

УДК 620.19 + 678.5

UDC 620.19 + 678.5

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДЕФЕКТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ (РЕЗИН И ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ СОРБЦИОННО-ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ**RESEARCH IN MICRODEFICIENCY OF POLYMERS (RUBBERS AND RUBBERIZED FABRICS) USING EXPRESS TECHNIQUE OF ASSESSMENT BY THE SORPTION AND WEIGHT METHOD**

Бабаян Александр Львович
Кандидат химических наук
ID автора (РИНЦ спин код: 5810-6890)
Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков имени Героя Советского Союза А.К.Серова
350090, г. Краснодар-5, ул. Дзержинского, д. 135
e-mail: amb_2004@mail.ru

Babayan Alexander Lvovich
Candidate in Chemistry
Author's ID (Spin-code: 5810-6890)
Krasnodar Air Force Institute for Pilots named after Hero of the Soviet Union A. K. Serov
350090, Krasnodar-5, Dzerzhinsky St., 135
e-mail: amb_2004@mail.ru

Макродефектность полимерных материалов, в том числе и сквозная, является следствием развития исходных микродефектов, которые появляются в полимерах, как при воздействии внешних факторов, так и при их переработке. В статье решена задача выявления структурной микродефектности различных полимерных материалов, заключающаяся в оценке структурных параметров. Рассмотренные материалы обладают примерно одинаковой степенью кристалличности (60 – 66 %), но разной плотностью. Разработана и апробирована экспресс-методика оценки микродефектности полимерных материалов сорбционным методом с использованием ТОЗМ академика М.М. Дубинина. На основании количественной оценки сорбционных процессов в полимерных материалах, в том числе и эластомерных композициях – резинах и прорезиненных тканях, установлено наличие исходных локальных микродефектов, возникающих в процессе синтеза. В реальных полимерных материалах, в том числе и эластомерных композициях – резинах и прорезиненных тканях, установлено наличие исходных локальных микродефектов (количество микродефектов n варьируется от $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а нормированный линейный размер k от 2 нм до 7 нм), возникающих в процессе синтеза. Выявлено и теоретически обосновано общее уменьшение микродефектности у прорезиненных тканей по сравнению с исходным каучуком

Macrodeficiency of polymeric materials, including the pervasive one, is a consequence of the development of initial microdefects which appear in polymers both due to external factors and during their processing. In the article, the problem of the detection of structural microdeficiency of various polymeric materials through an assessment of their structural parameters is solved. The considered materials possess approximately identical degree of crystallinity (60 – 66%), but different density. The express assessment technique of polymeric materials microdeficiency by the sorption method with the use of the academician M. M. Dubinin's theory of volumetric micropore filling is developed and evaluated. On the basis of a quantitative assessment of sorption processes in polymeric materials, including elastomeric compositions – rubbers and rubberized fabrics, the existence of the initial local microdefects arising in the course of synthesis is established. In real polymeric materials, including elastomeric compositions – rubbers and rubberized fabrics, the existence of the initial local microdefects arising in the course of synthesis is established (the number of microdefects n varies from $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ to $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, and the rated linear size k – from 2 nm to 7 nm). The general reduction of microdeficiency in rubberized fabrics in comparison with initial rubber is revealed and rationalized

Ключевые слова: МИКРОДЕФЕКТНОСТЬ, ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПРЕДЕЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ ОБЪЕМ

Keywords: MICRODEFICIENCY, POLYMERIC MATERIALS, ELASTOMERIC COMPOSITIONS, MAXIMUM ADSORPTIVE CAPACITY

Исследование микродефектности полимеров (резин и прорезиненных тканей) с использованием экспресс-методики оценки сорбционно-весовым методом

В работе приведены результаты исследований по оценке параметров микродефектности полимеров (в том числе и эластомерных композиций) в исходном состоянии.

В нашей работе были исследованы резины на основе натурального каучука (рецептура Б-201), натуральный каучук (НК), бутилкаучук (БК), механические и физико-химические свойства которых представлены в таблице 1, а также полимерные плёночные материалы, отличающиеся по химической природе, физическому состоянию и степени кристалличности.

Таблица 1 – Механические и физико-химические свойства эластомеров

Материалы	$\rho \times 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	N^* , оборотов, не менее
Б-201	0,950	32 – 35	600 – 700	-
НК	0,913	29 – 31	800 – 900	-
БК**	0,920	15 – 25	500 – 650	-

Примечание: N – фактическое число циклов истирания.

БК** – вулканизат, наполненный техническим углеродом.

Для исследования были выбраны полимерные плёночные материалы, отличающиеся по химической природе, физическому состоянию и степени кристалличности для того, чтобы попытаться уяснить процессы изменения параметров микродефектности. Это такие материалы как пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) различной толщины и плотности, полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), полиамид-12 (ПА-12), полиимид (ПИ).

Механические и физико-химические свойства полимеров представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Механические и физико-механические свойства полимеров

Материал	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	σ_p , МПа	ϵ_{pz} , %
ПЭНП	0,95 – 0,96	15	450
ПВХ (жест.)	1,37 – 1,45	49 – 70	25
ПВХ (пласт.)	1,20 – 1,60	10 – 40	150 – 500
ПЭТФ	0,90 – 0,94	14 – 29	120
ПС	1,05 – 1,10	35	1,5
ПК	1,20	56 – 78	50 – 110
ПА-12	1,01 – 1,13	50 – 60	250 – 300
ПММА	1,19 – 1,22	70	4
ПИ	1,42	16 – 18	50 – 100
Ф – 4	1,64 – 1,80	25	280 – 400

Для обоснования разработанной нами экспресс-методики определения параметров микродефектности полимерных материалов использовались полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и политетрафторэтилен (Ф – 4), по которым известны параметры микродефектности, определённые на весах Мак-Бена /1/, а также активированные угли ФАС и ПАУ-СВ, предоставленные ИФХ РАН.

В таблице 3 представлены данные о составе рецептуры Б – 201 /2/.

Выбор тестовой жидкости для оценки микродефектности определялся отсутствием химического взаимодействия с исследуемыми материалами и относительно небольшим физическим взаимодействием (растворимостью) в отличие от принципа “подобное растворяется в подобном”. В качестве такой жидкости был выбран ацетон.

Таблица 3 – Состав рецептуры Б – 201

№ п/п	Компоненты резиновой смеси	Массовый состав на 100 м. ч. каучука
1	Натуральный каучук	100,00
2	Неозон Д (противостаритель)	0,50
3	Каптакс (ускоритель вулканизации)	0,21
4	ДФГ (ускоритель вулканизации)	0,26
5	Литопон (наполнитель)	12,00
6	Окись цинка (активатор ускорителей)	10,00
7	Стеариновая кислота (активатор ускорителей)	2,00
8	Вазелин технический (мягчитель)	1,50
9	Сажа ламповая (краситель)	0,05
10	Сера (вулканизирующее вещество)	2,50

В 70-х годах прошлого века профессором Громовым А.Н. с сотрудниками был теоретически и экспериментально обоснован подход к рассмотрению структуры полимерных материалов с учётом фактора дефектности /3/. Для количественной оценки микродефектности были использованы основные положения теории объёмного заполнения микропор, разработанный академиком Дубининым М.М с сотрудниками для широкого класса адсорбентов /4/.

Общепринятый метод оценки пористой структуры адсорбентов с использованием установок типа весов Мак-Бена является весьма точным и широко применяемым. В силу своей достаточной сложности он требует специального оборудования и профессиональных навыков, а также большого временного интервала для проведения единичного опыта.

Таблица 4 – Параметры микропористости и микродефектности для некоторых полимерных материалов и активных углей полученные по изотермам сорбции паров НМЖ

Полимер (тестовая жидкость)	$W \times 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$E, \text{кДж/моль}$	$k, \text{нм}$	$n \times 10^{-18}, \text{см}^{-3}$
	<u>Мак-Бен</u> классический метод	<u>Мак-Бен</u> классический метод	<u>Мак-Бен</u> классический метод	<u>Мак-Бен</u> классический метод
Фторопласт-4 (Этанол)	<u>110</u>	<u>3,4</u>	<u>1,2</u>	<u>37</u>
	98	2,75	1,5	33
Фторопласт-4 (Гексан)	<u>101</u>	<u>3,5</u>	<u>1,1</u>	<u>34</u>
	95	2,7	1,5	32
Фторопласт-4* (Гептан)	90	7,2	0,58	30
Фторопласт-10 (Этанол)	<u>$4,7 \times 10^{-2}$</u>	<u>3,6</u>	<u>1,2</u>	<u>0,16</u>
	$4,4 \times 10^{-2}$	3,1	1,36	0,15
Фторопласт-10 (Гексан)	<u>$2,5 \times 10^{-2}$</u>	<u>3,1</u>	<u>1,3</u>	<u>0,089</u>
	$2,4 \times 10^{-2}$	2,9	1,4	0,088
Фторопласт-10 (Гептан)	$9,1 \times 10^{-2}$	33,6	0,12	0,4
Фторопласт-4МБ* (Гептан)	2,1	10,5	0,40	4
Фторопласт-3 (Этанол)	<u>0,418</u>	<u>2,87</u>	<u>1,46</u>	<u>15</u>
	0,375	2,84	1,47	13,4
Фторопласт-3 (Гексан)	<u>0,23</u>	<u>2,29</u>	<u>1,8</u>	<u>8,2</u>
	0,317	2,87	1,5	11,3
Фторопласт-3* (Гептан)	0,37	8,8	0,48	100
ПЭНП* (Гептан)	13	12,8	0,33	1
ФАС (Гептан)	0,2	25,2	0,39	
ФАС*	0,3	23,8	0,42	
ПАУ-СВ	0,23	26,8	0,373	
ПАУ-СВ*	0,46	27,24	0,37	

Примечание: * - литературные данные /5/.

Для проверки возможности использования данного подхода были

использованы активные угли ФАС И ПАУ-СВ, а также образцы полимерных материалов: фторопласт-4 и его сополимеры, фторопласт- 2М, фторопласт-3 и полиэтилен низкой плотности. Полученные параметры микродефектности некоторых полимерных материалов, вычисленные по данной методике, с использованием весов Мак-Бена сведены в таблицу 4. Здесь же приведены результаты, полученные классическим методом.

Экспресс-методика исследования микродефектности заключалась в следующем /6/.

Для исследования недеформированных образцов использовали эксикатор с адсорбатором. Специальная решетка, пропускающая пары адсорбата была встроена над дном эксикатора. На эту решетку помещался предварительно взвешенный на весах АДВ образец длиной 10 см и шириной 1 см. На время эксперимента эксикатор плотно закрывался крышкой. Взвешивание образца осуществлялось через каждые 10 минут при комнатной температуре. После того как привес образца прекращался, эксперимент заканчивался. По полученным экспериментальным данным строилась сорбционная кривая.

В таблице 5 приведены параметры микродефектности исходных полимерных материалов. Определение параметров микродефектности проводилось по выбранному для этих целей низкомолекулярному веществу – ацетону при температуре 293 К.

При анализе данных таблицы за точку отсчёта формально взяты параметры ПЭНП.

Образцы Ф-4, по сравнению с образцами ПЭНП имеют предельный адсорбционный объём W на 1 порядок меньше, линейный нормированный размер микродефектов K от сравнимой величины (с ПЭНП) в 3 раза больше, количество микродефектов на единицу площади меньше на 1 порядок.

Таблица 5 – Параметры микродефектности исходных полимерных материалов

Полимер, δ	ρ , г/см ³	$W \times 10^3$, см ³ /г	k , нм	n , см ⁻³
ПА-12 $\delta=0,13$ мм	1,01	3	2	6×10^{17}
Ф-4 $\delta=0,22$ мм	2,15-2,24	0,5	7	1×10^{17}
ПЭНП $\delta=0,11$ мм	0,92-0,93	3	2	5×10^{17}

У образцов ПА – 12 параметры микродефектности соизмеримы с такими же параметрами у ПЭНП, отличие составляет величину порядка 13%.

При обосновании выбора материалов уже упоминалось, что наряду с образцами прорезиненных тканей, нами оценивалась микродефектность ряда полимеров, которые являлись эталонными материалами, которые, с одной стороны, хорошо исследованы, включая и их структуру, нашли широкое применение, а с другой стороны, обладают различным химическим строением.

Рассмотренные материалы обладают примерно одинаковой степенью кристалличности (60 – 66 %), но разной плотностью, поэтому в первом приближении можно утверждать, что увеличение плотности ведёт к уменьшению предельного адсорбционного объёма и концентрации исходных микродефектов в единице объёма полимера, условный линейный размер микродефектов k обладает обратной тенденцией, т.е. с увеличением плотности увеличивается.

В таблице 6 приведены параметры микродефектности исходных эластомерных композиций, определённых при температуре 293 К.

При рассмотрении таблицы 6 за точку отсчёта взяты параметры микродефектности НК и БК.

Таблица 6 – Параметры микродефектности исходных эластомерных композиций

Полимер, δ	ρ , г/см ³	$W \times 10^3$, см ³ /г	k, нм	n, см ⁻³
НК $\delta = 2,95$ мм	0,92 – 1	34	2	7×10^{18}
Б-201 $\delta = 1,95$ мм	0,95 – 1	32	4	7×10^{18}
БК $\delta = 1,08$ мм	0,93 – 0,97	4	3	9×10^{17}

Для образцов резины на основе НК (рецептура Б – 201) параметры микродефектности по сравнению с образцами НК имеют различия. Так предельный адсорбционный объём у НК на 5% больше, чем у Б – 201.

Величины характеристической энергии адсорбции E и нормированного линейного размера k также имеют обратно пропорциональную зависимость. Параметр характеристической энергии адсорбции E у НК в 2 раза больше чем у Б – 201, а нормированного линейного размера k в 2 раза меньше.

У образцов БК параметры микродефектности различаются от таких же параметров прорезиненных тканей следующим образом.

В целом параметры микродефектности образцов НК и резины Б – 201 не носят принципиальных отличий за исключением условного размера микродефекта K , который у образцов резины Б – 201 в 2 раза больше, это можно связать с большей неоднородностью резины по сравнению с исходным каучуком.

При сравнении резины Б – 201 и БК, у последнего количество микродефектов в единице объёма на порядок меньше, что соответствует

известной меньшей газопроницаемости у БК и несколько большей плотности.

Полученные результаты экспериментальной оценки зависимости условных размеров единичных микродефектов от величин предельного адсорбционного объема для всех исследованных исходных образцов полимеров, включая эластомеры показывают, что, несмотря на значительный разброс экстремальных данных, качественно наблюдается уменьшение условного среднего размера дефектов при увеличении их количества в единице объема. Можно предположить, что такая качественная взаимосвязь параметров W и k является достаточно общей для полимерных материалов.

Выводы: в реальных полимерных материалах, в том числе и эластомерных композициях – резинах и прорезиненных тканях, установлено наличие исходных локальных микродефектов (количество микродефектов n варьируется от $1 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$ до $6 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$, а нормированный линейный размер k от 2 нм до 7 нм), возникающих в процессе синтеза.

Список литературы

1. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: Пер. с англ./ С. Брунауэр / Под ред. М.М. Дубинина. – М.: Издательство, 1948. – 782 с.
2. ТУ 2512-215-00149245 Смеси резиновые невулканизированные товарные.
3. Манин, В.Н. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов / В.Н. Манин, А.Н. Громов, В.П. Григорьев.– Л.: Химия, 1986.–184 с.
4. Дубинин, М.М. // М.М. Дубинин// Доклады АН СССР, 1984. – т. 275, с.1442.
5. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел./ В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 276 с.
6. Экспресс-метод оценки параметров пористой структуры адсорбентов и микродефектности полимерных материалов сорбционно-весовым методом. / А.Л. Бабаян, А.Р. Агаев, А.В. Иванов, А.Н. Громов // Тезисы докладов VI Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. “Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов.”–М.: ИФХ РАН, 2000. – 161 с.

References

1. Brunauehr, S. Adsorbtsiya gazov i parov: Per. s angl./ S. Brunauehr / Pod red. M.M. Dubinina. – M.: Izdatinlit, 1948. – 782 s.
2. TU 2512-215-00149245 Smesi rezinovyie nevulkanizirovannyye tovarnyie.
3. Manin, V.N. Defektnost' i ehkspluatatsionnyie svojstva polimernyykh materialov / V.N. Manin, A.N. Gromov, V.P. Grigor'ev.– L.: KHimiya, 1986.–184 s.
4. Dubinin, M.M. // M.M. Dubinin// Doklady AN SSSR, 1984. – t. 275, s.1442.
5. Regel', V.R. Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel./ V.R. Regel', A.I. Slutsker, E.H.E. Tomashevskij. – M.: Nauka, 1974. – 276 s.
6. Ekspres-metod otsenki parametrov poristoy strukturyi adsorbentov i mikrodefektnosti polimernyykh materialov sorbtionno-vesovyyim metodom. / A.L. Babayan, A.R. Agaev, A.V. Ivanov, A.N. Gromov // Tezisy dokladov VI Vserossiyskogo simpoziuma s uchastiem inostrannyih uchenyyh. “Aktualnyie problemyi teorii adsorbtsii i sinteza sorbentov.” – M.: IFH RAN, 2000. – 161 s2.