

На правах рукописи



ПЕРЕЛЫГИНА РЕГИНА АНДРЕЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ
НЕФТЕПОЛИМЕРНЫМИ СМОЛАМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
ДЕЙСТВИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Старостина Ирина Алексеевна

Официальные оппоненты:

Малышева Галина Владленовна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», кафедра ракетно-космические композитные конструкции, профессор;

Кейбал Наталья Александровна, доктор технических наук, доцент Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», кафедра Химическая технология полимеров и промышленная экология, заведующий кафедрой.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита диссертации состоится 11 декабря 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

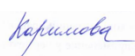
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=161393&id_cat=141

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



Каримова Лиана
Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Модификация полиолефинов с целью придания им заданных свойств для создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками является повсеместной практикой. Как правило, добавка определенного модификатора, носит монофункциональный характер и поэтому 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. В настоящее время на рынке представлено большое многообразие смол, они 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 адгезионных добавок в составе 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. В работах А.В.Чернова, Я.В.Капицкой, Р.М.Хузаханова исследовалось влияние НПС на адгезионные свойства бинарных смесей полиолефинов и антикоррозионных липких лент на основе эластомеров к стали. Научной группой О.В.Стоянова отмечено изменение кислотно-основных характеристик полиолефиновых композиций в присутствии некоторых НПС. Однако данные получены для ограниченного количества марок НПС и комплексное влияние смол на свойства полиолефинов не изучено.

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 ^1H 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 С₅₋₉ 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 С₅₋₉ и 2353 (при содержании 5%) усиливают и продлевают антиокислительное действие Ирганокса 1010.

Выявлена положительная роль модификации СЭВА смолами в целях усилении 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, С₅₋₉, БР-1 и С5 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 С₅₋₉ - термоокислительных и физико-механических свойств, НПС С₅ 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 (^1H 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).

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 (K1, K2), 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 обсуждении результатов, а также профессорам Гарипову Р.М., Заикину А.Е. и доценту Русановой С.Н. за практическую помощь при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении обоснована** актуальность темы исследования, сформулирована цель и определены задачи, научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость работы.

В **Главе 1** проведен обзор научной литературы о модификации полиолефинов добавками комплексного действия, приведена классификация различных смол и перечислены существующие виды НПС. Рассмотрены способы усиления межфазного взаимодействия при модификации полимеров.

В **Главе 2** перечислены объекты и методы исследования. В качестве полиолефинов применялись ПЭВД марки 15303-003 (без антиоксиданта) и СЭВА марки 11306-075. В качестве модификаторов исследовались 17 НПС, в том числе алифатические, ароматические и дициклопентадиеновые.

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 и подвергали прессованию на гидравлическом прессе УТ-30RS в соответствии с ГОСТ 12019-2021.

Компоненты (кислотно-основной γ^{ab} , Лифшица - ван дер Ваальса γ^{LW}) и параметры (кислотный γ^{+} и основной γ^{-}) свободной поверхностной энергии (СПЭ) оценивались посредством измерения углов смачивания поверхности образцов 10-тью тестовыми жидкостями и рассчитывались методами Бергер, нелинейных систем и пространственным. Параметр кислотности D рассчитывался по формуле $D=2[(\gamma_{\square}^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_{\square}^{ab}(\text{формамид}))^{1/2}] - 2[(\gamma_{\square}^{ab}(\text{фенол}))^{1/2} + (\gamma_{\square}^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2}]$.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Tesla BS – 567A с рабочей частотой 100 МГц в четыреххлористом углероде. ИК-спектры МНПВО

получали с помощью ИК-Фурье спектрометра модели Cary 620 FTIR (Agilent Technologies, США) путем усреднения результатов 100 сканирований.

Исследования методами ТГА-ДСК проводились на термоанализаторе SDTQ 600 со скоростью нагрева 3°C/мин в воздушной среде.

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 1 Н и частоте 1 Гц.

Адгезионное взаимодействие оценивали в условиях катодной поляризации в течение 8-ми часов при напряжении 6 В в среде 0,1-нормального раствора NaCl для образцов из модифицированного СЭВА, сформированных на стали Ст3. Физико-механические характеристики и усилие отслаивания определяли по стандартным методикам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании смол методом ЯМР ¹H-спектроскопии все входящие в состав атомы водорода делятся на 6 групп: А - ароматические, дающие сигнал в области 6,2-8,0 млн⁻¹; В - олефиновые, дающие сигнал в области 4,0-6,2 млн⁻¹; С- метильные и метиленовые в α-положении к бензольному кольцу, дающие сигнал в области 2,0-3,6 млн⁻¹; D - метиновые парафинов и нафтен, дающие сигнал в области 1,5-2,0 млн⁻¹; Е - метиленовые парафинов и нафтен, дающие сигнал в области 1,05-1,5 млн⁻¹; F- метильные, дающие сигнал в области 0,5-1,05 млн⁻¹. Состав НПС, определенный данным методом приведен в табл.1. Можно видеть, что выбранные нами смолы характеризуются большим разнообразием составов.

Таблица 1 – Состав НПС, определенный посредством ¹H-ЯМР.

№	Образец НПС	Нормализованные интенсивности, %					
		А	В	С	D	Е	F
1	Марка Б НК НХФХ	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 ₉ Политер	26,23	2,23	23,44	25,11	15,07	5,58
4	С ₉ 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
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	С ₅₋₉	15,93	6,37	17,2	19,747	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	С ₅ 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

Для прогнозирования и направленного регулирования межфазного взаимодействия при контакте добавки и полимерной матрицы нами были оценены поверхностно-энергетические, а также кислотные и основные свойства НПС. Согласно всем методам, полные значения СПЭ НПС определяются в диапазоне 30-40 мДж/м². Расчеты по кислотности и основности смол, проведенные различными способами, находятся в качественном согласии друг с другом. Было обнаружено, что большинству исследованных НПС присуща преимущественная кислотность поверхности.

Представляло интерес оценить влияние модификации смолами на компоненты и параметры СПЭ исследуемых полиолефинов. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Компоненты и параметры СПЭ композиционных материалов

№	Образец	Метод Бергер				Пространственный метод	
		γ^{LW}	γ^{ab}	γ^{π}	D	γ^+	γ^-
1	СЭВА без модификатора	27,3	10,4	37,7	-1,15	0,3	1,1
2	СЭВА + НПС Марка Б	29,7	8,5	38,2	2,4	2,6	0,2
3	СЭВА + НПС 6390 МА	29,4	16,4	46,8	3,9	9,5	0,3
4	СЭВА + НПС С ₉ Политер	26,5	24,2	50,7	5,1	4,5	0,6
5	СЭВА + НПС С ₉ Ангарск	29,0	16,7	45,7	1,5	8,3	7,9
6	СЭВА + НПС 2353	22,8	38,6	61,4	5,0	7,8	0,9
7	СЭВА+ НПС Марка В	27,6	15,7	43,3	5,8	4,5	0,1
8	СЭВА + БР - 1	26,8	14,8	41,6	3,8	4,5	1,0
9	СЭВА + НПС 3247-9	27,0	19,8	46,9	5,8	2,6	0,8
10	СЭВА + НПС Шинпласт	28,4	13,8	42,2	0,3	0,8	0,9
11	СЭВА + НПС ПЛАСТ 2	30,1	13,1	43,1	4,3	5,3	1,1
12	СЭВА + НПС С ₅₋₉	25,9	18,6	44,5	2,9	2,9	1,3
13	СЭВА + НПС 3247-7	29,0	11,2	50,2	1,1	0,5	0,3
14	СЭВА + БР - 1 МАН	27,3	13,7	41,0	4,2	4,5	0,8
15	СЭВА + НПС R1100S	27,4	12,5	39,9	4,0	3,7	3,9
16	СЭВА + НПС С ₅ ТНХК	26	21	47	1,5	5,3	5,9
17	СЭВА + Эскорец 1304	28,7	12,8	41,5	2,5	1,0	0,8
18	СЭВА + НПС С200S	28,0	9,0	37,0	-0,4	2,6	1,2
19	ПЭВД без модификатора	28,2	14,5	42,7	2,5	4,2	0,1
20	ПЭВД + НПС С ₉ Ангарск	28,4	15,0	43,4	3,7	5,3	3,7
21	ПЭВД + НПС 2353	25,3	16,9	42,2	3,7	9,6	4,8
22	ПЭВД + НПС БР 1	24,9	21,6	46,5	1,7	4,2	0,1
23	ПЭВД + НПС С ₅₋₉	31,9	6,7	38,6	4,8	0,8	0,05
24	ПЭВД + НПС БР -1 МАН	21,2	17,5	38,7	-0,1	1,1	1,2
25	ПЭВД + НПС С200S	29,2	12,0	41,2	2,5	5,5	0,3

Нами была проведена оценка совместимости исследуемых полиолефинов и смол. Было установлено, что изменения температуры

плавления полимеров при модификации не происходит и при объединении разбавленных растворов полимера и смолы в *о*-ксилоле образуется расслоившийся раствор. Таким образом, смолы образуют в исследованных полиолефиновых композициях отдельную фазу.

При исследовании физико-механических свойств композитов было обнаружено, что при модифицировании СЭВА все смолы в различной степени способствуют возрастанию как разрушающего напряжения при растяжении σ , так и относительного удлинения ϵ . К самым эффективным модификаторам в плане возрастания σ можно отнести НПС марок С₅₋₉, 3247-7, БР-1 и С₅ 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 МАН (938%), НПС БР-1 (891%) и Эскорец 1304 (872%). При модификации ПЭВД все из представленных марок смол способствуют возрастанию относительного удлинения композиций при разрыве. Для ряда исследуемых полимерных композиционных материалов нами были определены динамический E' (посредством ДМА) и статический E модули упругости, полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Модули упругости композиционных материалов

№	Образец	E, МПа	E', МПа	
			-20°С	20°С
1	СЭВА	47	50	5
2	СЭВА + НПС С ₅₋₉	68	170	35
3	СЭВА + НПС БР-1	60	-	-
4	СЭВА + НПС БР-1 МАН	51	70	20
5	СЭВА + НПС 2353	48	125	32
6	ПЭВД	159	132	55
7	ПЭВД + Ирагнокс	-	145	90
8	ПЭВД + НПС С ₅₋₉	199	132	80
9	ПЭВД + НПС БР-1	170	-	-
10	ПЭВД + НПС 2353	131	120	60
11	ПЭВД + НПС 2353 + Ирганокс	-	225	100

Отметим, что некоторые НПС повышают E композитов на основе СЭВА, лучшие значения достигаются в случае использования марки С₅₋₉ и БР-1. Для полиэтиленовых образцов повышение модуля отмечается при добавлении смол тех же марок.

Влияние смол на E' особенно заметно при отрицательных температурах. Так, при $T = -20^\circ\text{C}$ в присутствии смолы С₅₋₉ 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°С для СЭВА+2353 и СЭВА+С₅₋₉ в 6-7 раз выше по сравнению с чистым СЭВА. В случае полиэтиленовых образцов обращает на себя внимание композиция ПЭВД+Ирганокс 1010+НПС 2353, модуль которой значительно превышает исходное значение.

Нами было обнаружено, что для композиций на основе СЭВА значения σ зависят от абсолютной разницы параметров кислотности смолы и

полимера, т.е приведенного параметра кислотности ΔD . Возрастание значения ΔD сопровождается увеличением σ .

Влияние НПС на термическое поведение полиолефинов

Далее было оценено влияние модификации смолами на поведение исследуемых полиолефинов при повышенных температурах. Было обнаружено, что при модификации смолами тепловой эффект термоокислительной деструкции в различной степени уменьшается:

- для образца СЭВА + НПС 2353 – в 29,3 раза (рис.1);
- для образца СЭВА + НПС R1100S – в 23 раза;
- для образца СЭВА + НПС С₅ ТНХК – в 39,6 раз;
- для образца СЭВА + НПС С₅₋₉ – почти в 40 раз.

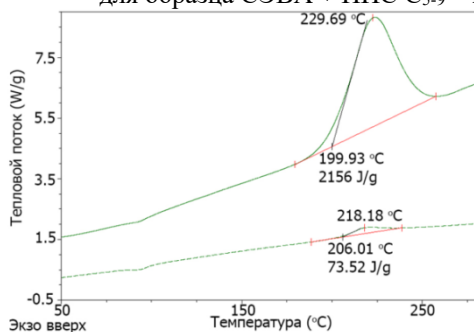


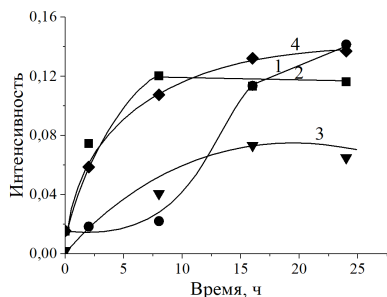
Рисунок 1 – ДСК-кривые для СЭВА (сплошная линия) и для СЭВА +5% НПС 2353 (пунктир).

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, в то время как у немодифицированного полимера это значение составляет 190°C.

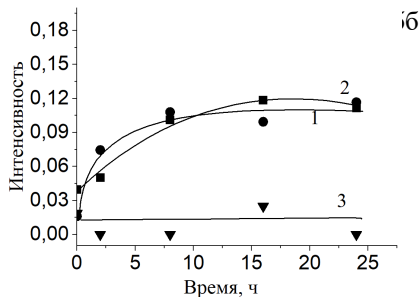
Для оценки влияния НПС на термоокисление ПЭВД и СЭВА были выбраны 2

смола марок С₅₋₉ и 2353. Поскольку ПЭВД изначально не содержал промышленного антиоксиданта, нами для сравнительной оценки исследовались также композиции ПЭВД+0,1%Ирганокс 1010. Композиции 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 посредством ИК-спектроскопии МНПВО.

Анализ изменения интенсивностей полос при 1720-1740 см⁻¹ представлен на рисунке 2 (а,б). В случае ПЭВД+Ирганокс 1010 наблюдается индукционный период в течение 8 часов, в дальнейшем действие антиоксиданта заканчивается. У образца ПЭВД+С₅₋₉ после 8-ми часовой выдержки рост термоокисления тормозится и к 24 часам термообработки происходит уменьшение интенсивности полосы. При модификации смолой марки 2353 (кривая 3), рост интенсивности полосы 1740 см⁻¹крайне замедлен, а с 16 часов выдержки он прекращается и значение интенсивности является наименьшим среди всех композиций.



а



б

Рисунок 2 а - Зависимость интенсивности полосы 1740 см^{-1} для ПЭВД+ о Ирганокс (1), ПЭВД+НПС C_{5-9} (2), ПЭВД+НПС 2353(3), ПЭВД без модификаторов (4); б - Зависимость интенсивности полосы 1720 см^{-1} для СЭВА (1), СЭВА+ НПС C_{5-9} (2), СЭВА+ НПС 2353 (3).

Изменение интенсивности полосы 1720 см^{-1} для композиций на основе СЭВА представляет особый интерес (Рисунок 2 б). Образец СЭВА+ НПС марки C_{5-9} проявляет свое действие абсолютно идентично СЭВА, который содержит Ирганокс 1010 изначально (кривые 1 и 2), в то время как НПС 2353 начинает демонстрировать свои термостабилизирующие свойства с первых и до последних минут температурной выдержки (кривая 3).

Изменения интенсивности полос при 1170 и 1245 см^{-1} , которые также связаны с образованием кислородосодержащих групп, носят аналогичный характер. Таким образом, обе исследованные марки НПС способствуют возрастанию термостабильности композиций. При этом НПС C_{5-9} проявляет свою работоспособность при длительных временах воздействия, а НПС 2353 тормозит термоокислительные процессы с самого начала действия повышенных температур.

Следующим этапом работы было исследование скорости падения прочности при растяжении σ_t/σ_0 и скорости падения относительного удлинения при разрыве $\varepsilon_t/\varepsilon_0$ в результате старения тех же композитов в течение 3-х часов. Сравнительные результаты кинетики для прочности при растяжении приведены на рисунке 3 (а, б). 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 C_{5-9} демонстрируют наилучшие свойства в процессе старения.

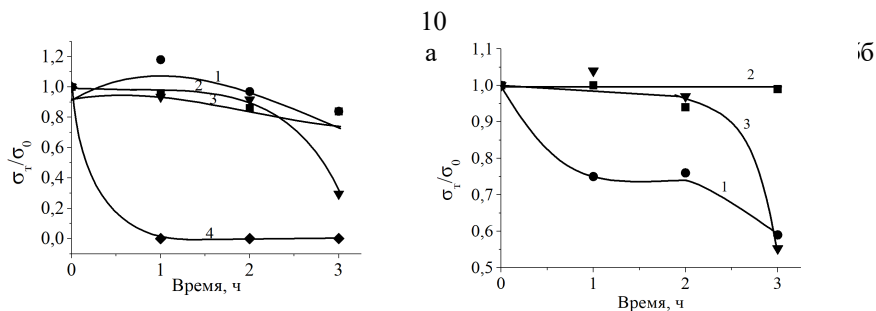


Рисунок 3 а – Скорость падения прочности 1 – ПЭВД+Ирганокс, 2 – ПЭВД+НПС С5-9, 3 – ПЭВД+НПС 2353, 4 – ПЭВД без модификатора; б – Скорость падения прочности 1 – СЭВА, 2 – СЭВА+НПС С5-9, 3 – СЭВА+НПС 2353.

Для композиционных материалов на основе СЭВА можно утверждать, что присутствие смолы в композиции усиливает и продлевает антиокислительное действие Ирганокса 1010. Для полиэтиленовых композиций проведенный анализ позволил сравнить работоспособность смол и традиционного антиоксиданта. При объяснении полученных данных наиболее вероятным представляется, что стабилизирующее действие вводимых в полиолефины НПС связано с конкуренцией процессов окисления смолы и полимера. В случае добавления НПС появляется новый участник процесса термоокисления, содержащий в своей структуре протоны, способные участвовать в различных стадиях термодеструкции. Эти протоны, особенно связанные с фрагментами ароматического и циклического строения, имеют иную реакционную способность в процессах окислительной деструкции, по сравнению с протонами полиолефинов и могут принимать активное участие в этих процессах. НПС С5-9 содержит больше метильных, схожих по свойствам протонов полиолефиновых молекул, а НПС 2353 содержит больше протонов типа А, С и D, которые при присоединении к макрорадикалам образуют малоактивные соединения благодаря ароматическому и циклическому строению, тем самым подавляя протекание термоокислительных процессов. По этой причине НПС 2353 по сравнению с НПС С5-9 является более эффективным термостабилизатором.

Адгезионные свойства композиций, модифицированных НПС

Для анализа адгезионных свойств композиционных материалов на основе СЭВА, модифицированных различными НПС и нанесенных на подложки из Ст3 методом прессования, были использованы методы катодного отслаивания и отслаивания под углом 180°.

Было обнаружено, что изучаемые марки НПС по-разному влияют на адгезионное взаимодействие модифицированных образцов со сталью. Диаметры дефекта покрытий после катодного отслаивания для образцов, улучшающих данное взаимодействие, приведены в таблице 4. Остальные марки либо не изменяют, либо ухудшают его.

Таблица 4 – Диаметр дефекта D при
катодном отслаивании

№	Образец	D , мм
1	СЭВА немодифицированный	18
2	СЭВА + НПС 2353	6
3	СЭВА + НПС С ₉ Ангарск	8
4	СЭВА + НПС БР	9
5	СЭВА + НПС С ₅ 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 ₉ Политер	15

зависимость D от приведенного параметра кислотности $\Delta D = ID_{\text{адгезив}} - D_{\text{металл}}$, где $D_{\text{адгезив}}$ – параметр кислотности образцов СЭВА+НПС (рисунок 4).

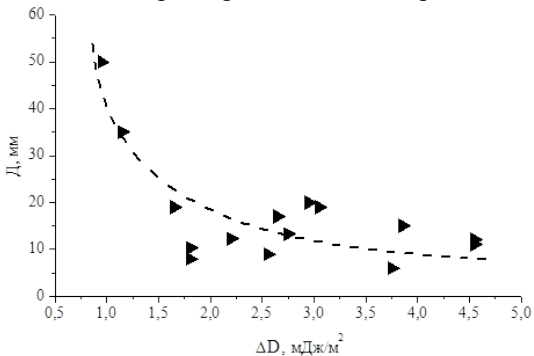


Рисунок 4 – Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от приведенного параметра кислотности образцов СЭВА+НПС.

При наличии хорошего контакта на границе раздела важная роль в обеспечении адгезии отводится взаимодействиям кислотно-основной природы. В результате модификации смолами возрастает способность композиций вступать в кислотно-основное взаимодействие, что проявляется в уменьшении D . Доказательством служит обнаруженная нами

Согласно теоретическим основам адгезии, адгезионная прочность соединения двух различных материалов должна быть связана с термодинамической работой адгезии между ними W_a . Существует возможность теоретического расчета данной величины с использованием значений, полученных методом смачивания тестовыми жидкостями

полимерных и стальных поверхностей по отдельности. При этом, как известно, термодинамическая работа адгезии содержит дисперсионный W_a^d и кислотно-основной W_a^{ab} компоненты.

Нами была обнаружена зависимость W_a^{ab} модифицированных НПС покрытий из СЭВА, нанесенных на Ст3 и диаметра дефекта, как меры адгезионного взаимодействия данных покрытий после катодной поляризации (рисунок 5).

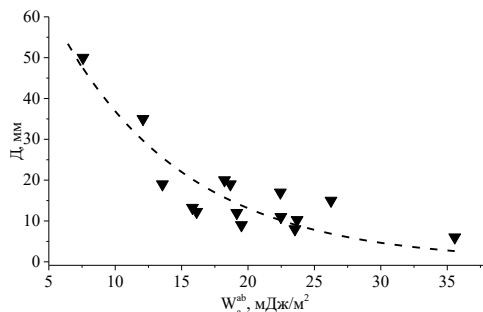


Рисунок 5 – Зависимость диаметра дефекта при катодном отслаивании от кислотно-основной составляющей работы адгезии образцов СЭВА+НПС со сталью Ст3 ($R^2=0,71$).

оценке адгезионного взаимодействия методом катодного отслаивания – СЭВА+НПС С₉ Ангарск, СЭВА + НПС БР-1 и СЭВА + НПС 3247-9. Все композиции были исследованы при различном процентном содержании смолы – 1, 5 и 10%.

Полученные результаты представлены на рисунке 6 и еще раз подтверждают усиливающее действие НПС на адгезионную прочность соединения композит – Ст3.

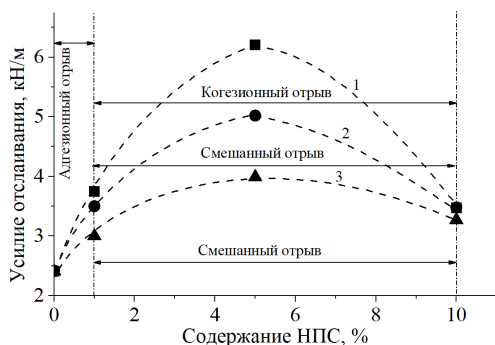


Рисунок 6– Зависимость усилия отслаивания от содержания НПС: 1-СЭВА + НПС С₉ Ангарск; 2- СЭВА+ НПС БР-1; 3- СЭВА+ НПС 3247-9.

Интересно отметить, что адгезионная прочность, оцененная в данном эксперименте, коррелирует с результатами, полученными при катодном

Для описания наблюдаемой зависимости была предложена спадающая экспоненциальная аппроксимация вида $D = 100,5 \exp(-0,1x)$, где $x = W_a^{ab}$. Адгезионная прочность композиций на основе СЭВА с НПС оценивалась также определением усилия при отслаивании образцов от стальной подложки под углом 180° . Для эксперимента были отобраны образцы, которые хорошо зарекомендовали себя при

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 С₉ Ангарск способствует возрастанию прочности в 2,6 раз. На рисунке 6 для каждого конкретного случая указаны области, соответствующие наблюдаемому характеру отрыва.

отслаивании. Так, наименьший диаметр дефекта при катодном отслаивании (8 мм) демонстрирует композиция СЭВА+ С₉ Ангарск. Эта же композиция показывает наилучшие значения усилия отслаивания. Аналогичная корреляция наблюдается для остальных композиций.

Таким образом, на основе двух независимых методов, можно утверждать, что ряд НПС усиливают адгезионное взаимодействие смолосодержащих композиций на основе СЭВА со сталью.

Итак, нами было исследовано влияние семнадцати НПС на различные свойства и характеристики композиционных материалов на основе СЭВА и ПЭВД. Было обнаружено для всех исследованных смол, что введение их в полимеры изменяет поверхностно-энергетические характеристики последних.

Установлены смолы, усиливающие физико-механические свойства композиций – разрывную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. При этом, наблюдается зависимость σ от абсолютной разницы параметров кислотности смолы и полимера, т.е. от интенсивности кислотно-основного взаимодействия полимер - смола. Кроме этого, модификация определенными НПС приводит к возрастанию статического и динамического модуля упругости.

Показано термостабилизирующее влияние НПС марок 2353 и С₅₋₉ на процессы окисления полиолефинов при повышенных температурах, а также существенное замедление скорости падения разрывной прочности и относительного удлинения для исследованных образцов при старении.

Обнаружены НПС, способствующие возрастанию адгезионного взаимодействия модифицированных композиционных материалов на основе СЭВА. Таким образом, 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 5.

Наивысшей полифункциональностью обладает НПС 2353, она проявляет работоспособность по отношению как к СЭВА, так и к ПЭВД, улучшая у первого четыре эксплуатационных характеристики, а у второго – шесть. Активно проявляет себя также НПС С₅₋₉, усиливая по четыре характеристики для того и другого полиолефина. НПС марки БР-1 также хорошо работает в качестве полифункционального модификатора для СЭВА, вновь положительно влияя на четыре свойства.

Полифункциональное модифицирующее действие было отмечено для НПС БР-1 МАН и С₅ ТНХК по отношению к композиционным материалам на основе СЭВА. Для полиэтиленовых образцов хорошо зарекомендовала себя марка С₉ Ангарск в плане возрастания физико-механических характеристик.

Таблица 5 – Полифункциональное влияние НПС на свойства композитов

НПС, марка	Положительное влияние на свойство полимера	
	ПЭВД	СЭВА
2353	-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
С5-9	-термостабильность -кинетика физико-механических свойств при старении -динамический модуль Юнга -статический модуль Юнга	-термостабильность -кинетика физико-механических свойств при старении -динамический модуль Юнга -статический модуль Юнга
БР-1	-относительное удлинение	-относительное удлинение -разрывная прочность -статический модуль Юнга -адгезия к стали
С₅ ТНХК	-	-относительное удлинение -разрывная прочность -адгезия к стали
С₉ Ангарск	-относительное удлинение -разрывная прочность	-адгезия к стали
БР-1 МАН	-	-относительное удлинение -разрывная прочность -динамический модуль Юнга

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 (мДж/м²)^{1/2}.

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).

3. Выявлено термостабилизирующее действие смол марок С5-9 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 С5-9 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, С9 Ангарск, БР-1, С5 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 С5-9 улучшает термостабилизационные и физико-механические свойства данных композиций. НПС марок БР-1 и С5 ТНХК увеличивают адгезионные свойства, относительное удлинение при разрыве и разрывную прочность при растяжении. Относительно полиэтиленовых образцов для смол 2353 и С5-9 наблюдается термостабилизирующий эффект и возрастание модуля упругости.

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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах из рекомендованного списка ВАК РФ

1. Сравнительный анализ поверхностных и термических свойств нефтеполимерных смол / **Р. А. Перелыгина**, И. А. Старостина, А. Р. Ефимова,

О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 5. – С. 26-31. [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. (**Q3**) DOI 10.1134/S1995421218040172.]

2. 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. [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. (**Q2**) DOI 10.1134/S1995421219040130.]

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

4. 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. [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. (**Q3**) DOI 10.1134/s1995421223020302.]

5. 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. (**K1**) [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. (**Q3**) DOI 10.1134/s1995421223020296.]

6. 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.

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

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в WoS/Scopus

8. 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. (**Q1**) DOI:10.1002/pen.24482

9. 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. (Q2) <https://doi.org/10.1002/pen.24849>

Тезисы докладов и материалы конференций

10. 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.

11. 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-летию 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.

12. Композиционные материалы на основе полиолефинов с нефтеполимерными смолами / **Р. А. Перелыгина**, 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. 284

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

14. Поверхностные характеристики нефтеполимерных смол /**Р.А. Перелыгина**, 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.

15. Использование нефтеполимерных смол в качестве модификаторов сополимера этилена с винилацетатом / **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. 15.

16. 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.

17. 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

18. 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.

19. 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.

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