

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Перельгина Регина Андреевна

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ  
СМОЛАМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров  
и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Старостина И.А.

Казань – 2024

## Оглавление

Список используемых сокращений.....	5
Введение.....	6
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Модификаторы для полимеров полифункционального действия .....	12
1.2 Основные виды синтетических смол. Нефтеполимерные смолы .....	17
1.3 Модификация полимеров синтетическими смолами. ....	24
1.4 Взаимодействия на границе раздела фаз в композиционных материалах	31
ВЫВОДЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОБЗОРУ.....	37
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	38
2.1 Материалы.....	38
2.1.1 Полимеры .....	38
2.1.2 Термостабилизатор .....	38
2.1.3 Модификаторы - нефтеполимерные смолы.....	39
2.1.4 Тестовые жидкости .....	45
2.1.5 Металлические субстраты.....	46
2.2 Приготовление образцов для испытаний.....	46
2.2.1 Приготовление образцов НПС.....	46
2.2.2 Приготовление полимерных композиций .....	47
2.2.3 Приготовление полимерных покрытий для катодного отслаивания.....	48
2.2.4 Приготовление полимерных покрытий для определения усилия отслаивания.....	48
2.3 Методы исследования.....	48
2.3.1 Измерение краевых углов смачивания.....	48
2.3.2 Методика определения параметра кислотности .....	49
2.3.3 Методика определения параметров СПЭ методом нелинейных систем	49
2.3.4 Пространственный метод определения параметров СПЭ .....	50
2.3.5 ЯМР-спектроскопия.....	50
2.3.6 ИК-МНПВО спектроскопия.....	50

2.3.7 Дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрический анализ.....	50
2.3.8 Физико-механические испытания .....	51
2.3.9 Динамический механический анализ образцов .....	51
2.3.10 Определение оптической плотности .....	51
2.3.11 Метод катодного отслаивания .....	52
2.3.12 Определение усилия отслаивания .....	52
2.3.13 Определение показателя текучести расплава.....	52
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	53
3.1 Определение состава нефтеполимерных смол методом ЯМР.....	53
3.2. Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства нефтеполимерных смол .....	56
3.3 Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства смолодержащих полиолефиновых композиций.....	60
3.4 Оценка термодинамической совместимости исследованных полиолефинов и нефтеполимерных смол .....	67
3.5. Влияние нефтеполимерных смол на кристаллическую структуру полиолефинов .....	70
3.6 Физико-механические свойства композиций, модифицированных НПС .....	74
3.6.1 Оптимизация процентного содержания НПС в образцах .....	74
3.6.2 Разрушающее напряжение, относительное удлинение и модуль упругости композитов .....	75
3.7 Термостабилизационные свойства нефтеполимерных смол .....	82
3.7.1 Термическое поведение нефтеполимерных смол .....	82
3.7.2 Термический анализ композиционных материалов на основе СЭВА....	84
3.7.3 Влияние нефтеполимерных смол на термоокисление исследуемых полиолефинов .....	90
3.7.4 Влияние НПС на физико-механические свойства при старении полиолефиновых композиций.....	100

3.8 Адгезионные свойства композиций, модифицированных НПС .....	103
3.8.1 Определение адгезионных свойств композиций, модифицированных НПС, методом катодного отслаивания.....	103
3.8.2 Определение усилия отслаивания композиций, модифицированных НПС.....	112
3.9 Полифункциональное действие нефтеполимерных смол на исследуемые полиолефины .....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122

**Список используемых сокращений**

<b>НПС</b>	нефтеполимерные смолы;
<b>СПЭ</b>	свободная поверхностная энергия;
<b>ТГА</b>	термогравиметрический анализ;
<b>ДСК</b>	дифференциальная сканирующая калориметрия;
<b>ДМА</b>	динамический механический анализ;
<b>ИК МНПВО</b>	инфракрасная спектроскопия в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения;
<b><sup>1</sup>H ЯМР</b>	ядерный магнитный резонанс на протонах;
<b>ПКМ</b>	полимерный композиционный материал;
<b>ЭД-20</b>	эпоксидиановый олигомер с 20 %-ным содержанием эпоксидных групп;
<b>ГЭКМ</b>	галлатный эфир касторового масла;
<b>СЭВА</b>	сополимер этилена с винилацетатом;
<b>ПЭВД</b>	полиэтилен высокого давления;
<b>ПЭНД</b>	полиэтилен низкого давления;
<b>ПП</b>	полипропилен;
<b>иПП</b>	изотактический полипропилен;
<b>ТПС</b>	тяжелая пиролизная смола;
<b>ГПХ</b>	гельпроникающая хроматография;
<b>ДЦПД</b>	дициклопентадиен;
<b>ГДЦПД</b>	гидрогенизированный дициклопентадиен;
<b>УФ</b>	ультрафиолетовое излучение;
<b>ПОМ</b>	поляризованный оптический микроскоп;
<b>СЭМ</b>	сканирующая электронная микроскопия;
<b>ПЭМ</b>	просвечивающая электронная микроскопия;
<b>ВОЧГ</b>	теория ван Осса-Чодери–Гуда

## Введение

**Актуальность темы.** Полиолефины были и остаются самыми широко применяемыми полимерами в различных отраслях промышленности благодаря своим прекрасным электрическим и механическим свойствам, легкости переработки и невысокой стоимости. Однако некоторые полиолефины, например, полиэтилен имеют неполярный характер, вследствие чего проявляют недостаточную совместимость с различными органическими (полимерными) или неорганическими субстратами и этот факт является существенным недостатком при различных вариантах их применения в адгезионных технологиях. Поэтому повсеместной практикой является модификация полиолефинов с целью придания им заданных свойств для создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Как правило, добавка определенного модификатора, носит монофункциональный характер, т.е. решает ту или иную проблему, например, либо усиление физико-механических, либо адгезионных свойств и т.п. Таким образом, для придания полимерному композиционному материалу комплекса полезных свойств, необходимы несколько модификаторов. Разработка модификаторов полифункционального действия проводится в рамках решения конкретных технологических проблем и носит ограниченный характер.

В ряде научных исследований, проводимых в последнее годы, отмечается положительное влияние некоторых нефтеполимерных смол (НПС) на физико-механические и оптические свойства полиолефиновых композиций, а также на их паро- и газопроницаемость [1-3]. НПС - низкомолекулярные синтетические смолы, получаемые в результате переработки жидких продуктов пиролиза.

В настоящее время на рынке представлено большое многообразие смол – алифатических, ароматических, дициклопентадиеновых, причем в каждом из указанных классов выпускается множество марок. Они приобрели популярность в различных химических технологиях и употребляются, в частности, при производстве клеев, скотчей и липких лент, в лакокрасочной промышленности

при замене олифы, в качестве мягчителей каучуковых и резиновых композиций, в качестве основы дорожной разметки и т.д.

Поэтому апробация широкого ряда НПС разных классов в качестве модификаторов полиолефинов и исследование их влияния на поверхностно-энергетические, физико-механические, термоокислительные и адгезионные свойства получаемых композиций являются **актуальными**.

**Степень разработанности темы исследования.** Разработка добавок для полиолефинов, носящих полифункциональный характер, проводилась, в частности, посредством химической прививки малеинового ангидрида [4-6], после которой привитой полиолефин можно использовать в качестве промотора адгезии и компатибилизатора. В целом, количество научных сообщений и разработок модификаторов для полиолефинов комплексного действия весьма ограничено.

В работах А.В.Чернова, Я.В.Капицкой, Р.М.Хузаханова [7-9] исследовалось влияние НПС на адгезионные свойства бинарных смесей полиолефинов и антикоррозионных липких лент на основе эластомеров к стали. Научной группой О.В.Стойнова [10] сообщалось об использовании некоторых НПС в каучуковых и полиолефиновых композициях. При этом было обнаружено, что в присутствии смол изменяются поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики композиционных материалов, способствуя усилению специфических взаимодействий в полимерной матрице.

В связи с изложенным выше **целью работы** явилось:

Установление работоспособности нефтеполимерных смол в качестве полифункциональных модификаторов в композициях на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сополимера этилена с винилцетатом (СЭВА).

Для выполнения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить состав исследуемых НПС методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.
2. Оценить поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства (составляющие и параметры свободной поверхностной энергии, параметр

кислотности) НПС различных классов, а также НПС-содержащих полиолефиновых композиций.

3. Оценить влияние НПС на термостабилизационные свойства полиолефиновых композиционных материалов.

4. Определить физико-механические свойства композиционных материалов ПЭВД+НПС и СЭВА +НПС;

5. Посредством метода катодного отслаивания и испытаний на усилие отслаивания оценить адгезионные свойства композиций;

6. Провести анализ термодинамической совместимости исследуемых полиолефинов и НПС

### **Научная новизна**

Показано, что НПС марок С<sub>5-9</sub> и 2353 оказывают термостабилизирующее влияние на окисление ПЭВД и СЭВА, связанное с наличием протонов, входящих в состав структурных фрагментов НПС и способных тормозить термоокислительную деструкцию на стадии обрыва цепи. Анализ термоокисления композиций на основе ПЭВД и СЭВА выявил, что НПС С<sub>5-9</sub> и 2353 (при содержании 5%) усиливают и продлевают антиокислительное действие Ирганокса 1010;

Выявлена положительная роль модификации СЭВА смолами в целях усиления адгезионного взаимодействия соединений композитов со сталью (оцененного методом катодного отслаивания), происходящего одновременно с возрастанием кислотно-основных характеристик модифицированного адгезива - приведенного параметра кислотности и кислотно-основной составляющей работы адгезии.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Определены поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики 17-ти НПС. Полученные данные носят справочный характер и могут быть использованы при направленной модификации свойств полиолефинов. Установлено, что модификация НПС композиций на основе СЭВА приводит к повышению кислотных свойств их поверхности. Обнаружен ряд смол,

повышающий параметр кислотности композиций в 5,5-6 раз (2353, 3247-9, марка В), что может способствовать усилению специфических взаимодействий модифицированного полимера с другими материалами;

Методами ДСК, изменения оптической плотности полимерных пленок в зависимости от концентрации модификатора и взаимной растворимости компонентов показана термодинамическая несовместимость НПС и исследуемых полиолефинов;

Обнаружены нефтеполимерные смолы марок 2353, С<sub>5-9</sub>, БР-1 и С<sub>5</sub> ТНХК которые в отличие от других исследованных смол обладают полифункциональным модифицирующим действием на СЭВА: НПС 2353 способствует улучшению термоокислительных, физико-механических и адгезионных свойств; НПС С<sub>5-9</sub> - термоокислительных и физико-механических свойств, НПС С<sub>5</sub> ТНХК и БР-1 - адгезионных и физико-механических свойств.

Полученные композиционные материалы, на основе СЭВА модифицированного смолами, обладающие повышенными адгезионными и физико-механическими свойствами могут быть использованы в качестве адгезионного подклеивающего слоя в покрытиях антикоррозионного и декоративного назначения.

#### **Методология и методы исследования.**

В ходе проведения исследований использовались современные методы исследования, такие как ядерный магнитный резонанс на протонах (<sup>1</sup>H ЯМР), инфракрасная спектроскопия в сочетании с методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО), термогравиметрия (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА). Применены стандартные методы определения физико-механических характеристик ПКМ. Статистическую обработку и анализ экспериментальных данных проводили стандартными методами.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Данные по составу исследованных НПС;

2. Данные по поверхностно-энергетическим, кислотно-основным характеристикам смол и композиций на основе ПЭВД и СЭВА, модифицированных НПС;

3. Результаты физико-механических испытаний полиолефиновых композиций, модифицированных НПС;

4. Результаты анализа термостабилизирующей способности НПС;

5. Оценка адгезионной способности полиолефиновых композиций, модифицированных НПС.

**Достоверность результатов** подтверждается воспроизводимостью и повторяемостью экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и стандартных методов. Полученные результаты сопоставимы и не противоречат данным других авторов по теме исследования.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на Региональном фестивале студентов и молодежи "Человек. Гражданин. Ученый" (Чебоксары, 2018), Всероссийской научной студенческой конференции по техническим, гуманитарным и естественным наукам (Чебоксары, 2019), Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения, материалы» (Уфа, 2019), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2018, 2020, 2021, 2023), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021), VIII Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2022), а также на ежегодных научных сессиях КНИТУ (2018-2024). Результаты работы отмечены стипендиями Правительства Российской Федерации (2018/2019 и 2019/2020 уч. год).

**Соответствие паспорту специальности** Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6.

**Работа выполнена** на кафедрах физики и технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

**Публикации** По результатам исследования опубликовано 20 работ, в том числе 7 статей в журналах, рецензируемых ВАК РФ (К1, К2), 2 статьи, индексируемых в системе Scopus (Q1, Q2), и 11 тезисов докладов.

**Личный вклад автора** состоял в сборе и анализе литературных данных, подготовке образцов для исследований их свойств, проведении исследований и анализе полученных результатов, подготовке публикаций и докладов к научным конференциям.

**Объем и структура диссертации** Работа состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка использованной литературы из 170 источников. Объем работы составляет 142 страницы, включая 41 рисунок и 22 таблицы.

Автор выражает благодарность профессору Стоянову О.В. за ценные советы и консультации, полученные при выполнении работы. Автор выражает благодарность профессорам Гарипову Р.М., Заикину А.Е. и доценту Русановой С.Н. за практическую помощь при выполнении работы.

## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Модификаторы для полимеров полифункционального действия

Повсеместное использование многокомпонентных полимерных систем в целях упрощения и удешевления производственных технологий требует разработки комплексных модификаторов, выполняющих несколько функций одновременно. Данная сложная задача в последние годы успешно решается и имеются сообщения о применении подобных добавок в самых различных технологиях.

Так, например, были синтезированы и предложены универсальные модификаторы на основе диэфиров и полиэфиров для органосодержащих строительных материалов [11]. Было показано, что данные вещества значительно увеличивают проникающую способность композиций, способствуют снижению их влажности и уменьшают усадку.

Кейбал Н. А. с соавторами также были разработаны полифункциональные модификаторы для резиновых смесей и клеевых композиций на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и кубовых отходов производства анилина, использование которых позволяет повысить стойкость полимерных материалов к термоокислительному старению, адгезионные и физико-механические показатели [12].

Также для резиновых композитов была синтезирована многофункциональная добавка на основе касторового масла (галлатный эфир касторового масла (ГЭКМ)) [13]. Было обнаружено, что использование ГЭКМ эффективно ускоряет процесс отверждения, усиливает механические свойства и замедляет старение саженаполненных композитов из натурального каучука.

Полифункциональный эффект выявлен при добавлении гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  в полимерные композиции на основе полипропилена (ПП) и сополимера стирол-этилен-бутилен-стирол [14]. Отмечается влияние

модификатора на повышение светоотражающей и теплоизлучательной способностей и огнестойкость экологически чистых композитов полимер/Mg(OH)<sub>2</sub>.

Химической полифункциональной модификации полиэтилена посвящена работа С.Г.Гусевой [15], в которой предлагается осуществлять прививку нитронов (азометиноксидов) к макромолекуле полиэтилена с образованием при этом шести нитроксильных радикалов. Для полиэтилена низкого давления в результате такой модификации наблюдается существенное возрастание физико-механических свойств полимера, а также устойчивости к воздействию окислительного, озонного, УФ- и радиационного факторов.

Совсем недавно авторами [16] была разработана многофункциональная добавка для композитов на основе сшитого сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) для улучшения механических свойств, устойчивости к старению и огнестойкости. Стратегия модифицирования заключалась в прививке первичного антиоксиданта на поверхность SiMgH для приготовления антиоксидантных микроинкапсулированных антипиренов. По сравнению с немодифицированным полимером скорость тепловыделения и максимальная плотность дыма композиции снижены на 89,46% и 53,6% соответственно. Разработанная композиция с успехом используется в производстве высокоэффективных кабельных материалов.

В качестве многофункциональных добавок в нанокompозициях на основе СЭВА+термопластичный полиуретан были использованы слоистые двойные гидроксиды в различном процентном соотношении [17]. Нанокompозиты демонстрируют значительное улучшение прочности и модуля упругости при растяжении и более высокую термическую стабильность. Динамический механотермический анализ подтверждает возрастание динамического модуля упругости нанокompозитов по сравнению с ненаполненной смесью. Методами ИК Фурье спектроскопии было выявлено взаимодействие между полимерной матрицей и нанонаполнителем.

Компанией *GeoPlas Inc*, (США) была разработана многофункциональная добавка с торговым наименованием «GeoPlas» для использования с термореактивными смолами (полиэфирами, винилэфирами, эпоксидными смолами, фенолами) и многими термопластами. [18]. «GeoPlas» представляет собой сложный углеводород на основе асфальтитов, содержащий кислородные, гидроксильные, фенольные функциональные группы и свободные радикалы.

В составе термопластов «GeoPlas» работает как компатибилизатор, промотор адгезии, липкоген, повышает механические и электрические свойства. При добавлении в термореактивные материалы модификатор повышает их химическую стойкость, водостойкость, смачивающие и адгезионные свойства.

Весьма актуальным в настоящее время на многих промышленных предприятиях (например, при производстве концентратов, пленок) является применение комплексных добавок, имеющих два и более действующих веществ на одном полимере, выступающим в роли носителя – т.н. комбинированных добавок. Данный прием позволяет снизить себестоимость и количество дозаторов, однако каждая добавка по-прежнему является монофункциональной [19].

В целях облегчения переработки таких термопластов, как полиэтилен и полипропилен, российской компанией ЕВРОТЕК (Краснодарский край, г.Тимашевск) разработан комплексный модификатор «СО-PLAS КМ» [20]. Данный термопластичный компаунд не только облегчает процесс переработки, но и работает как компатибилизатор и диспергатор в составе вводимых ингредиентов. Он широко применяется при производстве мешков, пленок, при производстве изделий методом инъекционно-выдувного формования, нетканых материалов, труб и т.д.

Остановимся на рассмотрении модификаторов, получаемых посредством химической прививки к полимеру. Для функционализации

полиолефинов последние несколько десятилетий повсеместно распространена прививка малеинового ангидрида [4-6,21,22]. Полиолефины с привитым малеиновым ангидридом широко используются в качестве полимерного связующего при соединении неполярных полимеров между собой. Данные модификаторы играют также роль промоторов адгезии при нанесении полимерного слоя на металлические изделия или, компатибилизаторов при наполнении полиолефинов глинопорошками [23-25]. Так, например, совместители и модификаторы Exxelor® компании «ТЭЛКО» (Финляндия) на основе полиолефинов с прививкой малеинового ангидрида, кроме перечисленных функций, могут способствовать повышению ударной прочности и относительному удлинению материала, придают повышенную термоокислительную стабильность и атмосферостойкость, усиливают межфазное взаимодействие и используются в качестве адгезива в многослойных полимерных структурах [26].

Кимельблат В.И. с сотрудниками отмечали модифицирующее действие алкилрезорциновой смолы на полиэтиленовые композиции, содержащие тройной этилен-пропиленовый каучук, которое проявлялось в возрастании прочности, относительного удлинения при разрыве и долговечности. Наилучший эффект был достигнут при наполнении композитов белой сажей [27].

Старостиной И.А. были исследованы хлорбутилкаучуковые композиции с добавлением нефтеполимерных смол серии «Эскорец», представляющих собой соединения полидиенового типа, получаемые каталитической ступенчатой полимеризацией фракции C<sub>5</sub>. [28]. При этом было обнаружено, что смола позволяет изменять кислотно-основные и поверхностно-энергетические свойства поверхности каучуков в достаточно широких пределах, в основном, в сторону повышения кислотности.

В работе [1] была исследована серия двухосно ориентированных пленок на основе ПП, модифицированного углеводородной смолой на основе

дициклопентадиена (ДЦПД), а также со смолой фракции С<sub>9</sub>. Были изучены физико-механические свойства, оптические, коэффициент усадки, а также паро и газопроницаемость.

Композиции на основе модифицированных ПП-пленок демонстрируют улучшение механических свойств (более высокий модуль Юнга), улучшение оптических свойств (снижение мутности), и снижение проницаемости для газов и водяных паров. Композиции на основе двухосно ориентированных пленок с углеводородной смолой на основе дициклопентадиена фракции С<sub>9</sub> демонстрируют аналогичное улучшение механических и оптических свойств.

Исследование Б. Вонга [2] было посвящено добавлению нефтеполимерной смолы на основе фракции С<sub>5</sub> в бромированный изобутилен-изопреновый и бутадиеновый каучуки при изготовлении подошвы кроссовок. Автор статьи пришел к выводу, что такие свойства каучуков, как прочность, твердость, растяжение и износостойкость могут быть улучшены при добавлении смолы.

Аналогично авторы [3] использовали смолу MBG273 для модификации сополимера ПП с этиленом MorlenEP2C37. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и динамический термический механический анализ (ДТА) показали увеличение температуры стеклования с увлечением содержания смолы, что указывает на совместимость двух компонентов в аморфной фазе. Результаты, представленные в этой работе, показывают, что добавление 5-10% MBG273 благоприятно изменяет такие свойства, как модуль Юнга и проницаемость водяного пара для сополимера ПП с этиленом, предназначенного для производства упаковочных пленок [3].

Синтетические смолы и, в частности, нефтеполимерные смолы последние годы часто применяются в качестве модификаторов различных полимерных композиционных материалов, поэтому необходимо остановиться на этом вопросе более подробно.

## 1.2 Основные виды синтетических смол. Нефтеполимерные смолы

Синтетические смолы - это полимеры с низкой молекулярной массой (олигомеры), которые образуются путем полимеризации или поликонденсации и подвергаются отверждению при обработке и использовании.

Синтетические смолы могут быть термореактивными или термопластичными. Они используются в различных формах, таких как порошок, хлопья, гранулы, суспензии, плавки и растворы. Рассмотрим основные классы синтетических смол.

1. Эпоксидные смолы — это олигомеры, содержащие в молекуле эпоксидные группы, способные образовывать сшитые полимеры под действием отвердителей [29]. Они используются в клеях различного назначения, герметиках, для создания предметов обихода и пластиков. Эпоксидные смолы находят применение в авиационной, строительной, автомобильной, текстильной, кожевенной, лакокрасочной и радиоэлектронной промышленности, а также в судо- и машиностроении.

2. Полиэфирные смолы представляют собой продукты реакции поликонденсации многоатомных спиртов с многоосновными кислотами [30]. Широкое применение смол обусловлено их разнообразием и доступностью. Используя наполненные полиэфирные смолы, можно изготавливать различные детали для судов, самолетов, автомобилей, строительных панелей, корпусов маломерных судов, спортивного инвентаря и многого другого [31].

3. Акриловые смолы получают в основном полимеризацией метилового эфира метилакриловой кислоты в блоке (от 45 до 125° С). При этом образуется прозрачная смола, которая идет на производство бесцветного органического стекла (плексигласа) [32]. На основе акриловых смол изготавливают лакокрасочные материалы, а также покрытия для защиты от коррозии и воздействия агрессивных сред [30-35].

3. Алкидные смолы являются продуктом взаимодействия многоатомных спиртов (полиолов) и одноосновных высших жирных кислот в присутствии карбоновых кислот (ангидридов). Алкидные смолы нашли применение в лакокрасочной промышленности [36].

4. Аминосмолы получают взаимодействием соответствующих аминов с альдегидами (чаще всего с формальдегидом), при определенной кислотности среды в специфичных условиях [37].

5. Терпеновые смолы - это смолоподобные вещества, образующиеся при химических превращениях терпенов (синтетические терпеновые смолы), либо смолы, выделяемые из природных источников (природные терпеновые смолы, например, канифоль, абиетиновая смола и др.) [38].

6. Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами раствора.

Ионообменные смолы обладают каталитически гибкой структурой, что позволяет легко использовать их в качестве катализатора или носителя катализатора в других промышленных процессах, таких как реакции этерификации, переэтерификации и гидрирования [39].

7. Изоцианатные смолы - синтетические смолы на основе ароматических, алифатических или циклоалифатических изоцианатов, содержащая свободные или блокированные изоцианатные группы [40]. Химическая природа, реакционная способность и адгезионное использование коммерчески доступных изоцианатных смол подробно рассмотрены в книге [41].

8. Карбамидоформальдегидные смолы, получение которых основано на процессах поликонденсации, происходящих при взаимодействии карбамида с формальдегидом [42]

9. Силиконовые смолы представляют собой тип силиконового материала, который состоит из разветвленных клеточных олигосилоксанов с

общей формулой  $R_nSiX_mO_y$ , где R представляет собой неакционноспособный заместитель, обычно метил или фенил, а X представляет собой функциональную группу, такую как водород, гидроксильная группа, хлор или алкоксигруппа (OR). Во многих применениях эти группы дополнительно конденсируются с образованием сильносшитых нерастворимых полисилоксановых сеток [43]. На основе силиконовых смол разрабатывают краски [44].

10. Углеводородные смолы. В узком смысле термин используется как синоним нефтеполимерных смол, особенно при переводе с английского языка на русский.

НПС представляют особый класс синтетических низкомолекулярных смол и являются продуктом полимеризации и (или) сополимеризации непредельных углеводородов, содержащихся в жидких продуктах пиролиза [45,46]. Чаще всего сырьем для производства темных НПС служит тяжелая пиролизная смола (ТПС) [45]. Так, реализованные в промышленности процессы переработки пироконденсата заключаются в выделении из него ценных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), а также реакционноспособных фракций  $C_5$  и  $C_9$ , которые используются для производства светлых нефтеполимерных смол. Более сложной является задача рационального использования тяжелой пиролизной смолы (ТПС).

ТПС имеет сложный состав и характеризуется высоким содержанием би- и полициклических ароматических углеводородов, реакционноспособных непредельных соединений [46]. Чаще всего ТПС служит сырьем для производства технического углерода и темных НПС. Учитывая, что пиролизные мощности растут быстрее, чем мощности производства технического углерода, актуальным является расширение областей применения НПС.

Благодаря своим высоким физико-химическим свойствам, таким как термопластичность (т.е. способность практически не изменять своих свойств

при многократном нагревании и охлаждении), высокая химическая стойкость к растворам кислот и щелочей, НПС могут заменять натуральные масла и дорогостоящие синтетические смолы. НПС нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, таких, как лакокрасочная, шинная, целлюлозно-бумажная и т.д. [47, 48].

Согласно Ю. В. Думскому с колл. [49,50], НПС подразделяют на следующие классы:

1. Ароматические смолы - получают сополимеризацией главным образом алкениароматических углеводородов, а также ДЦПД, содержащихся во фракциях C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>. В статье [51] была предложена химическая структура НПС, полученной каталитической катионной соолигомеризацией фракции C<sub>9</sub> (рисунок 1.1).

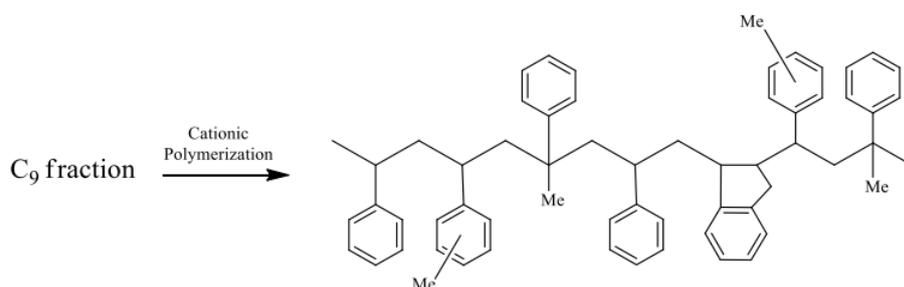


Рисунок 1.1 – Предлагаемая химическая структура НПС фракции C<sub>9</sub>.

2. Сополимерные смолы - получают сополимеризацией непредельных мономеров (алкенилароматических и алифатических), содержащихся во фракциях C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> и C<sub>5</sub>.

3. Алифатические смолы - получают сополимеризацией алифатических непредельных углеводородов, содержащихся во фракции C<sub>5</sub> [52, 53].

Согласно авторам [54] НПС подразделяют еще и на следующие классы:

4. Дициклопентадиеновые смолы - получают из технического ДЦПД, смесей ДЦПД с вышеописанными фракциями или из фракций, содержащих значительное количество ДЦПД [55,56].

5. Модифицированные смолы - получают термической полимеризацией в отсутствие катализатора [57]. Модифицированные смолы получают либо из специальных, модифицированных исходных материалов, либо модифицируют после полимеризации. Например, смолы могут реагировать с малеиновым ангидридом, этаноламином или канифолью при нагревании. Очень важной модификацией является каталитическое гидрирование смол, при котором можно получить смолы более высокого качества, отличающиеся от исходных более низким бромным числом, а также более высокой термостойкостью и устойчивостью к атмосферным воздействиям [58,59].

6. Смолы на основе чистого мономера - получают из чистого сырья, содержащего либо один мономер, либо два мономера, способных к сополимеризации (например, стирол и альфа-метилстирол). Такие смолы обладают хорошими качествами, стабильны и практически не имеют цвета.

Наиболее распространенными типами смол являются алифатические и ароматические, которые составляют основную долю производства. Остальные типы смол производятся в меньшем объеме.

Как уже говорилось, НПС получают путем полимеризации мономеров, содержащихся в жидких продуктах пиролиза [60, 61]. Образование олигомеров происходит за счет создания ковалентных связей между молекулами мономеров или разрушения циклических структур и объединения мономеров в более крупные макромолекулы олигомера [62]. Свойства НПС могут изменяться в широких диапазонах и значительно зависят от используемых каталитических систем [63]. В зависимости от исходного сырья и условий полимеризации, НПС могут быть вязкими жидкостями и твердыми веществами. Большинство немодифицированных смол являются неполярными, благодаря чему они имеют хорошую водоотталкивающую способность и высокую устойчивость к растворам кислот, щелочей и солей.

В зависимости от участвующего в процессе полимеризации промежуточного активного центра – радикала или иона - различают

радикальную и ионную полимеризацию смол [64]. При ионной полимеризации протекает взаимодействие катализатора и мономера с образованием каталитического комплекса, который диссоциирует на ионы. В этом случае катализаторы не входят в состав полимера и поэтому не расходуются в процессе полимеризации. В случае катионной полимеризации применяются катализаторы Фриделя-Крафтса, в основном используются  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  и их комплексы [65-67], так же могут применяться кислоты Бренстеда (например,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ), и алкилпроизводные металлов – катализаторы Циглера – Натта (соединения переходных металлов +  $R_3Al$ ,  $R_2Zn$  и т.д. где  $R - C_2H_5$ ) [68, 69].

В анионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, содержащие электроноакцепторные заместители у двойной связи (акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры и др.) В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов жидких продуктов пиролиза, содержащие электронодонорные заместители у двойной связи (изопрен, изобутен, пропен и др.).

При радикальной полимеризации наиболее часто применяют термическую и инициированную полимеризацию. Реакции можно проводить периодическим или непрерывным методом. При радикальной полимеризации реакция инициируется свободными радикалами. Свободные радикалы могут образовываться под действием тепла (термическая полимеризация), при поглощении световой энергии (радиационная полимеризация), а также под влиянием химических инициаторов, которые способны легко распадаться с образованием свободных радикалов (инициированная полимеризация)

Для идентификации структуры НПС и прогнозирования их химических свойств применяют различные методы [70, 71]. Растворимость и совместимость измеряются путем определения точки помутнения. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение определяются

гельпроникающей хроматографией (ГПХ). Важная информация о молекулярной структуре смолы может быть получена с помощью спектроскопических методов, таких, как инфракрасная (ИК), ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Так, твердотельный ЯМР  $^{13}\text{C}$  расширяет диапазон определения химической структуры смол [72].

По результатам жидкостного и твердотельного ЯМР было установлено, что структура нефтеполимерной смолы состоит из ароматических кластеров в ядре, коротких алифатических цепей и циклоалканов, соединенных на периферии. В ходе этого исследования в сочетании с элементным анализом была создана усредненная трехмерная молекулярная модель смолы [72].

В работе [73] были изучены надмолекулярная, молекулярная и электронная структуры НПС. Исследование выявило неплоскую структуру их нафтен-ароматических фрагментов. Кроме того, молекулы с нафтеновыми фрагментами имеют неправильную «нарушенную» структуру относительно плоскости бензольных колец.

Авторами [74] были изучены кинетика термического разложения ДЦПД НПС и гидрогенизированной нефтеполимерной смолы (ГДЦПД НПС). Обе смолы прошли две сложные перекрывающиеся стадии пиролиза. Пиролиз ДЦПД в основном сопровождался деполимеризацией и реполимеризацией. В качестве основного продукта выступал циклопентадиен. Процесс пиролиза ГДЦПД представляет собой в основном реакцию раскрытия кольца и дегидрирования. Его основными продуктами были алкены, алкины и водород. Эти результаты показывают, что ДЦПД легко разлагается, и часть молекулы преобразуется в сшитую сетчатую структуру в результате реполимеризации в условиях высокой температуры. По сравнению с этим ГДЦПД имеет более низкую скорость термической потери массы и более высокую термическую стабильность структуры [74].

В [75] по результатам ИК-Фурье спектроскопии были представлены гипотетические полиароматические конфигурации во фракциях смолы (рисунок 1.2). Полиароматические структуры, соответствуют 1,2:5,6-дибензантрацену и гипотетическому соединению, содержащему три типа ароматических протонов - изолированный водород, два соседних атома водорода и четыре соседних атома водорода.

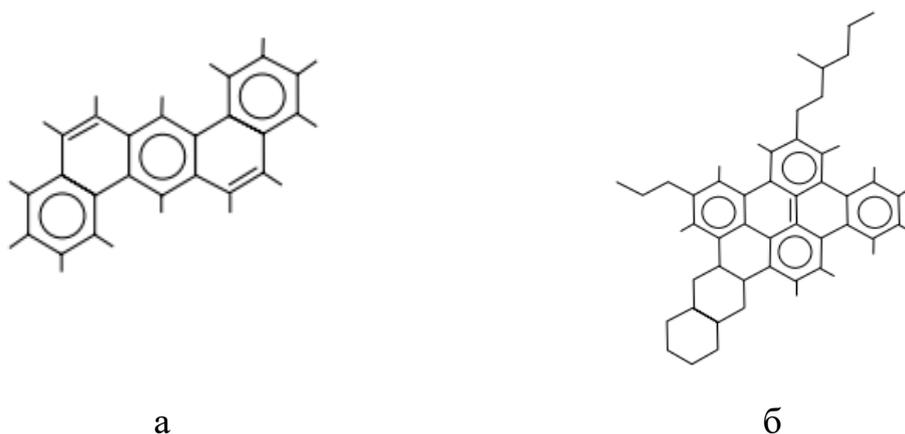


Рисунок 1.2 – Примеры полиароматических структур: (а) 1,2:5,6-дибензантрацен и (б) гипотетическая полиароматическая структура.

### 1.3 Модификация полимеров синтетическими смолами.

Как уже отмечалось выше, различные синтетические смолы широко применяются в настоящее время в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов в целях улучшения эксплуатационных характеристик последних. Рассмотрим некоторые аспекты данной модификации. Наиболее распространенные смолы – эпоксидные - часто добавляются в различные полимерные материалы. Например, в работе [76] было рассмотрено получение композиций с использованием эпоксидных смол, а также свойства и применение получаемых лаков на их основе. В зависимости от применяемых эпоксидных смол и отвердителей можно получить термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

В [77] были исследованы физико-механические свойства композиций на основе каучуков с добавлением эпоксидной смолы. Было установлено, что свойства композиций зависят от концентрации каучуков, их природы и режима отверждения композиций. Наибольшее влияние оказывает совместимость компонентов на стадии смешения и фазовое разделение на этапе отверждения композиции.

В работе [78] авторы исследовали смеси акриловых смол с фторопластом как возможное покрытие для камня. Было установлено, что такие смеси обладают стойкостью к УФ излучению. Изменения свойств таких смесей с различными составами могут открыть новые возможности для разработки подходящих защитных материалов.

Авторы [79] исследовали композиты, наполненные белым оксидом кремния на основе бромированного каучука и цис - 1,4 полибутадиенового каучука с гидрированными НПС фракции  $C_5$ . Результаты исследования показали, что смолы могут замедлять вулканизацию, уменьшать плотность сшивки и вязкость вулканизатов по Муни. Кривые продемонстрировали два независимых пика коэффициента потерь, соответствующих стеклообразному переходу вулканизатов. Добавление смолы  $C_5$  оказало положительное влияние на демпфирование вулканизатов. При этом эффективный диапазон температур демпфирования значительно расширяется, особенно для бромированного каучука. Смола на основе фракции  $C_5$  оказала влияние также на механические (прочность на разрыв) и абразивные свойства. Изменения механических свойств были обусловлены главным образом снижением плотности сшивки и улучшением распределения наполнителя.

В статье [80] были исследованы пять коммерчески используемых нефтеполимерных смол фракций  $C_5$  и  $C_9$  и два промышленных стирол-бутадиеновых каучука посредством моделирования молекулярной динамики. Было обнаружено, что свойства композиций сильно зависят от совместимости и прочности взаимодействия НПС с резиновой матрицей и что стирольный

фрагмент каучука наиболее сильно взаимодействует со смолами, в то время как цис-бутадиеновый фрагмент обладает самым слабым взаимодействием. Эти факты хорошо согласуются с данными по параметрам растворимости, согласно которым смолы имеют лучшую совместимость со стирол-бутадиеновым каучуком, чем с цис-полибутадиеновым [80].

В некоторых случаях НПС применяются в качестве модификаторов различных полиолефинов. Например, авторы [81,82] исследовали систему, образованную изотактическим полипропиленом (иПП) и углеводородной ароматической смолой MBG273 производства EASTMAN Chemical Co, содержание которой варьировалось до 30 мас.%. Изучалось влияние состава на морфологию, структуру и свойства полученных смесей и пленок. Было установлено, что наличие смолы не влияло на кристаллическую структуру иПП, но снижало температуру кристаллизации. ДСК и ТГА показали увеличение температуры стеклования с ростом содержания смолы, а также подтвердили образование только аморфной фазы. Также исследовались физико-механические свойства, и было выявлено увеличение модуля Юнга и уменьшение относительного удлинения образцов в зависимости от содержания смолы в смесях. Результаты исследования выявили, что добавление смолы в иПП снижает проницаемость водяного пара, которая определяется соотношением кристаллической и аморфной фазы. Кристаллическая фаза считается непроницаемой для газа, и, следовательно, чем выше кристалличность, тем ниже значение проницаемости.

В статье [83] изучается влияние углеводородной смолы TR100 Necire на структуру, морфологию и свойства композиции на основе изотактического полипропилена с добавлением различных глин, в качестве которых использовали очищенный монтмориллонит Dellite HPS, а также очищенный модифицированный монтмориллонит с высоким содержанием четвертичной соли аммония Dell 67G. В составе смолы присутствовали гидроксильные и кислотные группы, способные взаимодействовать с полярной поверхностью

глин во время смешения в расплаве. Результаты морфологического анализа продемонстрировали, что в композиции иПП - Dellite HPS имеются крупные и грубые глинистые домены, тогда как в композиции иПП - Dellite 67G обеспечивается лучшее распределение кластеров глины, т.о. добавление смолы способствует более однородному распределению глинистых частиц в полиолефиновой матрице. Кроме этого, улучшаются физико-механические свойства (более высокие значения модуля Юнга и относительного удлинения при разрыве) и снижается паропроницаемость.

Работа [84] посвящена изучению морфологии поверхности и динамических механических свойств композиции на основе полиэтилена высокой плотности, гидрированной нефтеполимерной смолы P-100 и сополимера этилена с октенем. Исследования проводились с использованием поляризованного оптического микроскопа (ПОМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического механического термического анализа (ДМА). Результаты ПОМ и СЭМ показали, что структуры композиций имеют трехмерную непрерывную сетку, размер которой зависел от состава композиции. Авторы пришли к выводу, что сополимер этилена с октенем диспергируется в матрице P-100. Содержание смолы составляло 65%-75% по отношению к полиэтилену.

Влияние НПС P125 на кинетику кристаллизации и оптические свойства ПП изучалось авторами [85]. Кинетика изотермической кристаллизации, кинетика самообразования зародышей кристаллов, и анализ посредством поляризованной оптической микроскопии показали, что P125 несколько уменьшает скорость зародышеобразования, значительно уменьшает скорость роста кристаллов, и как правило, снижает общую скорость кристаллизации и размеры кристаллитов ПП. Исследования оптических свойств дали основание заключить, что P125 уменьшает мутность и увеличивает поверхностную глянецвитость ПП.

Авторами работы [86] исследовались двухосно ориентированные полипропиленовые пленки, модифицированные углеводородной смолой на основе дициклопентадиена. Морфология, кристаллическая фаза, термическое и реологическое поведение были исследованы с использованием СЭМ, широкоугольной рентгеновской дифрактометрии и ДСК. Кроме того, были исследованы прозрачность, механические свойства и проницаемость водяного пара и кислорода для полипропиленовых пленок, с использованием двухосной вытяжной машины.

Было обнаружено, что кристалличность изменяется в зависимости от содержания смолы в смеси. Кроме того, смола при смешивании с аморфной структурой иПП улучшает различные свойства пленки: физико-механические, а также прозрачность и газопроницаемость.

Дж.Шим с соавторами [87] исследовали адгезионную способность различных углеводородных смол на основе ДЦПД, при их использовании в качестве модификаторов в сополимерах стирола. Была установлена корреляция между характеристиками смол, повышающих клейкость и адгезионными свойствами получаемых клеев чувствительных к давлению расплава. Чем выше температура размягчения веществ для повышения клейкости, тем выше температура размягчения композиции.

В работе [88] исследовали изменения в аморфной структуре и влияние нефтеполимерной смолы на физико-механические свойства кристаллических полимеров при добавлении ее в композицию с полиолефинами. Полиолефины и нефтеполимерная смола смешивались в расплаве, и в кристаллических смесях наблюдалось понижение температуры плавления.

Модуль Юнга, показатель текучести расплава и относительное удлинение уменьшались с увеличением содержания нефтеполимерной смолы. Было отмечено, что изменение механических свойств может быть связано с изменениями плотности сцепления в аморфной фазе.

Адгезионные и вязкоупругие свойства композиций на основе нефтеполимерных смол и некоторых блок-сополимеров исследовали авторы работ [89,90]. Использовались смолы на основе фракции  $C_9$  с различной степенью гидрирования и коммерчески доступные блок-сополимеры: сополимер полистирол-полибутадиен-полистирол; сополимер полистирол-полиизопрен-полистирол. Было установлено, что смола на основе фракции  $C_9$ , которая имеет ограниченную (или частичную) смешиваемость с полибутадиеном, после гидрирования полностью смешивается с ним. Также было обнаружено, что вязкоупругие свойства и температура стеклования преимущественно зависят от смешиваемости между полистиролом и смолой, а также между полибутадиеном или полиизопреном и смолой, что в свою очередь сильно зависит от степени гидрирования смолы. При более низких значениях гидрирования смолы, у композиции с полистиролом адгезионные свойства становятся пренебрежимо малыми. Адгезионные свойства значительно зависят от совместимости смолы и аморфной фазы в блок-сополимерах.

Свойства смесей блочных сополимеров стирол-изопрен-стирол и гидрированной ароматической углеводородной смолы на основе фракции  $C_9$  исследовали авторы статьи [91]. Посредством ДМА исследовались демпфирующие свойства композиций. Добавление гидрированной смолы на основе фракции  $C_9$  положительно сказалось на свойствах сополимера. С увеличением содержания смолы увеличивалась температура размягчения и расширялся диапазон температур полезного демпфирования.

В работе [92] сополимеры этилена с винилацетатом смешивали с ароматическими углеводородными смолами для использования в качестве термоплавких клеев. Температуру стеклования, вязкоупругие свойства, вязкость расплава, кристалличность и адгезионные свойства системы «СЭВА-ароматическая углеводородная смола» определяли как функцию отношения смеси двух компонентов: температуры размягчения ароматической

углеводородной смолы и процентного содержания винилацетатных групп в СЭВА. Большинство смесей обнаружили температуру стеклования около  $-25^{\circ}\text{C}$  и пик плавления между  $30^{\circ}\text{C}$  и  $100^{\circ}\text{C}$ . Пики модуля потерь возрастают с увеличением температуры размягчения ароматической углеводородной смолы. Кроме того, вязкость расплава увеличивается с увеличением температуры размягчения, но уменьшается с увеличением содержания ароматической углеводородной смолы и процентного содержания винилацетатных групп. Добавление ароматической углеводородной смолы снижало кристалличность. Однако в случаях одного и того же соотношения кристалличность смеси увеличивалась с увеличением температуры размягчения ароматической углеводородной смолы. Кроме того, увеличение содержания винилацетатных групп снижало кристалличность смеси из-за уменьшения кристаллической области этилена. Прочность при сдвиге увеличивалась с увеличением температуры размягчения ароматической углеводородной смолы и с увеличением ее концентрации.

Авторы [93] смешивали СЭВА с различными показателями текучести расплава с ароматической углеводородной смолой и исследовали термические и адгезионные свойства для использования в качестве термоплавких клеев. Термические свойства смесей СЭВА с ароматической углеводородной смолой изучали с использованием ДСК, вискозиметра Брукфилда и динамического механического термического анализа, кроме этого, измерялась сдвиговая прочность композиций. Изучение термических свойств смеси сополимера этилена с винилацетатом с ароматической углеводородной смолой в широком интервале температур показало, что теплота плавления уменьшается с увеличением показателя текучести расплава СЭВА. Кроме того, динамический модуль упругости и модуль потерь смесей снижались с увеличением температуры и показателя текучести расплава сополимера этилена с винилацетатом, но тангенс потерь смесей увеличивался.

Увеличение индекса расплава сополимера этилена с винилацетом снижало адгезионную прочность смеси при тех же условиях испытания.

В работах А.В.Чернова, Я.В.Капицкой, Р.М.Хузаханова [7-9] исследовалось влияние НПС на адгезионные свойства бинарных смесей полиолефинов и антикоррозионных липких лент на основе эластомеров к стали. В частности, исследовалось влияние смолы марки Эскорец на адгезию системы СЭВА-14+СЭВА-22 (число означает содержание винилацетатных группировок). Был отмечен рост адгезионных свойств за счет повышенной взаимной растворимости компонентов и усиления межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, добавление НПС в полиолефины оказывает положительное влияние на различные свойства композитов. Однако данные получены для ограниченного количества марок НПС и комплексное влияние смол на свойства полиолефинов не изучено.

-Изложенный материал касался совместимости НПС и некоторых полиолефинов, однако возможный характер взаимодействий между данными фазами остался нераскрытым. Однако, без удовлетворительного межфазного взаимодействия с полимерной матрицей не будет работать ни один модификатор. Остановимся на вопросе межфазных взаимодействий более подробно

#### **1.4 Взаимодействия на границе раздела фаз в композиционных материалах**

На рубеже 19 и 20 веков Г.Н. Льюисом, Й.Н. Бренстедом и рядом других авторов была развита теория кислот и оснований [94-96], однако только несколько десятилетий назад данная теория была переработана Ф.М.Фоуксом, К. Ж. ван Оссом, Р. Гудом, Э. Кинлоком для использования в качестве подхода к усилению межфазного взаимодействия [97-100]. Согласно данному подходу, поверхность каждого материала обладает в различной

степени и кислотными, и основными функциональными группами. Исключение составляют выражено неполярные полимеры, например, политетрафторэтилен или неокисленный полиэтилен. Если не рассматривать модификаторы, могущие вступать в химическое взаимодействие с полимерной матрицей, то наиболее заметный эффект на силу межфазной адгезии будут оказывать взаимодействия кислотно-основной природы (например, водородные связи) и поэтому хорошего адгезионного взаимодействия можно будет ожидать, если один ингредиент композиции будет иметь основные свойства поверхности, а другой – кислотные [28]. Тот же эффект будет наблюдаться при наличии у каждой из контактирующих фаз и тех, и других свойств одновременно.

Остановимся коротко на основных понятиях кислотно-основной теории. Физическим носителем поверхностных свойств выступает свободная поверхностная энергия (СПЭ)  $\gamma$ .

В 1972 году Ф.М.Фоуксом была предложена концепция аддитивности различных компонентов СПЭ [101]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^e + \gamma^{ad} \quad (1.1)$$

где индекс d относится к дисперсионному взаимодействию, i - к индукционному диполь-дипольному, p - к диполь-дипольному, h - к водородному,  $\pi$  - к  $\pi$ -связям, e - к электростатическому, ad - к донорно-акцепторному взаимодействию.

Далее было предложено объединить первые три слагаемые уравнения (1.1) в компонент Лифшица-ван дер Ваальса  $\gamma^{LW}$  [102-103]:

$$\gamma^{LW} = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p \quad (1.2)$$

Последние четыре слагаемые уравнения (1.1) были объединены в кислотно-основной компонент  $\gamma^{ab}$  [104]:

$$\gamma^{ab} = +\gamma^\pi + \gamma^e + \gamma^{ad} \quad (1.3)$$

В большинстве случаев СПЭ аддитивно определяется двумя составляющими – дисперсионной и кислотно-основной, т.к. энергии

индукционного  $\gamma^i$  и полярного  $\gamma^p$  взаимодействий малы по сравнению с дисперсионным:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{ab} \quad (1.4)$$

Дисперсионное взаимодействие считается наиболее универсальным, так как оно основано на взаимодействии молекул друг с другом за счет их мгновенно возникающих при тепловом движении и мгновенно переориентирующихся микродиполей.

Кислотно-основные свойства являются важной частью химии поверхности. Для их определения применяются методы смачивания тестовыми кислотами и основаниями с использованием в дальнейшем графического метода расчета [105]. Посредством углов смачивания можно определить важнейшую характеристику взаимодействия двух материалов – работу адгезии  $W_a$ , которая также разделяется на два компонента [106]:

$$W_a = W_a^{ab} + W_a^d \quad (1.5)$$

где  $W_a^{ab}$  - кислотно-основная составляющая работы адгезии;

$W_a^d$  - дисперсионная составляющая работа адгезии.

Согласно Ф.М. Фоуксу для системы твердое тело – жидкость, дисперсионный компонент работы адгезии определяется как среднегеометрическое значение дисперсионных компонентов СПЭ жидкости  $L(1)$  и твердого тела  $S(2)$  [107]:

$$W_a^d = 2 \cdot (\gamma_2^{LW} \cdot \gamma_1^{LW})^{1/2} \quad (1.6)$$

Соответственно, полную работу адгезии можно рассчитать по уравнению Оуэнса – Вэндта [108] на основе которого и разработан графический метод:

$$W_a = \gamma_1 \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot [(\gamma_2^{LW} \cdot \gamma_1^{LW})^{1/2} + (\gamma_2^{ab} \cdot \gamma_1^{ab})^{1/2}] \quad (1.7)$$

Для описания кислотно-основных свойств материалов с применением графического метода Э.Бергер была введена характеристическая величина -

мера поверхностной кислотности, параметр кислотности  $D$  [109], определяемый формулой:

$$D = 2 \cdot \left[ \left( \gamma^{ab}(\text{анилин}) \right)^{1/2} + \left( \gamma^{ab}(\text{формамид}) \right)^{1/2} \right] - \\ - 2 \cdot \left[ \left( \gamma^{ab}(\text{фенол}) \right)^{1/2} + \left( \gamma^{ab}(\text{глицерин}) \right)^{1/2} \right] \quad (1.8)$$

Данный параметр кислотности может быть определен при измерении контактных углов смачивания поверхности тестовыми жидкостями – анилином и формамидом, водным раствором фенола и глицерином, где первая пара жидкостей является тестовыми основаниями Льюиса, а вторая пара – тестовыми кислотами, с близкими значениями  $\gamma^{ab}$  и  $\gamma^{LW}$

Более теоретически обоснованным считается метод, предложенный ван Оссом с коллегами [102,103,110], который позволяет разделить оценить как кислотные свойства поверхности (кислотный параметр СПЭ  $\gamma^+$ ), так и основные (основной параметр СПЭ  $\gamma^-$ ). Согласно данному подходу, работу адгезии можно рассчитать по уравнению ван Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ)

$$W_a = \gamma_1(1 + \cos \theta) = \\ = 2 \cdot \left[ \left( \gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW} \right)^{1/2} + \left( \gamma_1^+ \gamma_2^- \right)^{1/2} + \left( \gamma_1^- \gamma_2^+ \right)^{1/2} \right] \quad (1.9)$$

В данном уравнении индекс 1 относится к жидкости, 2 – к твердой поверхности. В дальнейшем была предложена модификация теории ВОЧГ итальянскими учеными Делла Вольпе с колл [111,112]. Метод состоит в решении системы нелинейных уравнений относительно переменных  $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^-$  и  $\gamma^+$  матричным способом.

Позднее был предложен пространственный (графический) метод, также основанный на уравнении ВОЧГ (1.9) [113,114]. В этом методе уравнение (1.9) приводится к виду

$$z = Ax + By + C \quad (1.10)$$

т.е. к уравнению плоскости и, далее, используя известные значения  $\gamma_1$ ,  $\gamma_1^{LW}$ ,  $\gamma_1^-$  и  $\gamma_1^+$  тестовых жидкостей, а также величины косинусов контактных

углов смачивания данными жидкостями исследуемой поверхности, с помощью многомерной аппроксимации строится плоскость в координатах

$$\left( \frac{\sqrt{\gamma_1^{LW}}}{\sqrt{\gamma_1^-}}; \frac{\sqrt{\gamma_1^+}}{\sqrt{\gamma_1^-}}; \frac{\gamma_1 \cdot (1 + \cos \theta)}{2 \cdot \sqrt{\gamma_1^-}} \right).$$

Вычисление коэффициентов А, В и С автоматически производится в программе «STATISTICA». Коэффициент А при х равен  $\sqrt{\gamma_2^{LW}}$ ; коэффициент В равен  $\sqrt{\gamma_2^-}$ ; коэффициент С равен  $\sqrt{\gamma_2^+}$  [115,116].

Для оценки СПЭ материалов, находящихся в различном состоянии и имеющих различную форму выпуска, применяются различные методы.

Например, на волокнах тестовые жидкости при смачивании обычно образуют эллиптические капли [117]. На основании математической модели Кэрролла [118] угол смачивания в данном случае определяется путем измерения двух характерных размеров капли (длины и высоты) и радиуса волокна. Контактный угол смачивания между волокном и каплей пропорционален СПЭ волокна, компоненты которой рассчитываются согласно уравнению Оуэнса-Вендта [108].

Угол смачивания для порошков может быть определен методом капиллярного подъема [119]. Основной принцип метода заключается в следующем: в пустотах между столбиками твердого порошка формируются крошечные капиллярные каналы. Контактный угол между жидкостью и порошком получают путем измерения времени и высоты подъема жидкости с известными характеристиками в столбике порошка. Данным способом в работе [120] измерялся контактный угол для трех тестовых жидкостей. Затем Д.К.Оуэнсом [108], была рассчитана удельная поверхностная энергия измельченного волокна поливинилового спирта.

И.А.Старостиной с соавторами измерения углов смачивания для порошков были проведены методом избирательного смачивания в среде нейтрального углеводорода (в качестве которого использовался н-гексан) и

тестовых жидкостей - дистиллированной воды, формамида и глицерина. Анализируемые образцы порошков формировались в виде поверхностей на предметном стекле [121]. Измерения углов проводились с помощью фотографирования в режиме супермакросъемки. Для расчета СПЭ порошков, ее компонентов и параметров использовали формулу для термодинамической работы адгезии при контакте трех фаз из теории ВОЧГ [98].

Большое влияние на контактный угол смачивания оказывает не только СПЭ, но и шероховатость поверхности. Кроме известного подхода Венцеля [122], был разработан новый метод [123], в котором предлагается вводить новый поправочный коэффициент шероховатости для улучшения определения СПЭ. В подходе Венцеля для оценки шероховатости используется отношение площади фактической поверхности к площади гладкой поверхности, имеющей ту же форму и размеры. В новом подходе для количественной оценки предлагается использовать фрактальные значения, полученные из изображений поверхности при помощи СЭМ, коррелирующие со средним измерением силы адгезии.

СПЭ была определена для большого количества полимеров [124,125], полимерных композиционных материалов [126], а также для некоторых смол. Например, для полиэфирной смолы, модифицированной фторсиликоном, для определения смачиваемости и водоотталкивания измерялись углы смачивания тремя жидкостями (водой, гексадеканом и растительным маслом) с дальнейшим расчетом СПЭ [127].

В работе [128] определялась СПЭ битумного вяжущего, до 75% наполненного эпоксидной смолой на основе измерения углов смачивания водой, глицерином и формамидом. Было установлено, что эпоксидная смола повышает СПЭ образцов.

В работе Бурдовой Е.В с колл.[129] оценивались кислотно-основные свойства нефтеполимерных смол марки «Эскорец» с применением метода Э.Бергер [109] и с использованием одиннадцати тестовых жидкостей.

Поверхность смолы формировалась путем полива раствора смолы в органическом растворителе на стекло. Было обнаружено, что параметр кислотности смол типа «Эскорец» имел значения в пределах от -3,3 до 2,5  $(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$ .

Для всех твердых гладких поверхностей измерения традиционно проводились с использованием метода сидящей капли.

## **ВЫВОДЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОМУ ОБЗОРУ**

Таким образом, в проведенном литературном обзоре рассмотрено применение полифункциональных модификаторов для полимеров и показано, что различные смолы успешно применяются в качестве модификаторов для некоторых полиолефинов, однако их полифункциональность исследована недостаточно. Положительная роль нефтеполимерных смол в качестве комплексных добавок требует более тщательного изучения. Между тем, именно нефтеполимерные смолы, благодаря многообразию их видов и наличию различных функциональных групп, могут играть положительную роль в реализации межфазных взаимодействий при создании полимерных композиционных материалов. Для этого, согласно современным подходам к усилению межфазных взаимодействий, необходимо обладать информацией о поверхностной энергетике, а также кислотных и основных свойствах как самих смол, так и смолосодержащих композиций. Анализ данных свойств параллельно с оценкой различных эксплуатационных характеристик (физико-механических, адгезионных, термостабилизационных) полиолефинов, модифицированных различными видами НПС, поможет установить оптимальные составы и обосновать с научной точки зрения выбор НПС в целях полифункциональной модификации.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Материалы

#### 2.1.1 Полимеры

1. В работе исследовались полиолефины: сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) марки 11306-075 производства «Казаньоргсинтез» и полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15303-003 производства «Томскнефтехим». Основные характеристики СЭВА и ПЭВД приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Характеристики полиолефинов

Характеристики	СЭВА 11306-075	ПЭВД 15303-003
Условное обозначение	СЭВА-14	ПЭВД-153
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,930- 0,936	0,9205 ± 0,0015
Показатель текучести расплава, г/10мин	5,0-10,0	0,21-0,39
Массовая доля винилацетата, %	14	-
Прочность на разрыв, МПа, не менее	9,8	13,7
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	600

#### 2.1.2 Термостабилизатор

В качестве термостабилизатора применялся пентаэритрол тетраакис(3-(3,5-ди-трет-бутил4-гидроксифенил) пропионат) (Ирганокс-1010) производства BASF (рисунок 2.1). Характеристики приведены в таблице 2.2

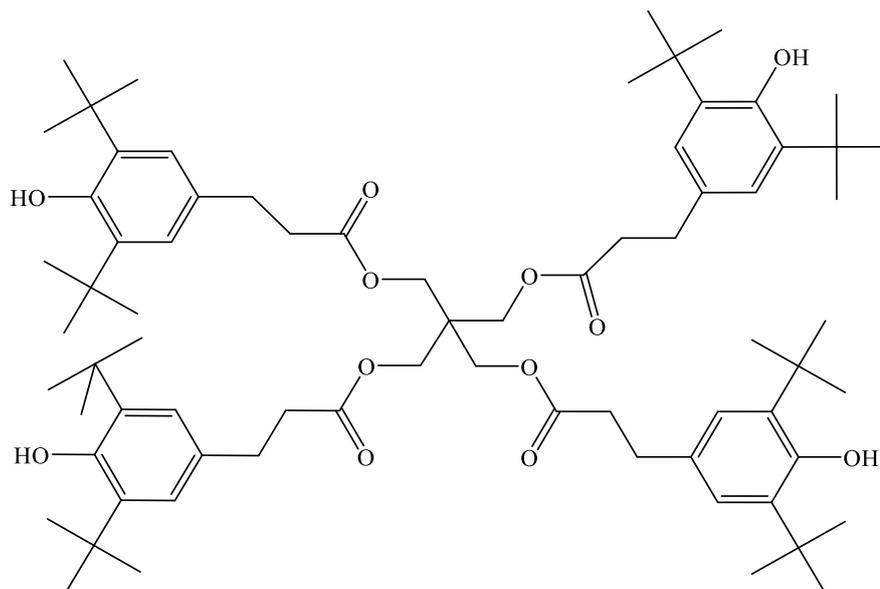


Рисунок 2.1 - Химическая формула Ирганокса 1010

Таблица 2.2 – Характеристики Ирганокса 1010

Характеристики	Ирганокс 1010
Внешний вид	белый, сыпучий порошок
Молекулярная масса, г/моль	1178
Диапазон плавления, °С	110 - 125
Температура вспышки, °С	297
Плотность, г/мл, при 20 °С	1,15

### 2.1.3 Модификаторы - нефтеполимерные смолы

**НПС Марка Б** производитель ПАО «Нижнекамскнефтехим»

Внешний вид: твердое вещество коричневого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 85°С;

Кислотное число, мг КОН/г: 1,0 мг;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС 6390 МА** производитель Novotrade Invest AS; Эстония.

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Дробный состав: 0-50 мм;

Аромат: слабый, характерный;

Температура размягчения: 110°C;

Цвет по шкале Гарднера: 14,0

Температура распада: >250°C;

Не воспламеняется на воздухе;

Взрывчатые свойства: концентрация выше 15 г/м<sup>3</sup>;

Относительная плотность: 0,997-1,097 г/см<sup>3</sup>;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС С<sub>9</sub> Политер** производство ООО «Сланцы», Ленинградская область.

Внешний вид: не слеживающиеся пластинки толщиной 3-4 мм от светло коричневого до темно коричневого цвета.

Температура размягчения: 85-100°C;

Содержание золы: отсутствует;

Массовая доля воды: не более 0,2%;

Массовая доля механических примесей: не более 0,1 %;

Массовая доля летучих веществ: не более 0,5 %.

**НПС С<sub>9</sub> Ангарск** производитель «АНГАРСКИЙ ЗАВОД ПОЛИМЕРОВ».

Внешний вид: твердое вещество от желтого до коричневого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 85-100°C;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС 2353** производитель Novotrade Invest AS, Эстония;

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Дробный состав: 0-50 мм;

Аромат: слабый, характерный;

Температура размягчения: 115°C;

Температура распада: >250°C;

Не воспламеняется на воздухе;

Взрывчатые свойства: концентрация выше 15 г/м<sup>3</sup>;

Относительная плотность: 0,997-1,097 г/см<sup>3</sup>;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС С<sub>9</sub> Марка В** производитель ООО «ОМСК-ПОЛИМЕР».

Внешний вид: твердое вещество от желтого до коричневого цвета  
пластинками толщиной 3,0-6,0мм;

Температура размягчения: 85-100°C;

Йодное число, г I<sub>2</sub>/100г: 20-70г;

Цвет 50% раствора в уайт-спирите по йодометрической шкале, мг  
йода/100см<sup>3</sup>: не темнее 400;

Массовая доля воды: не более 0,2 %;

Массовая доля золы: не более 0,4%;

Массовая доля летучих: не более 0,5%;

Массовая доля серы: отсутствует;

Массовая доля механических примесей: не более 0,1 %;

Кислотное число, мг КОН/г: не более 1,0;

Совместимость с растительным маслом – отсутствует;

Растворимость в двойном объеме ксилола и уайт-спирита 1:1 – полная.

**НПС БР-1** производитель «Уралоргсинтез», г. Чайковский

Внешний вид: твердое вещество коричневого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 89°C;

бромное число г Br<sub>2</sub>/100г НПС: 34,9 г;

**НПС 3247-9** производитель Novotrade Invest AS, Эстония.

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Дробный состав: 0-50 мм;

Аромат: слабый, характерный;

Температура размягчения: 109°C;

Цвет по шкале Гарднера: 12,0

Температура распада: >250°C;

Не воспламеняется на воздухе;

Взрывчатые свойства: концентрация выше 15г/м<sup>3</sup>;

Относительная плотность: 0,997-1,097 г/см<sup>3</sup>;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС Шинпласт** (ТУ 2451-005-80928760-09), производитель ООО «Русхимпром» г. Волгоград;

Внешний вид: твердое вещество от темно-коричневого до черного цвета

Температура размягчения: 100°C;

Аромат: слабый, характерный;

Йодное число, г I<sub>2</sub>/100г: 15-60;

Массовая доля серы, не более 0,4 %

Массовая доля воды, не более 0,3 %

**НПС ПЛАСТ 2** производитель Novotrade Invest AS, Эстония.

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Аромат: слабый, характерный;

Температура размягчения: 128°C;

Растворимость в ароматических растворителях – полная;

Растворимость в алифатических растворителях – слабая;

Растворимость в воде – отсутствует;

Цветность по йодометрической шкале мг I<sub>2</sub>/100см<sup>3</sup>: 35.

**НПС С<sub>5-9</sub>** «Томский нефтехимический комбинат», г. Томск

Внешний вид: твердое вещество от желтого до коричневого цвета;

Температура размягчения: 75°C;

Молекулярная масса: 700 у.е.;

бромное число г Br<sub>2</sub>/100г НПС: 49,4г;

Кислотное число мг КОН/гНПС: 4,7;

Гидропероксидное число: 1,1%;

Эпоксидное число: 3,5%.

**НПС 3247-7** производитель Novotrade Invest AS; Эстония.

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Дробный состав: 0-50 мм;

Аромат: слабый, характерный;

Цвет по шкале Гарднера: 11,1

Температура размягчения: 128°C;

Температура распада: >250°C;

Не воспламеняется на воздухе;

Взрывчатые свойства: концентрация выше 15 г/м<sup>3</sup>;

Относительная плотность: 0,997-1,097 г/см<sup>3</sup>;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях –  
полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС БР - 1 МАН** производитель «Уралоргсинтез», г. Чайковский

Внешний вид: твердое вещество коричневого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 101°C;

Бромное число г Br<sub>2</sub>/100г НПС: 30,5 г;

Число омыления мг КОН/гНПС: 138 мг.

**НПС R1100S** производитель Япония

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 94-102°C;

Кислотное число, мг КОН/г: 2,0-3,5 мг;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС С<sub>5</sub> ТНХК** производитель «Томский нефтехимический комбинат»,

Внешний вид: твердое вещество коричневого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – не полная;

Растворимость в воде – отсутствует;

Кислотное число, мг КОН/г: 1,0 мг;

Температура размягчения: 74,5°C;

Бромное число, г Br<sub>2</sub>/100 :г 64,0г;

Массовая доля летучих веществ: 1,0%;

Массовая доля золы: 0,03%;

Цвет 50 %-го раствора в ксилоле, мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup> KI: 1400мг.

**НПС Эскорец 1304** производитель Exxon Mobil США:

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета

Аромат: слабый характерный;

Молекулярная масса: 2400 г/моль;

Температура размягчения: 100°C;

Температура стеклования: 54°C;

Температура вспышки: > 220;

Растворимость в бензине, толуоле, хлороформе – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

**НПС С200S** производитель Южная Корея

Внешний вид: твердое вещество от желтого до темно желтого цвета;

Аромат: слабый характерный;

Температура размягчения: 96°C;

Кислотное число, мгКОН/г: 1,7 мг;

Растворимость в ароматических и алифатических растворителях – полная;

Растворимость в воде – отсутствует.

#### 2.1.4 Тестовые жидкости

1. Компоненты и параметры СПЭ тестовых жидкостей приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Компоненты и параметры СПЭ тестовых жидкостей

Жидкость	$\gamma^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^{ab}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
Вода	22	28,3	22,2	50,2	72,2
Анилин	41,2	0,2	5,7	2,0	43,2
88%-ный водный раствор фенола	37,8	6,4	0,3	2,6	40,4
Формаид	31,8	5,2	32,4	25,7	57,5
Диметилформаид	32,4	2,4	2,5	4,9	37,3

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
Глицерин	33,9	32,7	6,8	29,8	63,7
$\alpha$ -бромонафталин	44,6	0	3,0	0	44,6
Диметилсульфоксид	34,9	2,1	9,1	8,7	43,6
Насыщенный водный раствор $K_2CO_3$	34	63,9	19,7	70,9	104,9
Дийодометан	49,8	0,2	6,0	2,4	52,2

### 2.1.5 Металлические субстраты

В качестве металлического субстрата применялась сталь марки Ст3. Поверхность металла перед нанесением покрытия, в целях улучшения адгезионного контакта, предварительно очищалась от ржавчины и прочих налетов наждачной бумагой, с последующей протиркой ацетоном для обезжиривания.

## 2.2 Приготовление образцов для испытаний

### 2.2.1 Приготовление образцов НПС

Образцы НПС получали методом полива из раствора в органических растворителях (толуол) на стеклянные подложки. Готовые покрытия высушивались в течение трех суток до полного удаления растворителя при комнатной температуре.

## 2.2.2 Приготовление полимерных композиций

1. Полимерные композиции получали смешением полиолефина и модификатора на смесителе Brabender в течение 10 минут при температуре 130°C для СЭВА и 170°C для ПЭВД.

2. Полимерные композиции подвергали прессованию на гидравлическом прессе УТ–30RS в соответствии с ГОСТ 12019-2021 с целью получения образцов для испытаний. Технологические параметры прессования представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технологические параметры прессования:

Режимы прессования	СЭВА+ модификатор	ПЭВД+ модификатор
Температура, °С	130	170
Удельное давление прессования, МПа	3,4	3,4
Время нагревания, мин.	5	5
Время выдержки под давлением, мин	5	5
Время охлаждения, мин.	2	2

3. Старение образцов проводили в термошкафу при температуре 130°C для СЭВА и 170°C для ПЭВД в течение 2, 8, 16, 24 часов для анализа методом ИК МНПВО и в течение 1, 2, 3 ч для физико-механических испытаний.

4. Приготовление разбавленных растворов СЭВА и НПС было проведено с использованием растворителя (*o*-ксилола).

### **2.2.3 Приготовление полимерных покрытий для катодного отслаивания**

Образцы покрытий из модифицированного СЭВА формировались на металлических пластинах из стали Ст3 размером 100×100×2 мм прессованием при температуре 200°С в течение 15 мин с последующим охлаждением в течение 5 мин на воздухе при комнатной температуре.

### **2.2.4 Приготовление полимерных покрытий для определения усилия отслаивания**

Образцы покрытий из модифицированного СЭВА формировались на металлических пластинах из стали Ст3 размером 20×100×2 мм прессованием на гидравлическом прессе ДВ 2428 при температуре 200°С в течение 15 мин с последующим охлаждением в течение 5 мин на воздухе при комнатной температуре.

## **2.3 Методы исследования**

### **2.3.1 Измерение краевых углов смачивания**

Угол смачивания определялся методом сидящей капли с помощью катетометра КМ-8 с измерительной ячейкой и окуляр-микрометрической насадкой, позволяющей измерять высоту  $h$  и основание  $\ell$  капли.

Значения косинуса угла смачивания рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{\ell}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{\ell}{2}\right)^2 + h^2} \quad (2.1)$$

где  $\ell$  – основание капли, мм;

$h$  – высота капли, мм.

Величину  $\cos \theta$  находили как среднее арифметическое 5-10-ти измерений. Результаты подвергались стандартной статистической обработке.

### 2.3.2 Методика определения параметра кислотности

Параметр кислотности вычисляли по методу Э. Бергер [109]. Применялся расширенный метод за счет увеличения числа тестовых жидкостей до 10-ти. В методе вычисляются значения  $\gamma^{ab}$  измеряемой поверхности из их индивидуального взаимодействия с каждой из 2-х тестовых кислот Льюиса и 2-х тестовых оснований. В качестве тестовых кислот и оснований были использованы водный раствор фенола и глицерин, анилин и формамид, т.к. данные жидкости имеют попарно весьма близкие значения  $\gamma^{ab}$  и  $\gamma^{LW}$  (таблица 2.3).

Различие в значениях  $\gamma^{ab}$  для кислот и оснований, рассчитывали по формуле (1.8).

Полученная величина  $D$  характеризует меру кислотности поверхности.

### 2.3.3 Методика определения параметров СПЭ методом нелинейных систем

Кислотный и основной параметры СПЭ определялись по уравнению ВОЧГ путем решения систем нелинейных уравнений в программе MathCad 14 методами градиентного спуска - квазиньютоновским и Левенберга-Марквардта.

### **2.3.4 Пространственный метод определения параметров СПЭ**

СПЭ её компонент Лифшица – ван-дер-Ваальса, кислотный и основной параметры оценивались посредством измерения углов смачивания поверхности образцов 10-тью тестовыми жидкостями и рассчитывались графически с применением многомерной аппроксимации в пакете «STATISTICA» [113,114].

### **2.3.5 ЯМР-спектроскопия**

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на приборе TeslaBS – 567A с рабочей частотой 100 МГц.

В качестве растворителя применялся четыреххлористый углерод, в качестве эталонного вещества применялся d-ацетон.

### **2.3.6 ИК-МНПВО спектроскопия**

ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) получали с помощью ИК-Фурье спектрометра модели Cary 620 FTIR (Agilent Technologies, США) путем усреднения результатов 100 сканирований.

### **2.3.7 Дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрический анализ**

Исследования методом ТГА-ДСК для НПС проводились на термоанализаторе SDTQ 600 в температурном интервале от 20 до 650°C со скоростью нагрева 3°C/мин в воздушной среде.

Исследования методом ТГА-ДСК для полиолефиновых композиций проводились на термоанализаторе SDTQ 600 в температурном интервале от 20 до 350°C со скоростью нагрева 3°C/мин в воздушной среде.

### **2.3.8 Физико-механические испытания**

Физико–механические свойства материалов оценивались посредством разрывных машин 2001 P-0,5 у 4.2: и GOTECH AI-3000-U (GOTECH Testing Machines Inc, Тайвань) методом растяжения при скорости 100 мм/мин, с использованием образцов в виде лопаток согласно ГОСТ 11262-2017. Перед испытанием проводилось измерение ширины и толщины рабочей части образца в трех местах. В дальнейшем при расчетах использовалось наименьшее значение.

### **2.3.9 Динамический механический анализ образцов**

Определение модуля упругости, тангенса угла механических потерь проводились с помощью термоанализатора Netzsch DMA 242 C, в температурном диапазоне от – 50 до +100°C, при нагрузке в 1 Н и частоте в 1 Гц.

### **2.3.10 Определение оптической плотности**

Оптическая плотность определялась с использованием фотометра ФМ-58 N 510007 с применением светофильтров с длиной волны  $\lambda = 574$  нм, 619 нм и 665 нм.

### **2.3.11 Метод катодного отслаивания**

Об адгезионной прочности соединения композиционный материал – металл судили по диаметру дефекта после катодного отслаивания полимерных покрытий от стали. Эксперимент проводили в течение 8-ми часов при напряжении 6 В в 0,1-нормальном растворе NaCl.

### **2.3.12 Определение усилия отслаивания**

Определение усилия отслаивания проводилось под углом 180° на разрывной машине GOTECH Testing Machines Inc, (Тайвань) при скорости 100 мм/мин в соответствии с ГОСТ 28966.2-9.

### **2.3.13 Определение показателя текучести расплава**

Показатель текучести расплава определялся на вискозиметре ИИРТ-5. Для проведения испытаний навеску композиции массой 10 г загружали в камеру цилиндра и уплотняли до образования однородного расплава. Для измерения показателя текучести расплава отбирали отрезки материала, последовательно отсекаемые через определенные интервалы времени. После охлаждения полученные отрезки взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0,001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результатов взвешивания всех отрезков.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Определение состава нефтеполимерных смол методом ЯМР

Нефтеполимерные смолы в силу своего происхождения не имеют классической структурной формулы, об их составе можно судить, если известно сырье, вступившее в реакцию полимеризации [130]. Данная информация зачастую содержится в марке НПС, например, указывается фракция продуктов пиролиза - C<sub>5</sub> или C<sub>9</sub>, однако этого тоже бывает недостаточно. Так, например, смолы типа C<sub>5</sub> могут быть получены из пентана, циклопентадиена, пиперилена и т.п. Продукты жидкого пиролиза фракций C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> еще разнообразнее. Кроме этого, марка смолы может не нести информацию о фракционном составе образующих смолу мономеров. Однако обладание подобной информацией чрезвычайно важно при выборе той или иной смолы в качестве добавки к полиолефинам. Традиционным подходом к определению состава НПС является их <sup>1</sup>H-ЯМР-анализ. В связи с изложенным, нами были сняты <sup>1</sup>H-ЯМР-спектры растворов всех исследованных смол в CCl<sub>4</sub> [131,132].

Согласно Ю.В.Думскому [49,50], все встречающиеся в составе смол атомы водорода, можно распределить по 6-ти группам:

- ароматические, дающие сигнал в области 6,2-8,0 млн<sup>-1</sup> (тип А);
- олефиновые, дающие сигнал в области 4,0-6,2 млн<sup>-1</sup> (тип В);
- метильные и метиленовые в α-положении к бензольному кольцу, дающие сигнал в области 2,0-3,6 млн<sup>-1</sup> (тип С);
- метиновые парафинов и нафтенов, дающие сигнал в области 1,5-2,0 млн<sup>-1</sup> (тип D);
- метиленовые парафинов и нафтенов, дающие сигнал в области 1,05-1,5 млн<sup>-1</sup> (тип E);
- метильные, дающие сигнал в области 0,5-1,05 млн<sup>-1</sup> (тип F).

На рисунке 3.1 в качестве примера представлен <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр НПС марки C<sub>9</sub> Ангарск, содержащей все шесть перечисленных типов протонов.

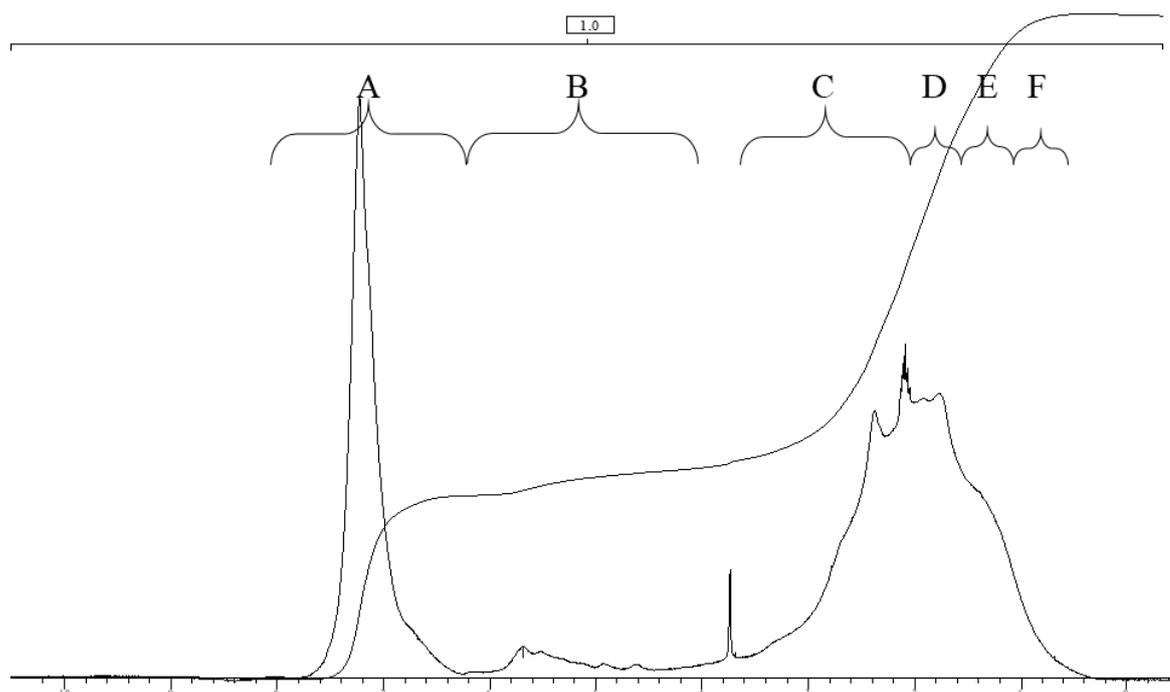


Рисунок 3.1 -  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр НПС марки С<sub>9</sub> Ангарск

Содержание протонов различных структурных элементов исследованных смол представлено в таблице 3.1. Смолы размещены в порядке убывания процентного содержания ароматических протонов (тип А).

Таблица 3.1 – Состав НПС, определенный посредством ЯМР-спектроскопии

№ п/п	Образец НПС	Нормализованные интенсивности, %					
		A	B	C	D	E	F
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Марка Б	28,7	4,64	31,65	17,72	10,97	6,33
2	6390 МА	27,72	5,82	9,06	27,52	24,5	3,4
3	С <sub>9</sub> Политер	26,23	2,23	23,44	25,11	15,07	5,58
4	С <sub>9</sub> Ангарск	25,79	7,25	21,76	24,18	17,73	3,22
5	2353	22,28	7,98	20,25	22,59	17,89	8,48
6	Марка В	21,84	5,04	29,4	26,04	14,28	5,04

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8
7	БР - 1	21,57	7,19	19,17	25,76	17,37	8,99
8	3247-9	19,28	7,33	7,38	34,21	12,26	18,2
9	Шинпласт	18,99	6,33	31,02	26,57	12,03	7,6
10	ПЛАСТ 2	11,89	11,89	31,72	25,38	11,89	10,09
11	C <sub>5-9</sub>	15,93	6,37	17,2	19,75	14,65	23,57
12	3247-7	14,29	9,15	9,09	36,92	18,74	9,65
13	БР - 1 МАН	5,72	6,32	22,88	17,46	22,88	20,47
14	R1100S	2,93	5,85	18,72	25,74	26,33	20,48
15	C <sub>5</sub> ТНХК	1,81	10,78	28,43	22,18	11,29	25,6
16	Эскорец 1304	1,2	3,71	12,15	24,2	37,9	20,88
17	C200S	0	6,24	12,47	22,68	28,07	30,62

Можно условно выделить выразительно ароматические НПС – это №№ 1-4 в таблице, доля ароматических протонов в них больше всех остальных и составляет более 25%. Последние 4 НПС (№№ 14-17) представляют собой класс алифатических смол, особенно это относится к смоле C200S, в составе которой метод ЯМР вообще не зарегистрировал ароматических протонов. Остальные марки можно позиционировать либо как модифицированные, либо относящиеся к смешанному типу, в котором присутствуют как фракции продуктов пиролиза C<sub>5</sub>, так и фракции C<sub>9</sub>.

Таким образом, выбранные нами смолы характеризуются большим разнообразием составов. Это позволит в дальнейшем установить, какие именно структурные элементы смол могут играть положительную роль при добавлении их в полиолефины. Кроме этого, любой процесс модификации (за исключением химической) предполагает реализацию удовлетворительного межфазного взаимодействия при контакте добавки и полимерной матрицы, для

прогнозирования и направленного регулирования которого требуется знание поверхностно-энергетических, а также кислотных и основных свойств взаимодействующих фаз.

### **3.2. Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства нефтеполимерных смол**

В Главе 1 были перечислены основные теоретические подходы к определению поверхностно-энергетических и кислотно-основных свойств взаимодействующих материалов. Однако необходимо указать, что, несмотря на бурное развитие кислотно-основного подхода и его применение к проблеме усиления адгезии за последние десятилетия, универсального метода оценки названных свойств до сих пор не существует. Много споров в свое время вызывало уравнение среднегеометрического (1.6), однако основанный на данном уравнении метод Бергер предоставляет логичные результаты [133]. Уравнение ВОЧГ имеет хорошее теоретическое обоснование [28], однако его практическое применение зачастую дает для компонентов и параметров СПЭ значения, далекие от реальности. Это, вероятно, связано с некорректными величинами соответствующих параметров для тестовых жидкостей, предложенных авторами метода [134]. К настоящему времени параметры были скорректированы и с их использованием предложен пространственный метод, дающий надежные результаты [113, 114]. В связи со сказанным, определение компонентов и параметров СПЭ смол проводилось нами с использованием 3-х методов – метода Э.Бергер [104], метода ВОЧГ в модификации Д.Вольпе [105, 106] и пространственным [107,108]. Такая обработка значений углов смачивания позволяет провести сравнительную оценку данных, полученных различными методами и сделать общий вывод о кислотно-основной природе изучаемых объектов [135,136]

В качестве первого метода для расчета поверхностных свойств НПС применялся метод Бергер [109]. Полученные величины представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составляющие свободной поверхностной энергии и параметр кислотности (метод Бергер)

№ п/п	Образец НПС	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )	D (мДж/м <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
1	Марка Б	27,4	14,7	42,1	2,5
2	6390 МА	37,6	3,2	40,8	1,9
3	С <sub>9</sub> Политер	34,6	4,8	39,4	-0,1
4	С <sub>9</sub> Ангарск	37,2	4,5	41,7	1,9
5	2353	32,8	8,4	41,2	4,8
6	Марка В	32,8	7,9	40,7	1,8
7	БР– 1	32,4	6,5	38,9	5,0
8	3247-9	37,2	2,4	36,6	1,5
9	Шинпласт	35,3	4,6	39,6	2,5
10	ПЛАСТ 2	35,5	5,4	40,9	1,3
11	С <sub>5-9</sub>	38,3	8,2	46,5	2,6
12	3247-7	37,5	3,9	41,4	5,5
13	БР – 1 МАН	31,7	3,1	34,8	0,9
14	R1100S	30,6	6,0	36,6	1,7
15	С <sub>5</sub> ТНХК	29,8	10,3	40,1	3,8
16	Эскорец 1304	33,1	2,5	35,6	1,9
17	С200S	29,3	5,8	35,1	1,9

Общий анализ будет проведен позже, а пока отметим, что определенная данным методом кислотно-основная составляющая СПЭ смол не коррелирует с параметром кислотности. Это логично, поскольку данный параметр отвечает

только за кислотные свойства поверхности НПС. Далее, можно заметить, что содержание ароматических фрагментов не способствует повышению  $D$ , а скорее, наоборот. Наиболее вероятно, высокая кислотность некоторых смол (БР-1, С<sub>5</sub> ТНХК, 3247-7, 2353) обусловлена высоким содержанием в их составе двойных связей (протонов типа В).

Далее поверхностные свойства смол оценивались нами посредством уравнения ВОЧГ (уравнение 1.8) в модификации Д.Вольпе с колл. [111,112] (метод нелинейных систем) (таблица 3.3).

Таблица 3.3. Составляющие и параметры СПЭ смол (метод нелинейных систем)

№ п/п	Образец НПС	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )
1	Марка Б	35,4	1,6	0,4	1,6	37
2	6390 МА	36,8	4,3	0,1	1,4	38,2
3	С <sub>9</sub> Политер	28,5	1,8	2,6	4,3	32,8
4	С <sub>9</sub> Ангарск	37,9	1,5	0,2	1,1	39,0
5	2353	36,8	4,2	0,1	1,4	38,1
6	Марка В	36,7	4,8	0,1	1,4	38,1
7	БР - 1	35,3	2,7	0,6	2,6	37,9
8	3247-9	39,7	0,8	0,1	0,5	40,2
9	Шинпласт	34,1	1,8	0,6	2,4	36,2
10	ПЛАСТ 2	37,5	0,2	0,7	0,7	38,2
11	С <sub>5-9</sub>	44,5	4,7	0,1	1,5	46,0
12	3247-7	38,9	1,1	0,2	0,9	39,8
13	БР – 1 МАН	40,7	0,1	0,2	0,3	41,1
14	R1100S	34,7	1,6	0,3	1,4	36,1
15	НПС С <sub>5</sub> ТНХК	33,2	2,0	1,0	2,8	36,1
16	Эскорец 1304	28,9	0,1	0,1	0,2	29,1
17	НПС С200S	30,0	1,6	0,3	1,4	31,4

Анализируя полученные результаты, отметим, что те смолы, которые характеризовались высоким положительным параметром кислотности в методе Бергер (таблица 3.2) вновь демонстрируют преобладание кислотных свойств над основными. Например, у НПС марок 2353 и БР-1 кислотный (электроноакцепторный) параметр СПЭ  $\gamma^+$  больше (иногда значительно), чем основной (электронодонорный)  $\gamma^-$ . Наконец, результаты, полученные с помощью последнего, пространственного метода расчета, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Составляющие и параметры СПЭ смол (пространственный метод)

№ п/п	Образец НПС	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )
1	Марка Б	27,1	5,6	6,0	11,6	38,6
2	6390 МА	34,8	3,0	1,0	3,4	38,3
3	С <sub>9</sub> Политер	32,2	2,8	2,4	5,1	37,3
4	С <sub>9</sub> Ангарск	21,8	1,4	16,7	9,7	31,5
5	2353	32,0	5,2	2,0	6,5	38,5
6	Марка В	33,7	6,1	0,8	4,4	38,1
7	БР - 1	36,7	1,9	0,3	1,4	38,2
8	3247-9	38,3	1,5	0,3	1,4	39,7
9	Шинпласт	32,8	4,1	0,8	3,5	36,4
10	ПЛАСТ 2	33,6	3,5	1,9	5,1	38,7
11	С <sub>5-9</sub>	37,5	12,3	0,9	6,8	38,4
12	3247-7	35,8	2,3	0,5	2,1	37,8
13	БР –1 МАН	33,6	0,6	1,1	1,6	35,2
14	R1100S	35,2	0,5	1,3	1,6	36,7
15	С <sub>5</sub> ТНХК	28,6	4,6	4,4	8,9	37,6
16	Эскорец 1304	35,5	0,1	1,3	0,7	36,4
17	С200S	30,6	1,4	2,2	3,6	34,2

Проведем обобщенный анализ кислотно-основных и поверхностно-энергетических характеристик НПС на основе трех примененных методик расчета.

Согласно всем методам, полные значения СПЭ НПС определяются в диапазоне 30-40 мДж/м<sup>2</sup>. Расчеты по кислотности и основности смол, проведенные различными способами, находятся в качественном согласии друг с другом – НПС, обнаружившие преимущественную кислотность в первом методе, сохраняют данное свойство в двух остальных. Было обнаружено, что большинству исследованных НПС присуща преимущественная кислотность поверхности [137].

Поскольку предметом нашего изучения выступают не индивидуальные смолы, а смолосодержащие композиции на основе полиэтилена высокого давления и сополимера этилена с винилацетатом, представляло интерес в первую очередь оценить кислотно-основные свойства поверхностей данных композиций в присутствии смол, с целью выявления влияния той или иной смолы на указанные свойства [138].

### **3.3 Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства смолосодержащих полиолефиновых композиций**

Поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства смолосодержащих полиолефиновых композиций традиционно определялись совокупностью трех использованных ранее методов [139]. Отметим, что для упрощения систематизации полученных результатов, модифицирующее воздействие всех 17 НПС было оценено нами на примере СЭВА [140,141]. Полиэтиленовые композиции представлены выборочно.

Для немодифицированного СЭВА было получено значение параметра кислотности  $D = -1,15 \text{ (мДж/м}^2\text{)}^{1/2}$ . Определяемые ранее значения параметра кислотности для СЭВА различных марок всегда находились в отрицательном диапазоне. Была обнаружена зависимость  $D$  от процентного содержания винилацетатных группировок в СЭВА и получаемые значения обосновывались влиянием карбонильной группы, входящей в состав данных группировок [28].

Метод Бергер (таблица 3.5) дает основания полагать, что присутствие НПС усиливает кислотность поверхности композитов. Во всех случаях модификации наблюдается возрастание параметра кислотности поверхности, проявляющееся в различной степени в зависимости от марки НПС. Отметим наиболее выраженное в данном плане влияние смол марок В, 2353, С<sub>9</sub> Политер и 3247-9. Заметно слабее повышение параметра D для модификаторов С200S и Шинпласт. Здесь не наблюдается согласия с параметром кислотности самой смолы и возможно, это обусловлено различием в распределении модификатора в полимерной матрице и степенью выхода его на поверхность.

Таблица 3.5 – Составляющие СПЭ и параметр кислотности полиолефиновых композиционных материалов (метод Бергер).

№ п/п	Образец	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )	D (мДж/м <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
1	2	3	4	5	6
1	СЭВА без модификатора	27,3	10,4	37,7	-1,15
2	СЭВА + НПС Марка Б	29,7	8,5	38,2	2,4
3	СЭВА + НПС 6390 МА	29,4	16,4	46,8	3,9
4	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Политер	26,5	24,2	50,7	5,1
5	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	29,0	16,7	45,7	1,5
6	СЭВА + НПС 2353	22,8	38,6	61,4	5,0
7	СЭВА+ НПС Марка В	27,6	15,7	43,3	5,8
8	СЭВА + НПС БР - 1	26,8	14,8	41,6	3,8
9	СЭВА + НПС 3247-9	27,0	19,8	46,9	5,8
10	СЭВА + НПС Шинпласт	28,4	13,8	42,2	0,3
11	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	30,1	13,1	43,1	4,3
12	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	25,9	18,6	44,5	2,9
13	СЭВА + НПС 3247-7	29,0	11,2	50,2	1,1
14	СЭВА + НПС БР - 1 МАН	27,3	13,7	41,0	4,2

Продолжение таблицы 3.5

1	2	3	4	5	6
15	СЭВА + НПС R1100S	27,4	12,5	39,9	4,0
16	СЭВА + НПС С <sub>5</sub> ТНХК	26	21	47	1,5
17	СЭВА + НПС Эскорец 1304	28,7	12,8	41,5	2,5
18	СЭВА + НПС С200S	28,0	9,0	37,0	-0,4
19	ПЭВД без модификатора	28,2	14,5	42,7	2,5
20	ПЭВД + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	28,4	15,0	43,4	3,7
21	ПЭВД + НПС 2353	25,3	16,9	42,2	3,7
22	ПЭВД + НПС БР 1	24,9	21,6	46,5	1,7
23	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	31,9	6,7	38,6	4,8
24	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	21,2	17,5	38,7	-0,1
25	ПЭВД + НПС С200S	29,2	12,0	41,2	2,5

Кроме этого, в некоторых случаях (например, при добавлении смолы 2353) наблюдается значительное возрастание кислотно-основной составляющей СПЭ материала. Что касается полиэтиленовых композиций, наибольшее воздействие на кислотные свойства поверхности оказывает НПС С<sub>5-9</sub>, а БР-1 и БР-1 МАН напротив, понижают ее.

Проведем анализ результатов, полученных с использованием двух других методов – таблицы 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Составляющие и параметры СПЭ композиционных материалов (метод нелинейных систем)

№ п/п	Образец	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
1	СЭВА без модификатора	36,3	0,3	1,1	1,2	37,5
2	СЭВА + НПС Марка Б	29,0	2,6	0,2	1,6	30,6

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7
3	СЭВА + НПС 6390 МА	30,4	9,5	0,3	1,8	32,2
4	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Политер	37,1	4,5	0,6	3,2	40,3
5	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	25,7	3,9	7,7	11,0	36,7
6	СЭВА + НПС 2353	30,2	7,8	0,9	5,4	35,6
7	СЭВА+ НПС Марка В	35,2	4,5	0,1	1,3	36,5
8	СЭВА + НПС БР1	34,4	4,5	1,0	4,3	38,7
9	СЭВА + НПС НПС 3247-9	38,7	2,6	0,8	2,9	41,6
10	СЭВА + НПС Шинпласт	35,1	3,8	1,0	3,9	39,0
11	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	34,5	5,3	1,1	4,8	39,2
12	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	34,8	2,90	1,3	3,8	38,6
13	СЭВА + НПС 3247-7	36,3	0,5	0,3	0,8	37,2
14	СЭВА +НПС БР-1 МАН	35,1	4,5	0,8	3,8	38,9
15	СЭВА + НПС R1100S	31,2	3,7	3,9	7,6	38,8
16	СЭВА + НПС С <sub>5</sub> ТНХК	18,3	5,3	5,89	11,1	29,4
17	СЭВА + НПС Эскорец 1304	39,7	1,0	0,8	1,7	41,5
18	СЭВА + НПС С200S	25,4	2,6	1,2	3,6	28,9
19	ПЭВД + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	35,2	4,2	0,1	1,3	36,4
20	ПЭВД без модификатора	25,0	5,3	3,7	8,9	33,9
21	ПЭВД + НПС 2353	23,7	9,6	4,8	13,6	37,4
22	ПЭВД + НПС БР 1	37	4,2	0,1	1,3	38,3
23	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	40,1	0,8	0,05	0,4	40,5
24	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	32,5	1,1	1,2	2,3	34,8
25	ПЭВД + НПС С200S	33,6	5,5	0,3	2,4	30,1

Таблица 3.7 – Составляющие и параметры СПЭ композиционных материалов (пространственный метод).

№ п/п	Образец	$\gamma^{LW}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma^{ab}$ (мДж/м <sup>2</sup> )	$\gamma$ (мДж/м <sup>2</sup> )
1	2	3	4	5	6	7
1	СЭВА без модификатора	30,3	1,6	4,6	5,5	35,8
2	СЭВА + НПС Марка Б	32,8	1,9	2,5	4,4	37,2
3	СЭВА + НПС 6390 МА	27,7	8,6	5,9	14,2	41,9
4	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Политер	25,4	11,4	8,5	19,7	45,1
5	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	26,1	8,3	7,9	16,1	42,3
6	СЭВА + НПС 2353	29,4	21,2	15,3	36,1	55,4
7	СЭВА+ НПС Марка В	28,9	5,6	5,1	10,7	39,6
8	СЭВА + НПС БР1	26,7	5,8	5,3	11,1	37,8
9	СЭВА + НПС НПС 3247-9	27,4	8,3	6,3	14,5	41,8
10	СЭВА + НПС Шинпласт	36,4	0,8	0,9	1,7	38,0
11	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	29,2	5,6	4,5	10,5	39,7
12	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	26,4	6,2	7,4	13,5	40,0
13	СЭВА + НПС 3247-7	30,0	3,1	4,9	7,7	37,7
14	СЭВА +НПС БР-1 МАН	27,9	5,5	4,1	9,4	37,3
15	СЭВА + НПС R1100S	29,2	2,6	5,4	7,4	36,6
16	СЭВА + НПС С <sub>5</sub> ТНХК	25,4	7,7	9,0	16,6	42,0
17	СЭВА + НПС Эскорец 1304	27,4	7,7	3,9	11,0	38,4
18	СЭВА + НПС С200S	29,2	2,0	3,8	5,5	34,7
19	ПЭВД + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	27,5	6,1	5,4	11,5	39,0
20	ПЭВД без модификатора	29,0	4,8	4,8	9,6	38,6
21	ПЭВД + НПС 2353	20,6	9,5	9,3	18,1	39,4
22	ПЭВД + НПС БР 1	25,8	7,9	7,1	14,9	40,1
23	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	30,6	4,4	1,8	5,6	36,3

Продолжение таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6	7
24	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	22,9	2,8	10,1	10,6	33,5
25	ПЭВД + НПС С200S	27,4	7,9	3,2	10,1	37,4

Ниже, на рис.3.2 и 3.2 приведены иллюстрации к нахождению компонентов и параметров СПЭ пространственным методом для образцов СЭВА + НПС 2353 и ПЭВД + НПС С200S. На рисунках представлено решение уравнения плоскости (1.9) для данных композиционных материалов.

В целом можно сказать, что поверхность модифицированных образцов характеризуется высокой активностью. Величины электронодонорного и электроноакцепторного параметров СПЭ достигают сравнительно высоких значений. Если для «чистого» СЭВА  $\gamma^+$  и  $\gamma^-$  составляют 1,6 и 4,6 мДж/м<sup>2</sup>, то для модифицированных образцов данные значения достигают 11,4 и 8,5 (НПС С<sub>9</sub> Политер), 9,8 и 9,5 (НПС С<sub>9</sub> Ангарск), 21,2 и 15,3 (НПС 2353) мДж/м<sup>2</sup>, соответственно.

Наибольшую «неактивность» поверхностных свойств проявляет образец СЭВА+ НПС Шинпласт, его кислотно-основная составляющая СПЭ всего 1,6 мДж/м<sup>2</sup> из-за близкого к нулю кислотного параметра.

Интересно влияние НПС на кислотно-основные свойства полиэтиленовых композиций. Поверхность немодифицированного полиэтилена характеризуется величинами  $\gamma^+$  и  $\gamma^-$ , равными 6,1 и 5,4 мДж/м<sup>2</sup>. Полиэтилен исследуемой нами марки не содержал антиоксиданта и, возможно, данные сравнительно высокие значения обусловлены различными кислородосодержащими группами, образующимися на поверхности при формировании образцов.

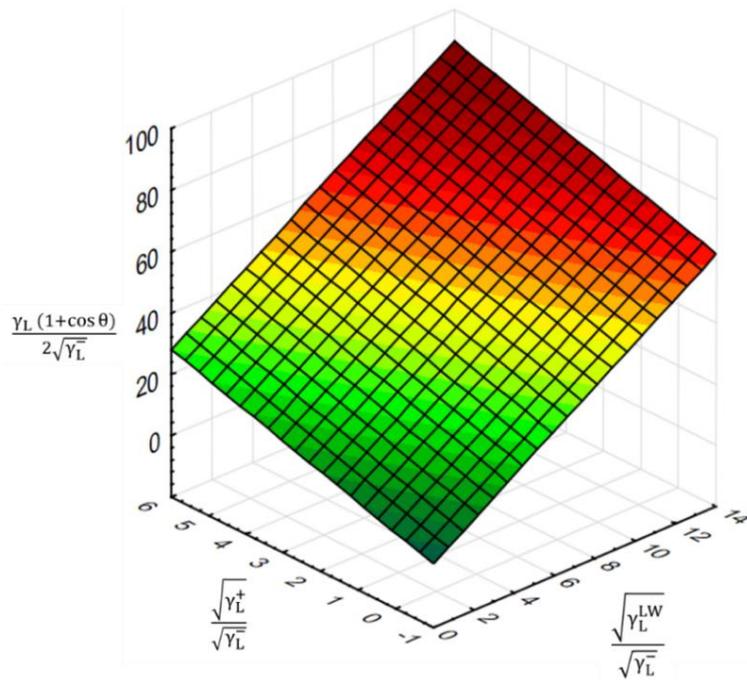


Рисунок 3.2 – Иллюстрация к определению параметров СПЭ пространственным методом для СЭВА + НПС 2353.

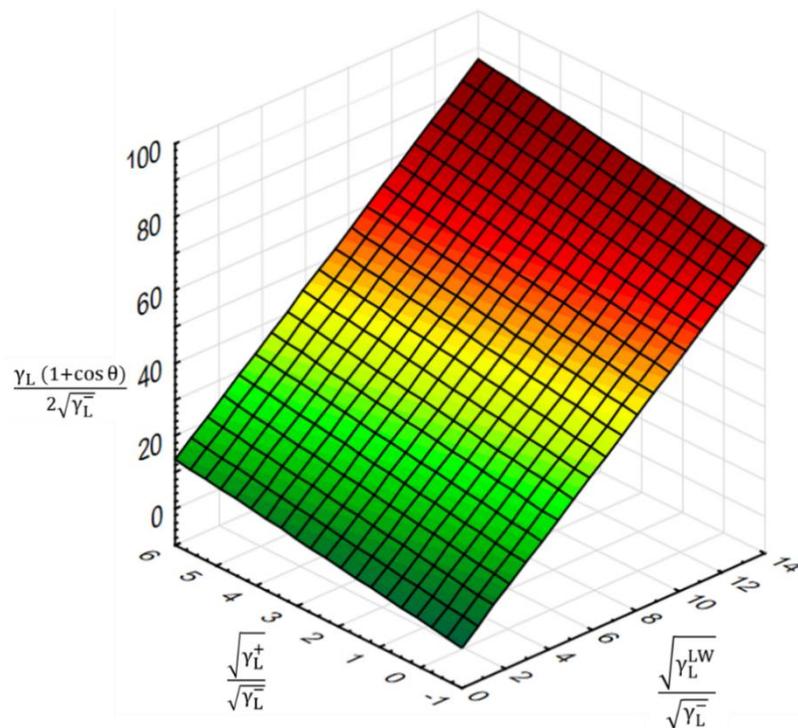


Рисунок 3.3 – Иллюстрация к определению параметров СПЭ пространственным методом для ПЭВД + НПС С200S

Параметр кислотности, определяемый методом Бергер, составил 2,5 (мДж/м<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>. В результате добавления смол картина изменяется, но совершенно различно в зависимости от марки НПС. Так, смолы С<sub>9</sub> Ангарск и С<sub>5-9</sub> понижают оба комплиментарных параметра СПЭ, а смола 2353 оба их повышает. НПС БР-1 МАН кислотный параметр почти в 3 раза понижает, а основной при этом почти в 3 раза становится больше относительно немодифицированного полиэтилена (таблица 3.7).

Таким образом, добавление НПС в исследованные полиолефиновые композиции изменяет поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики последних. Большинство исследованных марок НПС способствуют повышению функциональной активности поверхности композиционных материалов на основе СЭВА, возрастанию кислотно-основной составляющей и параметра кислотности D. В случае полиэтиленовых композиций изменения также регистрируются, однако они носят неоднозначный характер.

Очевидно, полученные данные обусловлены различиями в межфазных взаимодействиях модификаторов и полимерной матрицы. Для выяснения характера данного взаимодействия необходимо было ответить на вопрос о совместимости полиолефинов и НПС.

### **3.4 Оценка термодинамической совместимости исследованных полиолефинов и нефтеполимерных смол**

Во многих зарубежных литературных источниках, упомянутых нами в Главе 1, говорится о совместимости НПС и полимеров, в т.ч. полиолефинов [89, 90, 92]. Однако данные утверждения носят описательный характер и доказательной базы не приводится. Возможно, речь идет об алифатических смолах, содержащих большое количество метиленовых звеньев, так как именно смолы такого вида наиболее распространены за рубежом. Отечественные НПС в большей степени ароматические, дициклопентадиеновые. Для конкретизации вопроса термодинамической совместимости нами было проведено комплексное

исследование полиолефиновых композиций со смолами некоторых марок [142,143].

Исследовались композиции:

1. ПЭВД + НПС 2353
2. ПЭВД + НПС C<sub>5-9</sub>
3. СЭВА + НПС 2353
4. СЭВА + НПС 6390 МА

Поскольку о совместимости компонентов можно судить по характеру ДСК-кривых, данный эксперимент был проведен нами для образцов №№ 1-2 в сравнении с немодифицированным полиэтиленом (рисунок 3.4). Было обнаружено снижение степени кристалличности при модификации на 4,5% для композиции №1 и на 5% для композиции №2, что логично связать с присутствием 5% масс. аморфного модификатора. Степень кристалличности определялась по Б.Вундерлиху [144] и для немодифицированного полиэтилена составила 23%. Наиболее важным является тот факт, что смещения температуры плавления, которое говорит о совместимости компонентов, при модификации смолой практически не происходит (рисунок 3.4).

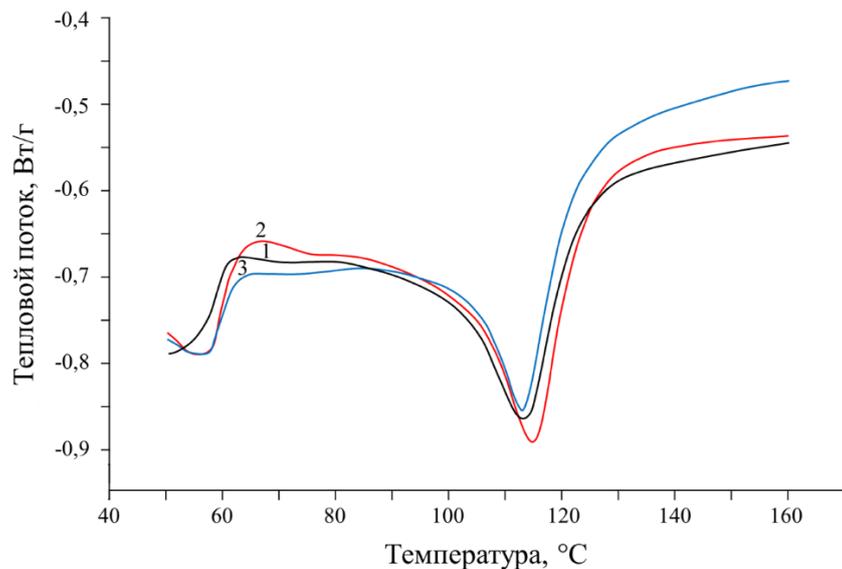


Рисунок 3.4 – ДСК-кривые для немодифицированного ПЭВД (1), ПЭВД + НПС 2353 (2), ПЭВД + НПС C<sub>5-9</sub> (3).

Выводы о термодинамической совместимости компонентов можно сделать, анализируя зависимость оптической плотности полимерных пленок от концентрации модификатора. На рисунке 3.5 (а, б) приведены данные кривые для образцов СЭВА+НПС 6390МА и СЭВА+НПС 2353. В данном методе излом на зависимости свидетельствует об образовании второй фазы и соответствует пределу растворимости вводимого модификатора в полимере.

СЭВА в силу своей гетерогенности имеет довольно высокую оптическую плотность, которая в присутствии малых количеств новой фазы меняется незначительно и практически линейно возрастает при увеличении содержания НПС в композиции. Можно отметить, что при содержании в СЭВА до 1% НПС 2353, прозрачность пленки остается на начальном уровне и, таким образом, данное содержание можно считать пределом растворимости НПС 2353 в СЭВА [142].

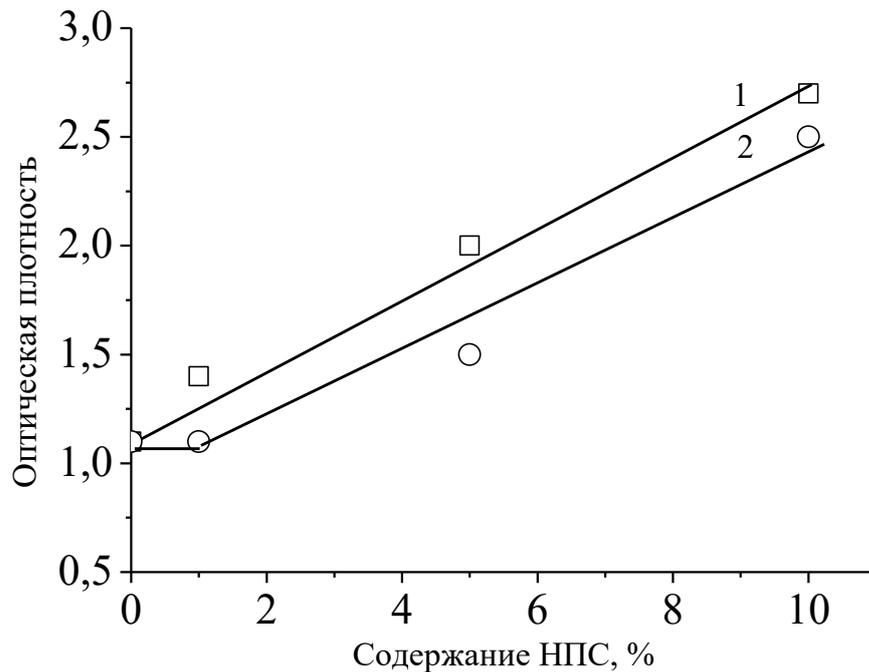


Рисунок 3.5 – Зависимость оптической плотности образца СЭВА от содержания смолы НПС 6390МА (1) и НПС 2353 (2).

Признаком совместимости является также образование не расслаивающегося раствора при растворении компонентов в общем растворителе

[145], для чего нами были приготовлены разбавленные растворы НПС 2353 и СЭВА в *o*-ксилоле, при объединении которых образовался расслоившийся раствор (рисунок 3.6).

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что композиции на основе ПЭВД и СЭВА с добавлением нефтеполимерных смол в количестве 5% масс. при комнатных температурах термодинамически нерастворимы друг в друге и смолы образуют в исследованных полиолефиновых композициях отдельную фазу.



Рисунок 3.6 – Раствор НПС 2353 и СЭВА-14 в *o*-ксилоле

Таким образом, с учетом факта несовместимости разбавленных растворов, можно предположить, что растворимость НПС 2353 в СЭВА не более 1%, а растворимость полимера в НПС существенно меньше [142].

### **3.5. Влияние нефтеполимерных смол на кристаллическую структуру полиолефинов**

В разделе 3.4 отмечалось, что в присутствии смолы степень кристалличности ПЭВД снижается приблизительно на 5%, что объясняется наличием в композиции такого же количества аморфного модификатора. Эти данные были получены при изучении ДСК-кривых. Для более детального анализа данного вопроса нами были

сняты релаксационные спектры немодифицированных полимеров, полимеров с НПС и некоторые варианты для полиэтиленовых композиций, содержащих смолу и Ирганокс 1010, поскольку исследуемый нами ПЭВД изначально не содержал в своем составе антиоксиданта. Зависимости тангенса угла механических потерь от температуры представлены на рисунках 3.7-3.8.

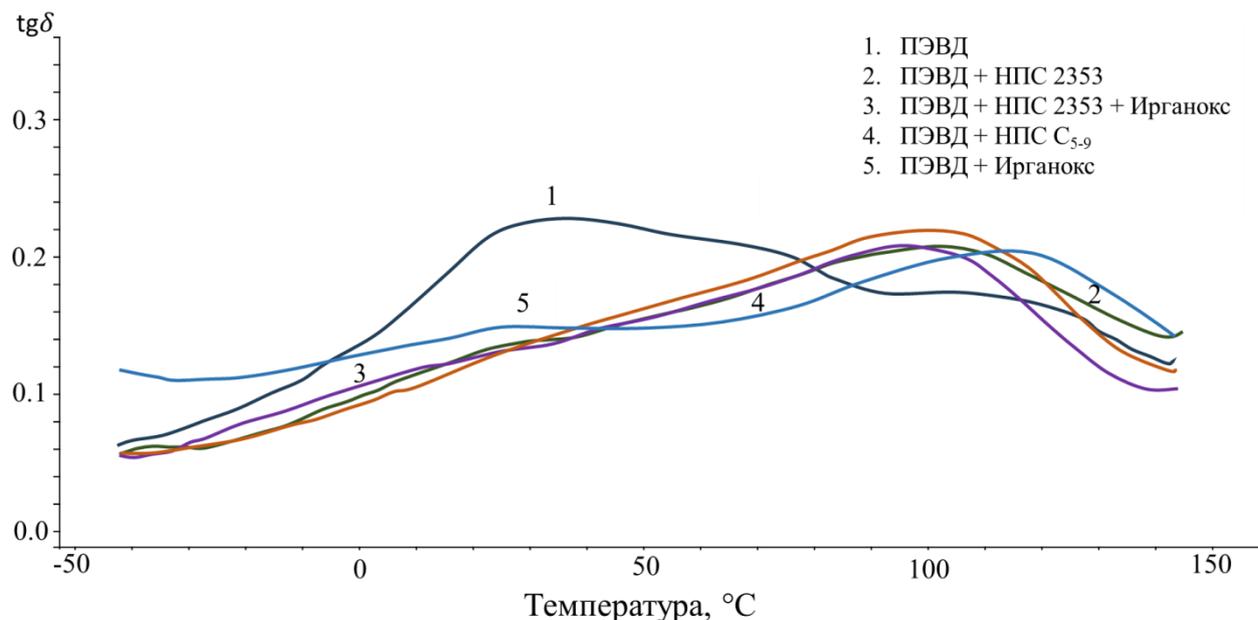


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь образцов на основе ПЭВД 153

Отметим сразу, что определение температуры стеклования как немодифицированных полимеров, так и композиционных материалов не входило в нашу задачу. Тем более что максимумы, соответствующие потерям при температуре стеклования (для СЭВА около  $-40^{\circ}\text{C}$ , для ПЭВД ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ ) не были обнаружены в исследуемом нами диапазоне. У кристаллических полимеров зачастую метод ДМА не определяет  $T_g$ , поскольку этому препятствует каркас из кристаллических образований [142].

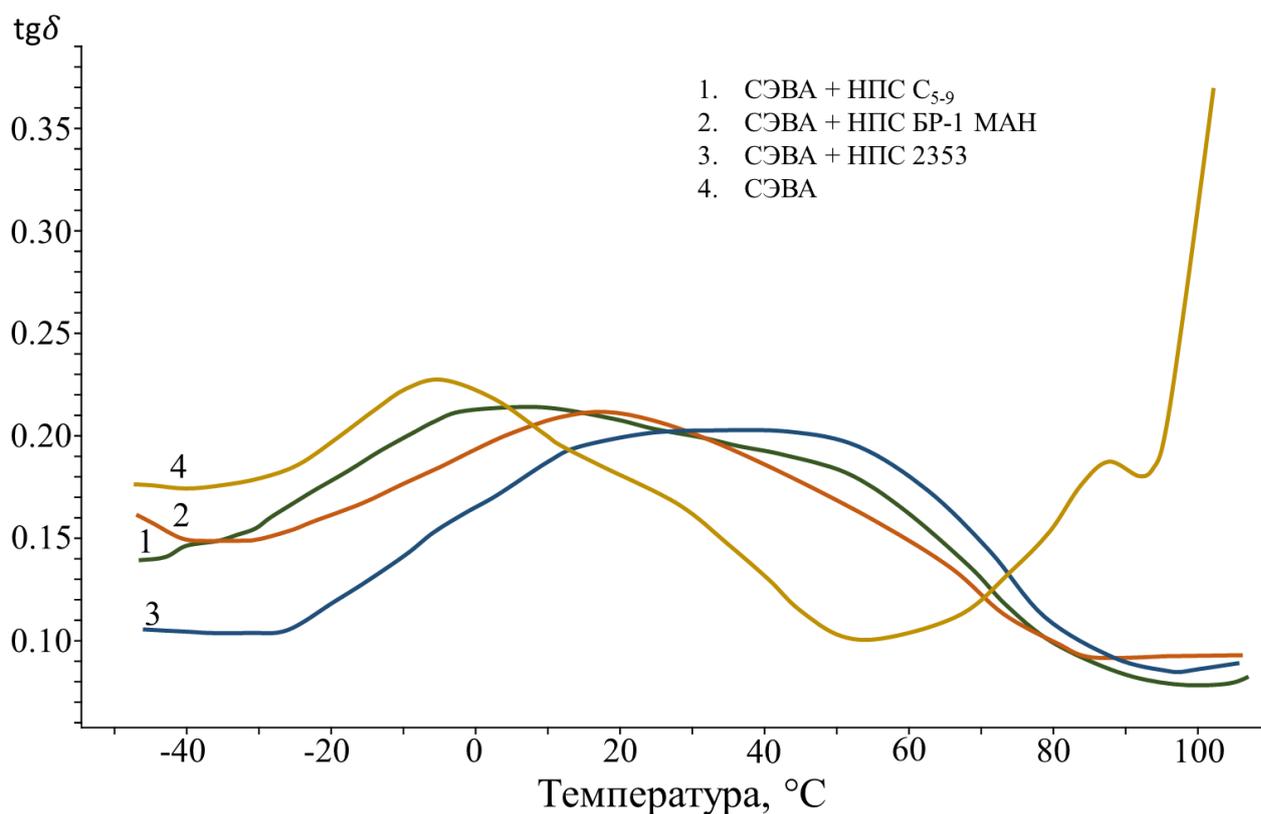


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь образцов на основе СЭВА 14

Релаксационные спектры немодифицированных ПЭВД и СЭВА демонстрируют широкие размытые максимумы (от -30 до 90°C для СЭВА и от -30 до 125°C для ПЭВД). В этой области для полиолефинов обычно наблюдаются релаксационные переходы, связанные с локальной подвижностью СН<sub>2</sub>-групп в кристаллической фазе как в лучах сферолитов, так и в межлучевом объеме, в аморфных участках лучей сферолитов, в переходных слоях от кристаллической к аморфной фазе, подвижность которых затруднена для полимерных цепей, концы которых закреплены в кристаллитах [142, 146-148].

Из рисунков 3.7-3.8 следует, что интегральный максимум, который наблюдается при комнатных температурах для ПЭВД и примерно при 5-10°C ниже нуля для СЭВА при добавлении НПС, Ирганокса 1010 и совместно смолы с антиоксидантом (кривая 3 рисунок 3.7) смещается в различной степени в сторону более высоких температур

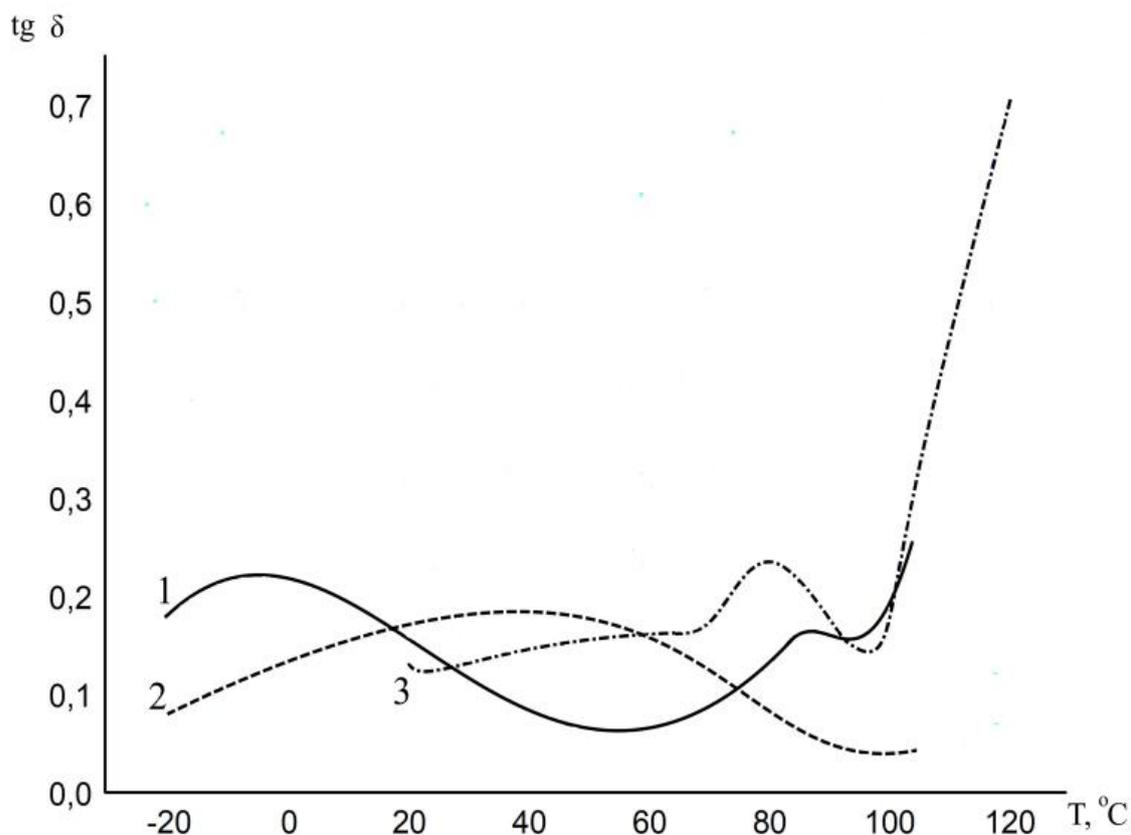


Рисунок 3.9 – Спектры релаксации немодифицированного СЭВА (1), СЭВА +НПС 2353 (2), НПС 2353 (3)

Для интерпретации этого факта логично предположить, что спектр добавки перекрывает спектр полимера [142]. Данное предположение было нами проверено посредством наложения спектров немодифицированного СЭВА, СЭВА с НПС и самой НПС. В качестве НПС была выбрана смола марки 2353. Данное наложение релаксационных спектров представлено на рисунке 3.9. Для НПС 2353 температура размягчения составляет  $115^{\circ}\text{C}$ . Тонкая структура спектров при данной частоте (1 Гц) не регистрируется и рисунок 3.9 демонстрирует усредненную картину, которая, тем не менее, подтверждает выдвинутое предположение.

### 3.6 Физико-механические свойства композиций, модифицированных НПС

#### 3.6.1 Оптимизация процентного содержания НПС в образцах

Согласно имеющимся литературным данным, смолы добавляются в состав полимерной композиции в достаточно большом количестве [84]. В работе [6] сообщалось об использовании НПС марки «Эскорец» в составе липких лент для антикоррозионной защиты труб в количестве 25% масс. Однако высокое содержание НПС в композиции может приводить к потере прочностных и других свойств, поэтому оптимизация процентного содержания НПС представляла в нашей работе важную задачу. Для ее решения были оценены физико-механические свойства - разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  образцов на основе СЭВА с содержанием смолы 1, 5 и 10 % масс. Исследовались НПС двух марок – 6390 МА и 2353. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве композиций с НПС в зависимости от концентрации смолы

№ п/п	Образец	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
1	СЭВА без модификатора	11	618
2	СЭВА + 1% НПС 2353	16	750
3	СЭВА + 5% НПС 2353	16,5	805
4	СЭВА + 10% НПС 2353	16	778
5	СЭВА + 1% НПС 6390 МА	14	706
6	СЭВА + 5% НПС 6390 МА	15	762
7	СЭВА + 10% НПС 6390 МА	13	702

Полученные данные однозначно определяют концентрацию НПС – 5%, способствующую достижению наилучших физико-механических показателей как в случае одной смолы, так и в случае другой.

Поэтому в дальнейшем нами изучались композиционные материалы с добавлением смолы в количестве 5% масс. Заметим, что положительный эффект модификации чуть в меньшей степени сохраняется во всем исследованном диапазоне.

Здесь необходимо отметить, что нами были также исследованы поверхностно-энергетические характеристики композиционных материалов в зависимости от содержания смолы на примере сэвильеновых композиций со смолами марок 2353 и 6390 МА. В результате не удалось установить однозначной зависимости данных свойств от содержания НПС.

### 3.6.2 Разрушающее напряжение, относительное удлинение и модуль упругости композитов

Разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$  были определены для всех полиолефиновых образцов [149]. Приведенные ниже данные (таблица 3.9) дают представление, как модификация смолами влияет на основные физико-механические характеристики материалов.

Таблица 3.9 – Физико-механические характеристики полиолефиновых композиций

№ п/п	Образец	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
1	2	3	4
1	СЭВА без модификатора	11	600
2	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	20	718
3	СЭВА + НПС 3247-7	19	720
4	СЭВА + НПС БР-1	18	891

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4
5	СЭВА + НПС С <sub>5</sub> ТНХК	18	766
6	СЭВА + НПС Шинпласт	17	798
7	СЭВА + НПС 2353	16,5	805
8	СЭВА+ НПС Марка В	16	743
9	СЭВА + НПС Марка Б	15	753
10	СЭВА + НПС 6390 МА	15	762
11	СЭВА + НПС БР-1 МАН	14	800
12	СЭВА + НПС R1100S	14	706
13	СЭВА + НПС С200S	14	688
14	СЭВА + НПС Эскорец 1304	13	872
15	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	13	680
16	СЭВА + НПС 3247-9	12	750
17	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Политер	12	690
18	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	12	640
19	ПЭВД без модификатора	12	340
20	ПЭВД + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	17	833
21	ПЭВД + НПС 2353	13	760
22	ПЭВД + НПС БР-1	13	546
23	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	13	430
24	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	13	487
25	ПЭВД + НПС С200S	12	530

Анализируя полученные результаты можно увидеть, что все исследованные смолы в различной степени способствуют возрастанию как разрушающего напряжения при растяжении, так и относительного удлинения модифицированных образцов. К самым эффективным модификаторам СЭВА в плане возрастания  $\sigma$  можно отнести НПС марок С<sub>5-9</sub>, 3247-7, БР-1 и С<sub>5</sub> ТНХК, они усиливают прочность

образцов на 65-80%. Относительное удлинение при добавлении смол также возрастает, особенно выделяются в данном плане композиции, модифицированные НПС БР-1 (891%) и Эскорец 1304 (872%). Таким образом, марка БР-1 является смолой, улучшающей оба указанных физико-механических свойства. Кроме БР-1, можно выделить марки С<sub>5</sub> ТНХК и 2353, которые также повышают  $\sigma$  и  $\epsilon$  сэвиленовых композиций.

Нами было обнаружено, что для композиций на основе СЭВА значения  $\sigma$  зависят от абсолютной разницы параметров кислотности смолы и полимера, т.е. приведенного параметра кислотности  $\Delta D = |D_{\text{смола}} - D_{\text{СЭВА}}|$  [150,151]. Возрастание значения  $\Delta D$  сопровождается увеличением  $\sigma$  (рисунок 3.10).

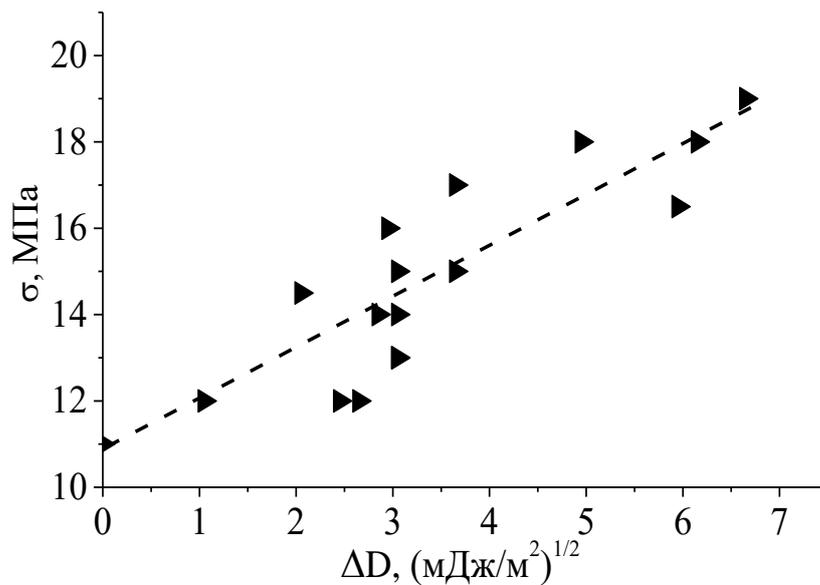


Рисунок 3.10 Зависимость разрушающего напряжения от приведенного параметра кислотности образцов на основе СЭВА.

Кроме этого, было замечено, что наиболее высокие значения разрывной прочности наблюдаются при модификации смолами, имеющими в своем составе высокое количество олефиновых протонов типа В (и двойных связей) и имеющих наиболее высокие значения параметра кислотности  $D$ . Чистый СЭВА характеризуется основной природой поверхности ( $D = -1,15$ ), поэтому высокие значения параметра кислотности  $D$  смол предполагают успешное кислотно-

основное взаимодействие и, как следствие, более высокие значения разрывной прочности.

Что касается модифицированных полиэтиленовых образцов, можно отметить для них практически неизменяющиеся значения разрушающего напряжения при растяжении по сравнению с немодифицированным образцом. Исключение составляет композиция ПЭВД + НПС С<sub>9</sub> Ангарск, имеющая  $\sigma = 17$  МПа. Однако все из представленных марок смол способствуют возрастанию относительного удлинения композиций при разрыве. Вновь наилучшие результаты по сравнению с чистым полиэтиленовым образцом демонстрирует НПС марки С<sub>9</sub> Ангарск, для которой  $\epsilon$  составляет 833%.

Для некоторых смолосодержащих композиций на основе СЭВА нами был определен показатель текучести расплава и установлено, что присутствие смолы не влияет на данный показатель.

Для ряда исследуемых полимерных композиционных материалов нами были определены модули упругости и степень усиления композита  $k$ . Степень усиления композита выступает одной из основных характеристик эффективности наполнения и определяется формулой [152]:  $k = E_k / E_p$  ( $E_k$  – модуль упругости композита,  $E_p$  – модуль упругости полимера). Полученные результаты представлены в таблице 3.10 для композитов на основе СЭВА и в таблице 3.11 для композитов на основе ПЭВД.

Таблица 3.10 – Модуль упругости и степень усиления композитов с НПС на основе СЭВА

№ п/п	Образец	Е, МПа	k
1	2	3	4
1	СЭВА без модификатора	47	1,0
2	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	68	1,5
3	СЭВА + НПС БР-1	60	1,3

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4
4	СЭВА + НПС БР-1 МАН	51	1,1
5	СЭВА + НПС 2353	48	1,0
6	СЭВА + НПС Шинпласт	45	1,0
7	СЭВА + НПС 1304	37	0,8

Таблица 3.11 - Модуль упругости и степень усиления композитов с НПС на основе ПЭВД

№ п/п	Образец	Е, Мпа	к
1	ПЭВД без модификатора	159	1,0
2	ПЭВД + НПС С200S	200	1,3
3	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	199	1,3
4	ПЭВД + НПС БР-1	170	1,1
5	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	168	1,1
6	ПЭВД + НПС 2353	131	0,8
7	ПЭВД + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	128	0,8

Анализируя данные таблиц 3.10 - 3.11, можно отметить, что некоторые НПС незначительно повышают модуль Юнга композитов на основе СЭВА, лучшие значения достигаются в случае использования марки С<sub>5-9</sub> (k=1.5) и БР-1 (k=1.3). Для полиэтиленовых образцов небольшое повышение модуля отмечается при добавлении смолы С200S и, как и в первом случае, марки С<sub>5-9</sub> (k=1.3).

Для некоторых смолосодержащих композитов нами были также определены температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  посредством динамического механического анализа (рисунки 3.11 - 3.12).

Влияние смол на  $E'$  особенно заметно при отрицательных температурах. Так, при  $T = -20^{\circ}\text{C}$  в присутствии смолы С<sub>5-9</sub>  $E'$  увеличивается в 3,4 раза относительно

немодифицированного образца и достигает 170 МПа. При комнатных температурах значения  $E'$  ожидаемо ниже, однако положительный эффект модификации сохраняется. Значение динамического модуля при 20°C для СЭВА+2353 и СЭВА+С<sub>5-9</sub> в 6-7 раз выше по сравнению с чистым СЭВА.

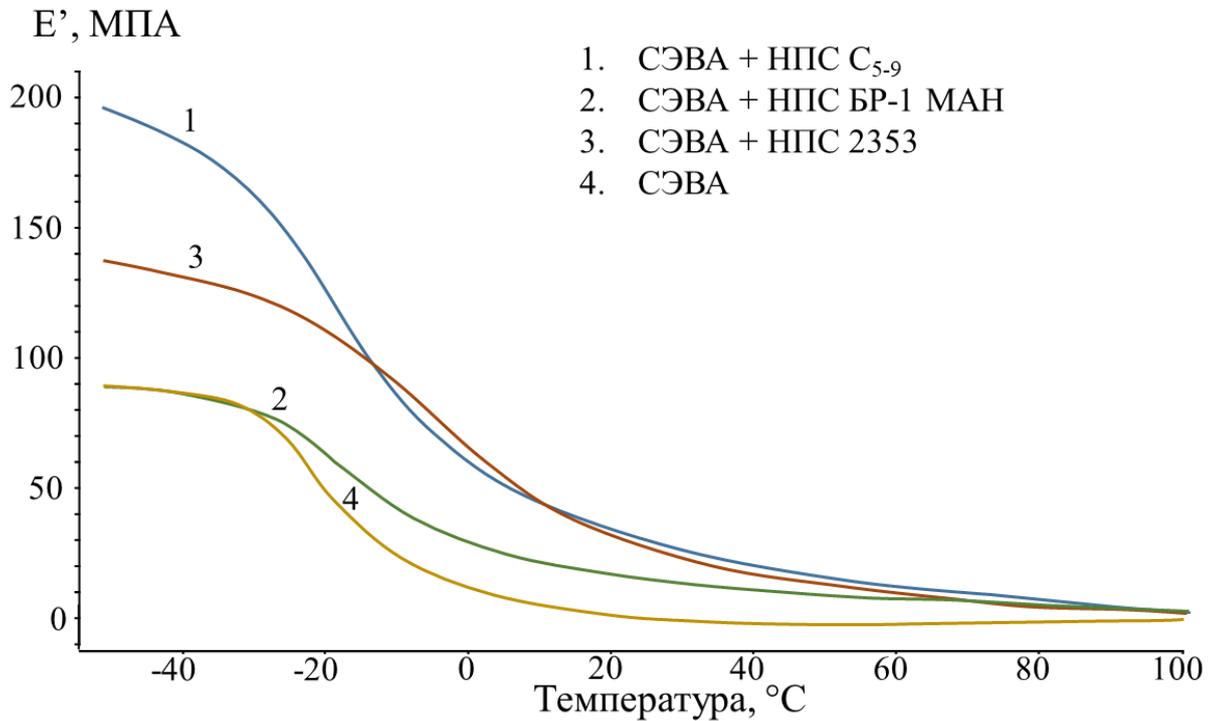


Рисунок 3.11 - Зависимость динамического модуля упругости от температуры для композитов на основе СЭВА

В случае полиэтиленовых образцов динамический модуль Юнга прогнозируемо выше сэвиленовых. При пониженных температурах (-20°C) явно отличается от остальных образец с добавлением Ирганокса 1010 и НПС 2353. Его значение  $E'$  достигает 225 МПа, в то время, как у остальных образцов оно находится в пределах 150-175 МПа. При комнатной температуре наименьшее значение  $E'$  имеет немодифицированный материал (~50 МПа), а наибольшее – вновь ПЭВД+Ирганокс 1010+НПС 2353 (около 110 МПа) [142] (рисунок 3.12).

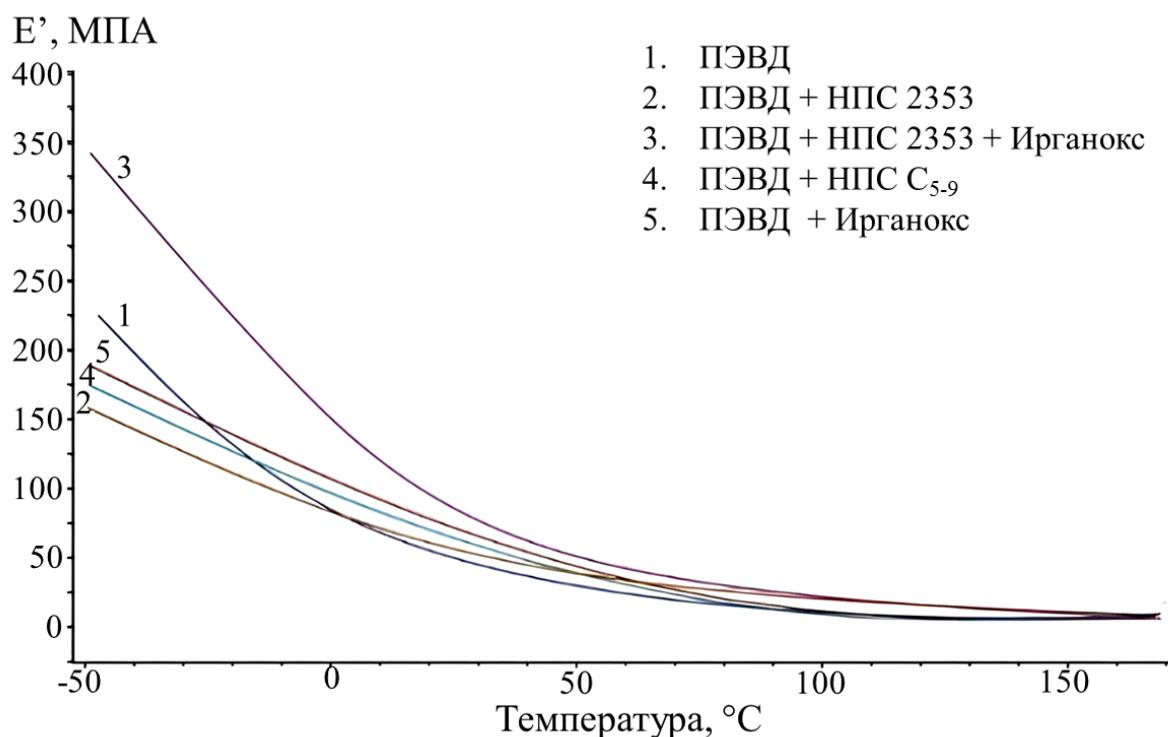


Рисунок 3.12 - Зависимость динамического модуля упругости от температуры для композитов на основе ПЭВД

Таким образом, наилучшей работоспособностью в плане повышения динамического модуля упругости для композиций на основе СЭВА обладают смолы марок БР-1 МАН, 2353 и C<sub>5-9</sub>, а для композиций на основе ПЭВД – марка 2353 в присутствии Ирганокса 1010.

В заключение выделим марки смол, которые хорошо зарекомендовали себя в вопросе улучшения различных физико-механических смол композиций на основе СЭВА и ПЭВД. Эти данные сведены в таблицу 3.12. Повышение свойств отмечено плюсом.

Судя по полученным данным, для композиционных материалов на основе СЭВА, в большей степени усилению различных физико-механических свойств способствуют НПС C<sub>5-9</sub>, БР-1, БР-1 МАН и 2353. Последняя из указанных марок неплохо работает также и в полиэтиленовых композициях.

Таблица 3.12 – Физико-механические характеристики композиций

НПС, марка	Свойство			
	$\sigma$	$\varepsilon$	E	E'
<b>Композиты на основе СЭВА</b>				
БР-1	+	+	+	Не иссл.
С <sub>5</sub> ТНХК	+	+	-	Не иссл.
2353	+	+	-	+
БР-1 МАН	+	+	-	+
С <sub>5-9</sub>	+	+	+	+
<b>Композиты на основе ПЭВД</b>				
2353	+	+	-	+ (с Ирганоксом 1010)
С <sub>9</sub> Ангарск	+	+	-	Не иссл.
С200S	-	-	+	Не иссл.
С <sub>5-9</sub>	-	-	+	Не иссл.

### 3.7 Термостабилизационные свойства нефтеполимерных смол

#### 3.7.1 Термическое поведение нефтеполимерных смол

Полиолефиновые смолосодержащие композиции формировались при 130°C для СЭВА и 170°C для ПЭВД, поэтому необходимо было получить информацию об индивидуальном термическом поведении смол.

Все марки смол были исследованы методами ДСК и ТГА, в результате которых было установлено, что НПС обладают практически схожим термическим поведением [131,132].

На рисунке 3.13 представлены ДСК и ТГА кривые для некоторых образцов НПС. У большинства смол начало потери массы происходит при температуре 125-135°C, половине потери массы соответствует температура немногим выше 400°C.

К 550°C термическое разложение смол в основном заканчивается (рисунок 3.13). Однако, проведя сравнительный анализ, можно выделить смолы, характеризующиеся наилучшей и наихудшей термостойкостью. Их сравнительный термический анализ представлен на рисунке 3.14.

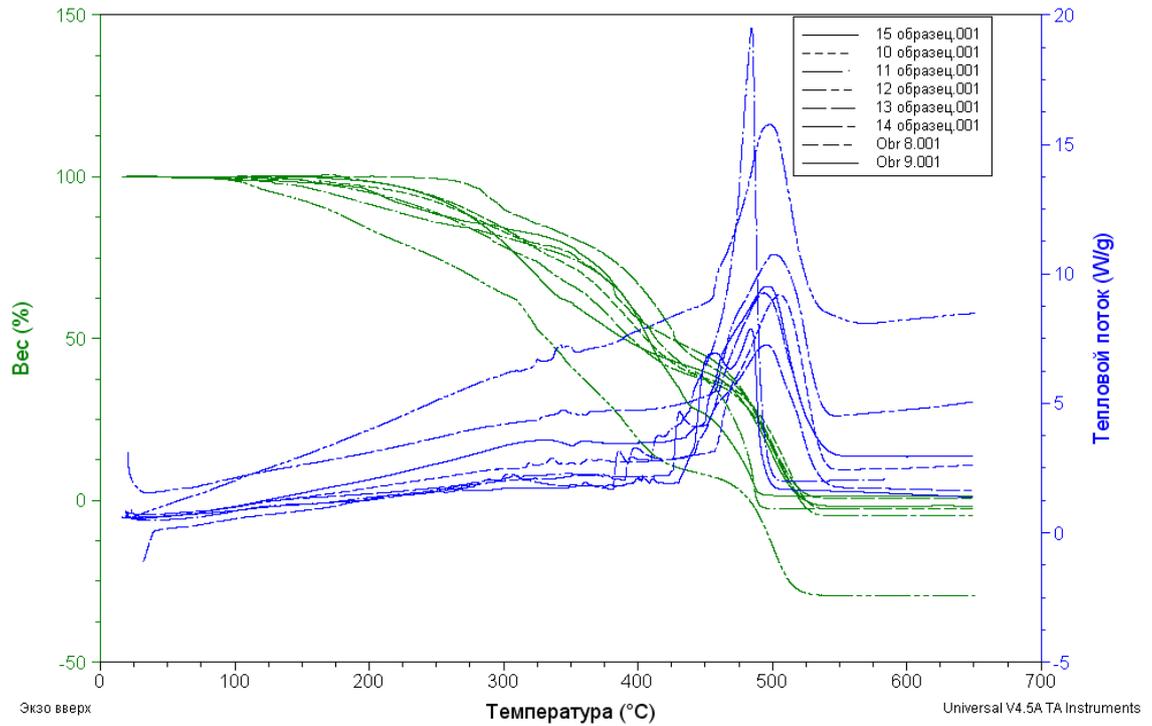


Рисунок 3.13 - ДСК и ТГА-кривые для некоторых марок НПС

Было определено, что наилучшей термостойкостью обладает НПС марки ПЛАСТ 2, наихудшей – НПС С<sub>5-9</sub>. Так, для НПС ПЛАСТ 2 начало потери массы происходит при 275°C, половине потери массы соответствует температура 425°C. Невелик для данной смолы тепловой эффект термоокислительной деструкции. Напротив, наименее термостойкий образец среди исследованных НПС – марка С<sub>5-9</sub>. Потеря массы в данном случае начинается немного выше 100°C, а половину массы смола теряет уже в районе 300°C (Рисунок 3.14).

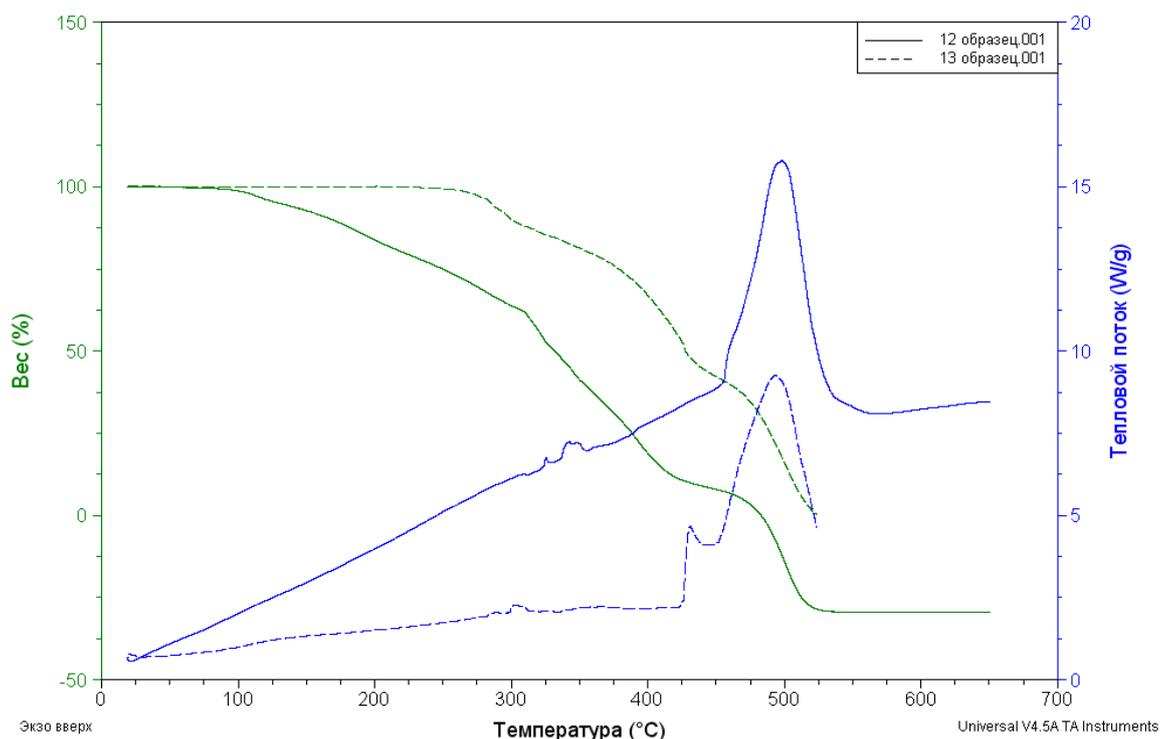


Рисунок 3.14 - Сравнительный термический анализ наиболее (ПЛАСТ 2) и наименее ( $C_{5,9}$ ) термостойкой смолы

Отметим, что многие из исследованных смол ( $C_9$  Политер,  $C_9$  Ангарск,  $C_5$  ТНХК, марка В) обладают термостабильностью, близкой к марке ПЛАСТ 2. Проведенное исследование позволяет определить смолы, которые предпочтительнее использовать при температурах формования композиционных материалов. Однако, анализ термостабильности даже самой нестойкой в данном плане смолы позволяет применять ее для модификации [131,132].

### 3.7.2 Термический анализ композиционных материалов на основе СЭВА

Представляло интерес проследить, как модификация смолами влияет на термическое поведение исследуемых полиолефинов [151]. Для выяснения данного вопроса нами были сняты ДСК и ТГА-зависимости ПЭВД и СЭВА в немодифицированном состоянии и в присутствии некоторых смол. У образцов на

основе СЭВА модификация проводилась марками НПС 2353, R1100S, C<sub>5</sub> ТНХК, C<sub>5-9</sub>, у образцов на основе ПЭВД – марками 2353 и C<sub>5-9</sub> (рисунки 3.15 -3.17).

Во всех случаях было обнаружено, что эндотермический пик, связанный с плавлением кристаллической фазы полиолефинов, не меняет своего положения, оставаясь для СЭВА в районе 95°C, для ПЭВД – в районе 112-113°C. Однако пик, обусловленный термоокислительной деструкцией (у СЭВА наблюдаемый в области 200-260°C, а у ПЭВД в области 200-275°C, во всех случаях видоизменяется (рисунки 3.15 -3.17). Нами было обнаружено, что при модификации смолами тепловой эффект термоокислительной деструкции, который оценивается по площади данного пика, в различной степени уменьшается.

Для образцов на основе СЭВА тепловой эффект термоокислительной деструкции уменьшается

- для образца СЭВА + НПС 2353 – в 29,3 раза;
- для образца СЭВА + НПС R1100S – в 23 раза;
- для образца СЭВА + НПС C<sub>5</sub> ТНХК – в 39,6 раз;
- для образца СЭВА + НПС C<sub>5-9</sub> – почти в 40 раз.

Для образцов на основе ПЭВД данное уменьшение регистрируется, однако оно не столь заметно выражено.

Анализ термогравиметрии показал, что введение НПС во всех случаях положительным образом сказывается на термических характеристиках образцов – температурах начала и половине потери массы, а также проценту потери массы на максимуме пика термоокисления. Данные результаты приведены в таблицах 3.13 и 3.14.

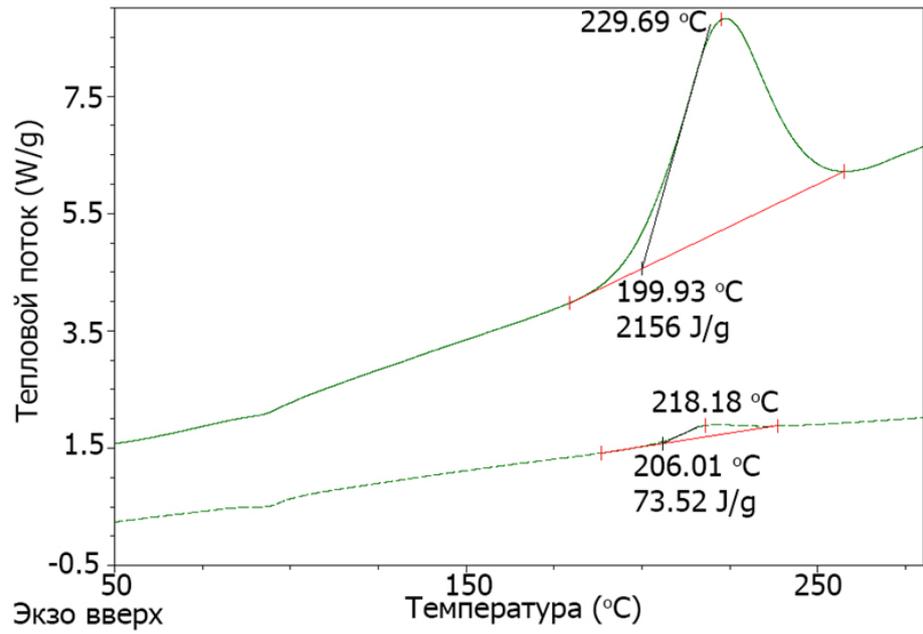


Рисунок 3.15 – ДСК-кривые для СЭВА (сплошная линия) и для СЭВА +5% НПС 2353 (пунктир)

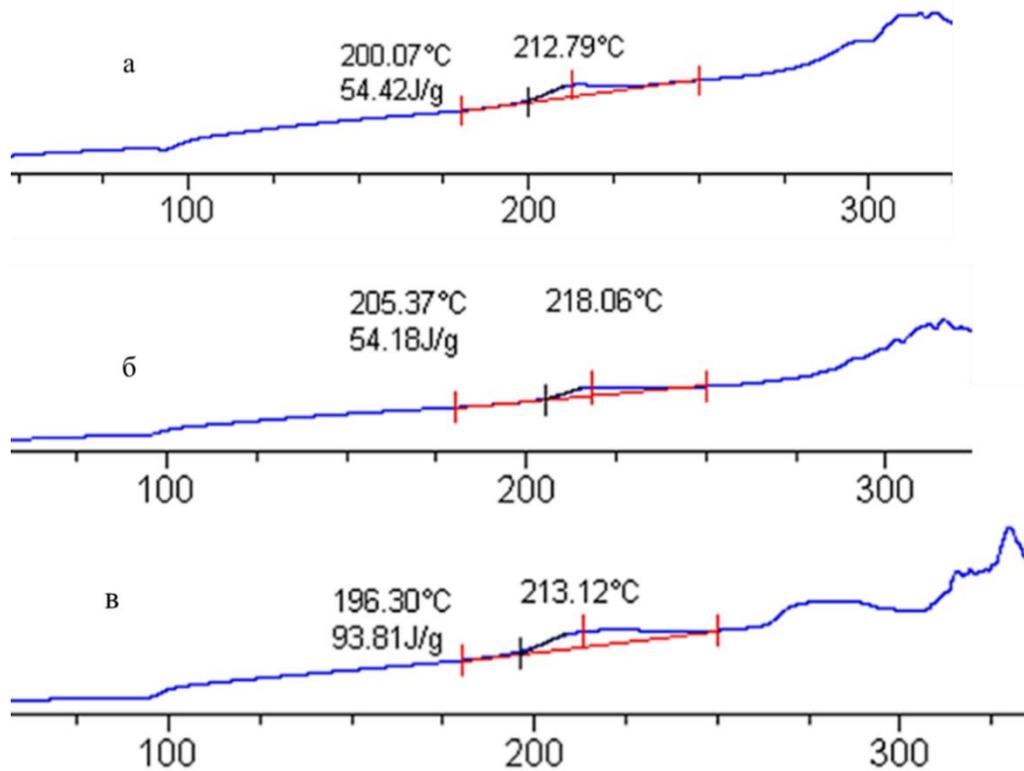


Рисунок 3.16 – ДСК-кривые для СЭВА +5% НПС C<sub>5</sub> ТНХК (а), СЭВА +5% НПС C<sub>5-9</sub> (б), СЭВА +5% НПС R1100S (в).

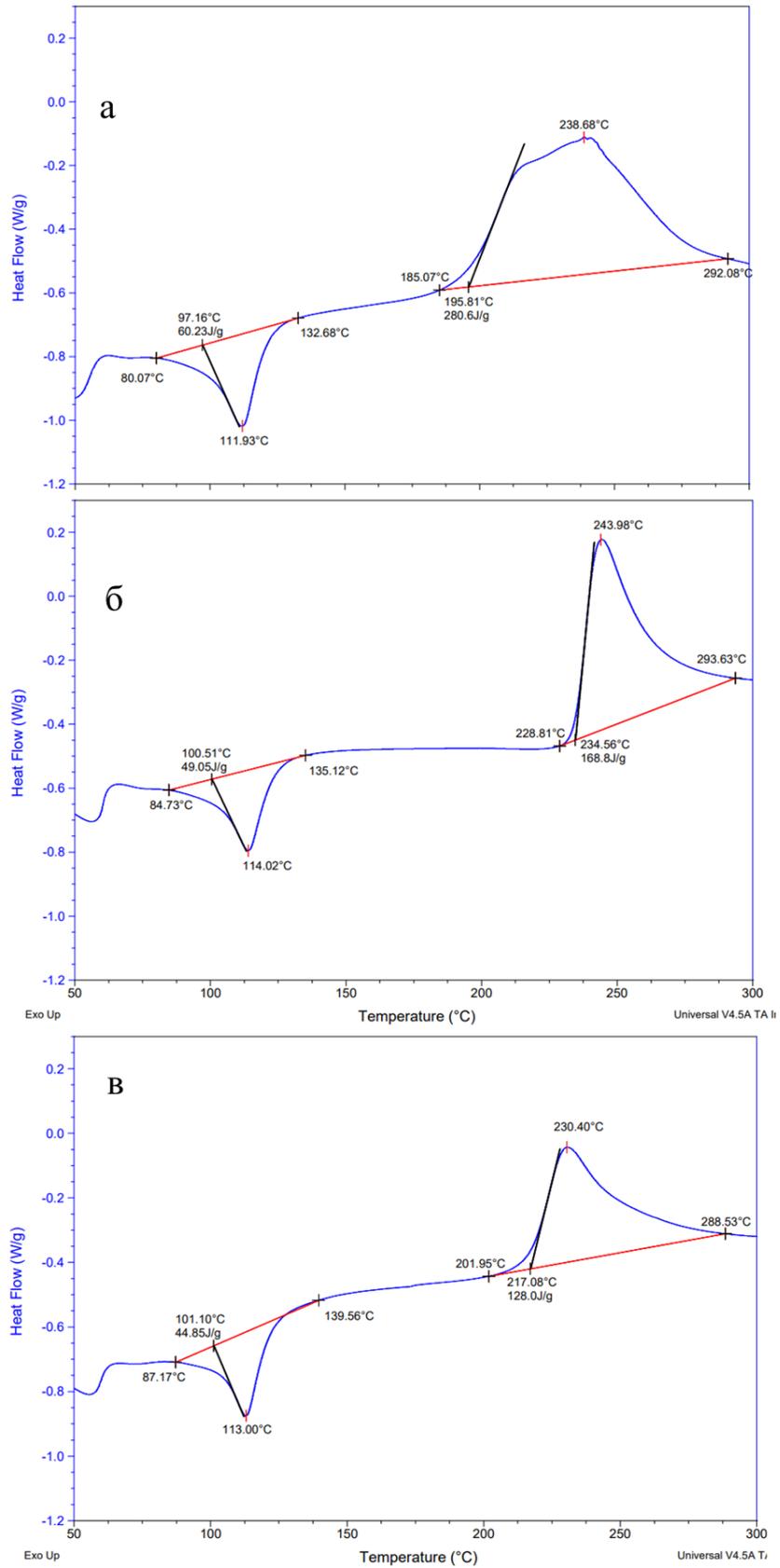


Рисунок 3.17 - ДСК-кривые для ПЭВД без модификатора (а), ПЭВД + НПС 2353+Ирганокс 1010 (б), ПЭВД + НПС С<sub>5-9</sub> (в).

Таблица 3.13 – Термогравиметрический анализ композиционных материалов с НПС на основе СЭВА

№ п/п	Образец	Начало потери массы, °С	Потеря массы на максимуме пика термоокисления, %
1	СЭВА без модификатора	190	8
2	СЭВА+НПС 2353	230	<0,1
3	СЭВА+НПС 6390 МА	230	5
4	СЭВА+НПС R1100S	230	2
5	СЭВА+НПС С <sub>5</sub> ТНХК	145	4
6	СЭВА+НПС С <sub>5-9</sub>	215	2

Таблица 3.14 – Термогравиметрический анализ композиционных материалов с НПС на основе ПЭВД

№ п/п	Образец	Начало потери массы, °С	Потеря массы на максимум пика термоокисления, %
1	ПЭВД без модификатора	212	0,5
2	ПЭВД + Ирганокс 1010	234	1,0
3	ПЭВД + НПС 2353+Ирганокс 1010	239	<0,1
4	ПЭВД + НПС С <sub>5-9</sub>	221	1,5

В качестве демонстрации данных эффектов на рисунке 3.18 представлены ТГА-кривые для немодифицированного СЭВА и для СЭВА с добавлением НПС

2353. Можно видеть, насколько значительно модификация «отодвигает» температуру начала потери массы.

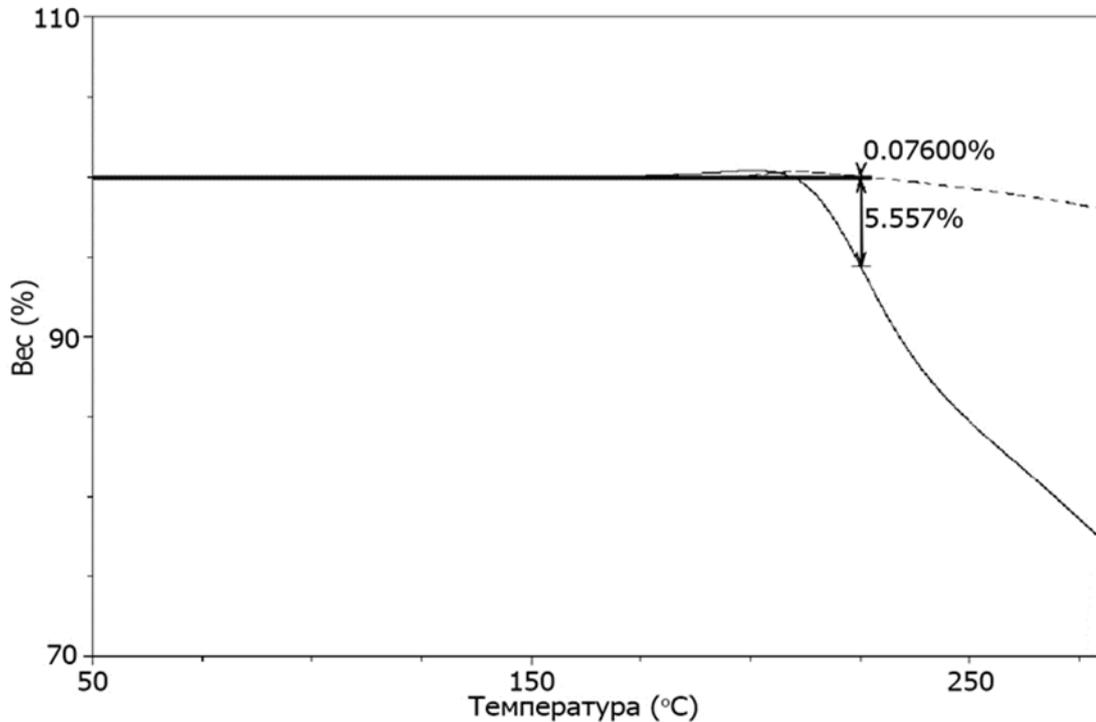


Рисунок 3.18 - Термогравиметрические кривые для СЭВА (сплошная линия) и для СЭВА +5% НПС 2353 (пунктир).

Судя по результатам таблиц 3.13, 3.14 начало потери массы у модифицированных полимеров сдвигается в сторону более высоких температур. У композиции, содержащей НПС 2353 температура начала потери массы сдвигается к 230°C, а половина потери массы к 425°C, в то время как у немодифицированного полимера это значения составляет 190°C и 385°C соответственно. В то же время при достижении максимального значения теплового эффекта термоокисления процент потери массы заметно снижается.

Кстати, для данного направления исследования нами также была проведена работа по конкретизации оптимального содержания смолы. Полученные результаты подтвердили правомерность выбранной нами концентрации НПС, равной 5%.

### 3.7.3 Влияние нефтеполимерных смол на термоокисление исследуемых полиолефинов

Для оценки влияния НПС на термоокисление ПЭВД и СЭВА нами были выбраны 2 смолы марок С<sub>5-9</sub> и 2353. Их состав по типам протонов, определенный методом ЯМР, представлен в таблице 3.15, позволяющей провести сравнительную характеристику НПС. Данные марки были выбраны нами по ряду причин: обе содержат высокие, но отличающиеся значения ароматических и олефиновых протонов. НПС 2353 имеет более высокое значение для тех и других. Однако, главное отличие выбранных марок заключается в содержании водорода концевых метильных групп - у смолы С<sub>5-9</sub> оно почти в три раза выше. Ее молекулярная масса, согласно паспорту производителя, составляет всего 700 а.е.м.

Таблица 3.15 – Содержание протонов в НПС по данным ЯМР-спектроскопии

НПС	Ароматические	Олефиновые	Метильные и метиленовые в α-положении к бензольному кольцу	Метиновые парафинов и нафтенов	Метиленовые парафинов и нафтенов	Метильные
НПС С <sub>5-9</sub>	15,9	6,4	17,2	19,7	14,7	23,6
НПС 2353	22,28	7,98	20,25	22,59	17,89	8,48

Здесь необходимо отметить еще раз, что используемый нами ПЭВД марки 153, не содержал в своем составе промышленного антиоксиданта. Между тем, хорошо известно, что для придания полиолефинам высоких термостабилизационных свойств, необходимо использование данных модификаторов. Традиционно для обозначенных целей применяются первичные

антиоксиданты фенольного типа, одним из наиболее распространенных первичных антиоксидантов для полиолефинов является пентаэритрол тетраakis(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионата (Ирганокс 1010). Поэтому при исследовании особенностей термоокисления ПЭВД в присутствии нефтеполимерных смол, нами для сравнительной оценки в качестве традиционно используемого антиоксиданта полиолефинов был выбран Ирганокс 1010 [153-155]. СЭВА содержал в своем составе Ирганокс 1010 изначально.

Нами анализировалась кинетика термоокисления композиций: они выдерживались при повышенных температурах (170°C для ПЭВД и 130°C для СЭВА) в течение 2, 8, 16 и 24 ч, затем поверхности образцов исследовались с помощью ИК-спектроскопии МНПВО.

Анализ проводился по оценке интенсивностей характеристических полос поглощения кислородосодержащих групп, а именно исследовались:

- полоса при 1740  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями связи карбонильной группы;
- полоса при 1720  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$  кетона, образующегося в процессе окисления этиленовых звеньев;
- полосы при 1240 и 1170  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ;
- полоса при 1378  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая количество разветвлений, образовавшихся при окислении.

Как известно, при термоокислении таких полимеров, как ПЭВД и СЭВА на ИК-спектрах появляются полосы в области 1720-1740  $\text{см}^{-1}$ , которые свидетельствуют о появлении карбонильных групп. Причем, карбонильная группа, дающая интенсивную полосу при 1740  $\text{см}^{-1}$  изначально имеется в составе винилацетатных звеньев СЭВА. Полоса 1720  $\text{см}^{-1}$ , появляющаяся на спектрах, относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  кетона, образующегося в процессе окисления этиленовых звеньев [156,157].

На рисунках 3.19-3.20 представлены обзорные ИК-спектры исследуемых композиций для исходного ПЭВД (без термоокисления) и в присутствии смолы  $\text{C}_5$ .

9 после термоокисления в течение 24 часов (рисунок 3.19), а также спектры, которые дают возможность провести визуальное сравнение работоспособности двух выбранных марок НПС и Ирганокса 1010 в тех же условиях (рисунок 3.20) [153-155].

Из спектров, приведенных на рисунке 3.19, следует, что для композиции ПЭВД + НПС С<sub>5-9</sub> (спектр 2) полоса при 1720 см<sup>-1</sup> имеет наименьшую интенсивность после 24 ч выдержки при высоких температурах. Однако, если сравнить интенсивность данной полосы для композиций с НПС С<sub>5-9</sub> и 2353 (рисунок 3.20), можно отметить, что последняя обладает лучшими термостабилизирующими свойствами после 24 часов термообработки.

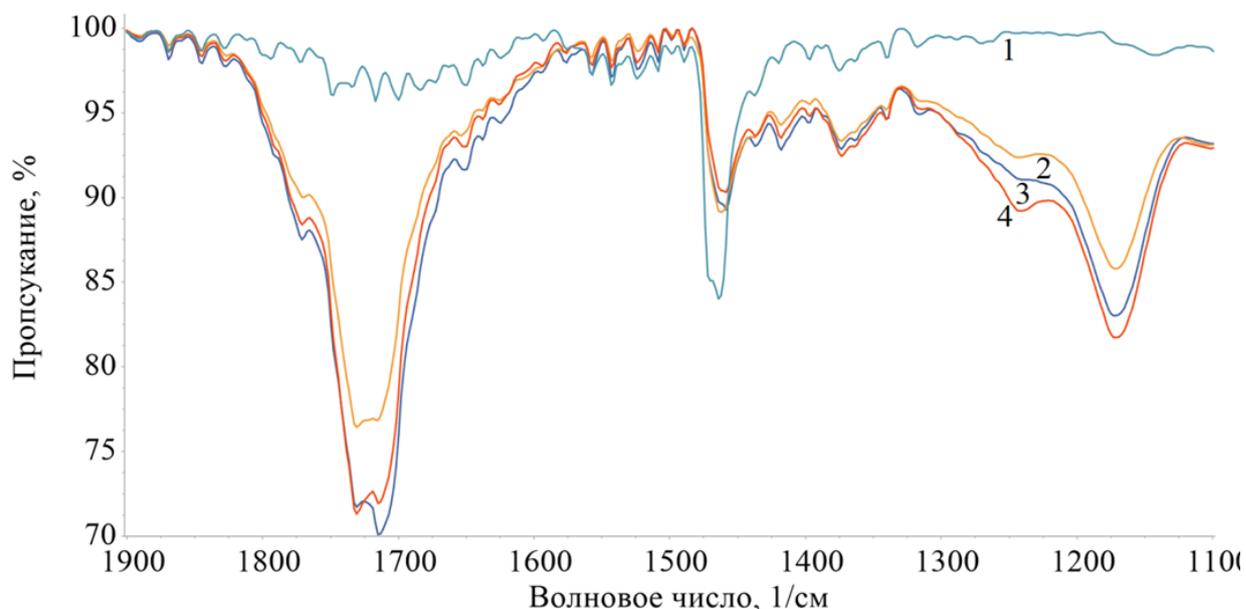


Рисунок 3.19 – ИК-спектры МНПВО для ПЭВД без термоокисления (1), ПЭВД с НПС С<sub>5-9</sub> (2), ПЭВД с Ирганоксом (3) и исходного ПЭВД (4) после термоокисления в течение 24 ч при 170°C в атмосфере воздуха.

Область спектра 1720-1740 см<sup>-1</sup>, снятая для образцов из немодифицированного СЭВА и СЭВА в присутствии НПС 2353, приведена на рисунке 3.21. Здесь мы можем наблюдать полное отсутствие полосы 1720 см<sup>-1</sup> в присутствии модификатора. Спектры приведены для 16-ти часов термообработки.

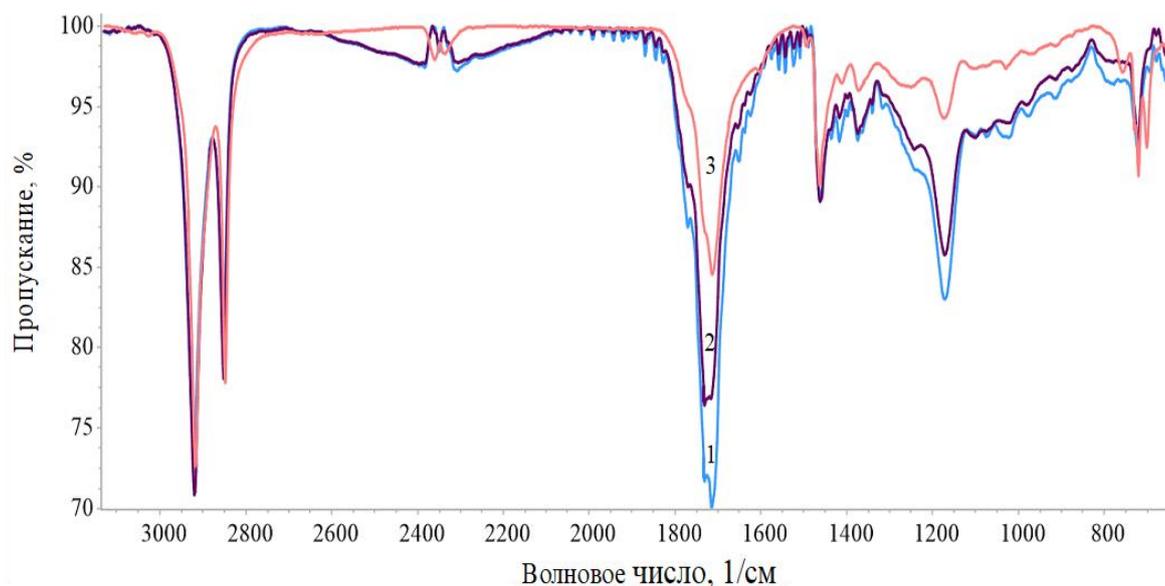


Рисунок 3.20 – ИК-спектры МНПВО для ПЭВД с Ирганоксом (1), ПЭВД с НПС С<sub>5-9</sub> (2), ПЭВД с НПС 2353 (3) после термоокисления в течение 24 ч при 170°С в атмосфере воздуха.

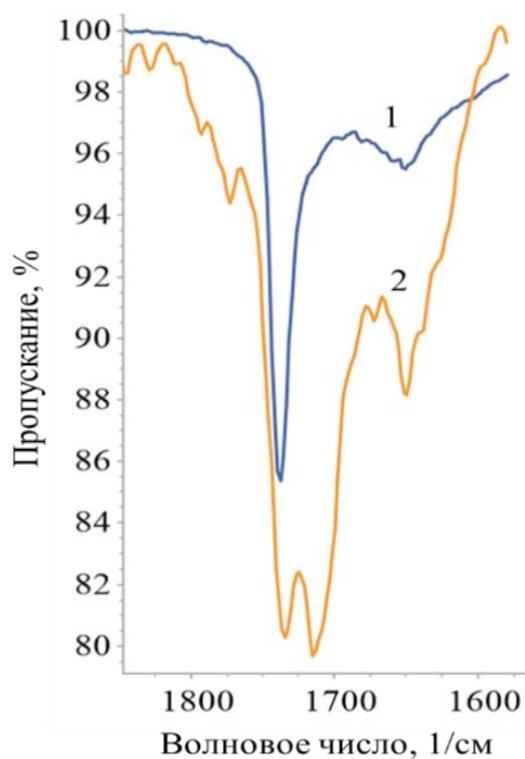


Рисунок 3.21 - ИК спектры МНПВО для СЭВА с НПС 2353 (1) и СЭВА (2) после старения в течение 16 ч при 130°С в атмосфере воздуха, область 1600-1800 см<sup>-1</sup>.

Анализ изменения интенсивностей полос при 1720-1740  $\text{см}^{-1}$  представлен на рисунках 3.22 и 3.23, причем, по указанным выше причинам, для образцов на основе ПЭВД расчеты проводились для полосы 1740  $\text{см}^{-1}$ , а для образцов на основе СЭВА - для 1720  $\text{см}^{-1}$ . Измерение интенсивностей регистрировалось в указанные выше временные интервалы термообработки образцов. В случае полиэтиленовых композиций можно наблюдать различающийся характер зависимостей для композиций с Ирганоксом 1010 и со смолами. Индукционный период композиции с Ирганоксом длится примерно 8 часов и термоокисления полимера не происходит. В дальнейшем, очевидно, антиоксидант полностью расходуется и его действие заканчивается, к 24-м часам, вследствие чего интенсивность полосы при 1740  $\text{см}^{-1}$  приближается к значению для немодифицированного ПЭВД (рисунок 3.22).

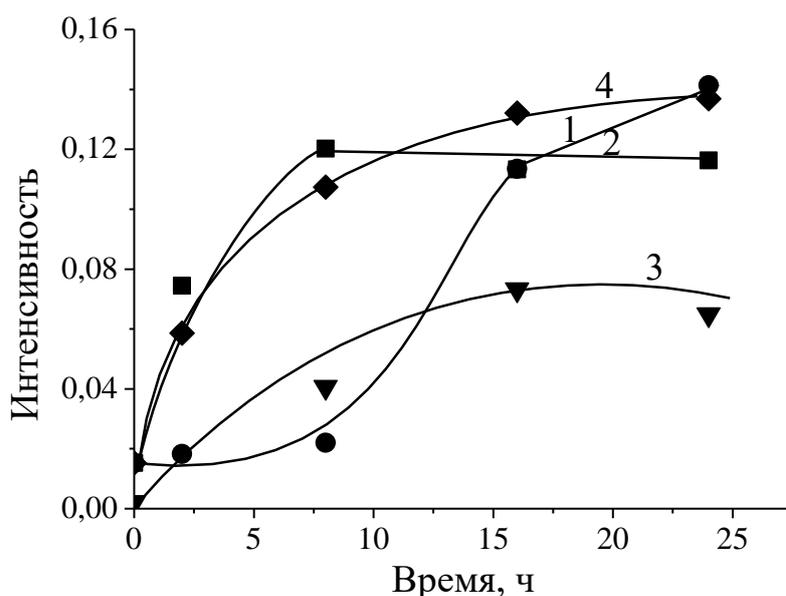


Рисунок 3.22 - Зависимость интенсивности полосы 1740  $\text{см}^{-1}$  для ПЭВД, содержащего Ирганокс (1), ПЭВД, содержащего НПС С<sub>5-9</sub> (2), ПЭВД, содержащего НПС 2353 (3), ПЭВД без модификаторов (4).

Композиции, модифицированные смолами, ведут себя по-разному. Образец ПЭВД+С<sub>5-9</sub> (кривая 2) вначале, в течение 8-ми первых часов, ведет себя подобно немодифицированному ПЭВД, однако после 8-ми часовой выдержки данный рост

тормозится, замедляется и к 24 часам термообработки происходит уменьшение интенсивности полосы.

Наиболее интересные результаты наблюдаются при модификации полиэтилена смолой марки 2353 (кривая 3). Хотя в данном случае также отсутствует индукционный период, рост интенсивности полосы крайне замедлен, в 8-ми часовой области ее значение близко к значению для ПЭВД+ Ирганокс 1010, а при 16 и 24 часах выдержки становится постоянным и наименьшим среди всех композиций.

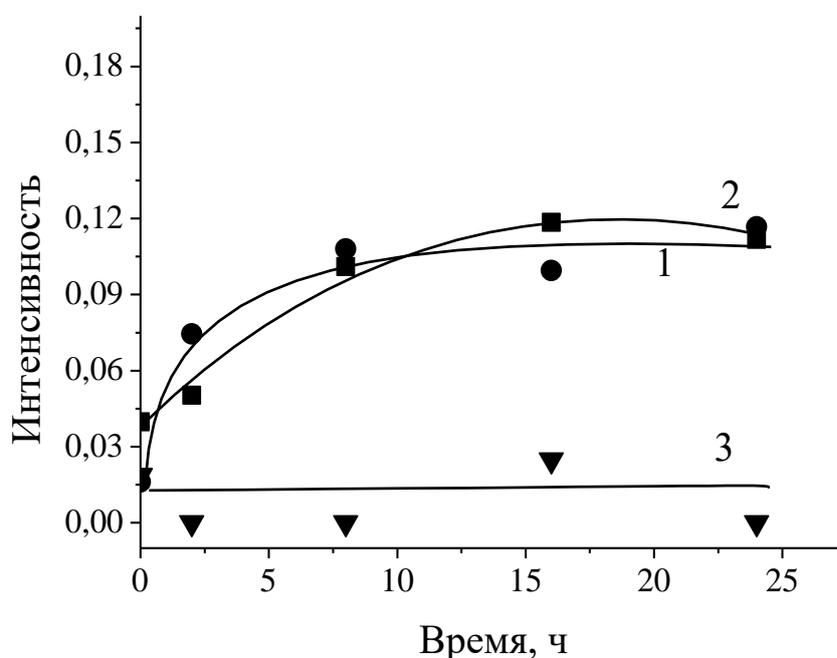


Рисунок 3.23 - Зависимость интенсивности полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  для СЭВА, содержащего Ирганокс (1), СЭВА, содержащего 5% масс НПС  $C_{5-9}$  (2), СЭВА, содержащего 5% масс НПС 2353 (3).

Изменение интенсивности полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  для композиций на основе СЭВА представляет особый интерес (рисунок 3.23). В данном случае НПС  $C_{5-9}$  проявляет свое действие абсолютно идентично Ирганоксу 1010 (кривые 1 и 2), в то время как НПС 2353 начинает демонстрировать свои термостабилизирующие свойства с

первых и до последних минут температурной выдержки, полностью подавляя образование С=О кетона в процессе окисления этиленовых звеньев.

Рассмотрим далее изменения интенсивностей полос при 1240-1245 и 1175-1180 см<sup>-1</sup>, обусловленных валентными колебаниями связи С-О-С. Ниже на рисунке 3.24 представлена данная область спектра для композиционных материалов на основе СЭВА

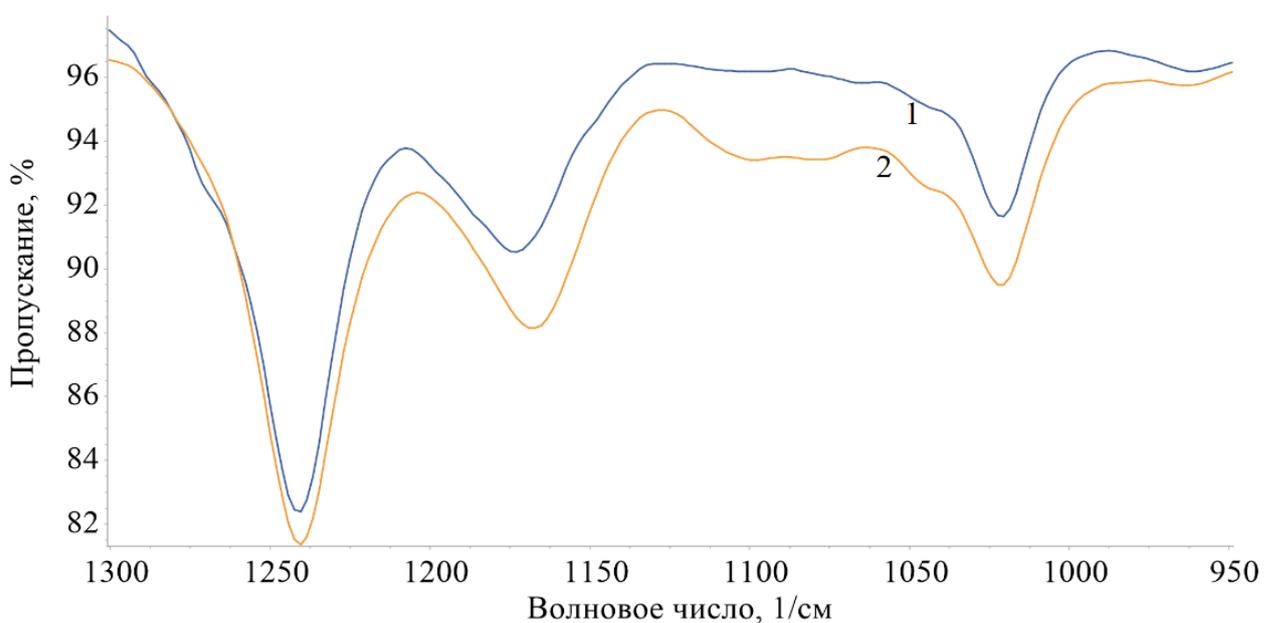


Рисунок 3.24 - ИК спектры МНПВО для СЭВА с НПС С<sub>5-9</sub> (1) и СЭВА (2) после старения в течение 24 ч при 130°C в атмосфере воздуха (область 900-1300 см<sup>-1</sup>).

У СЭВА после выдержки в течение 24 часов в области 1070-1130 см<sup>-1</sup> появляется широкая полоса слабой интенсивности (рисунок 3.24 кривая 2), которая практически не регистрируется в исходном образце, и, как можно видеть, отсутствует в СЭВА, модифицированном смолой (там же, кривая 1). Сигналы в этой области связывают с валентными колебаниями связи С-О. Многообразие подобных связей в окисленном полимере и их чувствительность к ближайшему окружению сопровождается появлением большого количества пиков на частотах 1000-1350 см<sup>-1</sup>.

Рассмотрим в данной области зависимость интенсивности от времени для полосы при  $1245\text{ см}^{-1}$  для композиций на основе ПЭВД (рисунок 3.25).

Данная полоса демонстрирует индукционный период у композиции с Ирганоксом 1010 на протяжении 8-ми часов (кривая 1). Затем, аналогично предыдущему случаю, происходит ее резкий рост. Композиция со смолой  $\text{C}_{5-9}$  обнаруживает резкий рост, начиная с начала термоокисления, однако после 8-ми часовой выдержки рост интенсивности тормозится и переходит на спад. Для композиции со смолой 2353 термоокисление существенно замедленно, как на первых, так и на последних часах эксперимента.

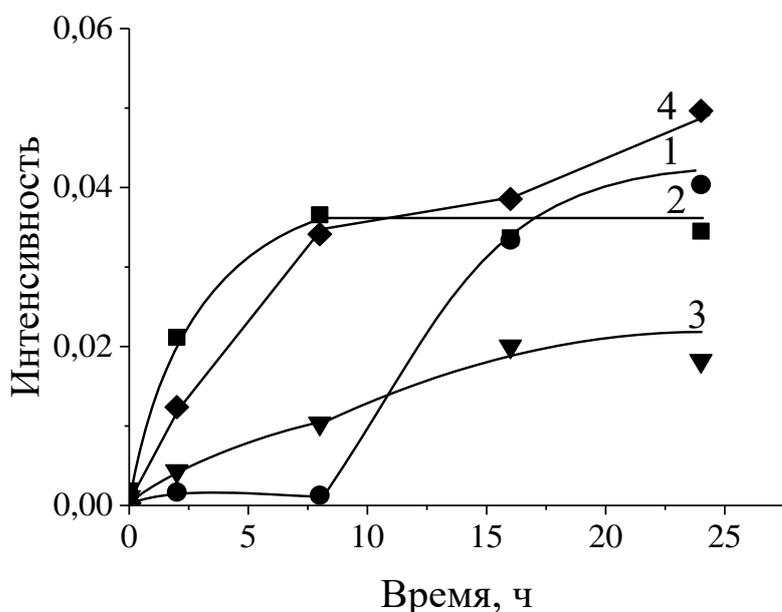
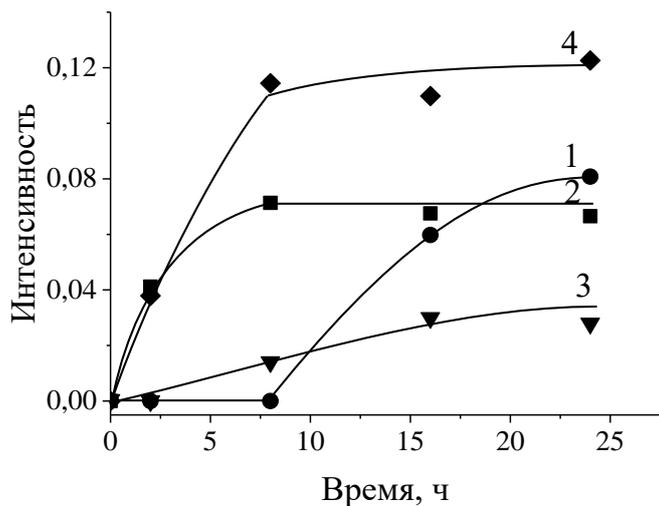
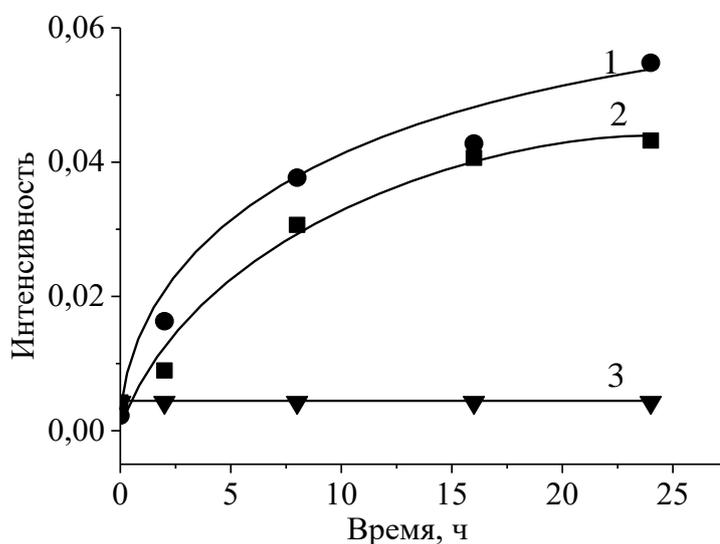


Рисунок 3.25 - Зависимость интенсивности полосы  $1245\text{ см}^{-1}$  для ПЭВД, содержащего Ирганокс (1), ПЭВД, содержащего 5% масс НПС  $\text{C}_{5-9}$  (2), ПЭВД, содержащего 5% масс НПС 2353 (3), ПЭВД без модификатора (4).

Обратимся к пику  $1170\text{ см}^{-1}$ , который также связан с образованием в полимерах С-О-С связей. Результаты анализа изменения интенсивности данного пика приведены на рисунке 3.26 а (для ПЭВД композиций) и 3.26 б (для СЭВА-композиций).



а



б

Рисунок 3.26- а - Зависимость интенсивности полосы 1170 см<sup>-1</sup> для ПЭВД, содержащего Ирганокс (1), ПЭВД, содержащего 5% масс НПС C<sub>5-9</sub> (2), ПЭВД, содержащего 5% масс НПС 2353 (3), ПЭВД без модификатора (4).

б – Зависимость интенсивности полосы 1170 см<sup>-1</sup> для СЭВА (1), СЭВА + НПС C<sub>5-9</sub> (2), СЭВА + НПС 2353 (3) от времени термообработки.

В данном случае характер зависимостей принципиально не меняется и можно вновь наблюдать, что используемые смолы способствуют термостабильности

полиолефиновых композиций, особенно при длительных временах воздействия повышенных температур [154-157].

Наконец, проведем анализ интенсивности полосы  $1378\text{ см}^{-1}$ , которая связана с количеством разветвлений, образовавшихся при термоокислении (Рисунок 3.27). ИК-спектроскопия позволила установить, что НПС марки 2353 препятствует деструкции ПЭВД - композиции (рисунок 3.27, кривая 3) в большей степени, чем НПС  $C_{5-9}$  и Ирганокс 1010 (там же, кривые 1-2). При этом воздействие смолы марки  $C_{5-9}$  вновь начинает проявляться после 8-ми часовой термообработки образцов.

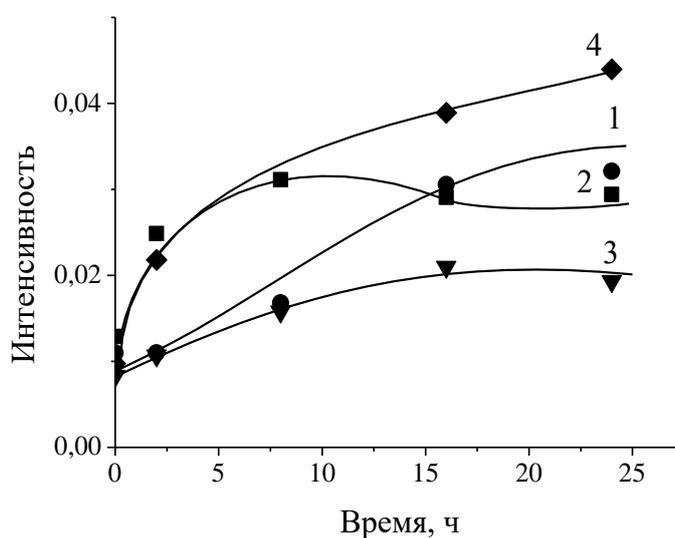


Рисунок 3.27 - Зависимость интенсивности полосы  $1378\text{ см}^{-1}$  для ПЭВД, содержащего Ирганокс 1010 (1), ПЭВД, содержащего НПС  $C_{5-9}$  (2), ПЭВД, содержащего НПС 2353 (3), ПЭВД без модификатора (4).

Подводя итог проведенному эксперименту, можно сделать вывод, что обе исследованные марки НПС способствуют возрастанию термостабильности композиций. Индукционного периода в том и другом случаях не наблюдается. Смола марки  $C_{5-9}$  проявляет свою работоспособность при длительных временах воздействия, начиная примерно с 8-ми часовой термообработки и с течением времени усиливает свой действие. Смола марки 2353 работает более эффективно,

тормозя термоокислительные процессы с самого начала воздействия повышенных температур и приблизительно в районе 16-ти часов полностью их останавливает.

### **3.7.4 Влияние НПС на физико-механические свойства при старении полиолефиновых композиций**

Представляло интерес исследовать такие физико-механические характеристики образцов, как, скорость падения прочности при растяжении  $\sigma_T/\sigma_0$  и скорость падения относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_T/\varepsilon_0$ . Здесь  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_0$  – разрывная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, измеренные до начала окисления,  $\sigma_T$ ,  $\varepsilon_T$  – те же характеристики, измеренные в процессе окисления.

Данный эксперимент был проделан для стандартных лопаток, причем образцы на основе СЭВА проходили выдержку при 130°C в течение 1, 2 и 3-х часов, образцы на основе ПЭВД – при 170°C при таких же временных показателях. После 3-х часов термообработки полиолефиновые образцы сильно деформируются и этот факт делает невозможным получение стандартных лопаток для более длительного анализа.

Сравнительные результаты кинетики указанных прочностных характеристик приведены на рисунках 3.28 и 3.29.

Можно видеть, что полиолефины в немодифицированном состоянии, или содержащие в своем составе только антиоксидант, выявляют заметное падение физико-механических характеристик со временем. СЭВА - и ПЭВД-композиции в присутствии НПС С<sub>5-9</sub> обладают наилучшими физико-механическими свойствами в процессе старения - зависимости  $\sigma_T/\sigma_0$  и  $\varepsilon_T/\varepsilon_0$  в течение всего времени остаются практически без изменений.

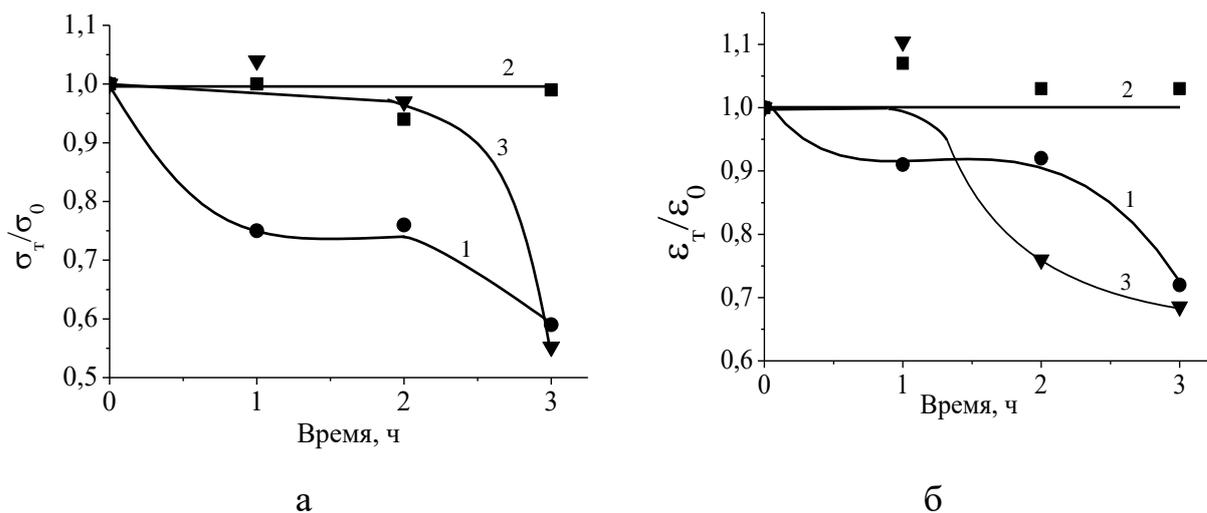


Рисунок 3.28 – Скорость падения прочности (а) и относительного удлинения (б). Кривая 1 – СЭВА, кривая 2 – СЭВА+НПС C<sub>5-9</sub>, кривая 3 – СЭВА+НПС 2353.

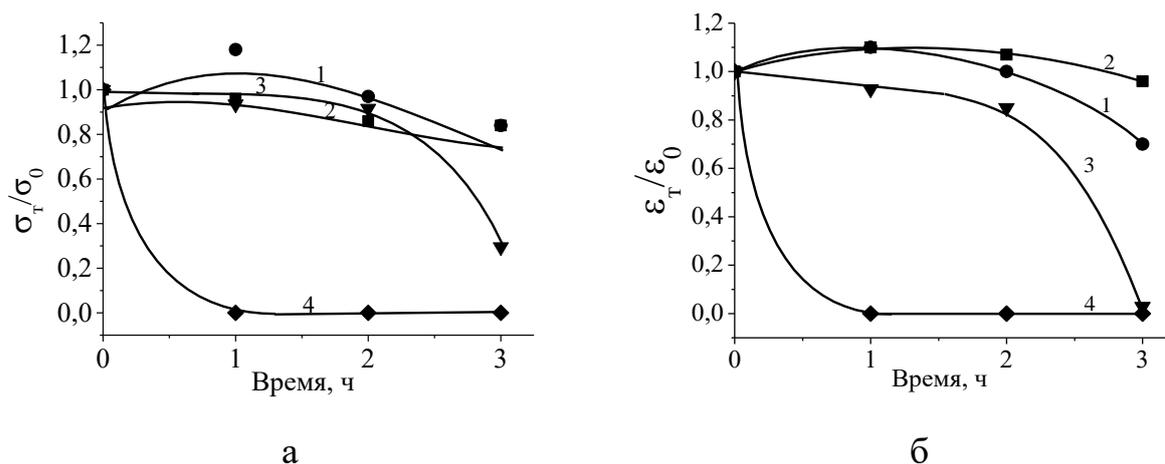


Рисунок 3.29 – Скорость падения прочности (а) и относительного удлинения (б). Кривая 1 – ПЭВД+Ирганокс, кривая 2 – ПЭВД+НПС C<sub>5-9</sub>, кривая 3 – ПЭВД+НПС 2353, кривая 4 – ПЭВД без модификатора

При модификации НПС 2353 сэвиленовых композиционных материалов падения прочности в течение двух первых часов не происходит, но к 3-м часам термообработки  $\sigma$  заметно снижается. При этом относительное удлинение сохраняется на первоначальном уровне лишь в течение 1 часа термообработки. Для полиэтиленовых композиций можно отметить положительный эффект данной смолы в течение первых 2-х часов воздействия высоких температур.

Полученные результаты свидетельствуют, что наилучшим влиянием на старение образцов характеризуется НПС С<sub>5-9</sub>, добавка НПС 2353 сдерживает падение физико-механических свойств образцов в меньшей степени [154-157].

Таким образом, в результате модификации ПЭВД и СЭВА смолами марок 2353 и С<sub>5-9</sub> наблюдается существенное замедление процессов термоокисления данных композиционных материалов и связанное с этим фактом гораздо менее выраженное снижение их эксплуатационных показателей. Для композиционных материалов на основе СЭВА смолы проявляют антиокислительные свойства при использовании совместно с Ирганоксом 1010. Данная совместная модификация дает существенный дополнительный эффект. Можно утверждать, что присутствие смолы в композиции на основе СЭВА усиливает и продлевает антиокислительное действие Ирганокса 1010. Для полиэтиленовых композиций проведенный анализ позволил сравнить работоспособность смол и традиционного антиоксиданта. Было установлено, что термостабилизирующее влияние НПС на окисление полиолефинов становится особенно заметно при длительном воздействии температуры (от 8 ч и далее) [154-157]. Принципиальные различия химического состава первичных антиоксидантов на основе замещенных фенолов и нефтеполимерных смол не позволяют сопоставлять механизм работы первых и последних. При объяснении полученных данных следует учесть, что обе НПС имеют в своем составе достаточно высокое содержание олефиновых, ароматических и других протонов (см. таблицу 3.15). Известно также, что при повышенных температурах окисление НПС происходит по двойным связям с образованием функционально-активных кислородосодержащих групп [49,50]. Поэтому вполне вероятно, что стабилизирующее действие вводимых в полиолефины НПС связано с конкуренцией процессов окисления смолы и полимера [154-157].

Мы в проведенных экспериментах убедились, что две выбранные марки НПС обладают различными термостабилизирующими способностями. Одна и другая смола содержат 6 типов протонов, которые также являются участниками термоокислительных процессов. Эти протоны, особенно связанные с фрагментами

ароматического и циклического строения, имеют иную реакционную способность в процессах окислительной деструкции, чем у протонов молекул полиолефинов и могут принимать активное участие в этих процессах. Содержание этих протонов в составе использованных НПС (таблица 3.15) разное, НПС С5-9 содержит больше метильных, схожих по свойствам протонам полиолефиновых молекул, а НПС 2353 содержит больше ароматических, метильных и метиленовых в  $\alpha$ -положении к бензольному кольцу и метиновых парафинов и нафтенных, которые при присоединении к макрорадикалам образуют малоактивные соединения благодаря ароматическому и циклическому строению, тем самым подавляют протекание термоокислительных процессов на стадии обрыва цепи. По этой причине НПС 2353 по сравнению с НПС С<sub>5-9</sub> является более эффективным термостабилизатором.

### **3.8 Адгезионные свойства композиций, модифицированных НПС**

#### **3.8.1 Определение адгезионных свойств композиций, модифицированных НПС, методом катодного отслаивания**

Для анализа адгезионных свойств полимерных композиционных материалов, модифицированных различными НПС, был использован метод катодного отслаивания [158]. Хорошо известно [100,159], что практически любой метод оценки адгезионной прочности имеет погрешность, связанную с деформацией адгезива при его отслаивании от субстрата. Для полимерных адгезивов вклад деформационной составляющей в оценку прочности становится особенно заметным. В данном плане метод катодного отслаивания имеет преимущество, поскольку отделение адгезива от субстрата происходит с минимумом деформации [159].

Оценка адгезионных свойств проводилась нами для покрытий из СЭВА, модифицированных НПС, нанесенных на подложки из Ст3 методом прессования. Оценивался диаметр дефекта после 8-ми часового эксперимента. Полученные результаты приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Диаметр дефекта при катодном отслаивании

№ п/п	Образец	Диаметр дефекта, мм
1	СЭВА без модификатора	18
2	СЭВА + НПС 2353	6
3	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Ангарск	8
4	СЭВА + НПС БР-1	9
5	СЭВА + НПС С <sub>5</sub> ТНХК	10,25
6	СЭВА + НПС 3247-9	11
7	СЭВА+ НПС Марка В	12
8	СЭВА + НПС 3247-7	12,25
9	СЭВА + НПС R1100S	13,25
10	СЭВА + НПС С <sub>9</sub> Политер	15
11	СЭВА + НПС 6390 МА	17
12	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	19
13	СЭВА + НПС С200S	19
14	СЭВА + НПС БР-1 МАН	20
15	СЭВА + НПС Шинпласт	50
16	СЭВА + НПС Марка Б	35
17	СЭВА + НПС С <sub>5-9</sub>	Полное отслаивание
18	СЭВА + НПС Эскорец 1304	Полное отслаивание

Композиции разбиты на 3 группы: к первой группе относятся образцы СЭВА+НПС, адгезионное взаимодействие которых со сталью выше, чем у чистого СЭВА (диаметр дефекта уменьшается по сравнению с немодифицированным образцом); для образцов второй группы адгезионное взаимодействие сравнимо с немодифицированным образцом; для третьей группы адгезионное взаимодействие хуже, чем у немодифицированного образца. Очевидно, что изучаемые нами марки

НПС по-разному влияют на адгезионное взаимодействие модифицированных образцов со сталью. Улучшение взаимодействия наблюдается только для образцов №№ 2-10 таблицы 3.16. Остальные марки либо не изменяют, либо ухудшают его.

НПС марок С<sub>9</sub> Ангарск, 3247-9, 2353 и С<sub>5</sub> ТНХК повышают данное взаимодействие, о чем говорит уменьшение диаметра дефекта (8 мм, 11 мм, 6 мм, 10,25 мм) по сравнению с покрытиями из немодифицированного СЭВА, для которого диаметр дефекта составляет 18 мм.

Для ряда композиций адгезия остается приблизительно на том же уровне, что и для самого СЭВА (СЭВА+ НПС Марка В, СЭВА + НПС R1100S, СЭВА + НПС 3247-7). Остальные композиции демонстрируют увеличение диаметра дефекта при катодном отслаивании по сравнению с немодифицированным СЭВА или даже полное отслаивание [160,161].

В последние годы для интерпретации взаимодействия на границе двух фаз неоднократно привлекается кислотно-основной подход [28]. При наличии хорошего контакта на границе раздела важная роль в обеспечении адгезии отводится взаимодействиям кислотно-основной природы. Мы убедились ранее в том, что модификация смолами может изменять функциональную природу поверхностей ПЭВД и СЭВА, придавая им разнообразные кислотные и основные свойства (раздел 3.3). Было установлено, что в результате добавления смол в большинстве случаев возрастает кислотно-основная составляющая СПЭ композитов. Поэтому представляло интерес проследить зависимость адгезионного взаимодействия (диаметра дефекта при катодном отслаивании) от  $\gamma^{ab}$  исследуемых полимерных композиционных материалов. Ниже представлен график зависимости названных величин (рисунок 3.30). Можно отметить, что возрастание величины  $\gamma^{ab}$  сопровождается уменьшением диаметра дефекта и, следовательно, увеличением адгезионного взаимодействия полимерного образца со сталью. Данный факт логичен, поскольку при увеличении функциональной активности полимерной поверхности между ней и поверхностью металла могут образовываться множественные связи кислотно-основной природы.

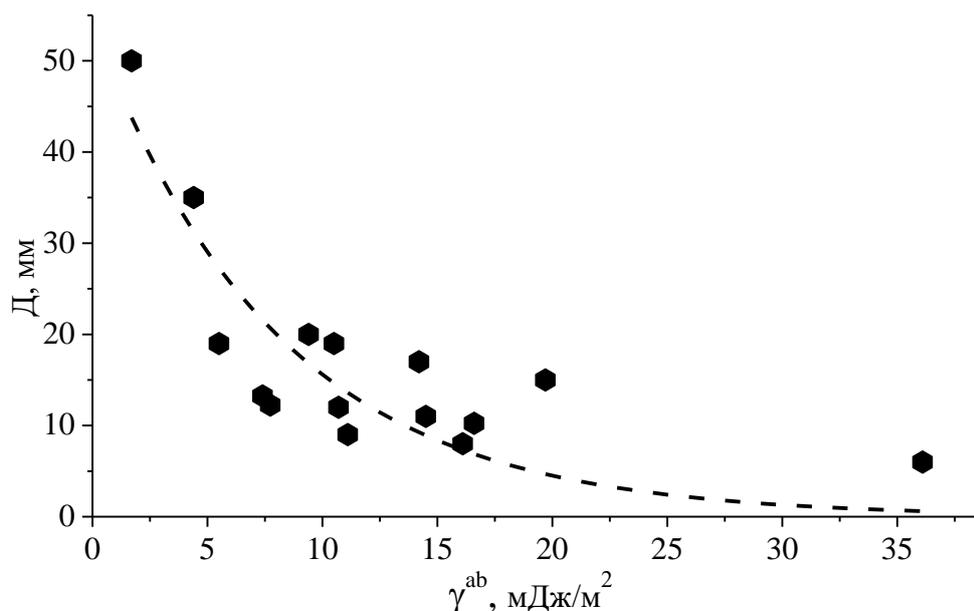


Рисунок 3.30– Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от кислотно-основного компонента СПЭ образцов СЭВА+НПС

Точки на графике обнаруживают значительный разброс. Разброс на подобных зависимостях неизбежен и обусловлен множеством факторов. К основным из них относятся немного различающиеся условия экспериментального определения величин кислотно-основной составляющей СПЭ композиционных материалов (температура, влажность), поскольку данные величины невозможно определить одновременно. Аналогичным образом нельзя одновременно сформировать полимерные образцы на металлических пластинах и провести катодное отслаивание для всех образцов. Оцененный нами коэффициент смешанной корреляции составил  $R^2=0,69$  (Рисунок 3.30).

Можно предположить, что точки графика (рисунок 3.30) приблизительно укладываются на спадающую экспоненциальную зависимость. Согласно данному предположению полученная зависимость описывается формулой вида

$$D = 54,1 \exp(-0,12x), \quad (3.1)$$

где  $x = \gamma^{ab}$ .

В качестве проверки вида зависимости, нами был построен график в полулогарифмических координатах  $D$  ( $\ln \gamma^{ab}$ ) (рисунок 3.31). И, хотя коэффициент

корреляции для полученного графика по указанным выше причинам не высок, точки удовлетворительно укладываются на прямую. Коэффициент смешанной корреляции для графика (рисунок 3.31) составляет  $R^2=0,71$ .

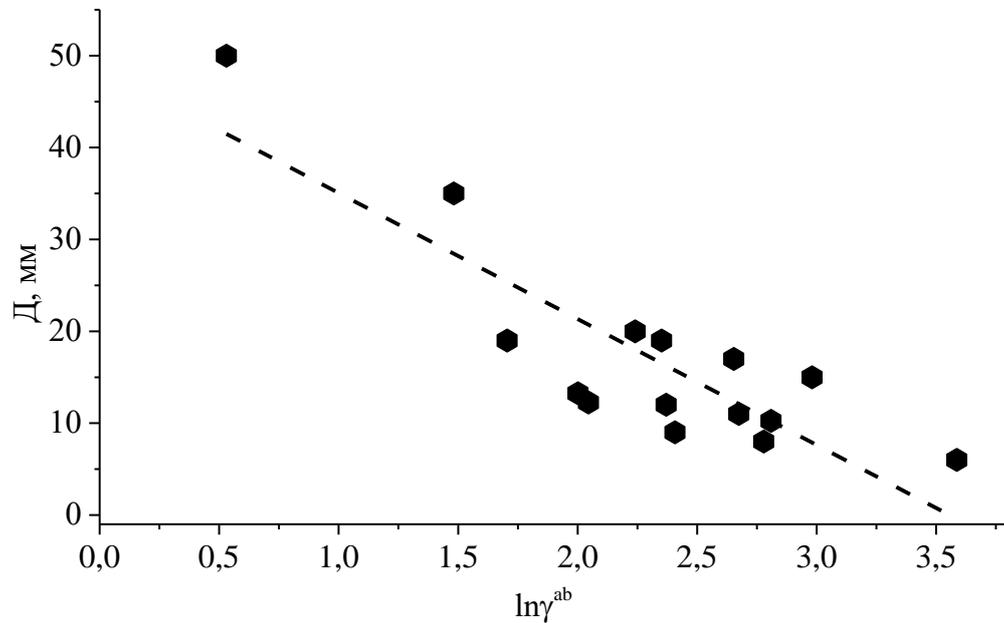


Рисунок 3.31 – Зависимость диаметра дефекта от натурального логарифма кислотно-основного параметра СПЭ образцов СЭВА+НПС.

Более наглядным доказательством справедливости кислотно-основного подхода служит обнаруженная нами зависимость  $D$  от приведенного параметра кислотности (рисунок 3.32).

$$\Delta D = |D_{\text{адгезив}} - D_{\text{металл}}|, \quad (3.2)$$

где  $D_{\text{адгезив}}$  – параметр кислотности образцов СЭВА+НПС

Вновь можно видеть, что адгезионное взаимодействие, оцениваемое в условиях катодной поляризации, возрастает с увеличением разницы в параметрах кислотности полимерного композиционного материала и металла.

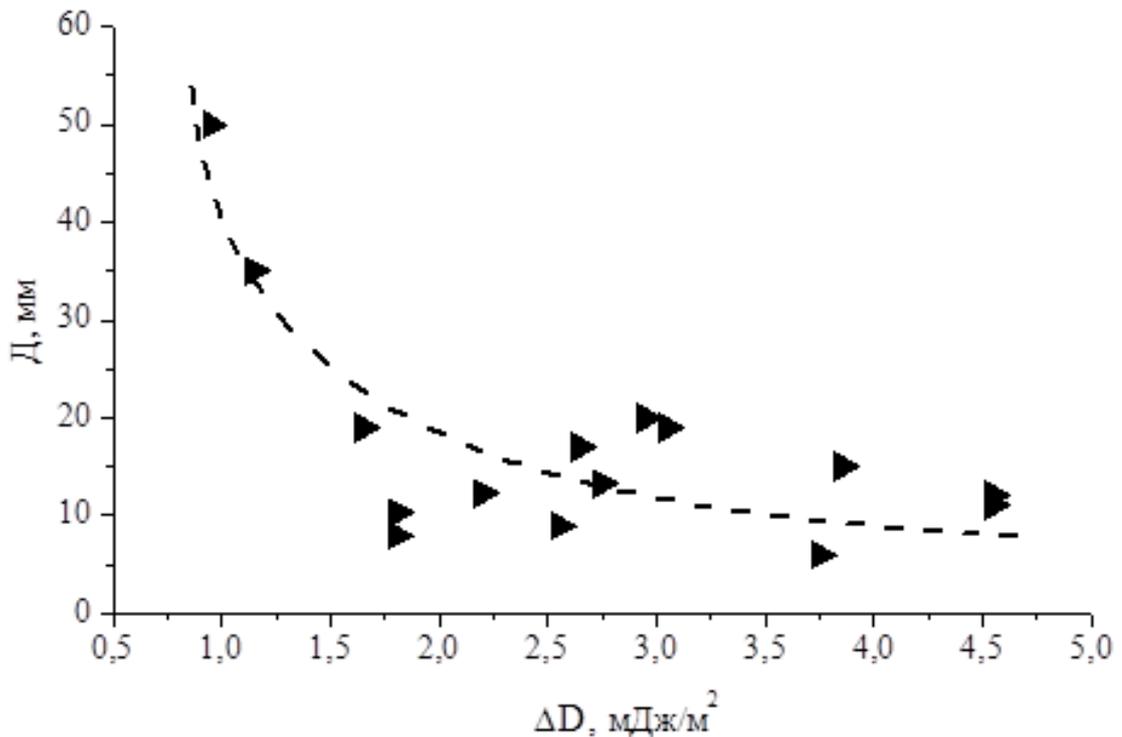


Рисунок 3.32– Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от приведенного параметра кислотности образцов СЭВА+НПС – Ст3.

Если обратиться к теоретическим основам адгезии, то, согласно последним, обязательно должна существовать зависимость между адгезионной прочностью соединения двух различных материалов и термодинамической работой адгезии, определяемой согласно уравнению (1.9) для данных материалов [100, 160]. Для соединений, в которых реализуется чисто межфазное адгезионное разрушение, и действуют только вторичные (не химические!) силы, значение внутренней энергии разрушения  $A_0$  должно совпадать, согласно Э.Кинлоку [100] с величиной термодинамической работы адгезии. Однако такая ситуация редко бывает возможна и обычно  $A_0 > W_a$ , поскольку практически невозможно реализовать на практике чисто межфазное адгезионное разделение материалов соединения. Изложенное выше записывается в виде соотношения, которое в общем случае имеет вид

$$A = A_0 + \psi, \quad (3.3)$$

где  $A$ - измеряемая на практике адгезионная прочность соединения, которая зависит от различных условий испытаний [161].

В нашем случае  $A$  напрямую связана с площадью или диаметром дефекта  $D$  после катодного отслаивания;  $A_0$  – внутренняя энергия разрушения, связанная с термодинамической работой адгезии (ее соотносят также с удвоенной поверхностной энергией);  $\psi$  - параметр, характеризующий отклик материала на внешнее механическое воздействие [161]. Для полимеров часто называется «деформационной составляющей».

В нашем случае, один из материалов – металл, а другой – полимерный композиционный материал, который не может образовывать капли на поверхности металла, поэтому экспериментальное определение в данном случае работы адгезии методами смачивания (да и любыми другими экспериментальными методами) невозможно [162].

Однако существует возможность теоретического расчета данной величины с использованием значений, полученных методами смачивания тестовыми жидкостями твердых гладких полимерных и стальных поверхностей по отдельности. Подобные расчеты ранее уже выполнялись и было получено удовлетворительное соответствие термодинамических и адгезионных характеристик [163,164]. При этом, как известно, термодинамическая работа адгезии так же содержит дисперсионный и кислотно-основной компоненты согласно уравнению (1.5).

Нам представляется, что лучшее согласие должно наблюдаться между экспериментально определяемым адгезионным взаимодействием и кислотно-основным компонентом работы адгезии  $W_a^{ab}$ . Все вышесказанное нашло отражение в зависимости диаметра дефекта  $D$  от  $W_a^{ab}$  композиционных материалов на основе СЭВА со сталью Ст3 (рисунок 3.33)

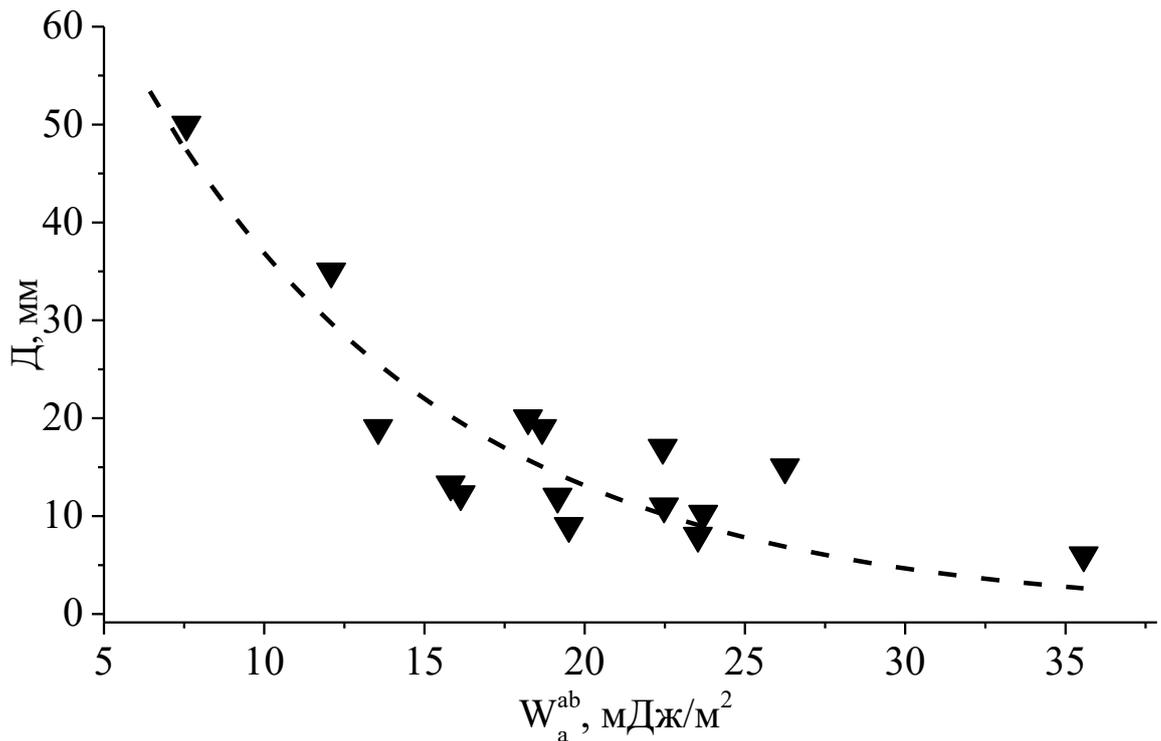


Рисунок 3.33 – Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от кислотно-основной составляющей работы адгезии образцов СЭВА+НПС со сталью Ст3 ( $R^2=0,78$ ).

Аналогично рассмотренному выше случаю, нами для описания наблюдаемой зависимости была предложена спадающая экспоненциальная аппроксимация вида

$$D = 103,8 \exp(-0,1x), \quad (3.4)$$

где  $x = W_a^{ab}$ .

Вновь для уточнения полученной зависимости точки графика были представлены в полулогарифмических координатах  $D (\ln W_a^{ab})$  (рисунок 3.34).

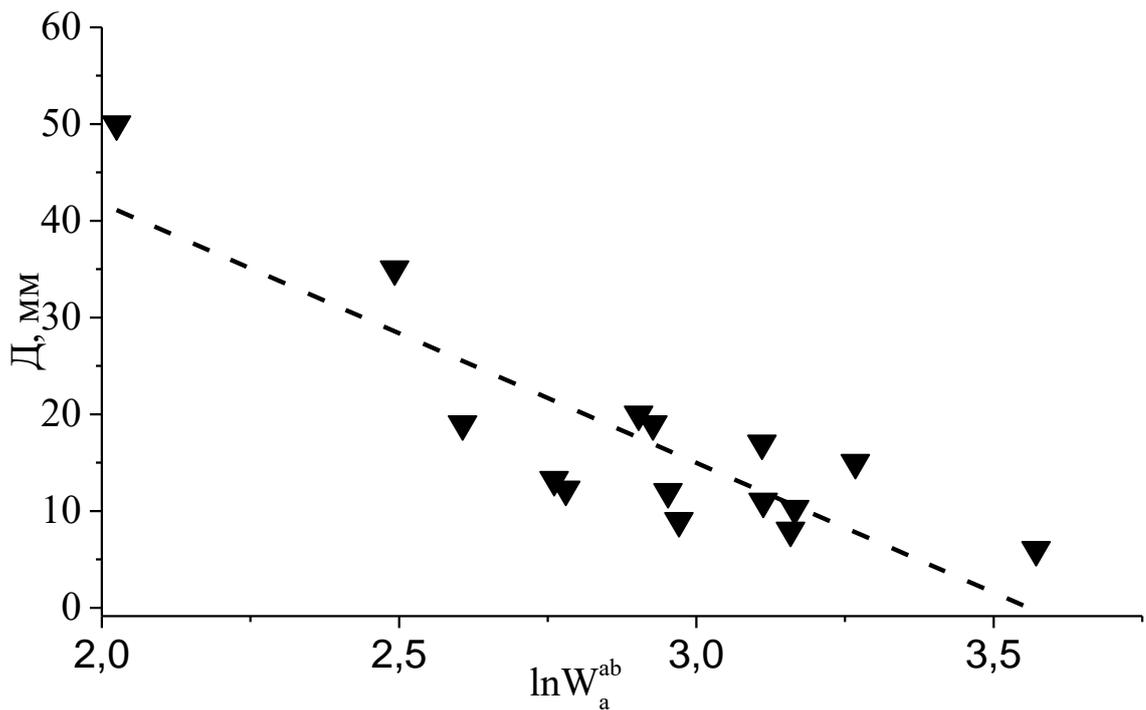


Рисунок 3.34– Зависимость диаметра дефекта от натурального логарифма кислотно-основной составляющей работы адгезии образцов СЭВА+НПС со сталью Ст3 ( $R^2= 0,71$ ).

Итак, нами был выделен ряд НПС, которые усиливают адгезионное взаимодействие в соединении композит – металл, определенное в условиях катодной поляризации.

На основе предположения об определяющем кислотно-основном характере взаимодействия на границе раздела фаз разнородных материалов, нами была обнаружена связь адгезионных (диаметр дефекта при катодном отслаивании) и термодинамических характеристик (кислотно-основная составляющая СПЭ и работы адгезии композитов на стали). Полученные корреляционные зависимости носят спадающий экспоненциальный характер и подтверждают основные положения кислотно-основной теории адгезии.

### 3.8.2 Определение усилия отслаивания композиций, модифицированных НПС

Адгезионная прочность полимерных композиционных материалов и металлов, как правило, определяется посредством методов неравномерного отрыва, позволяющих получить значение удельной силы разрушения адгезионной связи. Нами адгезионная прочность композиций на основе СЭВА с НПС оценивалась посредством определения усилия при отслаивании образцов от стальной подложки под углом  $180^\circ$ . Схематически эксперимент представлен на рисунке 3.35.

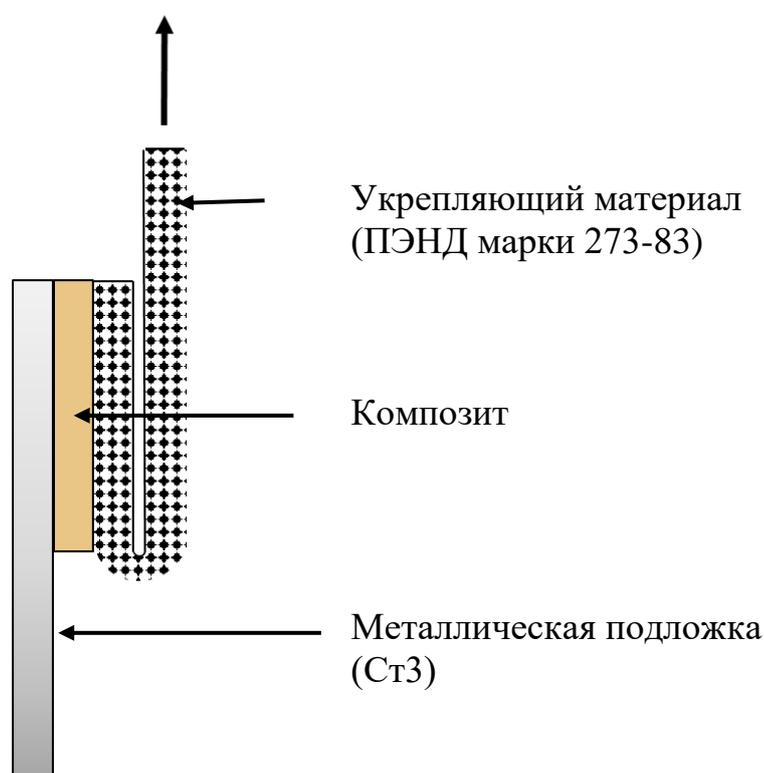


Рисунок 3.35 – Схема испытаний при отслаивании композиционных материалов от металлической подложки

Для эксперимента нами были отобраны образцы, которые хорошо зарекомендовали себя при оценке адгезионного взаимодействия методом катодного отслаивания – СЭВА+НПС С<sub>9</sub> Ангарск (диаметр дефекта 8 мм), СЭВА +

НПС БР-1 и СЭВА + НПС 3247-9 (диаметры дефекта 9 и 11 мм соответственно). Все композиции были исследованы при различном процентном содержании смолы – 1, 5 и 10%, при таких же концентрациях было проведено сравнение физико-механических и термических свойств композиций ранее. Кроме этого, нами было определено значение усилия отслаивания для немодифицированного СЭВА.

Полученные результаты представлены на рисунках 3.36 – 3.38. и вновь свидетельствуют об усиливающем действии НПС на адгезионную прочность соединения композит – Ст3. Для немодифицированного СЭВА это значение оказалось равным 2,4 кН/м, тогда как при добавлении смолы усилие отслаивания заметным образом возрастает. Зависимости усилия отслаивания от содержания модификатора в композиционном материале во всех исследованных случаях обнаруживают максимум при 5%-ном содержании, достигая в лучшем случае 6,5 кН/м (при использовании НПС С<sub>9</sub> Ангарск). Наименее выражен эффект усиления адгезионной прочности в присутствии смолы марки 3247-9, при содержании 5% данная характеристика возрастает в 1,7 раза, в присутствии смолы БР-1 – в 2,1, и, наконец, модификация СЭВА смолой С<sub>9</sub> Ангарск способствует возрастанию прочности в 2,6 раз.

Характер отрыва, определенный нами визуально приведен ниже (таблица 3.17), на рисунках 3.36-3.38 для каждого конкретного случая указаны области, соответствующие наблюдаемому характеру отрыва.

Таблица 3.17 – Характер отрыва, определённый визуально

№ п/п	Образец	Характер отрыва
1	2	3
1	СЭВА без модификатора	Адгезионный
2	СЭВА+1% НПС 3247-9	Смешанный
3	СЭВА+5% НПС 3247-9	Смешанный
4	СЭВА+10% НПС 3247-9	Смешанный

Продолжение таблицы 3.17

1	2	3
5	СЭВА+1% НПС БР-1	Смешанный
6	СЭВА+5% НПС БР-1	Смешанный
7	СЭВА+10% НПС БР-1	Смешанный
8	СЭВА+1% НПС С <sub>9</sub> Ангарск	Когезионный
9	СЭВА+5% НПС С <sub>9</sub> Ангарск	Когезионный
10	СЭВА+10% НПС С <sub>9</sub> Ангарск	Когезионный

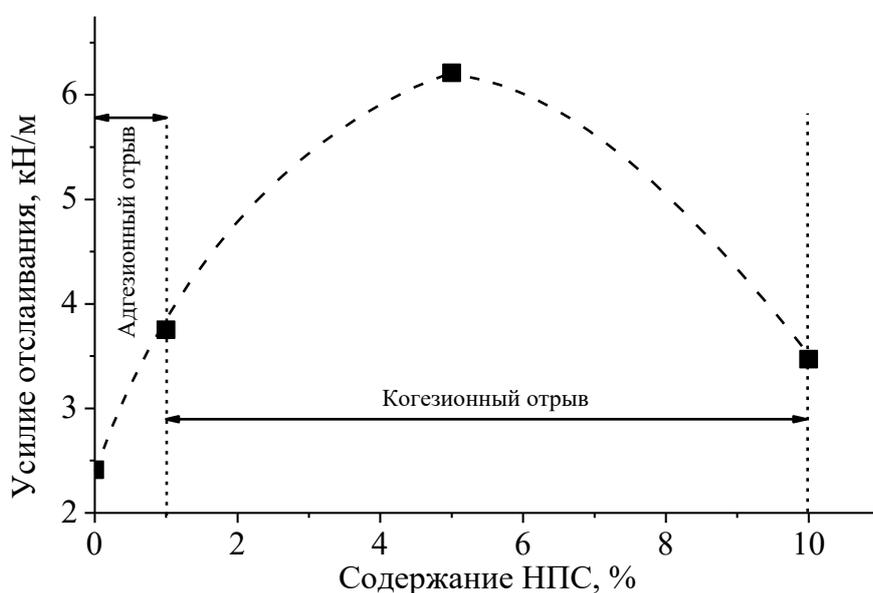


Рисунок 3.36 – Зависимость усилия отслаивания от содержания НПС СЭВА + НПС С<sub>9</sub> Ангарск

Интересно отметить, что адгезионная прочность, оцененная в данном эксперименте, коррелирует с результатами, полученными при катодном отслаивании. Так, наименьший диаметр дефекта при катодном отслаивании (8 мм) демонстрирует композиция СЭВА+ С<sub>9</sub> Ангарск. Эта же композиция показывает наилучшие значения усилия отслаивания. Аналогичная корреляция наблюдается для остальных композиций.

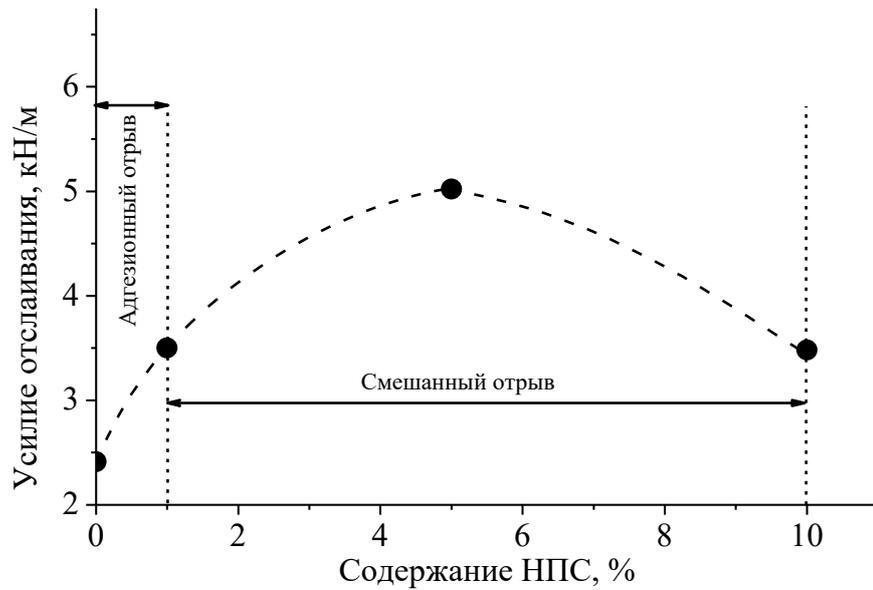


Рисунок 3.37 – Зависимость усилия отслаивания от содержания НПС в СЭВА+НПС БР-1

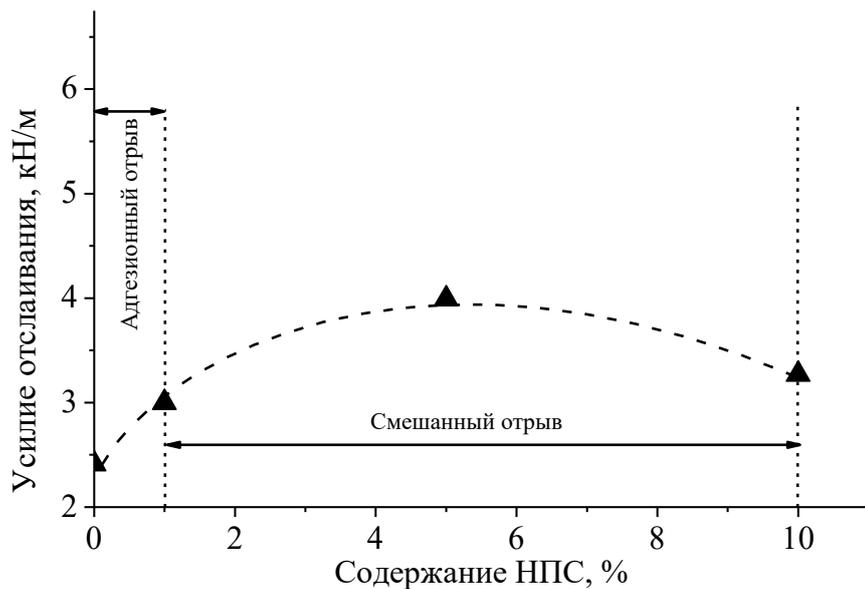


Рисунок 3.38 – Зависимость усилия отслаивания от содержания НПС в СЭВА+НПС 3247-9

Проведенный эксперимент еще раз подтверждает оптимальное значение выбранной нами концентрации смолы – 5%, поскольку именно при данной концентрации смолосодержащие композиции демонстрируют лучшую адгезионную прочность.

Таким образом, на основе двух независимых методов, позволяющих судить об адгезионном взаимодействии смолосодержащих композиций на основе СЭВА со сталью, можно утверждать, что ряд НПС усиливают данное взаимодействие.

### **3.9 Полифункциональное действие нефтеполимерных смол на исследуемые полиолефины**

Итак, нами было исследовано влияние семнадцати НПС на различные свойства и характеристики композиционных материалов на основе СЭВА и ПЭВД. Для всех исследованных смол обнаружено, что введение их в полимеры изменяет поверхностно-энергетические характеристики последних [165]. Все НПС, как уже было отмечено в разделе 3.3, способствуют возрастанию таких кислотных (по Льюису) характеристик поверхности СЭВА, как параметр кислотности  $D$ , определяемый методом Э.Бергер и электроноакцепторный (кислотный) параметр СПЭ, определяемый согласно теории ВОЧГ [166].

Кроме этого, установлены смолы, усиливающие физико-механические свойства композиций – разрывную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве [167-169]. Для композиций на основе СЭВА значения  $\sigma$  коррелируют со значением приведенного параметра кислотности смолы и полимера  $\Delta D$ . Как продемонстрировано на рисунке 3.10, возрастание значения  $\Delta D$  сопровождается увеличением  $\sigma$ .

К наилучшим результатам по усилению разрывной прочности при растяжении приводит модификация смолами с высоким содержанием двойных связей и имеющих наиболее высокие значения параметра кислотности  $D$ . Последний факт, исходя из отрицательного значения  $D$  у СЭВА, предполагает успешное кислотно-основное взаимодействие полимера и модификатора и, как следствие, более высокие значения разрывной прочности [170].

Для ПЭВД и СЭВА модификация некоторыми НПС приводит к возрастанию статического и динамического модулей упругости - например, НПС марки С<sub>5-9</sub>

способствует возрастанию того и другого модуля как для композиций на основе СЭВА, так и на основе ПЭВД.

Далее, анализ композиционных материалов на основе ПЭВД и СЭВА в присутствии НПС марок 2353 и С<sub>5-9</sub> методом ИК МНПВО выявил термостабилизирующее влияние данных марок смол на процессы окисления полиолефинов при повышенных температурах, а также существенное замедление скорости падения разрывной прочности и относительного удлинения для исследованных образцов при старении. Объяснение полученных данных связали с наличием у НПС различных типов протонов, которые могут принимать активное участие в термоокислительных процессах, и которые при присоединении к макрорадикалам образуют малоактивные соединения благодаря ароматическому и циклическому строению, тем самым подавляя протекание термоокислительных процессов на стадии обрыва цепи.

Обнаружены НПС, способствующие возрастанию адгезионного взаимодействия модифицированных композиционных материалов на основе СЭВА. Адгезионное взаимодействие оценивалось по диаметру дефекта в покрытии после эксперимента по катодному отслаиванию, а также посредством оценки усилия отслаивания образцов от стали Ст3. Продемонстрированы зависимости адгезионных и термодинамических характеристик - кислотно-основной составляющей СПЭ и работы адгезии композитов на стали, подтверждающие основные положения кислотно-основной теории адгезии.

Отметим, что не все модифицированные смолами полиолефиновые образцы удалось проанализировать указанными методами. Тем не менее, нами были выделены НПС, которые проявляют себя при улучшении не одной, а нескольких эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов, т.е. являются модификаторами полиолефинов полифункционального действия. Ниже данные марки и их положительное влияние на свойство композита сведены в таблицу 3.18.

Таблица 3.18 – Сводная таблица полифункционального влияния НПС на свойства композитов

НПС, марка	Положительное влияние на свойство полимера	
	ПЭВД	СЭВА
<b>2353</b>	-термостабильность -относительное удлинение -динамический модуль Юнга -кинетика физико-механических свойств при старении	-термостабильность -разрывная прочность -относительное удлинение -динамический модуль Юнга -адгезия к стали -кинетика физико-механических свойств при старении
<b>С<sub>5.9</sub></b>	-термостабильность -кинетика физико-механических свойств при старении -динамический модуль Юнга -статический модуль Юнга	- разрывная прочность -термостабильность -кинетика физико-механических свойств при старении -динамический модуль Юнга -статический модуль Юнга
<b>БР-1</b>	-относительное удлинение	-относительное удлинение -разрывная прочность -статический модуль Юнга -адгезия к стали
<b>С<sub>5</sub> ТНХК</b>	-	-относительное удлинение -разрывная прочность -адгезия к стали
<b>С<sub>9</sub> Ангарск</b>	-относительное удлинение -разрывная прочность	-адгезия к стали
<b>БР-1 МАН</b>		-относительное удлинение -разрывная прочность -динамический модуль Юнга

Таким образом, наивысшей полифункциональностью обладает НПС 2353, она проявляет работоспособность по отношению как к ПЭВД, так и к СЭВА, улучшая у первого четыре эксплуатационных характеристики, а у второго – шесть. Активно проявляет себя также НПС С<sub>5-9</sub>, усиливая четыре характеристики для ПЭВД и пять для СЭВА. НПС марки БР-1 также хорошо работает в качестве полифункционального модификатора для СЭВА, положительно влияя на четыре свойства. Полифункциональное модифицирующее действие отмечено также для НПС БР-1 МАН и С<sub>5</sub> ТНХК по отношению к композиционным материалам на основе СЭВА. Для полиэтиленовых образцов хорошо зарекомендовала себя марка С<sub>9</sub> Ангарск в плане возрастания физико-механических характеристик.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе были оценены поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики (свободная поверхностная энергия, ее составляющие и параметры, параметр кислотности) широкого ряда нефтеполимерных смол. Обнаружено, что смолы, в зависимости от вида, обладают как кислотными, так и основными свойствами, их параметр кислотности меняется в пределах от  $-0,25$  до  $5,55$  ( $\text{мДж/м}^2$ )<sup>1/2</sup>.

2. Установлено, что добавление НПС в композиции на основе ПЭВД и СЭВА изменяет поверхностно-энергетические и кислотно-основные характеристики последних, при этом модификация СЭВА во всех случаях повышает кислотность поверхности. Обнаружен ряд смол, способствующих возрастанию параметра кислотности композиций на основе СЭВА в 5,5-6 раз (2353, 3247-9, марка В). Подобная модификация может способствовать усилению специфических взаимодействий модифицированного полимера с другими материалами.

3. Выявлено термостабилизирующее действие смол марок С<sub>5.9</sub> и 2353 на окисление полиэтилена высокого давления и сополимера этилена с винилацетатом, данный эффект усиливается при длительном воздействии температуры (от 8-ми часов и далее). Посредством анализа ИК-спектров МНПВО композиций было установлено, что НПС С<sub>5.9</sub> и 2353 усиливают антиокислительное действие Ирганокса 1010. Отмечено положительное влияние указанных смол на кинетику поведения физико-механических свойств полимерных композиций в процессе старения. Предложено объяснение термостабилизирующих способностей НПС, связанное с наличием в их составе протонов, способных участвовать в различных стадиях термоокислительной деструкции полиолефинов.

4. Введение некоторых марок НПС (2353, С<sub>9</sub> Ангарск, БР-1, С<sub>5</sub> ТНХК, 3247-9) существенно усиливает адгезионное взаимодействие композиционных материалов на основе СЭВА со сталью Ст3, оцениваемое в условиях катодной

поляризации. Предложены экспоненциальные зависимости диаметра дефекта в покрытии после эксперимента по катодному отслаиванию от кислотно-основной составляющей СПЭ композитов и от кислотно-основной составляющей работы адгезии, рассчитанной для взаимодействия модифицированных смолами материалов на основе СЭВА со сталью Ст3.

5. Для ряда смол обнаружено полифункциональное модифицирующее действие на исследуемые полиолефины. НПС марки 2353 способствует повышению термостабилизационных, адгезионных и физико-механических свойств композиций на основе СЭВА. НПС С<sub>5-9</sub> улучшает термостабилизационные и физико-механические свойства данных композиций. НПС марок БР-1 и С<sub>5</sub> ТНХК увеличивают адгезионные свойства, относительное удлинение при разрыве и разрывную прочность при растяжении. Для полиэтиленовых образцов, модифицированных смолами 2353 и С<sub>5-9</sub>, наблюдается термостабилизирующий эффект и возрастание модуля упругости.

6. Полученные композиционные материалы на основе СЭВА с добавлением НПС марок 2353, БР-1, С<sub>5</sub> ТНХК, обладающие повышенными адгезионными и деформационно-прочностными свойствами, могут быть использованы в адгезионных технологиях - при модифицировании промежуточного слоя «сэндвич» -конструкций, различных адгезивов и клеев-расплавов на основе сополимеров этилена с винилацетатом.

**Перспективным направлением дальнейших работ является исследование новых марок НПС в целях разработки научно-обоснованного подхода к выбору модификаторов полифункционального действия для полиолефинов.**

Обнаруженные термостабилизирующие способности некоторых смол в дальнейшем обуславливают необходимость провести исследования более широкого ряда смол на работоспособность в качестве термостабилизаторов полиолефинов длительного действия.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Chun, B. A Study on the Filmic Properties of Polypropylenen by Modification of Hydrogenated Hydrocarbon Resin / B. Chun, I. Sung, J. Lee // Adhesion and Interface. – 2013. – Vol. 14 №4. – P.192-196.
2. Wang, B Effects of Running Shoes with Abrasion Resistant Rubber Sole on the on the Exercise / B. Wang // Kemija u industriji – 2017. – Vol.66 №9-10. – P.525–530.
3. Cimmino, S Structure and Properties of a Polypropylene Containing Random Ethylene Units Modified with a Hydrogenated Hydrocarbon Resin / S. Cimmino, D. Duraccio, C. Silvestre // Macromolecular Symposia. – 2006. – Vol. 234 №1. – P.117–127.
4. Duin, v. M. Grafting of polyolefins with maleic anhydride: alchemy or technology? / M. v. Duin // Special Issue: Reactive Modification and Stability of Multicomponent Polymeric Systems – 2003 – Vol.202, №1. – P. 1-10.
5. Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании. / А.Н. Зеленецкий, М.Д. Сизова, В.П. Волков, С.Н. Зеленецкий [и др.]// Пластические массы – 2019. – № 11-12. – С. 21-26.
6. Martinenez, J.M.G. Functionalization of Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion / J.M.G. Martinenez, J. Taranco, O. Laguna, E.P.Collar // International Polymer Processing. – Vol. 9, № 4. – 1994 – P. 346-349.
7. Чернов, А.В. Адгезионные композиции для антикоррозионной изоляции трубопроводов липкими лентами с повышенной температурой эксплуатации : [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 /. Чернов Андрей Викторович КГТУ — Казань, 2006. — 140 с.
8. Капицкая, Я. В. Адгезионные материалы на основе сэвиленовых смесей : [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 : /. Капицкая Яна Владимировна; КГТУ — Казань, 2006. — 171 с.

9. Хузаханов, Р. М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена [Текст]: дис. ... д-ра. тех. наук : 05.17.06 /. Хузаханов Рафаиль Мухаметсултанович;. КНИТУ – Казань 2013. – 321 с.
10. Стоянов, О.В. Модификация структуры и свойств полиэтиленовых покрытий веществами полифункционального действия [Текст] : автореф. дис. ... д-ра тех. наук 02.00.16 / Стоянов Олег Владиславович – Казань, 1997. – 36 с.
11. Ощепков, И. А. Синтез и применение новых эфиров из вторичного органического сырья в качестве универсальных модификаторов органосодержащих строительных материалов / И. А. Ощепков // Вестник КузГТУ – 2009. – № 6. – С. 73-76.
12. Кейбал, Н. А., Новый полифункциональный модификатор для полимерных материалов / Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Успехи в химии и химической технологии – 2007. – № 6. – С.31-33.
13. Kandil, H., Gallate ester of castor oil as a multifunctional additive in HAF carbon black–filled natural rubber composites / H.Kandil, M. Samy, D. E. El-Nashar // Vinyl Additive Technology – 2022. – Vol. 28. №2. – P. 331 – 342.
14. Sun, H., Effect of magnesium hydroxide as a multifunctional additive on high solar reflectance, thermal emissivity, and flame retardancy properties of PP/SEBS/oil composites. / H. Sun, Ya. Qi, J. Zhang // Polymer Composites – 2020. – Vol. 41 №10. – P. 4010-4019.
15. Гусева, С. Г. Модификация полиэтилена нитронами [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук 05.17.06 / Гусева Светлана Георгиевна; МГАТХТ имени М.В. Ломоносова – Москва, 2003. – 23 с.
16. Multifunctional Additive: A novel regulate strategy for improving mechanical property, aging life and fire safety of EVA composites / P. Jia, F. Yu, Y. Tao [et al.] // Chemical Engineering Journal – 2023. – Vol.473 № 145283.
17. Dutta, J. LDH as a multifunctional additive in EVA/TPU blends: Influence on mechanical, thermal, rheological and flame retardancy properties /

J.Dutta, T. Chatterjee, K. Naskar // *Materials Science and Engineering: B* – 2018. – Vol. 236-237. – P. 84-94.

18. Jackson, W.P.U. Multifunctional additive / W.P.U. Jackson // *Additives for Polymers* – 1994. – Vol. 10 – P. 4-5.

19. ГАММА-ПЛАСТ: официальный сайт – Москва. – URL: <https://gamma-plast.ru> (дата обращения: 10.10.2023). – Текст: электронный.

20. Евротек: официальный сайт – Тимашевск. – URL: <https://co-plas.ru> (дата обращения: 10.10.2023). – Текст: электронный.

21. Shahbazi, M Comparison of grafting of maleic anhydride onto linear low density polyethylene with hexene-1 and butene-1 comonomers and prediction of optimum ingredients by response surface methodology / M. Shahbazi, Y. Jahani // *Polyolefins Journal* – 2021 – Vol. 8 №1. – P.11-19

22. Chen, Zh. Effect of the graft yield of maleic anhydride on the rheological behaviors, mechanical properties, thermal properties, and free volumes of maleic anhydride grafted high-density polyethylene / Zh. Chen, P. Fang, H. Wang, Sh. Wang // *Applied Polymer Science* – 2008. – Vol. 107 № 2. – С. 985-992.

23. PP/clay nanocomposites: effect of clay treatment on morphology and dynamic mechanical properties / P. Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 81 №7. – P. 1786-1792.

24. How organo–montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene / C. Ding, D. Jia, H. He [et al] // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol.24 №1. – P. 94–100.

25. Wang, Y. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers / Y. Wang, F.-B. Chen, Y.-C. Li, K.-C. Wu // *Composites Part B: Engineering*. – 2004. – Vol. 35 №2. – P. 111–124.

26. Telko: официальный сайт – Эспоо - URL: <https://www.telko.com/ru/company> (дата обращения: 10.10.2023). – Текст: электронный.

27. Чагаев, С. В. Алкилрезорциновая смола как модификатор наполненных полиолефиновых композиций / С. В. Чагаев, И. Н. Мусин, В. И. Кимельблат // Каучук и резина. – 2009. – № 6. – С. 19-21.

28. Старостина, И. А. Кислотно-основные взаимодействия полимеров и металлов в адгезионных соединениях [Текст] : дис. ... д-ра. хим. наук : 02.00.06 : защищена 16.11.2011 : / Старостина Ирина Алексеевна. — Казань КНИТУ, 2011. — 315 с.

29. Старокадомский, Д. Длинный век эпоксидки / Д. Старокадомский // Наука и жизнь. — 2018. — № 1. — С. 66—69.

30. Воробьев, А Полиэфирные смолы / А. Воробьев // Компоненты и Технологии. – 2003. – №32. – С. 66-69

31. Сидоренко, Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокна волокнистые композиционные материалы.: Учебное пособие/ Ю. Н. Сидоренко. – Томск: ТГУ, 2006. – 107 с.

32. Некрич, М.И. Общая химическая технология / М.И. Некрич, М.П. Ковалев, Ю.И Черняева. – Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1969. – 550 с.

33. Левент, Б. Двухкомпонентные акриловые смолы, используемые в рецептурах лакокрасочных материалов с превосходными эксплуатационными характеристиками / Левент Б., Джемил Д. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2023. – № 1-2(551). – С. 24-27.

34. Галкина, Ю. В. Защита от коррозии качественными лакокрасочными материалами на основе акриловой смолы SYNTHALAT A 077 / Ю. В. Галкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2019. – № 1-2. – С. 48-49.

35. Сац, Б. Акриловые смолы SYNOCURE® ARKEMA для защитных, морских, промышленных и автомобильных покрытий / Б. Сац // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2021. – № 6. – С. 19-25.

36. Чиждова, М. А. Современные паркетные лаки / М. А. Чиждова М. А., Чиждов А. П // Наука и современность. – 2010. – №6 – С. 2-6
37. Коренков, Г.Л. Химическая промышленность США / Г.Л. Коренков. – Москва: научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1972. – 457 с
38. Стрижаков, О. Д. Способы получения терпенофенольных смол и их применение / О. Д. Стрижаков, Э. И. Кочергина, Г. В. Мастюкова – М.: 1975. – 232 с.
39. Osazuwa, O. U. The Functionality of Ion Exchange Resins for Esterification, Transesterification and Hydrogenation Reactions / Osazuwa O. U, Abidin S. Z. // ChemistrySelect. — 2020. — Vol.5 №25. — С. 7658-7670.
40. ГОСТ 28246-2006/ Материалы лакокрасочные. Термины и определения: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24.09.2006 N 171-ст: дата введения 01-01-2007. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200046441> (дата обращения: 26.10.2023). – Текст: электронный
41. Kim, M.G. Adhesives and Finishes for Wood / M.G. Kim. – Chennai: Wiley-VCH GmbH, 2023 – 537 p.
42. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю.Г. Доронин, С.Н. Мирошниченко, М.М Свиткина. – М.: Лесн.пром-сть, 1987. – 224с: ил.
43. Clarson, S.J. Siloxane Polymers / S. J. Clarson, J.A. Semlyen. – New Jersey:Prentice Hall, 1993 – 673p.
44. Шинкарева, Е. В. Изучение процесса окисления металлических пигментов в присутствии силиконовой смолы при нагревании / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89, № 1. – С. 26-31.
45. Оптимизация условий термической полимеризации тяжелой пиролизной смолы с целью получения нефтеполимерных смол - мягчителей

резиновых смесей / А. И. Юсевич, К. И. Трусов, Е. М. Осипенок, Д. В. Куземкин // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 2(235). – С. 56-61.

46. Оптимизация условий получения нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза завода "Полимир" ОАО "Нафтан" / А. И. Юсевич, К. И. Трусов, Е. М. Осипенок, Д. В. Куземкин // НЕФТЕХИМИЯ - 2019: материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 16–18 октября 2019 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 32-36.

47. Zohuriaan-Mehr, M. J. Petroleum Resins: An Overview / M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2007. – Vol.40 №1. – P. 23-49.

48. Use of hydrocarbon resins as an alternative to TDAE oil in tire tread compounds / Bernal-Ortega P., Gaillard E., Elburg F.v., Blume A. // Polymer Testing – 2021 – Vol.126. – №108168

49. Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы/ Ю. В. Думский – М.: Химия, 1988. – 168с.

50. Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б. И. Но, Г.М. Бутов- М: Химия 1999. – 312 с.

51. Rahmatpour, A. Large-Scale Production of C9 Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C9 Fraction: Chemistry, Scalability, and Techno-economic Analysis / A. Rahmatpour, M. G. Meymandi //Organic Process Research and Development – 2021 – Vol.25 №1. – P. 120-135.

52. Получение алифатических нефтеполимерных смол различными способами / И. С. Мельчаков, Г. С. Дмитриев, Л. Н. Занавескин, А. Л. Максимов // Высокие технологии и инновации в науке: сборник статей международной научной конференции, Санкт-Петербург, 16 ноября 2022 года. – Санкт-Петербург: Частное научно-образовательное учреждение

дополнительного профессионального образования Гуманитарный национальный исследовательский институт «НАЦРАЗВИТИЕ», 2022. – С. 62-67.

53. Получение алифатической нефтеполимерной смолы термической олигомеризации пиролизной фракции C5 / И. С. Мельчаков, Г. С. Дмитриев, Л. Н. Занавескин, А. Л. Максимов // SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH 2022: сборник статей Международной научно-практической конференции, Петрозаводск, 19 апреля 2022 года. – Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука», 2022. – С. 179-186.

54. Mildenberg, R., Hydrocarbon resins / Mildenberg R., Zander M., Collin G. — Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997 — 173p.

55. Perring, M. Assembly of Organic Monolayers on Polydicyclopentadiene / M. Perring, N. B. Bowden // Langmuir – 2008. – Vol.24 №18. – P.10480-10487/

56. Ring-opening metathesis copolymerization of dicyclopentadiene and cyclopentene through reaction injection molding process / Z. Yao, L.-w. Zhou, B.-b. Dai; K. Cao // Journal of Applied Polymer Science – 2012. – Vol.125 №4 – P.2489–2493.

57. Study of Petroleum Resins Modification by Ethanolamins. Procedia Chemistry / Bondaletov, V.G.; Troyan, A.A.; Bondaletova, A.V.; Kuhlenkova, N.O. // Procedia Chemistry – 2014. – Vol.10. – P.494–499.

58. Tuning the properties of Ni-based catalyst via La incorporation for efficient hydrogenation of petroleum resin / Q. Liu, J. Yang, H. Zhang [et al] // Chinese Journal of Chemical Engineering – 2022. – Vol.45. – P. 41-50.

59. Preparation of supported palladium catalyst from hydrotalcite-like compound for dicyclopentadiene resin hydrogenation / B. Zongxuan, Ch. Xiao, L. Chuang [et al] // Molecular Catalysis – 2020. – Vol.484. – №110728.

60. Литвинцев, И.Ю. Пиролиз ключевой процесс нефтехимии / И.Ю.Литвинцев, // Соросовский образовательный журнал. Химия. –1999. – № 12. – С. 21-28.

61. Лебедева, М. А. Анализ и переработка тяжелой смолы пиролиза / М. А. Лебедева, В. И. Машуков, А. К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20, № 5. – С. 633-638.

62. Mol, J.C. Industrial applications of olefin metathesis / J.C. Mol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004 – Vol.213 №1 – P.39-45

63. Бондалетов, В.Г. Исследование масляно-смоляных композиций, включающих модифицированные винилбутиловым эфиром нефтеполимерные смолы / В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Ю.Б. Варакина // Известия ТПУ. – 2011. – №3. – С. 157-167.

64. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учебное пособие / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург: Лань, 2014. — 368 с. — ISBN 978-5-8114-1779-7. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/51931> (дата обращения: 29.10.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

65. Use of a supported aluminium chloride catalyst for the production of hydrocarbon resins / J K Shorrocks, J H Clark, K. Wilson [et al.] //Organic process research. – 2001. –Vol.5 №3. – P.249-253.

66. Patent 6867267 US, МПК C08F240/00. Petroleum Resins and Their Production with BF<sub>3</sub> Catalyst опублик.12.11.2002 / К. Lewtas, M.L. Garcia, J.H. Clark and K. Wilson

67. Кузнечиков, О. А. исследование синтеза нефтеполимерных смол в присутствии кислот Льюиса / О. А. Кузнечиков, А. А. Черепанов, С. А. Авдеев // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2008. – № 2(7). – С. 6.

68. Synthesis of Petroleum Polymer Resin by Catalytic Polymerization of Pyrocondensate and Its Fractions. / Н. J. Ibragimov, К. М. Gasimova, Z. M.

Ibragimova, G.F. Gasimova, // *Chemical Science International Journal*. – 2013. – Vol.4 №1. – P.82–96.

69. Синтез нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации фракции С9 / Ф. Н. Капуцкий, В. П. Мардыкин, Л. В. Гапоник [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2002. – Т. 75, № 6. – С. 1024-1026.

70. Определение структуры нефтеполимерных смол, полученных на основе высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов, О. В. Веревкина, А. А. Мананкова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – Т. 311, № 3. – С. 111-115.

71. Троян, А. А. Реологические свойства растворов нефтеполимерных смол / А. А. Троян, В. Г. Бондалетов, З. Т. Дмитриева // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 167-169.

72. Elucidating the chemical structures of petroleum resin using solid-state <sup>13</sup>C NMR / T. Liang, X.-H. Lin, Y.-R. Zou [et al] // *Chemical Geology* – 2023. – Vol.630 – № 121492.

73. Structural and chemical characteristics of model molecular fragments of petroleum resins / S. A. Shutkova, M. Yu. Dolomatov, M. M. Dolomatova [et al] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59. – P.550-554.

74. Comparison of thermal stability between dicyclopentadiene/hydrogenated dicyclopentadiene petroleum resin: Thermal decomposition characteristics, kinetics and evolved gas analysis by TGA/TG-MS / D. Su, X. Chen, X. Wei [et al.] // *Thermochimica Acta* – 2021 – Vol.699, №12. – № 178853.

75. Islas-Flores, C. A. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography / C. A. Islas-Flores, E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana // *Fuel* – 2006. – Vol.85, №12-13. – P.1842–1850.

76. Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, Н.Г. Козлов, И. А. Латышевич

// Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2016. – №4 – С. 87-99.

77. Кочергин, Ю.С. Износостойкость композиционных материалов на основе эпоксидно-каучуковых полимеров / Ю.С. Кочергин, В.В.Золотарева, Т.И.Григоренко // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. – 2017. – №4. – С.10-19

78. Characterization of acrylic resins and fluoroelastomer blends as potential materials in stone protection / E. Benedetti, A. D'Alessio, M. F. Zini [et al] // Polymer International. – 2000. – Vol.49, №8. – P.888-892.

79. Liang, J. Effect of C5 petroleum resin content on damping behavior, morphology, and mechanical properties of BIIR/BR vulcanizates / J. Liang, S. Chang, N. Feng // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol.130 №1. – P. 510-515

80. A combined molecular dynamics simulation and experimental method to study the compatibility between elastomers and resins / Y. Guo, J. Liu, Yo. Lu [et al] // The Royal Society of Chemistry. – 2018. – Vol.8 №26. – P.14401–14413.

81. Cimmino, S. Morphology and Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Hydrocarbon Resin MBG273. I.Binary Blends / S. Cimmino, C. Silvestre, G. della Vecchia // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol.92 №6 – P.3454–3465

82. Silvestre, C Structure, morphology, and crystallization process of isotactic polypropylene/hydrogenated hydrocarbon resin blends / C. Silvestre, S. Cimmino, J. S. Lin // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics – 2004. – Vol.42 №18. – P. 3368-3379

83. Effect of Hydrocarbon Resin on the Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Clay Composites / S. Cimmino, C. Silvestre, D. Duraccio, M. Pezzuto // Journal of Applied Polymer Science. –2011. – V.119 №2. – P.1135–1143

84. Cao, D Morphology and dynamic mechanical properties of high density polyethylene/petroleum resin/polyethylene–octylene elastomer blends / D. Cao, Y. Cao, C. Wu // *Polymer Bulletin* – 2009 – Vol.63. – P.57–67
85. Hydrogenated Petroleum Resin Effect on the Crystallization of Isotactic Polypropylene / J. Kang, J. Li, Sh. Chen [et al] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol.130 №1. – P. 25-38
86. Modification of biaxially oriented polypropylene films using dicyclopentadiene based hydrogenated hydrocarbon resin / W. Kong, T. Ju, J. Park [et al] // *Journal of Polymer Engineering*. – 2015. – Vol.35 №9. – P. 859-866.
87. Shim, J. A Study on Adhesion Performance of Styrene-Block-Copolymer Based Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives with Dicyclopentadiene Based Hydrogenated Hydrocarbon Resins / J. Shim, Y. Kim, J. Lee // *Adhesion and Interface*. – 2014. – Vol.15. – P.145-149
88. Control of amorphous structure and mechanical properties in polyolefin/petroleum resin blends / T. Aya, A. Matsuda, G. Suzuki [et al] // *Kōbunshi Ronbun Shū*. – 2005. – Vol.62 №12. – P.579-584.
89. Kim, J.K., The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees part 1. The phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene / J.K. Kim, D.Y. Ryu, K.-H. Lee, // *Polymer* – 2000. – Vol. 41 №14. – P. 5195-5205.
90. Kim, J.K., The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees part 2. The adhesion and viscoelastic properties of the mixtures of resins and block copolymers / J.K. Kim, D.Y. Ryu, K.-H. Lee, // *Polymer* – 2000. – Vol.41 №14. – P. 5207-5218.
91. C. Wu, Dynamic mechanical properties in blends of poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) with aromatic hydrocarbon resin / C. Wu, G. Wu, C. Wu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol.102 №5. – P.4157-4164.

92. Park, Y.-J Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend / Y.-J. Park H.-J. Kim // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2003. – Vol. 23 №5. – P.383-392.
93. Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives / Y.-J. Parka, H.-S. Jooa, H.-J. Kima, Y.-K. Lee // International Journal of Adhesion and Adhesives – 2006. – Vol.26 №8. – P.571-576.
94. Brensted J.N. Einige Bemerkung uher Begriff der Sauren und Basen / J.N.Brensted // Rec. trav. Chim. Pay-Bas – 1923. – V.42. – P.718-728.
95. Lewis G.N. Valence and the Structure of Atoms and Molecules / Lewis G.N. – New York: Chemical Cataloguing Co., 1923. – 142p.
96. Шатенштейн А.И. Теории кислот и оснований / Шатенштейн А.И. – М.- Л.: Госхимиздат,1949. – 316 с.
97. Fowkes, F.M. Attractive forces at interfaces / F.M. Fowkes // Industrial & Engineering Chemistry. – 1964. - Vol.56 №12. – P.40-52.
98. Van Oss, C.J. The mechanism of phase separation of polymers in aqueous media – Apolar and polar systems / C.J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good // Separation Science and Technology – 1989. – V.24 №1-2. – P.15-30.
99. Good, R.J. A theory for estimation of surface and interfacial energies. Iii. Estimation of surface energies of solids from contact angle data / R.J. Good, L.A. Girifalco // The Journal of Physical Chemistry. – 1960. – Vol.64 №5. – P.561-565.
100. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология/ Кинлок Э. - М.: Мир,1991. – 484 с.
101. Fowkes, F. M. Donor-Acceptor Interactions at Interfaces / F. M. Fowkes // Journal of Adhesion. – 1972. – Vol. 4 №2. - P.155-159.
102. Van Oss, C.J. Interfacial Forces in Aqueous Media. / Van Oss C.J. – Dekker, New York. CRC Press, 1994. –1212. p.
103. Van Oss, C.J. Monopolar Surfaces / C.J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good // Advances in Colloid Interface Science. – 1987. – Vol.28. – P.35-64.]

104. Fowkes, F.M. Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption / F.M. Fowkes, M. Mostafa // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* – 1978. – Vol.17 №1. – P.3-7.

105. Kaelble, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids / D. H. Kaelble // *The Journal of Adhesion* – 1970. – V.2 №2. – P.66-81.

106. Joslin, S.T. Surface acidity of ferric oxides studied by flow microcalorimetry / S.T. Joslin, F.M. Fowkes // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1985. – V.24 №3. – P.369-375.

107. Fowkes, F.M. *Treatise on Adhesion and Adhesives* / F.M. Fowkes Ed.R.L.Patrick. – New York: Marcel Dekker, 1967. - V.1. – 352p.

108. Owens, D.K. Estimation of Surface Free Energy of Polymers / D.K. Owens, R.C. Wendt // *Journal of Applied Polymer Science* – 1969. – V.13 №8. – P.1741-1747.

109. Berger E.J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion / E.J. Berger // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1990. – V.4, №5. – P.373-391.

110. Van Oss C.J. Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles / C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury // *Langmuir*. - 1988.- v.4. - p.884-891.

111. Della Volpe, C. Some reflections on acid–base solid surface free energy theories/ C. Della Volpe, S.Siboni // *Journal of Colloid and Interface Science* – 1997. – № 195. – P. 121 – 136.

112. Della Volpe, C. Multiliquid approach to the surface free energy determination of flame-treated surfaces of rubber-toughened polypropylene / C. Della Volpe, A. Deimichei, T. Ricco // *Journal of Adhesion Science and Technology*- 1998. - №12. - 1141 –1180.

113. Старостина, И.А. Новый подход к определению кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии полимеров / И.А.

Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова, Р.Я. Дебердеев // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 436 №3. – С. 343-345.

114. Starostina, I.A. On the Evaluation of the Acidity and Basicity Parameters of the Surface Free Energy of Polymers / I.A. Starostina, N.V. Makhrova, O.V. Stoyanov, I.V. Aristov // Journal of Adhesion. – 2012. – V.88. – P.751-765.

115. Старостина, И. А. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов / И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 58-68.

116. Старостина, И. А. Развитие методов смачивания для оценки состояния поверхности: монография / И. А. Старостина, О. В. Стоянов, Э. Краус. - Казань: КНИТУ, 2019. – 140 с.

117. Method and experimental characterization of the surface free energy of carbon fibers used in composite systems / N. Naveh, A. Caron, L. Rahmani, T. Kaully, // Polymer Composites – 2021. – V.42 №10. – P. 5490-5500.

118. Carroll, B.J. The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems / B.J. Carroll // Journal of Colloid and Interface Science Science – 1976. – V.57 №3. – P. 488-495.

119. Washburn, E.W. The dynamics of capillary flow / E.W. Washburn // Physical Review – 1921. – V.17 – P.273–283.

120. Zhao, C. The influences of powder surface energy on the dispersibility technology of polyvinyl alcohol fiber / C. Zhao, N. Liang, X. Zhu//Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering – 2020. – V15 №S1. – №2451.

121. Старостина, И. А. Оценка свободной поверхностной энергии дисперсных добавок для полимерных композиций в условиях избирательного смачивания / И.А. Старостина, Д. А. Нгуен, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2015. -№5. - С. 24-33.

122. Wenzel, R.N. Surface roughness and contact angle / Wenzel R.N. // *Ind Eng Chem.* – 1936. - Vol.28. – P.988.

123. Nairn, J.J. Methods for evaluating leaf surface free energy and polarity having accounted for surface roughness / J.J. Nairn, W.A.Forster // *Pest Management Science* – 2017 – V.73 №9. – P.1854-1865

124. Surface Free Energy Estimation: A New Methodology for Solid Surfaces / B. N. Altay, R. Ma, P. D. Fleming [et al.] // *Advanced Materials Interfaces* – 2020. – V.7 №6 – № 1901570

125. Sethuraman, K. Surface free energy and dielectric properties of vinyltriethoxysilane functionalized SBA-15-reinforced unsaturated polyester nanocomposites / K. Sethuraman, T. Lakshmikandhan, M. Alagar // *Polymer Composites* – 2016. – V.37 №12. – P. 3433-3441.

126. Старостина И.А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах: монография / Старостина И.А., Стоянов О.В. — Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2010. — 199 с.

127. Heat resistance and surface properties of polyester resin modified with fluorosilicone /B.Wang, T. Qian, Q. Zhang // *Surface and Coatings Technology* – 2016. – V.304 №25. – P. 31-39

128. Investigation of epoxy-resin-modified asphalt binder / P. Cong, Y. Tian, N. Liu, P. Xu // *Journal of Applied Polymer Science* – 2016. – V.133 №21. – №43401.

129. Бурдова, Е. В. Усиление адгезионного взаимодействия путем регулирования кислотно-основных свойств поверхности органических и неорганических материалов: специальность 02.00.11 "Коллоидная химия": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бурдова Елена Вячеславовна. – Казань, 2009. – 153 с.

130. Моделирование структуры нефтеполимерных смол в целях оптимизации взаимодействия с полиолефинами / Э. Краус, Р. А. Перельгина,

И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах : Сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 25–26 мая 2021 года / Отв. редактор Н.Е. Темникова. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2021. – С. 112-113.

131. Сравнительный анализ поверхностных и термических свойств нефтеполимерных смол / Р. А. Перельгина, И. А. Старостина, А. Р. Ефимова, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 5. – С. 26-31.

132. Comparative Analysis of Surface and Thermal Properties of Oil-Polymer Resins / R. A. Perelygina, I. A. Starostina, A. R. Efimova, O. V. Stoyanov // Polymer Science, Series D. – 2018. – Vol. 11, No. 4. – P. 369-373.

133. Кислотно-основные и адгезионные свойства эпоксидных покрытий, отвержденных комплексными соединениями на основе кислот Льюиса и три(галоген)алкилфосфатов / Я. И. Алеева, И. А. Старостина, О. В. Стоянов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 6. – С. 179-185.

134. Della Volpe C. Recent theoretical and experimental advancements in the application of van Oss – Chaudury – Good acid – base theory to the analysis of polymer surfaces I. General aspects / C. Della Volpe // J. Adhesion Sci. Technol. – 2003. – V. 17. – № 11. – P. 1477 – 1505.

135. Composition and surface energy characteristics of new petroleum resins / E. Kraus, L. Orf, R. Perelygina [et. al] // Polymer Engineering & Science – 2016. – V. 57. – P. 1028-1032.

136. Поверхностные характеристики нефтеполимерных смол / Р.А. Перельгина, А.С. Зиганшина, И.А. Старостина О.В.Стоянов / Актуальные вопросы современного материаловедения, материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции, Уфа, октябрь 2019, С. 276-283.

137. Нефтеполимерные смолы как перспективные модификаторы полиолефинов / Р. А. Перельгина, А. С. Зиганшина, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летнему юбилею кафедры Технологии пластических масс, Казань, 19–20 ноября 2018 года / Ответственный редактор О.Ю. Емелина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – С. 21.

138. Подбор компонентнов для полимерных композиций на Основе кислотно-основного подхода / Р.А. Перельгина, Вертепа А.В., Старостина И.А., Стоянов О.В // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», апрель Казань, 2021, Т.2 С.89-90

139. Composite Materials Based on Polyolefins With New Petroleum Resins / E. Kraus, L. Orf, R. Perelygina [et. al] // Polymer Engineering & Science – 2018. – V. 58. – P. 2288-2292.

140. Модификация сополимеров этилена и винилацетата нефтеполимерными смолами / Р. А. Перельгина, И. А. Старостина, А. С. Зиганшина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 4. – С. 37-41.

141. Modification of Ethylene and Vinyl Acetate Copolymers with Petroleum Resins / R. A. Perelygina, I. A. Starostina, A. S. Ziganshina [et al.] // Polymer Science, Series D. – 2019. – Vol. 12, No. 4. – P. 372-375.

142. Фазовое поведение сополимера этилена с винилацетатом и полиэтилена высокого давления, модифицированных нефтеполимерными смолами / А. В. Вертепа, И. А. Старостина, Р. А. Перельгина [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 7. – С. 16-21.

143. Термодинамическая совместимость компонентов в системах на основе полиэтилена высокого давления и сополимера этилена с винилацетатом, модифицированных нефтеполимерными смолами / Р.А.

Перелыгина, И.А. Старостина, А.В. Вертепа, О.В. Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах Сборник трудов II Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, апрель, 2023, С. 36

144. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Физика макромолекул. / Пер. с англ. Ю.К.Годовского Т.1-3. - Москва: «Мир», 1984. - 1688 с.

145. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев – М.: Химия, 1980. – 304 с.

146. Бартенев, Г.М., Релаксационные переходы в полиэтилене по данным структурной и механической релаксации / Г.М. Бартенев, Н. И Шут., А.В. Касперский // Высокомолекулярные соединения. - Т. 30. - № 5. - 1988. С.328-332.

147. Бартенев Г.М., Релаксационные переходы в полиэтилене. / Г.М. Бартенев, Р.М Алигулиев., Д.М Хитеева // Высокомолекулярные соединения - Т.23. - № 9. – 1981.

148. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. / Под ред. проф. С.Я Франкеля. - Л., - «Химия». 1976.

149. Модификация полиолефинов органомодифицированным бентонитом и сепиолитом / Р. А. Перелыгина, А. В. Вертепа, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах: сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 21–22 апреля 2020 года / Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2020. – С. 16.

150. Влияние кислотно-основных взаимодействий на адгезионную способность соединений полиэтилена с металлами / И.А. Старостина, Р.Р. Хасбиуллин, О.В. Стоянов, А.Е. Чалых // Журнал Прикладной Химии. – 2001. – Т. 74, № 11. – С. 1859-1862.

151. Использование олигомеров и полимеров для стабилизации полиолефинов / С. Н. Русанова, С. Ю. Софьина, И. А. Старостина [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 11. – С. 68-76. (К1)

152. Unuabonah, E. I. Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment / E. I. Unuabonah, A. Taubert // Applied Clay Science. – 2014. – № 99. – С. 83-92.

153. Термоокисление полиэтилена высокого давления в присутствии нефтеполимерной смолы / Р. А. Перельгина, И. А. Старостина, А. В. Вертепа, О. В. Стоянов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: Тезисы докладов VIII Всероссийской (заочной) научной конференции, Уфа, 01–03 июня 2022 года / Отв. редактор Е.И. Кулиш. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2022. – С. 119-120.

154. Влияние нефтеполимерной смолы на термоокисление полиэтилена высокого давления / Р. А. Перельгина, И. А. Старостина, А. И. Загидуллин [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 8. – С. 14-19.

155. The Influence of Petroleum Polymer Resin on Thermal Oxidation of High-Density Polyethylene /R.A. Perelygina, I. A. Starostina, A.I. Zagidullin [et. al] // Polymer Science, Series D – 2023. – V. 16 – P. 377-380.

156. Термоокисление сополимера этилена с винилацетатом в присутствии нефтеполимерной смолы / Р. А. Перельгина, И. А. Старостина, А. И. Загидуллин [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 11. – С. 10-15.

157. Thermal Oxidation of Ethylene Copolymer with Vinyl Acetate in the Presence of Petroleum Polymer Resin / R.A. Perelygina, I. A. Starostina, A.I. Zagidullin [et. al] // Polymer Science, Series D – 2023. – V. 16 – P. 340-344.

158. Янсонс А.В. Исследование устойчивости к катодному отслаиванию адгезионных соединений полиолефин-сталь / А.В. Янсонс, Л.Я.

Мавлерс, Р.Я. Березня// В кн.: Модификация полимерных материалов. - Рига,1988. - С.95-100.

159. Чалых, А.Е. Переходные зоны в адгезионных соединениях / А.Е. Чалых, А.А. Щербина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – №8. – С.6-13.

160. Starostina, I.A. Current State of the Problem of Adhesive Interaction Estimation Using Thermodynamic Characteristics/ I.A. Starostina, N.V. Ulitin, O.V. Stoyanov.// Polymer Science, Series D – 2022. – V. 15 - №3. – P. 354-358.

161. Адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата / А.Е. Чалых, В.Ю. Степаненко, А.А. Щербина, Е.Г. Балашова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 7. – С. 2-15.

162. Старостина, И.А. Современное состояние проблемы оценки адгезионного взаимодействия с применением термодинамических характеристик/И.А. Старостина, Н.В. Улитин, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 1. – С. 8-14.

163. Старостина, И.А. Оценка адгезионного взаимодействия полимерных покрытий с металлами с помощью уравнения Оуэнса - Вэндта / И.А. Старостина, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 5. – С. 25-28.

164. Старостина, И.А. Оценка адгезионного взаимодействия полимерных покрытий с металлами с помощью уравнения ван Осса-Чодери-Гуда / И.А. Старостина, М.В. Колпакова, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – № 6. – С. 10-15.

165. Модификация сополимера этилена с винилацетатом некоторыми углеводородными смолами / Р.А. Перелыгина, И.А. Старостина, Ефимова [и др.]// Актуальные вопросы современного химического биохимического материаловедения, материалы V Международной молодежной научно-практической школы конференции. Уфа. Июнь 2018. С. 267-268.

166. Нефтеполимерные смолы как перспективные модификаторы полиолефинов / Р. А. Перелыгина, А. С. Зиганшина, И. А. Старостина, О. В.

Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018 : Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летнему юбилею кафедры Технологии пластических масс, Казань, 19–20 ноября 2018 года / Ответственный редактор О.Ю. Емелина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – С. 21.

167. Композиционные материалы на основе полиолефинов с нефтеполимерными смолами / Р. А. Перельгина, А. С. Зиганшина, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Региональный фестиваль студентов и молодежи "Человек. Гражданин. Ученый", сборник трудов Регионального фестиваля. Чебоксары, декабрь 2018, С. 285-286

168. Влияние нефтеполимерных смол на свойства сополимера этилена с винилацетатом / Р. А. Перельгина, А. С. Зиганшина, И. А. Старостина // Наука. Студенчество. Чебоксары. сборник трудов Всероссийской 53-й научной студенческой конференции. Чебоксары, апрель 2019, С.251

169. Использование нефтеполимерных смол в качестве модификаторов сополимера этилена с винилацетатом / Р. А. Перельгина, А. В. Вертепа, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Актуальные проблемы науки о полимерах : сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 21–22 апреля 2020 года / Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2020. – С. 15.

170. Модификация полиолефинов глинами и нефтеполимерными смолами / И. А. Старостина, К. Б. Вернигоров, В. В. Бушков [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 6. – С. 35-40.