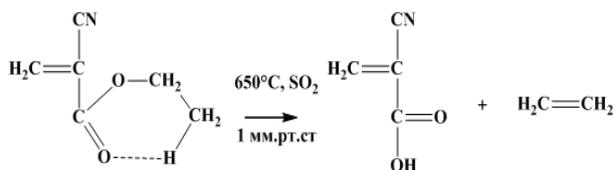


Схема 1. Схема синтеза 2-цианакриловой кислоты

Целью работы явилось создание лабораторной установки для синтеза 2-цианакриловой кислоты вакуумным пиролизом этил-2-цианакрилата и изучение влияния условий проведения реакции на выход и степень чистоты целевого продукта.

Реакция протекает на поверхности кварца по известному механизму термического бета-распада сложных эфиров с образованием 2-цианакриловой кислоты и этилена [2]. Соответственно, в качестве исходных соединений могут быть использованы любые эфиры цианакриловой кислоты, имеющие протон при бета-углеродном атоме в эфирном радикале. Метил-2-цианакрилат не подвержен пиролизу. В процессе реакции образуется два моля газообразных продуктов, поэтому снижение давления сдвигает равновесие и увеличивает выход, а, кроме того, снижает концентрацию кислорода в реакционной зоне. Это позволяет свести к минимуму термоокислительную деструкцию целевого продукта. Дополнительным фактором, позволяющим предотвратить окисление, является использование газа носителя восстановительного типа, в качестве которого применяли двуокись серы [3]. Этот же газ является разбавителем, дополнительно снижающим парциальное давление паров этил-2-цианакрилата в реакторе.

Исследование потребовало изготовления опытной лабораторной установки, состоящей из кварцевого реактора с увеличенной поверхностью, трубчатой кварцевой печи с электронным контролем температуры и ПИД регулятором, электронной системы дозирования этил-2-цианакрилата INFUSOMAT, газа-носителя SO₂ или аргона, а также охлаждаемой жидким азотом вакуумной системы, позволяющей поддерживать и контролировать вакуум в реакторе менее 1 мм.рт.ст.. Все детали системы, находящиеся в контакте с этил-2-цианакрилатом, выполнены из инертного материала – тефлона. Перед синтезом их дополнительно обрабатывали последовательно 10%-й серной кислотой и ацетоном для предотвращения спонтанной полимеризации мономера внутри дозирующей системы [4].

Процесс проводили при остаточном давлении от 1×10^{-3} до 10 мм.рт.ст. с использованием трех типов вакуумных насосов (7): масляного, мембранного и водоструйного. Постепенное увеличение давления в системе от 10^{-3} до 1 мм.рт.ст. не оказывает влияния на выход целевого продукта, однако, дальнейшее

увеличение остаточного давления, приводит к резкому снижению выхода независимо от температуры. Замена воздуха на аргон в качестве инертного газа носителя позволяет существенно увеличить выход при давлении выше 1 мм.рт.ст., однако, он остается неудовлетворительным и не превышает 15% от теоретического [5]. При пониженном давлении использование аргона не оказывает существенного влияния на выход, однако степень чистоты образующейся 2-цианакриловой кислоты в отсутствие инертного носителя существенно хуже вследствие окисления уже образовавшегося продукта. Использование восстанавливающего газа-носителя (SO₂) позволяет избежать окисления и существенно повысить степень чистоты.

Влияние температуры на выход и чистоту образующегося продукта изучали с использованием ПИД регулятора. Вычисляли выход продукта до и после его очистки [6]. Дополнительно степень чистоты оценивали методом ЯМР, который позволяет регистрировать только растворимые примеси, в то время как очистка перекристаллизацией удаляет все (как растворимые, так и нерастворимые) примеси сшитых полимерных соединений. Температуру контролировали с точностью плюс-минус 5°C и изменяли в интервале от 500 до 700°C. В условиях катализа на поверхности кварца при температуре ниже 500°C реакция не идет. При увеличении температуры выше 650°C ухудшается чистота продукта и резко падает выход после кристаллизации. Оптимальной для пиролиза является температура в интервале 600-620°C (рис. 1).

Влияние скорости потока мономера на выход 2-цианакриловой кислоты оценивали с использованием кварцевых реакторов двух размеров, которые имеют каталитическую поверхность кварца 1260 и 3400 см² соответственно, при одной и той же температуре 620°C. Определяли максимальный расход, при котором не происходит существенного проскока непиролизованного мономера через реактор. Оказалось, что увеличение поверхности реактора приводит к эквивалентному росту максимального расхода (производительности), которые составляют для существующей модели 6,5 мл/час (рис. 2).

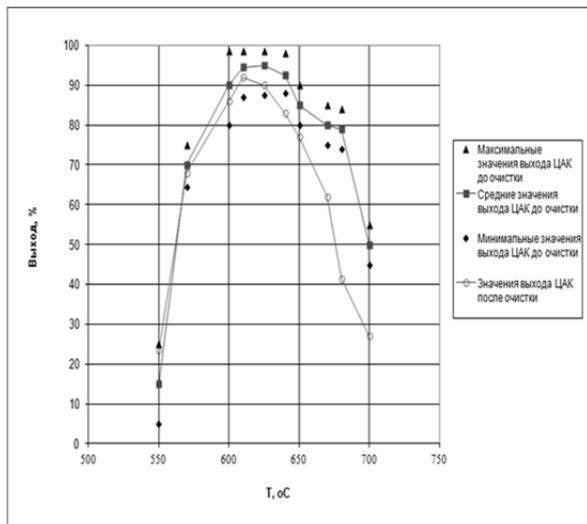


Рис. 1. Зависимость выхода ЦАК от температуры

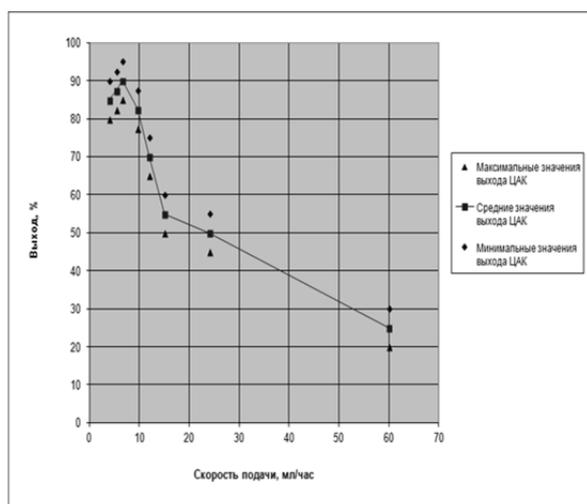


Рис. 2. Зависимость выхода ЦАК от скорости подачи этил-2-цианакрилата

Таким образом, сконструирована лабораторная установка по синтезу 2-цианакриловой кислоты

вакуумным пиролизом этил-2-цианакрилата и определены основные технологические режимы: скорость потока мономера; соотношение поверхность реактора – производительность установки; температура пиролиза; тип газ-носителя; остаточное давление. Установка позволяет осуществлять контролируемый пиролиз и получать 2-цианакриловую кислоту с выходом 80-90% высокой степени чистоты.

Список литературы

1. Синтез поверхностно-активных эфиров 2-цианакриловой кислоты – мономеров для получения наносителей лекарственных средств мицеллярного типа / Ю. А. Баторова, Т. Э. Горбатова, Т.А. Гребенева, В.А. Дятлов // Успехи в химии и химической технологии. –2016. – №10. – С. 14-16.
2. Demina T. S. The study of the interaction between chitosan and 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid during solid-phase synthesis // Polymer Science Series B. – 2011. VoL 53. №. 5-6. – P. 358-370.
3. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994.
4. Akopova T. A. A Novel Approach to Design Chitosan-Polyester Materials for Biomedical Applications // International Journal of Polymer Science. – 2012. VoL 2012. – P.1-10.
5. Rustamov I. R. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Materials Chemistry B. – 2014. VoL 2. №. 27. – P. 4310-4317.
6. Dyatlov V. A Synthesis of 2-cyanoacryloyl chloride and its interaction with O-and S-nucleophiles // Mendeleev Communications. – 2013. VoL 23. №. 6. – P. 356-357.

УДК 541.64:547.241

Хуказова О.С., Юдаев П.А., Филатов С.Н., Тупиков А.С.

СИНТЕЗ ГЕКСА-4,4,4,2 - ТЕТРАХЛОРБУТОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА**Хуказова Ольга Сергеевна**, магистрант 2 года кафедры химической технологии пластических масс;**Юдаев Павел Александрович**, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластических масс;**Филатов Сергей Николаевич**, д.х.н, доцент, профессор кафедры химической технологии пластических масс, email: FilatovSN@list.ru;**Тупиков Антон Сергеевич**, аспирант кафедры химической технологии пластических масс.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9*Синтезирован и охарактеризован посредством ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии галогенсодержащий алкоксифосфазен, а именно гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазен, который в дальнейшем может быть использован в качестве компонента иницирующей системы радикальной полимеризации по Бэмфорду.***Ключевые слова:** фосфазены, 2,4,4,4-тетрахлорбутанол, галогенсодержащий алкоксифосфазен, гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазен.**SYNTHESIS OF HEXA-4,4,4,2-TETRACHLOROBUTOXYCYCLOTRIPHOSPHAZENE**

Khukazova O. S., Yudaev P.A., Tupikov A.S., Filatov S.N.

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

*Synthesized and characterized by ^1H and ^{31}P NMR-spectroscopy obtained halogenated alkoxyphosphazene, namely hexa-4,4,4,2-tetrachlorobutoxy cyclo triphosphazene, which further can be used as component of the initiating system radical polymerization by Bamford.***Keywords:** phosphazene, 2,4,4,4-tetrachlorobutanol, halogenated alkoxyphosphazene, hexa-4,4,4,2-tetrachlorobutoxy cyclo triphosphazene

В настоящее время научный и практический интерес представляют соединения, содержащие в основной цепи чередующиеся атомы фосфора и азота, – фосфазены [1-11]. Благодаря своему строению этот класс соединений обладает уникальными свойствами, сочетающими свойства органических и неорганических соединений [1-11]. Среди них – высокие тепло- и термостойкость, механические показатели, хорошая биосовместимость [3] и др. Поэтому синтез и изучение новых олигомерных и полимерных соединений этого класса является актуальной задачей.

Фосфазены по типу заместителей у атома фосфора подразделяют на алкокси- и арилоксифосфазены [1,4]. В данной статье речь пойдет об алкоксифосфазенах. Так как алкоксифосфазены неустойчивы [1], легко подвергаются фосфазен-фосфазановой перегруппировке, наиболее предпочтительным представляется использование для их получения алкильных заместителей с электроноакцепторными атомами, например, атомами галогенов, чаще всего хлора, так как соединения фтора – стабильные соединения, соединения йода, наоборот, неустойчивы, а брома – токсичны и могут накапливаться в окружающей среде [7,9,11,12]. Введение атомов галогенов придает алкоксифосфазенам комплекс ценных свойств.

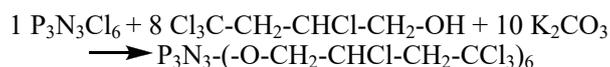
Так, галогенсодержащие алкоксифосфазены можно использовать в качестве антипиренов [7], гидравлических жидкостей и смазок, для модификации эпоксидных смол [4,8], целлюлозных лаков, пленок, в качестве огнезащитной пропитки для искусственного шелка, а также компонентов

иницирующих систем радикальной полимеризации по Бэмфорду (в присутствии карбониллов металлов) [10,13].

Применение таких иницирующих систем позволяет получать функционализированные полимеры с гидроксильными и эпоксидными группами, обладающие термостабильностью, повышенной огнестойкостью, прочностью [10,13]. Перед трудногорючими или самозатухающими органическими полимерами (ПВХ, поликарбонат) они имеют преимущество в том, что образуют при сгорании или термическом разложении менее токсичные продукты.

В данной работе хлорсодержащий алкоксифосфазен (гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазен) был синтезирован из гексахлорциклотрифосфазена и 2,4,4,4-тетрахлорбутанола двумя методами – с использованием карбоната калия (поташа) и в присутствии третичного амина (триэтиламина).

Реакция получения гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена поташным методом представлена на схеме 1.

**Схема 1. Поташный способ получения гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена**

Продукт реакции представляет собой жидкость желтого цвета, ^{31}P спектр ЯМР которого свидетельствует о неполном замещении атомов хлора в фосфазеновом кольце (рис.1). Замещению подверглась только одна группа.

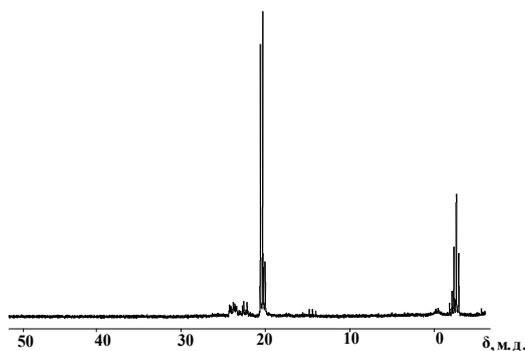


Рис. 1. ^{31}P спектр ЯМР гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена $\text{P}_3\text{N}_3(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3)_6$, полученного поташным методом

Этот же хлорсодержащий компонент также был синтезирован в присутствии третичного амина - триэтиламина (схема 2).

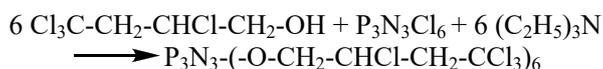


Схема 2. Получение гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена в присутствии триэтиламина

Синглетный сигнал на ^{31}P спектре ЯМР полученного соединения подтверждает то, что в результате реакции происходит полное замещение всех шести атомов хлора в ГХФ на органические радикалы (рис. 2).

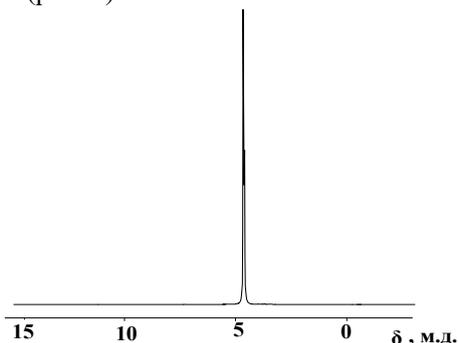


Рис. 2. ^{31}P спектр ЯМР гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена $\text{P}_3\text{N}_3(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3)_6$, полученного в присутствии триэтиламина

На ^1H спектре ЯМР (рис.3) гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена отсутствует сигнал протона при гидроксильной группе, что подтверждает протекание реакции нуклеофильного замещения.

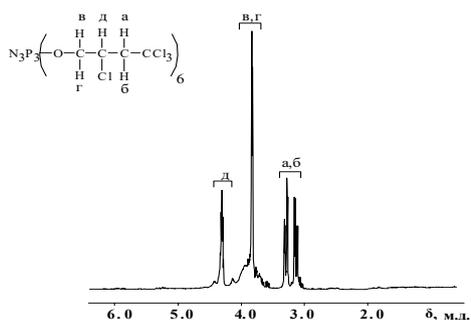


Рис. 3. ^1H спектр ЯМР гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазена $\text{P}_3\text{N}_3(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3)_6$, полученного поташным методом

Таким образом, в ходе работы было синтезировано новое фосфазенсодержащее хлорорганическое соединение (гекса-4,4,4,2-тетрахлорбутоксиклотрифосфазен), которое в дальнейшем планируется использовать в качестве компонента иницирующей системы радикальной полимеризации по Бэмфорду.

Список литературы

- Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. – М.: Мир, 1976. – 563 с.
- Панфилова Д.В., Трушкина И.М., Заборин Е.А. Гибридные силоксан-фосфазены // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. № 10. – С. 70-72.
- Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: тезисы докл. Межд. конф.– Москва, 2015. – С. 168.
- Терехов И.В., Филатов С.Н., Чистяков Е.М. и др. Галогенсодержащие гидроксарилоксифосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе // Журнал прикладной химии. 2013. – Т. 86. – № 10. – С. 1648-1652.
- Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. и др. Синтез полисилсесквиоксанов с циклотрифосфазеновыми фрагментами // V Международная конференция-школа по химической технологии: тезисы докл. Сател. конф. (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.) – Волгоград, 2016. – С. 529-530.
- Сиротин И. С. и др. Эпоксидные олигомеры на основе смеси хлорциклофосфазенов и эвгенола // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4. – С. 133.
- Shin Y.J., Ham Y.R., Kim S. H. etc. Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS // Journ. ind. engin. chem. – 2010. VoL 16. – P. 364-367.
- Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Гуреньков В.М. и др. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – С. 11-14.
- Wang M.L., Wu H.S. Kinetic study of the substitution reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with 2,2,2-trifluoroethanol by phase-transfer catalysis and separation of the products // Industrial and engineering chemistry research. – 1990. VoL 29. № 10. – P. 2137-2142.
- Kireev V.V., Prudskov B.M., Filatov S.N. etc. Molybdenum carbonyl – initiated copolymerization of trichloromethyl containing epoxy oligomer with methyl methacrylate // Polymer Science. Series A. – 2007. VoL. 49. – P. 802-808.
- Schmutz J.L., Alcock H.R. Phosphorus-nitrogen compounds. XXIII. Reaction of sodium 2,2,2-trifluoroethoxide with hexachlorocyclotriphosphazene // Inorganic chemistry. – 1975. VoL 14. № 10. – P. 2433.
- Zaikov G.E., Lomakin S.M. Ecological issue of polymer flame retardancy // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. VoL 86. – P. 2449-2462.
- Kireev V.V. etc. Polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate initiated by the manganese carbonyl-1,2-epoxy-4,4,4-trichlorobutane system // Polymer science. Series B. – 2006. VoL 48. – P. 138-141.

УДК 678.5

Цыриторов Ц.Б., Андреева Т.И., Пексимов О.Е., Кравченко Т.П., Пиминова К.С.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Цыриторов Цырен Батомункуевич, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;
Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., старший научный сотрудник, главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: kravchenkopolymer@gmail.com;

Пиминова Ксения Сергеевна, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Пексимов Олег Евгеньевич, начальник лаборатории АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»;
Андреева Татьяна Ивановна, к.т.н., первый заместитель генерального директора АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»
 111024, Москва, Перовский проезд, д.35

Необходимость в полимерах с высокими механическими и термическими показателями возникла в связи с инновационным развитием техники. Полисульфон является аморфным термопластичным материалом конструкционного назначения с высокими прочностными свойствами. В статье рассмотрены основные свойства и методы получения полисульфона. Приведены области промышленного применения и модификации.

Ключевые слова: полимерные материалы, полисульфон, получение, модификация.

PECULIARITIES OF OBTAINING HIGH STRENGTH POLYMERS

Tsyritov Ts.B., Andreeva T.I.*, Peksimov O.E.*, Kravchenko T.P., Piminova K.S.

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

* Joint-stock company «Institute of plastics»

The need for polymers with high mechanical and thermal performance arose in connection with the innovative development of technology. Polysulfone is an amorphous thermoplastic material structural purpose of high durability. The article describes the main properties and methods of obtaining polysulfone. In this paper we investigated the optical properties of nanocomposites. Have been reviewed the field of industrial applications and modifications.

Keywords: polymer materials, polysulfone, preparation of polysulfone, modification.

С увеличением потребности в полимерных материалах возросла необходимость в полимерах с высокими механическими и термическими показателями. Термостойкость определяет химическую устойчивость полимера при нагревании. Термостойкими являются полимеры, физические и эксплуатационные свойства которых существенно меняются при температурах выше 200°C. К ним относят карбоцепные полимеры (полифенилены, фторопласты), гетероцепные и гетероциклические ароматические полимеры (полигетероарилены), многие представители

полиарилатов, ароматические полиамиды, полиимиды и некоторые элементарорганические соединения [1]. Среди термостойких полимеров особое положение занимает полисульфон.

Полисульфоны — теплостойкие термопластичные аморфные полимеры конструкционного назначения. В промышленности они представлены тремя типами: полисульфон (ПСН), полиэфирсульфон (ПЭС), полиарилсульфоны (ПАСФ). В таблице 1 приведены основные свойства полисульфона [2].

Таблица 1. Свойства полисульфона

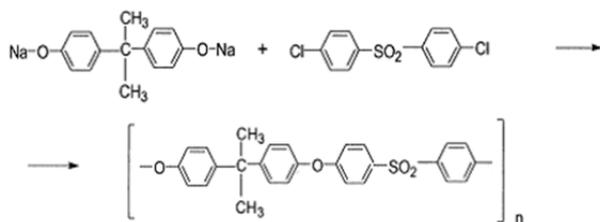
Показатель	Полисульфон	Полиэфир-сульфон	Полифенилен-сульфон
Плотность, г/см ³	1,25	1,37	1,29
Темп. стеклования, °С	190	230	220
Предел текучести при растяжении, МПа	75	84	82
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480	2410	2140
Относит. удлинение, %	50-100	40-80	6,5
Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²	69	85	85
Деформационная теплостойкость (нагрузка 1,85 МПа), °С	174	200	204
Удельное эл.сопротивление ρ, Ом·см	5,0·10 ¹⁶	5,6·10 ¹⁶	7,7·10 ¹⁶

Эти полимеры характеризуются тем, что в основной цепи присутствует сульфоновая группа – SO_2 -. ПСФ отличаются высокими эксплуатационными характеристиками: сохраняют работоспособность при длительной эксплуатации при температурах от -100 до $+200^\circ\text{C}$. К основным их свойствам относятся также огнестойкость, химическая стойкость, низкое водопоглощение ($0,2$ – $0,4\%$), что обеспечивает высокую стабильность размеров изделий, для него характерна малая ползучесть [3]. Из недостатков необходимо выделить низкую стойкость к ультрафиолетовому излучению, а также сравнительно высокую цену.

Основной реакцией получения полисульфонов является ароматическая нуклеофильная поликонденсация в среде апротонного растворителя. В качестве исходных мономеров для получения ароматических полиарилсульфонов используются дифенилолпропан (бисфенол-А), фенолфталеин, гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил, бисфенол-АF, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенилсульфон, 4,4'-(диоксифенилсульфонил)бифенил [4-5]. В качестве растворителей используют диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, диметилацетамид, диметилсульфон, дифенилсульфон.

Полисульфон (ПСН) является первым поколением полисульфоновых полимеров, в котором содержатся группы кислорода и $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; получают его взаимодействием щелочной соли бисфенола-А(дифенилолпропан) с дихлордифенилсульфоном [4], реакцию можно представить в виде схемы 1.

Схема 1. Реакция получения полисульфона



Полиэфирсульфон (ПЭС) и полифениленсульфоны (ПСФ) являются полисульфонами второго поколения, в которых нет группы $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Разработка данных полимеров позволила получить термопластичные материалы с рабочей температурой длительной эксплуатации 200°C и выше. ПЭС получают реакцией 4,4'-диоксидифенил-сульфона в виде щелочной соли с 4,4'-дихлордифенилсульфоном. ПСФ получают реакцией 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона.

Полисульфоны перерабатываются на стандартном оборудовании для переработки термопластов. Переработка усложняется в ряду: полисульфон → полиэфирсульфоны → полиарилсульфоны.

Полисульфоны используются для изготовления конструкционных деталей (для автомобилей, оргтехники, бытовых приборов и др.),

электротехнических изделий для работы при высоких температурах (корпусов и цоколей электроламп высокой мощности, корпусов катушек). Пыльные волокна из полисульфона используются в качестве мембран микро- и ультрафильтрации (крови, очистки воды, газоразделение, разделения спиртов, аминов, альдегидов) [2].

Выпуском полисульфона занимаются зарубежные фирмы: Solvay Advanced Polymers (Бельгия), BASF (Германия), Sumitomo (Япония), Teijin (Япония), Jiangmen Youju (Китай), Sino Polymer (Китай), Sabic (Саудовская Аравия).

В АО «Институт пластмасс» разработана новая технология получения полиарилсульфонов [6], создана и функционирует малотоннажная установка, позволяющая получать широкий марочный ассортимент полиарилсульфонов, при этом аппаратное оформление процесса позволяет выпускать полимеры в виде лака, порошка и гранулята.

Замена бисфенола А и 4,4'-дихлордифенилсульфона на другие диокси- и дигалоген- мономеры и изменение соотношения мономеров обеспечивает получение линейки сополимеров с температурой стеклования от 190 до 287°C .

Технология позволяет синтезировать базовые марки с молекулярной массой M_w в диапазоне от $26\,000$ до $65\,000$, с вязкостью от $0,3$ до $0,6$ дл/г и различными концевыми группами, что позволяет использовать полиарилсульфоны в качестве компонентов высокотермо- и теплостойких клеев, связующих для стекло- и углепластиков.

Все полимеры класса полиарилсульфонов соответствуют требованиям авиационных правил отечественных (АП-25) и международных (FAR-25) норм по горючести, дымообразованию, тепловыделению.

Замена бисфенола А на бисфенол АF (от 50 – 100%) позволяет снизить показатель диэлектрической проницаемости, особенно в диапазоне СВЧ при 10 ГГц.

Разработаны марки полиарилсульфонов ПСФ-190, ПСФ-230 (ТУ 2226-468-00209349-2010) для получения пленок методом экструзии. Полиарилсульфоновые пленки толщиной 50 – 100 мкм (ПСФ-Т1 и ПСФ-Т2) могут использоваться в качестве термопластичного связующего при изготовлении слоистых термопластичных стекло- и углепластиков, применяемых в высокотехнологичных отраслях промышленности, в частности, авиационной. Полиарилсульфоновые пленки толщиной 200 – 500 мкм могут быть использованы для изготовления деталей электро- и радиотехнического назначения (методом прямого прессования или пневмовакуумной формовкой).

Кроме того, разрабатываются конструкционные материалы на основе полиарилсульфонов: ПСФ-150 (полисульфон гранулированный), применяемый для слабонагруженных деталей приборов и агрегатов конструкционного и электротехнического назначения; ПСК-1(полисульфон порошкообразный

клеевой), применяемый в качестве пленочного клея и модифицированных связующих для композиционных материалов, используемых в авиакосмической и медицинской технике; ПСК-2 (полисульфон порошкообразный клеевой), используемый в качестве связующих и пропиточных композиции; ПСФФ-30 (полиарилсульфон порошкообразный), применяемый в качестве связующих для изготовления полимерного композиционного материала.

В последнее время проводятся исследования по разработке технологии получения КМ на основе ПСН разными способами: пропиткой из раствора диметилацетамида, коагуляционным выделением полисульфона [7], прессованием с использованием пленок и пропитка расплавом полифиламентных нитей, жгутов или тканей.

Совместные работы с АО «Институт пластмасс» показали, что особенностью полиарилсульфонов является высокая температура переработки, которая составляет 290-360°C. Благодаря высокой термостойкости полисульфон может многократно перерабатываться без деструкции полимера.

Применение термопластичных связующих обеспечивает экологическую чистоту технологии переработки, сокращение продолжительности технологического цикла и возможности вторичной переработки композиционных материалов (КМ) на их основе. Использование полимерных расплавов в качестве связующих для КМ ограничивается трудностью обеспечения хорошей пропитки высоковязкими расплавами. Понижение вязкости расплава полимера до приемлемой величины за счет повышения температуры, как правило, невозможно из-за термодеструкции; введение растворителей нетехнологично; уменьшение молекулярной массы приводит к ухудшению прочностных характеристик. Наибольшая степень реализации прочностных свойств армирующих элементов в изделии характерна для намоточных конструкций на основе нитей и жгутов.

Известно [8], что в композиционных термопластичных материалах конструкционного назначения применяются волокнистые наполнители: углеродные, стеклянные, базальтовые – в виде лент, жгута или ткани. Эксплуатационные свойства композиционного материала определяются свойствами армирующих волокон и межфазного слоя (границы раздела) между ними. Термопластичные термостойкие связующие имеют большую вязкость расплава. Это приводит к тому, что наполнитель не смачивается расплавами полимеров. В связи с этим возникла необходимость применения модифицирующих добавок, которые снижают вязкость расплава без изменения температуры стеклования термопластичного связующего. Одним из эффективных модификаторов для полисульфона является полигидроксиэфир.

Было также показано, что при введении сульфидных групп в композицию с полисульфоном возможно снизить вязкость расплава, что является приоритетной задачей при переработке композиционных материалов на основе полисульфона.

Попытки модификации полисульфона наносиликатом из семейства монтмориллонитов приводили к повышению прочностных характеристик и термостабильности, снижению водопоглощения. Введение данного модификатора позволило повысить показатель текучести расплава и, как следствие, понизить вязкость композиции. При введении углеродных нанотрубок (УНТ) удалось повысить электропроводящие свойства. Однако, при повышении содержания УНТ механические свойства снижались, возможно, за счет высокой пористости и агрегации УНТ, что согласовалось с работами [9,10].

Список литературы

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. — М.: Наука, 1969. — 411 с.
2. Бюллер К. Тепло- и термостойкие полимеры. — М.: Химия, 1984. — 1055 с.
3. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. — СПб.: Научные основы и технологии, 2011. — 416 с.
4. Чайка А.А. Ароматические блок-сополисульфонарилаты в качестве огнестойких и термостойких конструкционных и пленочных материалов : дис. канд. хим. наук — Нальчик, 2006. — 142 с.
5. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — СПб.: Профессия, 2006. — 624 с.
6. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Способ получения ароматических полиэфиров // Патент России №2063404.1996. Бюл. № 19.
7. Чеботарев В.П., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Сазиков В.И, Шишова И.И. Способ коагуляционного выделения полисульфона // Патент России № 2617652.2017. Бюл. №12.
8. Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А., Барокова Е.Б. Полигидроксиэфир – модификатор полиэфиров // Фундаментальные исследования. — 2015. — № 2-14. — С. 3075-3078.
9. Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Полимерсиликатные нанокomпозиции на основе полисульфона // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2010. — № 4. — С. 19-25.
10. Sánchez S., Pumera M., Esteve Fábregas, Bartrolí J., Esplandiú M.J. Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2009. Vol 11. — P. 7721–7728.

УДК 547.16:546.05

Чернышева А.И., Есин А.С., Выдрина А.Д., Бредов Н.С.

ПОЛИБИС(ТРИФТОРЭТОКСИ)ФОСФАЗЕН С КОНТРОЛИРУЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Чернышева Анна Ивановна, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс, e-mail: anna950795@mail.ru;

Есин Андрей Сергеевич, аспирант кафедры химической технологии пластмасс;

Выдрина Анна Денисовна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластмасс;

Бредов Николай Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластмасс.

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

В рамках настоящей работы синтезирована серия полидихлорфосфазенов с различными молекулярными массами и проведено последующее замещение атомов хлора в их составе на трифторэтильные радикалы. Синтезированные соединения охарактеризованы методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Методом центрифугирования сформированы покрытия на основе полученных полибис(трифторэтоксифосфазенов и проведена оценка их гидрофобности путем измерения краевого угла смачивания.

Ключевые слова: линейные полифосфазены, живая катионная полимеризация, полидихлорфосфазен, полибис(трифторэтоксифосфазен, гидрофобность, краевой угол смачивания.

POLYBIS(TRIFLUOROETHOXY)PHOSPHAZENE WITH CONTROLLED MOLECULAR WEIGHT AND ITS APPLICATION FOR HYDROPHOBIC COATINGS

Chernysheva A.I., Esin A.S., Vydrina A.D., Bredov N.S.

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

Series of poly(dichlorophosphazenes) with various molecular weight is synthesized followed by substitution of chloride atoms with trifluoroethoxy- groups. The received compounds are characterized by ^{31}P NMR-spectroscopy. The hydrophobicity of polybis(trifluoroethoxy)phosphazene coatings is estimated via water contact angle measurement.

Keywords: linear polyphosphazenes, living cationic polymerization, poly(dichlorophosphazene), polybis(trifluoroethoxy)phosphazene, hydrophobicity, water contact angle.

Введение

Фосфазеновые соединения на сегодняшний день нашли широкое применение в самых различных областях промышленности: от изготовления солнечных батарей [1] до применения в производстве протезов челюстей [2]. Благодаря биоинертности, перспективным является направление использования фосфазенов в качестве полимеров медико-биологического назначения. Олигофосфазены показывают себя как эффективные экстрагенты редкоземельных металлов [3].

Свойства получаемых фосфоразотистых соединений зависят от различных факторов, таких как длина цепи, природа боковых групп и др. Так, например, наличие в качестве заместителей трифторэтоксифрагментов позволяет получать покрытия с гидрофобными свойствами, что может быть применимо при изготовлении защитной одежды [4], в нанoeлектронике [5], а также в других сферах промышленности. Высокая термостойкость фосфазенов позволяет применять гидрофобные покрытия на их основе для модификации поверхностей паропроводов с целью уменьшения количества образующегося конденсата.

Наиболее перспективной методикой получения фосфазенов в настоящее время является метод «живой» катионной полимеризации фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, описанный в работе Manners и сопр. в

1995 году [6]. Синтез мономера осуществляют по методике, предложенной Gorlov M.V. и сопр. [7], согласно которой в качестве исходных реагентов используют пентахлорид фосфора PCl_5 и гексаметилдисилазан (ГМДС). Путем введения различных количеств PCl_5 с высокой точностью регулируют молекулярную массу конечных продуктов. Метод «живой» катионной полимеризации позволяет получать продукты с узким молекулярно-массовым распределением, количественным выходом и молекулярной массой, достигающей 230 кДа [2].

Таким образом, данная статья посвящена синтезу полибис(трифторэтоксифосфазенов (ПТФЭФ) с различными молекулярными массами (ММ), изучению возможности и установлению оптимальных условий получения гидрофобных покрытий на их основе.

Экспериментальная часть

Гексаметилдисилазан (ГМДС) – продукт фирмы «Пента», очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали свежеперегранным.

Фосфора пентахлорид – продукт фирмы «Acros Organics» с содержанием основного вещества не менее 98% использовали без дополнительной очистки.

Трифторэтанол - 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 свежеперегранным.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегранным виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [8].

Все реакции проводили по стандартной методике Шленка под атмосферой аргона.

^{31}P ЯМР спектры снимали на спектрометре "Bruker СХР-200" при частоте 81 МГц. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно внешнего эталона – 85%-ной фосфорной кислоты.

Синтез полидихлорфосфазена. В трехгорлую колбу, снабженную мешалником и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 7,26 г (0,0450 моль) ГМДС и 80 мл дихлорметана (ДХМ). Растворение проводили при непрерывном перемешивании и температуре -55°C .

Далее 7 г (0,03362 моль) PCl_5 взвешивали в отдельном приемнике и термостатировали в течение 15 минут при -10°C . Охлажденный пентахлорид добавляли в реакционную массу и поддерживали температуру, равной -55°C . По прошествии 15 минут реакционной смеси давали нагреться до 0°C и затем выдерживали в течение часа при данной температуре. Полученный раствор фильтровали от осадка хлорида аммония и перегоняли, не допуская роста температуры выше 0°C . Полученный после фракционной перегонки фосфоранимин растворяли в 80 мл ДХМ и добавляли расчетное количество PCl_5 для инициирования полимеризации (таблица 1). Реакционную смесь перемешивали в течение двух часов при данной температуре, после чего реакцию останавливали и отгоняли летучие соединения на роторном испарителе. Продукт представлял собой вязкую жидкость желто-зеленого цвета.

Таблица 1. Соотношение мономер:инициатор и расчётная молекулярная масса ПТФЭФ

Соотношение $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3 : \text{PCl}_5$	$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$	PCl_5	Расчётная ММ, * 10^{-3}
16:1	3,7 г (0,0164 моль)	0,214 г (0,001025 моль)	7,8
100:1	3,7 г (0,0164 моль)	0,0342 г (0,000164 моль)	48,6
400:1	3,7 г (0,0164 моль)	0,0083 г (0,00004 моль)	194,4

Синтез полибис(трифторэтокси)фосфазена. В трехгорлую колбу с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалником загружали 9,84 г (0,0984 моль) трифторэтанола 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. Синтезированный по методике, описанной выше, полидихлорфосфазен 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 .

Результаты и их обсуждение

Синтезированные полибис(трифторэтокси)фосфазены охарактеризованы методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии, результаты которой представлены на рисунке 1.

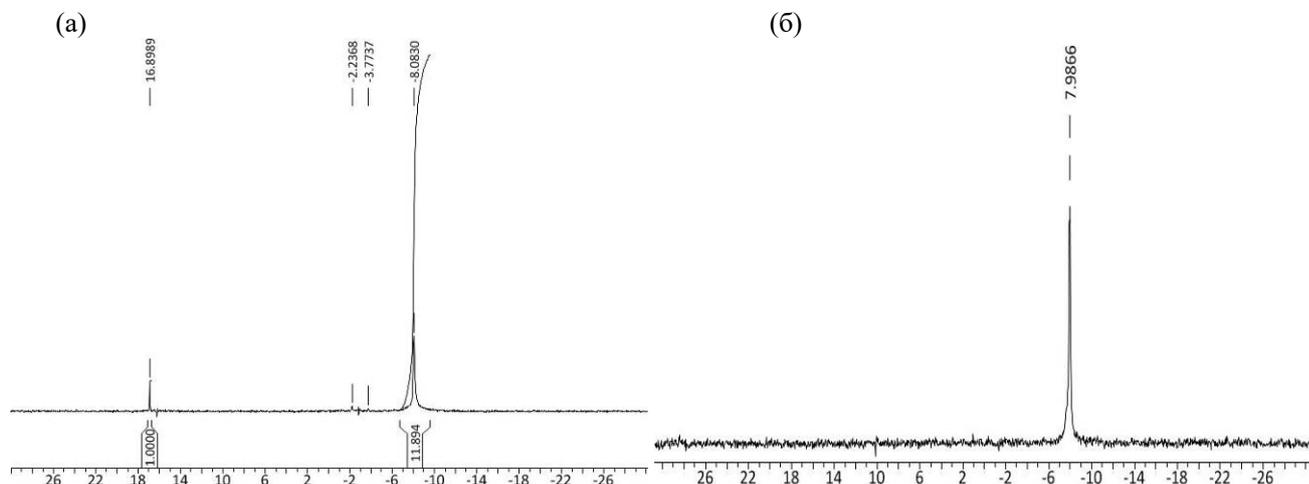


Рис. 1. ^{31}P ЯМР спектры полибис(трифторэтокси)фосфазена, полученного при соотношениях ГМДС и PCl_5 , равных 1:1,25 (а) и 1:1,33 (б)

Отчетливый сигнал в районе -8 м.д. на обоих спектрах соответствует целевому полибис(трифторэтокси)фосфазену. В качестве единственного побочного соединения в продукте присутствует полностью замещенное производное циклического тримера, образовавшегося в процессе роста полимерной цепи путем внутримолекулярной циклизации.

Синтезированные продукты были нанесены на стеклянные подложки методом высокоскоростного центрифугирования с помощью прибора Ossila при различных условиях, приведенных ниже (таблица 2). Подложки предварительно промывали, обезжиривали этиловым спиртом и дополнительно очищали в среде энергетической плазмы. Время центрифугирования во всех четырех случаях составляло 60 секунд. Наиболее качественное покрытие наблюдалось при условиях нанесения образца 4.

Покрывания, сформированные из образцов полимера с расчётными значениями ММ, равными 7,8 и 48,6 кДа, отличались склонностью к самопроизвольному растрескиванию, причиной которого вероятно являются низкие механические показатели низкомолекулярных продуктов и значительная степень кристалличности.

Значения краевых углов смачивания полученных покрытий полибис(трифторэтокси)фосфазена определяли на катетометре КМ-6. На подготовленные ранее образцы из полимера с расчетной ММ 194,4 кДа с помощью шприца помещали небольшие капли дистиллированной воды и при помощи катетометра измеряли параметры капель, такие как ширина основания и высота, после чего рассчитывали краевые углы смачивания. Результаты определения представлены в таблице 2. Средний краевой угол смачивания образцов пленок составил 95,58°, что соответствует литературным данным [9].

Таблица 2. Условия нанесения покрытий и значения краевых углов смачивания

№ образца	Концентрация образца, г/мл	Частота вращения, об/мин	Краевой угол смачивания
1	0,1	1000	96,78°
2	0,2	1000	93,98°
3	0,3	1000	93,96°
4	0,2	2000	97,58°

Таким образом, были синтезированы полидихлорфосфазены различных молекулярных масс взаимодействием пентахлорида фосфора и

фосфоранимина, который, в свою очередь, получали из хлорфосфорана и ГМДС. Затем было проведено замещение атомов хлора в полученных полидихлорфосфазенах на трифторэтокси-фрагменты. Полибис(трифторэтокси)фосфазены охарактеризованы методом ³¹P ЯМР-спектроскопии.

Оценка целостности и гидрофобности покрытий, сформированных на стеклянных подложках методом высокоскоростного центрифугирования, показала, что полимер с молекулярной массой свыше 190 000 может быть использован в качестве материала для создания водозащитных поверхностей. Усредненный краевой угол смачивания исследованных покрытий составил 96°, что близко к данным, представленным в литературе.

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. VoL 54. – P. 4186-4191.
2. R.M. Wood. Novel Ion-conductive Polymeric Materials for Fuel Cell Applications. The Pennsylvania State University. – 2007.– P. 207.
3. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polimerizations of Conjugated Dienes / W. Rong [et al.]. *Organometallics*. – 2013. –P. 1166-1175.
4. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles / J.M. Deitzel [et al.]. // *Polymer*. – 2001. VoL 42. – P. 261-272.
5. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers / A.G. MacDiarmid [et al.]. *Synthetic Metals*.–2001. VoL 119. – P. 27-30.
6. Ambient Temperature Synthesis of Poly (dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control / C.H. Honeyman [et al.]. *Journal of American Chemical Society*. – 1995. VoL 12. –P. 7035-7036.
7. 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.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М: Изд.-во Инostr. лит., 1958.-520 с.
9. Singh, L. Steely, H.R. Allcock. Poly [bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] Superhydrophobic Nanofibers // *Langmuir*.–2005. VoL 21. – P. 11604-11607.

УДК 678.5

Шабалтас Ю.А., Краснов К.В., Кравченко Т.П., Аристов В.М., Калинина Н.К.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Шабалтас Юлия Андреевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Краснов Константин Владимирович, инженер-технолог ООО «Поликом»

142440, Московская обл., Ногинский район, пгт Обухово, ул. Ленина, д. 83, e-mail: k_krasnov@live.ru

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс
e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com;

Аристов Виталий Михайлович, профессор, д.физ.-мат.н., заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;

Калинина Нина Константиновна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс.

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

В работе проводилось исследование влияния способов приготовления смеси на основе полипропилена, модифицированного полиолефиновыми термоэластопластиками, на физико-механические и технологические свойства композиционного материала.

Ключевые слова: смеси полимеров, диспергирование, смесительное оборудование, прочностные характеристики, интенсивность процесса пластикации.

THE RELATIONSHIP BETWEEN PRODUCTION METHOD AND PROPERTIES OF BLEND THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Shabaltas J.A., Krasnov K.V*., Kravchenko T.P., Aristov V. M., Kalinina N.K.

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

*Compoly, Noginsk district, u-t s. Obuhovo, Russia

The relationship between production method and physical, mechanical and technological properties of polypropylene modified with polyolefin based thermoplastic elastomers was studied.

Keywords: polymer blends, dispersion, mixing equipment, strength characteristics, high mixing

Важной особенностью полимерных материалов является их универсальность, так как требуемые свойства могут быть достигнуты за счет использования различных добавок, которые улучшают свойства конечной композиции [1].

Полипропилен – это дешевый материал, обладающий высокими эксплуатационными свойствами по сравнению с другими полимерными материалами, а также высокой химической стойкостью, прочностью и жесткостью. Эти свойства позволяют применять полипропилен во множестве сфер, таких как автомобильная и кабельная промышленность. Однако его применение ограничено низкой ударной прочностью и высокой степенью усадки при формовании готовых изделий. Поэтому в настоящий момент ведется активное изучение методов улучшения свойств полипропилена, в частности по увеличению его прочности. Ударную прочность можно повысить путем добавления полиолефиновых термоэластопластов [2].

В последнее время использование неорганических антипиренов, таких как гидроксид магния и алюминия, в качестве наполнителей для полимерных композиций получило высокий интерес со стороны ученых, занимающихся разработкой негорючих полимерных материалов. Известно, что полипропилен легко воспламеняется.

Следовательно, возникает необходимость повышать его огнестойкость и стремиться к снижению выделение дыма и ядовитых газов при его горении. Однако для заметного увеличения огнестойкости содержание гидроксидов алюминия/ магния в полимерной матрице должно быть достаточно большим, поэтому контролю смешения и диспергирования необходимо уделять особое внимание.

Некоторые исследования [3] показывают, что полимер-эластомер-неорганические композиции обладают выдающимися физико-механическими свойствами. Благодаря контролируемому добавлению эластомеров и неорганических наполнителей могут быть получены композиты, обладающие свойствами, необходимыми для различных сфер применения [4].

Смешение различных добавок с полимерной матрицей как начальный этап производства композиций во многом определяет качество готовых изделий. Высокая стабильность физико-механических характеристик смеси достигается только при равномерном распределении ингредиентов в объеме.

Основным показателем качества смесей является степень диспергирования материалов, связанная со значениями деформации, определяемая

напряжениями сдвига, реализуемыми в ходе смешения.

Получение результатов лабораторных испытаний позволяет заранее предсказать аномалии, возникающие при переработке материалов на производственном оборудовании, а также устранить причины возникновения трудностей на отдельных стадиях производства [5-6].

Цель работы заключалась в установлении влияния методов смешения ингредиентов на физико-механические и технологические свойства двух полимерных смесей одинакового состава на различном технологическом оборудовании.

В качестве объекта исследования были выбраны применяемые в кабельной промышленности композиции на основе полиолефиновых термоэластопластов, полученные на двух различных типах смесительного оборудования. В состав композиций входили полиолефиновый эластомер, полипропилен и гидроксид магния, используемый в качестве антипирена.

Изготовление смесей осуществлялось на двух видах смесительного оборудования. Первая смесь была получена в лабораторном резиносмесителе ЖМ-DK3-5 производства "Jian Kwang Machine Industrial" при температуре 190°C с последующей грануляцией на одношнековом лабораторном экструдере ЖМ 65-КЕ с температурой по зонам от 120°C до 190°C и скоростью вращения шнека 50 об/мин. Вторая смесь получена смешением в расплаве на двухшнековом экструдере PSM 30 фирмы "Sino Alloy Machinery" при температуре по зонам 170-200°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 физико-механических характеристик.

Для получения образцов смесевых композиций применялся лабораторный экструдер ЭПК 32x27 фирмы "Полипром Кузнецк". Эксперимент проводился при температурах по зонам от 135°C до 160°C. Скорость вращения шнека составляла 15 об /мин.

Исследование свойств полученных образцов осуществлялось на разрывной машине Gotech AI-7000S (Gotech Testing Machines) в соответствии с ГОСТ 270-75 по показателям прочности при разрыве и относительному удлинению.

Показатель текучести расплава был исследован на пластометре Gotech GT-7100-MI (Gotech Testing Machines) согласно ГОСТ 11645-73.

Механизм смешения компонентов можно рассматривать как деформацию многокомпонентной системы, в результате которой уменьшается толщина слоев смешиваемых материалов и увеличивается поверхность контакта между ними. Сдвиговые деформации в системе при смешении должны происходить до тех пор, пока толщина слоев не станет достаточно малой.

Во время процесса смешения и диспергирования на качественные показатели получаемой

композиции, такие как прочность при разрыве и относительное удлинение, определяющее влияние оказывает величина сдвига, возникающая в рабочих пространствах смесителя. Она зависит от различных конструктивных (геометрия фигурной части рабочих органов смесителя) и технологических (частота вращения рабочих органов смесителя, температура внутри смесительной камеры, время смешения) параметров процесса смешения.

Увеличение напряжений сдвига всегда способствует интенсификации диспергирования. Для каждой системы существует свое критическое напряжение сдвига, ниже которого смешение не происходит. При недостаточном диспергировании могут ухудшиться свойства композиций.

Для получения смеси высокого качества необходимо в процессе смешения обеспечить деформацию и напряжение сдвига, достаточные для смешения и диспергирования, но не приводящие к перепластикации смеси; определить оптимальные температурные условия процесса, от которых зависят напряжения сдвига, расход энергии при смешении, а также обеспечить высокую интенсивность процесса, определяющую производительность.

Физико-механические характеристики полимерных смесей зависят от гомогенности полученной смеси, определяемой параметрами смешения на конкретном оборудовании.

На рисунке 1 отображена зависимость напряжения от относительного удлинения полученных композиций.

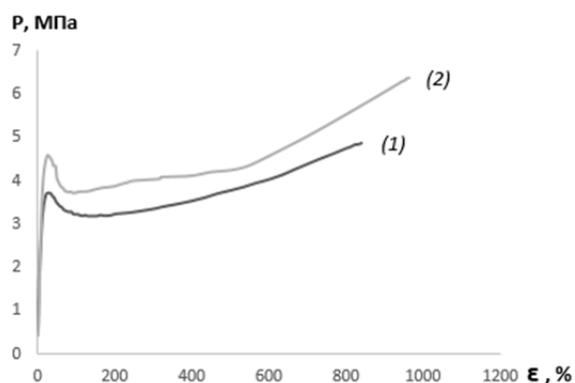


Рис. 1. Кривые зависимости напряжения от относительного удлинения композиций (1) и (2)

По кривым зависимости можно наблюдать заметное увеличение показателей прочности для второго образца, полученного путем смешения на двухшнековом экструдере. Так, значения предела текучести и прочности при разрыве второй композиции превышают показания первой композиции приблизительно на 20%. Показатели относительного удлинения композиций при использовании в качестве смесительного оборудования двухшнековый экструдер возрастают на 15% по сравнению с композициями, полученными на лабораторном резиносмесителе.

Сравнение показателей текучести расплава (ПТР) и физико-механических свойств двух полученных композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики и ПТР композиций

Показатели	Композиция 1	Композиция 2
ПТР, г/10мин	1,5	4,3
Предел текучести, МПа	3,5	4,5
Предел прочности при разрыве, МПа	5,0	6,5
Относительное удлинение при разрыве, %	839	963

Как видно из таблицы, для первой композиции, полученной на лабораторном резиносмесителе, наблюдается более низкие показатели физико-механических свойств по сравнению со второй композицией, полученной на двухшнековом экструдере. Возможно, это объясняется низким качеством смешения на лабораторном смесителе. В то время как экструдер, использованный для приготовления второй смеси, имеет длинный шнек ($L/D=40$), расплав успевает достигнуть хорошей степени гомогенизации, поэтому полученные образцы имеют более однородный состав, чем композиции, полученные на резиносмесителе.

Неравномерное распределение антипирена, являющегося в данной смеси наполнителем, приводит к образованию в матрице агломератов. Если данный композиционный материал подвергается растягивающим нагрузкам, очевидно, происходит отрыв частиц наполнителя от окружающих связей компонентов матрицы. При дальнейшем растяжении образуются микрополости в направлении приложенного усилия. Границы полостей являются концентраторами напряжений, вследствие чего снижается усилие, необходимое для разрыва образца. Таким образом можно объяснить пониженные значения предела прочности при разрыве и предела текучести.

Пониженные значения ПТР первой композиции, вероятно, также связано с недостаточной степенью диспергирования наполнителя в полимерной матрице, что привело к образованию агломератов и снизило показатель текучести. Композиция, полученная на двухшнековом экструдере,

показывает более высокие значения ПТР, что говорит о высокой степени гомогенизации и равномерном распределении наполнителя в полимерной матрице.

Технологические характеристики оценивались на одно- и двухшнековом экструдерах. Исследование показали, что давление, возникающее во время процесса экструзии, для одношнекового экструдера составляет 1,84 МПа, а для двухшнекового экструдера его значение равно 1,12 МПа. Производительность процесса экструзии при смешении на одношнековом экструдере составляет 7,5 кг/ч, в то время как для двухшнекового экструдера это значение составляет 29,5 кг/ч. Можно отметить, что при меньших давлениях производительность во втором случае превышает показания для первого варианта в 4 раза, что указывает на целесообразность использования в качестве смесительного оборудования двухшнековый экструдер.

Таким образом, была показана связь между физико-механическими характеристиками материала и методами его смешения. Исследования подобного рода необходимы для разработки рекомендаций по выбору смесительного оборудования с целью повышения качества готовой продукции.

Список литературы

1. Прут Э. В. Термопластичные эластомеры: инновации и потенциал // Инноватика и экспертиза. – 2013. – №1 (10). – С. 68-75.
2. Lv L., Ding X., Gu H., Hu G. The effect of SEBS and POE on properties of polypropylene // American journal of science and technology. – 2015. – № 2 (4). – P. 188-194.
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. – P. 657–663.
4. Liang J., Zhang Y. A study of the flame-retardant properties of polypropylene/ $Al(OH)_3/Mg(OH)_2$ composites // Polymer int. – 2010. – № 59. – P. 539-542.
5. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров.– Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.
6. Вострокнутов Е. Г., Новиков М. И., Новиков В. И., Прозоровская Н. В. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование).– М.: Химия, 1980. – 280 с.

УДК 678.5

Щербаков А.В., Рыбкин М.А., Аристов В.М., Николаева Н.Ю.

СЕБЕСТОИМОСТЬ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ**Щербаков Александр Валентинович**, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;**Рыбкин Владимир Александрович**, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;**Аристов Виталий Михайлович**, д.физ.-мат.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;**Николаевна Наталья Юрьевна**, к.х.н., доцент кафедры экономики.Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва А-47, Миусская пл., 9*Селективное лазерное спекание является важным направлением аддитивных технологий. В статье приведено описание технологии селективного лазерного спекания, а также область ее применения. В работе предложена методика расчета себестоимости изделий, изготовленных методом селективного лазерного спекания.***Ключевые слова:** аддитивные технологии, селективное лазерное спекание, 3D-принтер, себестоимость.**THE COST PRICE OF PRODUCTS MANUFACTURED BY SLS**

Shcherbakov A.V., Rybkin V.A., Aristov V.M., Nikolaeva N.Yu.

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

*Selective laser sintering is an important direction of additive technologies. The article describes the technology of selective laser sintering, as well as the field of its application. In this paper, we propose a technique for calculating the cost of products manufactured using selective laser sintering.***Keywords:** additive technology, SLS, 3D printer, cost price.

Селективное (выборочное) лазерное спекание (СЛС) является важным направлением аддитивных технологий, потому что позволяет быстро получить изделия сложной формы на основе цифровых данных.

Протекает процесс изготовления по следующей схеме: сначала наносится тонкий слой термопластичного порошка на поверхность рабочей платформы с помощью ракеля или специального ролика (в зависимости от конструкции 3D-принтера). Затем лазерный луч выборочно очерчивает участок слоя порошка в соответствии с сечением 3D-модели в текущем слое. В процессе воздействия лазера, происходит спекание частиц порошка и формирование слоя будущего изделия. После спекания участка слоя, рабочая платформа опускается вниз с шагом, соответствующем толщине слоя. Далее цикл повторяется до получения готового изделия [1]. Схема 3D-принтера представлена на рисунке 1 [1].

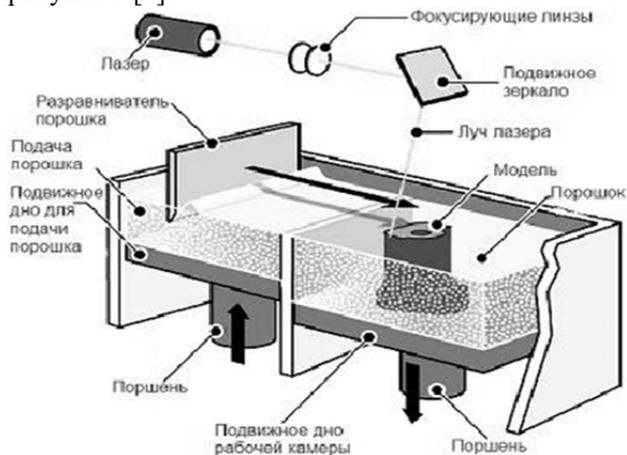


Рис. 1. Схема 3D-принтера по технологии СЛС

Особенность описываемого метода состоит в том, что за один цикл можно изготовить несколько изделий различного объема и геометрии.

Используют 3D-принтер на базе технологии СЛС для получения прототипов, мастер-моделей, а также формообразующих вставок литьевых форм [2]. Прототипы изготавливают для оценки внешнего вида и эргономичности конструкции детали, проверки удобства монтажа и демонтажа сборного изделия, корректировки рабочих и технологических зазоров, проверки работоспособности изделия и для получения образцов изделий для презентаций. Если не целесообразно производить опытную серию изделий, то прототипы используют как мастер-модели для изготовления эластичных силиконовых форм, при помощи которых можно отлить изделия из полиуретановых композиций, имитирующих ТПМ (термопластичные материалы). Инженерные фирмы предлагают изготавливать технологией СЛС формообразующие литьевых форм [2] для литья пилотных серий деталей из штатного ТПМ, что дает преимущество перед силиконовыми формами.

Существующие методики расчета себестоимости в полимерном машиностроении применимы для расчета однотипных изделий, выпускаемых серийно, но для технологии СЛС не применимы.

Для оценки себестоимости изделий, изготавливаемых методом СЛС, предлагается методика расчета, составленная в соответствии с описанной методикой Дувидзона для расчета себестоимости литьевого изделия [3].

Прежде чем приступить к расчету, необходимо определить ключевые параметры, а именно объем изделий, их количество и время, затрачиваемое на процесс спекания изделий. Требуемые параметры

можно найти при помощи САПР. Далее приступаем к расчету.

Во-первых, необходимо рассчитать затраты на изготовление 1 см³ изделий за один цикл работы 3D-принтера C_o .

$$C_o = \frac{C_{слс} T_c}{\sum (V_{ui} N_{ui})}, \quad (1)$$

где $C_{слс}$ – стоимость машинного времени 3D-принтера, руб/ч;

T_c – время, затрачиваемое на процесс спекания, ч;

V_{ui} – объем i -го изделия, см³;

N_{ui} – количество штук i -ых изделий.

Стоит пояснить, что под i -ым изделием понимают такое изделие, которое относится к одной группе, имеющей общие характеристики, такие как объем, геометрическая форма и т.д.

Далее рассчитаем величину стоимости спекания C_{ci} . При расчете стоимости изделий, изготовленный методом СЛС, предпочитают оценивать себестоимость с привязкой к единице объема детали. Таким образом величину стоимости спекания C_{ci} рассчитывают по формуле

$$C_{ci} = V_{ui} C_o, \quad (2)$$

где V_{ui} – объем i -го изделия, см³;

C_o – затраты на изготовление 1 см³ изделий за один цикл работы 3D-принтера (руб/см³).

Затем рассчитаем стоимость затрат на материал C_{mi} . Стоимость затрат на материал, зависит от таких параметров, как масса изделия m_i и стоимость g 1 кг материала. При подготовке 3D-принтера к повторному циклу изготовления имеют место потери материала. Причина кроется в конструкции принтера, а именно в его рабочей платформе. Материал попадает в уплотнения рабочей платформы и перед повторной эксплуатацией его необходимо оттуда удалить. Осуществляют удаление порошка при помощи промышленного пылесоса. Подобные потери материала m_n необходимо учесть. Учитывая все выше перечисленное, выражение для оценки стоимости затрат на материал имеет вид

$$C_{mi} = (m_{ui} + m_{ni}) g, \quad (3)$$

где m_{ui} – доля потерь материала, приходящихся на одно изделие, кг.

Так как в исходных параметрах нет массы изделий, то подставим в выражение (3) известную формулу $m=V\rho$. Получим:

$$C_{mi} = (V_{ui} + V_{ni}) g \rho \quad (4)$$

Долю потерь материала, приходящихся на одно изделие рассчитаем по формуле:

$$V_{ni} = V_n \frac{V_{ui}}{\sum (V_{ui} N_{ui})} \quad (5)$$

Для того чтобы 3D-принтер изготовил изделия, необходимо написать задание для исполнительного механизма. Исходные 3D-модели перед составлением управляющей программы необходимо конвертировать в формат STL (от Stereo Lithography). После чего поверхность трехмерных моделей представляет собой набор смежных треугольников (полигонов) (рис. 2). Результат конвертирования не всегда удовлетворительный, даже если исходная 3D-модель не имела дефектов. Возникают такие ошибки как зазоры в STL-файле, обратные нормали, перекрывающиеся ячейки и др. [4]. Оператору необходимо затрачивать время на исправление этих недостатков. Необходимость в исправлении заключается в том, что, например, при такой ошибке как зазор в STL-файле, в процессе наращивания изделия в слоях с ошибками может произойти выход лазера за границы сечений, что, в свою очередь, приводит к спеканию всего слоя порошка за пределами ограничивающего контура сечения трехмерной модели в области построения. Оператор приступает к написанию управляющей программы только после устранения всех ошибок в 3D-моделях.

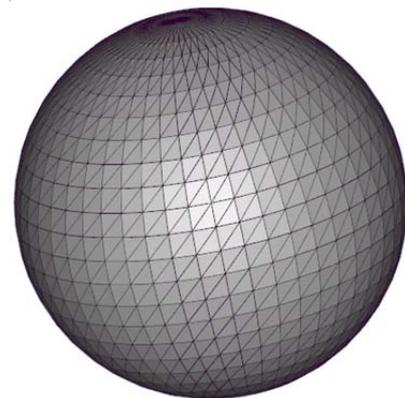


Рис. 2. Представление поверхности посредством триангуляции

3D-принтеры на базе технологии СЛС имеют ограниченный ассортимент марок материалов, так же поверхность, получаемых изделий имеет выраженную шероховатость. В зависимости от ориентации в рабочей камере, толщины слоя, профиль поверхности изделия может иметь выраженную ступенчатость (рис. 3) [4].

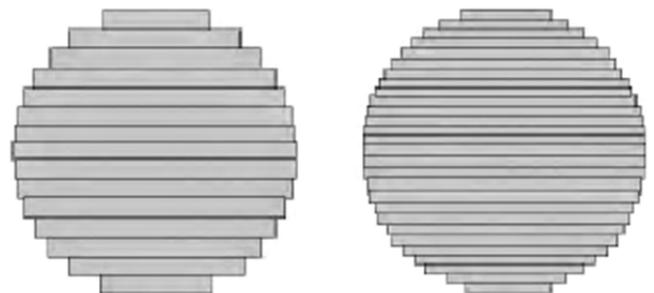


Рис. 3. Ступенчатый вид кривой поверхности

Выше описанные недостатки не всегда удовлетворяют требованиям заказчика, поэтому приходится производить дополнительную обработку.

Для устранения ступенчатости обычно используют грунтовку или шпаклевку, но подобная обработка влечет за собой изменение геометрических размеров, что должно предварительно согласовываться. Выбор цвета материала ограничен, для придания изделию требуемого окраса, его необходимо окрашивать. При использовании изделий для демонстрации, стоит учитывать, что изделия из полиамида, изготовленные методом СЛС, склонны к загрязнению поверхности. Покраска изделия проблему не устраняет, поэтому на поверхность перед покраской наносят грунтовку. Выше перечисленное требует определенных навыков и денежных затрат.

Дополнительные затраты рассчитывают по формуле

$$C_{di} = \frac{C_{nd} + C_{do}}{V_{ui} N_{ui}}, \quad (6)$$

где C_{nd} – затраты на подготовку данных исполнительного механизма оператором, руб.;

C_{do} – затраты на пост-обработку, руб.

Себестоимость i -ого изделия включает в себя три составляющих стоимости и рассчитывается по формуле:

$$C_{ui} = C_{mi} + C_{ci} + C_{di}, \quad (7)$$

где C_{mi} – стоимость материала, расходуемого на i -ое изделие;

C_{ci} – стоимость спекания, приходящаяся на i -ое изделие;

C_{di} – дополнительные затраты на подготовку данных исполнительного механизма и пост-обработку, приходящаяся на изделие.

Подставим в выражение (7) формулы (1), (2), (4) - (6) и получим полную себестоимость изделия:

$$C_{ui} = (V_{ui} + V_{ni})g\rho + V_{ui}C_o + \frac{C_{nd} + C_{do}}{V_{ui}N_{ui}}$$

Таким образом, разработана методика расчета себестоимости полимерных изделий методами селективного лазерного спекания.

Список литературы

1. Султанова Ф.Р., Нам И.Э., Мирзахакимов С.Б. Технология селективного лазерного спекания (SLS) // Международный журнал Инновационная наука. — 2016. — № 10-2. — С. 119-121.
2. Бояринцев А.В., Дувидзон В.Г., Подсобляев Д.С. Быстрое изготовление пилотных серий деталей из термопластичных полимерных материалов // Полимерные материалы. — 2013. — № 6. — С. 4-9.
3. Дувидзон В.Г. Принципы модернизации литьевого производства изделий из полимерных материалов // Полимерные материалы. — 2016. — № 6. — С. 32-37.
4. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. — СПб.: Питер, 2016. — 400 с.

УДК 541.64:547.241

Эрькина М. А., Никовский И. А., Тупиков А. С., Поляков В. А.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАЗЕН-СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Эрькина Марина Александровна, студент 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластмасс;
 Никовский Игорь Алексеевич, магистрант 1 года кафедры химической технологии пластмасс,

e-mail: igornikovskiy@mail.ru;

Тупиков Антон Сергеевич, аспирант, учебный мастер кафедры химической технологии пластмасс;
 Поляков Владимир Анатольевич, к.т.н., главный научный сотрудник ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе описан метод синтеза эфир-содержащего фосфазена в присутствии K_2CO_3 . Полученное соединение охарактеризовано с помощью ^{31}P и 1H ЯМР спектроскопии. Термические свойства полученного соединения анализировались с помощью ДСК анализа. Обосновано применение полученного соединения в качестве пластификатора полимерных материалов.

Ключевые слова: фосфазены, арилоксифосфазены, фенолиз хлорфосфазенов, полимерные добавки, пластификаторы.

OBTAINING PHOSPHASE-CONTAINING PLASTICIZER FOR POLYMERIC MATERIALS

Erkina M.A., Nikovsky I.A., Tupikov A.S., Polyakov V. A.

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

The method of synthesis of ether-containing phosphazene in the presence of K_2CO_3 is described. The resulting compound was characterized by ^{31}P and 1H NMR spectroscopy. The thermal properties of the obtained compound were analyzed by DSC. The use of the obtained compound as a plasticizer for polymeric materials is substantiated.

Keywords: phosphazenes, aryloxyphosphazenes, phenolysis of phosphazenes, polymer additives, plasticizers.

Циклические и линейные фосфазены являются важным классом соединений, представляющих основу для синтеза различных веществ, обладающих рядом специфических свойств [1-3]. Фосфор-азотистые соединения известны тем, что способны придавать материалам такие уникальные свойства, как термо- и теплостойкость, а так же светостойкость и устойчивость к горению [4-6]. Применение фосфазенов в качестве добавок позволяет значительно улучшить механические и термические свойства полимеров [3,7]. Благодаря широкому спектру свойств, соединения, имеющие фосфазеновую составляющую, применяются в таких областях науки и техники как стоматология [8, 9], электроника [10], в качестве комплексообразователей [11, 12] и модификаторов

полимерных материалов [13, 14]. Кроме того, подобные соединения могут применяться в качестве пластификаторов, если фосфазен будет содержать эфирные группы. Особенно стоит отметить арилокси-содержащие фосфазены, которые обладают повышенной термостойкостью по сравнению с алкокси-фосфазенами. Это связано с наличием фосфазен-фосфазановой перегруппировки алкокси-производных [15].

Для синтеза эфира на основе фосфазена в качестве исходных соединений были использованы гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и м-гидроксиэтилбензоат, реакция протекает по схеме, представленной на рисунке 1.

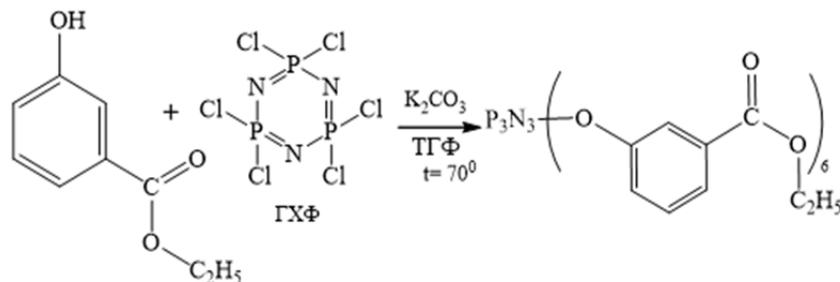


Рис. 1. Схема синтеза фосфазен-содержащего эфира

Реакция представляет собой фенолиз ГХФ в присутствии K_2CO_3 в качестве акцептора хлора. Полученное соединение является крайне стерически затрудненным в отличие от п-гидроксibenзойных эфиров, о которых сообщалось ранее [11], поскольку в фосфорном ЯМР спектре после 13 часов синтеза обнаруживается не только гекса- замещенное производное, но и пента производное (рис. 2).

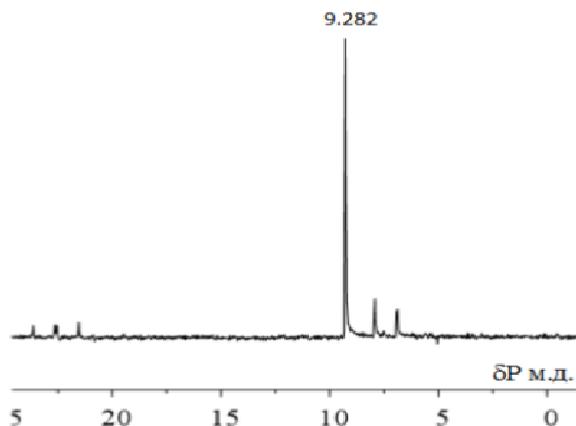


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектр фосфазенсодержащего эфира после 13 часов синтеза

Атомы хлора при ГХФ удалось полностью заменить только после 22 часов проведения реакции. Фосфорный и протонный ЯМР спектры представлены на рисунке 3.

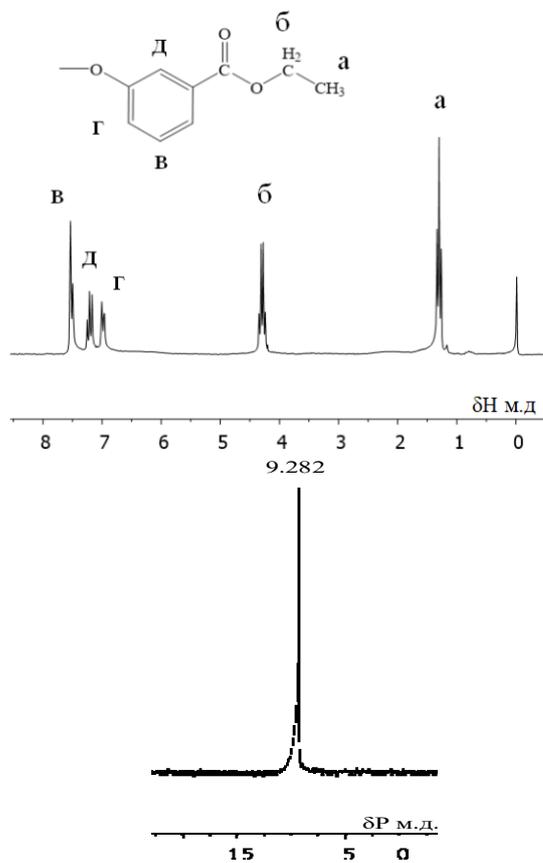


Рис. 3. ^{31}P и 1H ЯМР спектры фосфазен-содержащего эфира после 22 часов синтеза

Температура плавления полученного соединения определяли методом ДСК. На полученных кривых отсутствуют какие-либо аномалии, поэтому на рисунке 4 приведена только кривая нагрева. Полученный эфир является кристаллическим и имеет температуру плавления $144^\circ C$.

Данный эфир может быть использован в качестве модификатора для ряда полимеров, таких как полистирол, поливинилхлорид, и других многотоннажных продуктов полимерной промышленности с целью повышения температуры деструкции, а также для уменьшения хрупкости, за счет увеличения свободного объема между макромолекулами. Полученное соединение также можно использовать в качестве нуклеатора полиолефинов.

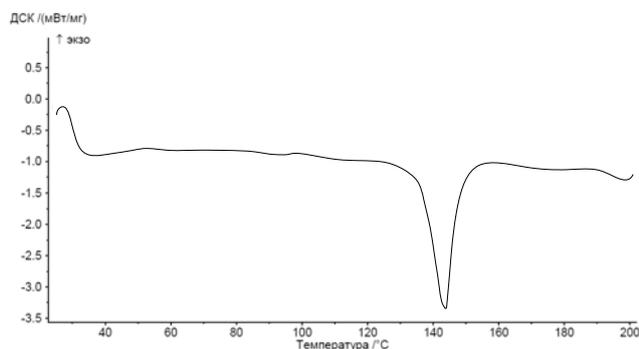


Рис. 4. Результаты ДСК полученного соединения

Экспериментальная часть

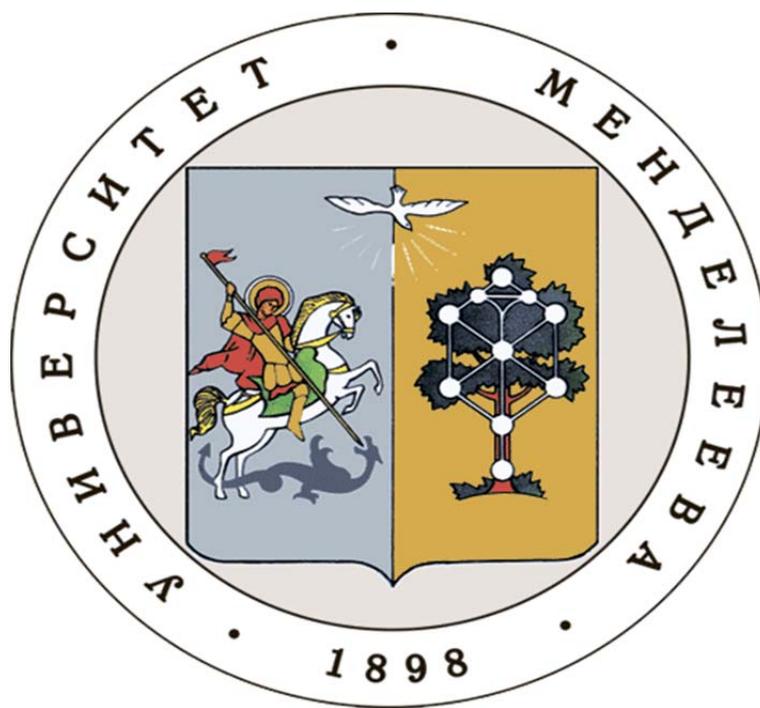
м-Гидроксиэтилбензоат (3,85 г; 0,023 моль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и мешалкой растворяли ГХФ (1 г; 0,00287 моль) в ТГФ (50 мл), полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (2,96 г; 0,0287 моль). Реакционную смесь при 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 сушили в вакууме при $50^\circ C$ до постоянной массы. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход продукта реакции составил 78%.

Список литературы

1. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: тезисы докл. Межд. конф. (Москва, 28 октября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 168.

2. Терехов И., Чистяков Е., Филатов С., Киреев В., Бузин М. Гекса-пара-аминофеноксидтрифосфазен 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 // Химия и физикохимия олигомеров Олигомеры-2015: тезисы докл. XV международн. конф.-шк., (Волгоград, 01-06 июня 2015).— Волгоград, 2015.— С. 12-15.
4. Никовский И., Тупиков А., Чистяков Е., Киреев В. 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.
5. 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. Р. 46-50.
6. Гусев К., Киреев В., Биличенко Ю., Бредов Н. Модификация композиционных материалов эпоксидными циклотрифосфазеновыми производными // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 4 (84).
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. Т. 53. № 7. — С. 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. Том. 24. № 2 (107). — С.28-30.
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-параметилкарбоксифеноксидтрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4 (133). — С.56-58.
12. Ражева Т., Никовский И., Тупиков А. Получение гекса-п-ацетофеноксидтрифосфазена и б-дикетона на его основе // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 10. — С. 82-84.
13. 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. VoL 42. № 7. — Р. T31.
14. Kireev V., Chistyakov E., Filatov S., Tupikov A., Panfilova D., Chetverikova A. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. VoL 88. № 5. P.866-870.
15. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения.— М.:Мир,1976.— 563 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

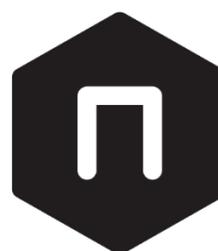
**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 11 (192) 2017

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