

Стаття присвячена дослідженню процесів шивки компонентів полімерної композиції та виводу математичних моделей залежності ступеню шивки від концентрації основних компонентів. Створені чотири полімерні композиції з оптимальним ступенем шивки. Представлені графіки залежності зміни деформаційно-міцнісних характеристик полімерних плівок із розроблених полімерних композицій. Встановлена кореляція між ступенем шивки і фізико-механічними характеристиками полімерних плівок

Ключові слова: ступень шивки, рівняння множинної регресії, полімерні композиції, деформаційно-міцнісні криві полімерних плівок

Статья посвящена исследованию процессов шивки компонентов полимерной композиции и вывода математических моделей зависимости степени шивки от концентрации основных компонентов. Разработано четыре полимерные композиции с оптимальной степенью шивки. Представлены графики зависимости изменения деформационно-прочностных характеристик полимерных пленок из разработанных полимерных композиций. Установлена корреляция между степенью шивки и физико-механическими характеристиками полимерных пленок

Ключевые слова: степень шивки, уравнение множественной регрессии, полимерные композиции, деформационно-прочностные кривые полимерных пленок

УДК 519.87.678.078

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.63759

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СШИВКИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

М. В. Пасечник

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра химии и биохимии*
E-mail: pasechnik86@gmail.com

Е. А. Кучер

Кандидат сельскохозяйственных наук, доцент
Кафедра лабораторной диагностики*
E-mail: hrizantema84.84@mail.ru
*Николаевский национальный
университет им. В. А. Сухомлинского
ул. Никольская, 24, г. Николаев, Украина, 54030

1. Введение

Согласно аналитическим прогнозам ученых, в ближайшие годы полимерные композиционные материалы и конструкции из них получат широкое применение в различных отраслях промышленности. На современном этапе остро стоит проблема предсказания механического и прочностного поведения полимерных систем.

Являясь анизотропными и гетерогенными системами, композиционные полимерные материалы формируют шитые полимерные пленки, состоящие из гибких цепей, соединенных поперечными связями с образованием сетчатой структуры. Частота сшивок компонентов в полимерных пленках оказывает значительное влияние на механические свойства конечных изделий. Так, частая шивка формирует густую полимерную сетку, что приводит к образованию жестких, хрупких, легко растрескивающихся пленок. Минимальная частота сшивок формирует редкую полимерную сетку, что обуславливает получение недостаточно твердых, термопластичных пленок [1]. Высокие показатели эластичности, механических и эксплуатационных свойств полимерных пленок обуславливает оптимальная степень сшивки компонентов, на уровне 50 % [2].

Структура, концентрация, распределение и энергия поперечных связей всех компонентов определяют физико-механические свойства пленок из полимерных композиций [3]. Оптимальная степень сшивки компонентов в полимерной пленке обуславливают необычайно широкую практическую применимость таких систем.

В настоящее время наука не может предложить эффективных методик, которые, основываясь на информации о компонентах, дали бы возможность прогнозировать свойства конечных изделий. Исходные компоненты и параметры технологического процесса их изготовления влияют на конечную концентрацию компонентов. Свойства конечных изделий определяются по контрольным образцам, полученным из соответствующей серии партии полимерных композиционных материалов [4]. Необходимость прогнозирования свойств и поведения таких объектов поставило перед наукой много новых проблем, которые требуют глубокого теоретического осмысления и математического оформления [5]. При моделировании строения таких композитов перспективными могут оказаться структурные модели, в которых последовательно рассматриваются свойства каждого компонента композиции.

Актуальность работы в данном направлении состоит в выведении математических зависимостей, которые позволили бы предсказать процесс шивки

составляющих полимерной композиции, с учетом постоянно изменяющихся концентраций всех компонентов системы. Данное исследование, по применению математического моделирования при производстве полимерных композиционных материалов, позволит снизить трудоемкость экспериментальных работ, повысить качество прогнозирования физико-механических и технологических свойств материалов, снизить себестоимость изготавливаемых изделий.

2. Анализ последних исследований и публикаций

Применению математического моделирования при разработке полимерных композиций посвящено большое количество научных работ. Известны работы, посвященные математическому моделированию процессов отверждения композитов [6–8]. В работе [6] предложены математические модели отверждения полимерных композиций, позволяющие по данным динамических экспериментов прогнозировать такие параметры, как степень отверждения, комплексную вязкость системы и точку гелеобразования.

На основании классических уравнений предложена математическая модель, описывающая процесс отверждения композита при совместном воздействии теплового потока и инфракрасного излучения [7]. На основании уравнения Аррениуса предложена математическая модель, описывающая процесс изменения физико-механических характеристик композита при отверждении [8].

Данные исследования, с выводом математических моделей, позволяют прогнозировать протекание процессов полимеризации в целях получения материала с улучшенными физико-механическими свойствами и при сокращении времени обработки.

В известных работах [9, 10] не отражены вопросы совместного анализа влияния каждого компонента полимерной композиции. Недостаточно проработан вопрос о математическом моделировании процессов сшивки и влияния каждого компонента композиции на плотность сетки.

При формировании пленок из полимерных композиций, большое влияние на физико-механические свойства оказывает степень сшивки компонентов. Являясь важным научным аспектом, широко описанным в литературе, степень сшивки напрямую влияет на процесс образования сетки между компонентами композиции. Современные и ранние работы по подсчету степени сшивки позволили предугадать отношения между молекулярными параметрами, характеризующими полимерную композицию, и физико-механическими характеристиками сформированных пленок.

Степень сшивки пленки зависит от многих факторов, особенно от содержания в ней двойных связей, а также от соотношения компонентов. Метод сшивки оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств. Изучение возникающих взаимосвязей в рассматриваемых процессах осложнено тем, что они не являются строгими, функциональными зависимостями, а сам процесс выявления взаимосвязей осуществляется на основа-

нии статистического наблюдения за анализируемыми переменными [11].

В условиях производства чаще используют готовые разработанные композиции из смесей полимеров. Известны полимерные композиции ведущих иностранных фирм, которые состоят из нескольких различных по своей природе полимеров: акриловые-уретановые (AR/UR), акриловые-кремнийорганические (AR/CP), алкидно-эпоксидно-уретановые композиции, все они содержат фрагменты структуры, характерные для нескольких классов полимеров.

При создании полимерных композиций необходимо осуществлять не только целенаправленный выбор полимерных ингредиентов, но и устанавливать количественное соотношение компонентов. В работе [12], исследовали возможность получения композиционных материалов на основе олигоэфиракрилатов и линейных полимеров. Комбинирование олигоэфиракрилатов с линейными полимерами осуществлялось путем введения в линейный полимер олигомеров, которые пластифицируют полимер, снижают температуру стеклования исходного полимера. В процессе формирования пленки происходит полимеризация полимеров в гетерогенной системе, в которой дисперсной фазой является трехмерный полимер олигоэфиракрилатов, а дисперсионной средой выступает линейный полимер.

В качестве трехмерного полимера была выбрана стирол-акриловая дисперсия Лакритекс 430. Лакритекс 430 является самосшивающим полимером, обладает высокой вязкостью, имеет высокие значения разрывной прочности. В работе [13] было установлено, что большое количество метакриловой кислоты в составе полимера непосредственно влияет на способность к самосшиванию звеньев полимера. При использовании сшивающего агента трьохфункционального глицидилового эфира (ТГЭ) образует сшитые пленки с низкой степенью набухания [14]. Было установлено, что пленки, образованные из стирол-акрилового или полиуретанового полимеров, в сочетании с ТГЭ обладают оптимальной степенью сшивки [15].

На современном этапе развития полимерной химии сшитые системы представляют особый интерес. Причиной тому являются их высокая эластичность и уникальные механические свойства, обуславливающие необычайную широту их практического применения. Практическую ценность и актуальность для исследователя представляет выявление зависимости между концентрацией основных компонентов и степенью сшивки системы. Математические модели подобных систем позволяют детально имитировать данные процессы [16]. Для оценки адекватности математической модели реальному процессу нужно сравнивать результаты экспериментальных измерений с результатами предсказания модели в идентичных условиях (при определенных значениях входных и управляющих параметров). Проверка дает возможность оценивать достоверность математической модели [17].

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является выведение математических зависимостей процессов образования пространственной сетки основных компонентов поли-

мерной композиции и анализ физико-механических характеристик разработанных полимерных пленок.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- вывести интерполяционный полином для определения оптимальной концентрации сшивающего агента в полимере матрице;
- построить и проанализировать поверхности откликов полимерных композиций с разной степенью сшивки и разной концентрацией компонентов;
- оценить достоверность математических моделей путем анализа физико-механических характеристик пленок из разработанных полимерных композиций.

4. Материалы и методы

4. 1. Исследуемые полимерные материалы

Водная дисперсия линейного полиуретанового олигомера: Аквапол 11 (ООО «Макромер», г. Владимир, Россия).

Водные дисперсии акриловых сополимеров: Лакритекс 272, Лакритекс 333, Лакритекс 273, Лакритекс 430 («Полимер-лак», с. Киселевка, Украина).

Сшивающий агент: Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола – Лапроксид 603 (ООО «Макромер», г. Владимир, Россия).

Мягчитель: АТБ софт ВИ (ТУ 2918-713-10488057-2006) – эмульгированное силиконовое масло («Dy-Star», США).

4. 2. Методика определения степени сшивки полимерных пленок (золь-гель анализ)

Золь-гель анализ полимерных пленок проводили по стандартной методике на аппарате Сакслета при экстрагировании ацетоном в течение 18 часов и бензолом в течение 16 часов. Массу набухшего образца высушивали при 60 °С и взвешивали сухой остаток.

Количество бензольного экстракта (в %) пошедшего на экстракцию полимера соответствует содержанию золь-фракции S:

$$S = \frac{m_a - m_b}{m_a} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_a – масса образца после экстрагирования ацетоном; m_b – масса образца после экстрагирования бензолом.

Степень сшивки полимера определяли по экспериментально полученному значению золь-фракции (S) по формуле:

$$j = \frac{1}{s + \sqrt{s}} \cdot 100. \quad (2)$$

Долю активных цепей рассчитывали по формуле:

$$V_c = (1-S)^2(1-2jS)(1+jS), \quad (3)$$

где S – значению золь-фракции; j – степень сшивки.

Для математической обработки результатов экспериментальных исследований использовали теорию интерполирования функции и уравнение множественной регрессии.

4. 3. Получение и анализ физико-механических характеристик полимерных пленок

Полимерные пленки получали в соответствии с ГОСТ 14243-78 (методы получения свободных пленок). Условную прочность образцов и относительное удлинение при разрыве пленок определяли по ГОСТ 14236-81 на разрывной машине РМ-3-1 при скорости 300 мм/мин. Условную прочность при разрыве образцов пленок вычисляли по формуле:

$$f_{(p)} = \frac{P_{(p)}}{B_{(0)} \cdot d_{(0)}}, \quad (4)$$

где $P_{(p)}$ – сила, вызывающая разрыв образца, Н; $B_{(0)}$ – ширина образца до испытания, мм; $d_{(0)}$ – среднее значение толщины образца, мм.

Относительное удлинение при разрыве образцов пленок в процентах вычисляли по формуле:

$$\epsilon_{(p)} = \frac{l_{(p)} - l_{(0)}}{l_{(0)}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $l_{(p)}$ – расстояние между метками в момент разрыва образцов пленок, мм; $l_{(0)}$ – расстояние между метками образцов до испытаний, мм.

5. Результаты исследований

5. 1. Результаты определения оптимальной концентрации сшивающего агента в полимере-матрице

В ходе эксперимента было установлено, что наивысшая степень сшивки возможна при введении в состав к Лакритекс 430 30 г/кг ТГЭ (табл. 1). В этом случае степень сшивки составляет 15,5 %.

Таблица 1

Изменение структурных параметров сетки акрилового полимера Лакритекс 430 в зависимости от количества сшивающего агента ТГЭ

Состав пленки	Содержание золь-фракции, S, %	Степень сшивки, j, %	Равновесная степень набухания, a, %	Доля активных цепей, V _c
Лакритекс 430	12,9	6,06	14,05	142,53
ТГЭ – 10 г/кг	43,08	2,01	3,22	2433,98
ТГЭ – 20 г/кг	26,47	3,16	2,77	803,99
ТГЭ – 30 г/кг	4,34	15,54	4,13	6,60
ТГЭ – 40 г/кг	21,59	3,81	4,36	499,13

При увеличении количества ТГЭ на 10 г происходит уменьшение степени сшивки, что связано, возможно, со способностью ТГЭ выступать в роли эффективного растворителя.

Для математической обработки результатов экспериментальных исследований и для установления зависимости между экспериментальными величинами, использовали теорию интерполирования функций.

С целью установления между величинами более простой зависимости вводим интерполяционный полином Лагранжа степени $n-1$, который является аналитическим выражением, приближенно выражающим эту зависимость:

$$\ln(x) = \sum_{i=0}^n y_i \prod_{\substack{j=0 \\ (j \neq i)}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}, \quad (6)$$

$$\ln(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_Nx^N. \quad (7)$$

На основе экспериментальных данных получено аналитическое выражение (интерполяционный полином Лагранжа), устанавливающее связь между входными параметрами, в частности, концентрацией сшивающего агента (ТГЭ) в композиции и полученными значениями степени сшивки компонентов в пленке.

Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования, по определению степени сшивки системы в зависимости от концентрации сшивающего агента (ТГЭ), приведены в виде кривой на рис. 1.

Математическая модель, описывающая изменение степени сшивки системы на основе Лакритекс 430 и ТГЭ, в зависимости от концентрации сшивающего агента представлена в виде соотношений:

$$y = 6,09 + 0,05587x - 0,1924x^2 - 0,01129x^3 - 0,000172x^4. \quad (8)$$

При построении математической модели было установлено, что для достижения максимальной степени сшивки, количество введенного сшивающего агента должно составлять 33 г/кг. В таком случае степень сшивки будет максимальна и составит 18 %. Величина достоверности аппроксимации равна 0,95. Построенное аналитическое выражение, аппроксимирующие результаты экспериментов, позволяет получить дополнительные данные, не проводя многочисленных экспериментов, что имеет ценность при построении математической модели данного процесса.

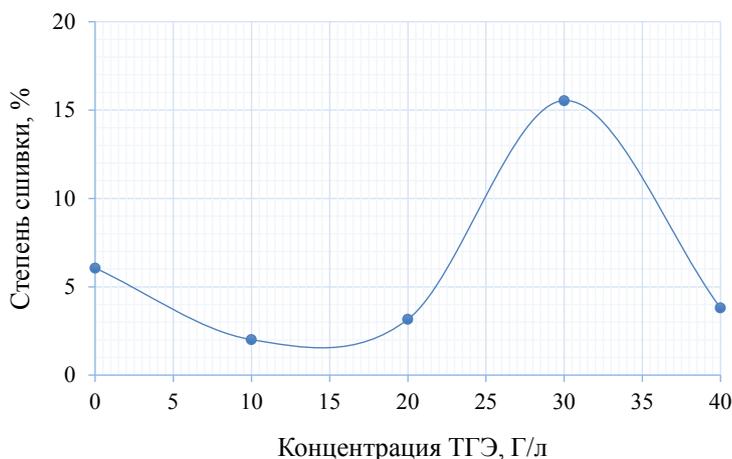


Рис. 1. Кривая зависимости степени сшивки от концентрации ТГЭ

5. 2. Результаты определения концентрации основных компонентов полимерной композиции, обеспечивающих оптимальную степень сшивки системы

В состав полимерной композиции входят различные полимеры, способные в значительной степени влиять на общую степень сшивки пленки.

Так как степень сшивки компонентов в полимерной композиции напрямую влияет на физико-механические характеристики пленок и материалов, изготовленных из неё, следующим этапом исследований было установление оптимального соотношения компонентов полимерной смеси.

Поставленная задача может быть решена методом корреляционно-регрессионного анализа в зависимости от природы результирующих и объясняющих переменных, так как все выводы в данном исследовании построены на основании имеющихся исходных экспериментальных данных. Изменение показателя степени сшивки компонентов рассматривалось во взаимосвязи не с одним, а с целым рядом влияющих на него факторов. При этом учитывалось, что взаимосвязь между переменными, носит отчасти случайный (стохастический) характер.

Модель, отражающую стохастическую взаимосвязь одной переменной с несколькими, влияющими на нее, можно представить в виде уравнения множественной регрессии:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_2^2, \quad (9)$$

где a_0 – определяет значение зависимой переменной при отсутствии какого-либо влияния на нее, а параметры a_1 – a_3 – степень влияния соответствующих факторов; $x(1)$, $x(m)$ – «входные» или независимые переменные, описывающие условия функционирования. В данном случае x_1 – это количество стирол-акрилового полимера Лакритекс 273, или уретанового полимера Аквапол 11, а x_2 – количество основного компонента стирол-акрилового полимера Лакритекс 430; $y(1)$, $y(s)$ – «выходные» или зависимые результирующие величины, характеризующие поведение или результат функционирования. В данном случае y – это степень сшивки компонентов.

В качестве наиболее значимого фактора при построении математической модели приняты соотношения основных компонентов. В табл. 2 представлены составы исследуемых полимерных композиций и их степени сшивки.

На основании полученных результатов, связывающих величину степени сшивки с составом полимерных композиций, методом регрессионного анализа были построены графики поверхности отклика (рис. 2, 3). На графике показаны линии уровня поверхности. Для анализа поверхности расположены цветовые метки, показывающие интенсивность цветов при определенной степени сшивки.

Для состава на основе акриловых сополимеров Лакритекс 273 и Лакритекс 430 уравнение регрессии имеет вид:

$$y = -12,74 + 1,74x_1 + 1,2x_1^2 + 0,3614x_2^2. \quad (10)$$

Коэффициент детерминации (R^2) составляет 0,924, среднеквадратичная погрешность (σ) 0,37.

Таблица 2

Степень сшивки полимерных пленок

Степень сшивки, j , %	Состав полимерной композиции г/л				
	Полиуретановая дисперсия Аквапол 11	Стирол-акриловая дисперсия, Лакритекс 430	Стирол-акриловая дисперсия, Лакритекс 273	Триглицидиловый эфир поли-оксипропилен-триола	Силиконовое масло, АТБ софт
13	100	850	не исп.	50	10
16	150	800	не исп.	40	10
20	200	750	не исп.	40	10
25	250	700	не исп.	40	10
27	300	650	не исп.	40	10
15,7	не использовали	850	100	50	10
15,7	не использовали	825	125	40	10
15,8	не использовали	800	150	40	10
15,9	не использовали	775	175	40	10
16	не использовали	750	200	40	10
16,3	не использовали	725	225	40	10
16,7	не использовали	700	250	40	10
17	не использовали	675	275	40	10
19	не использовали	650	300	40	10

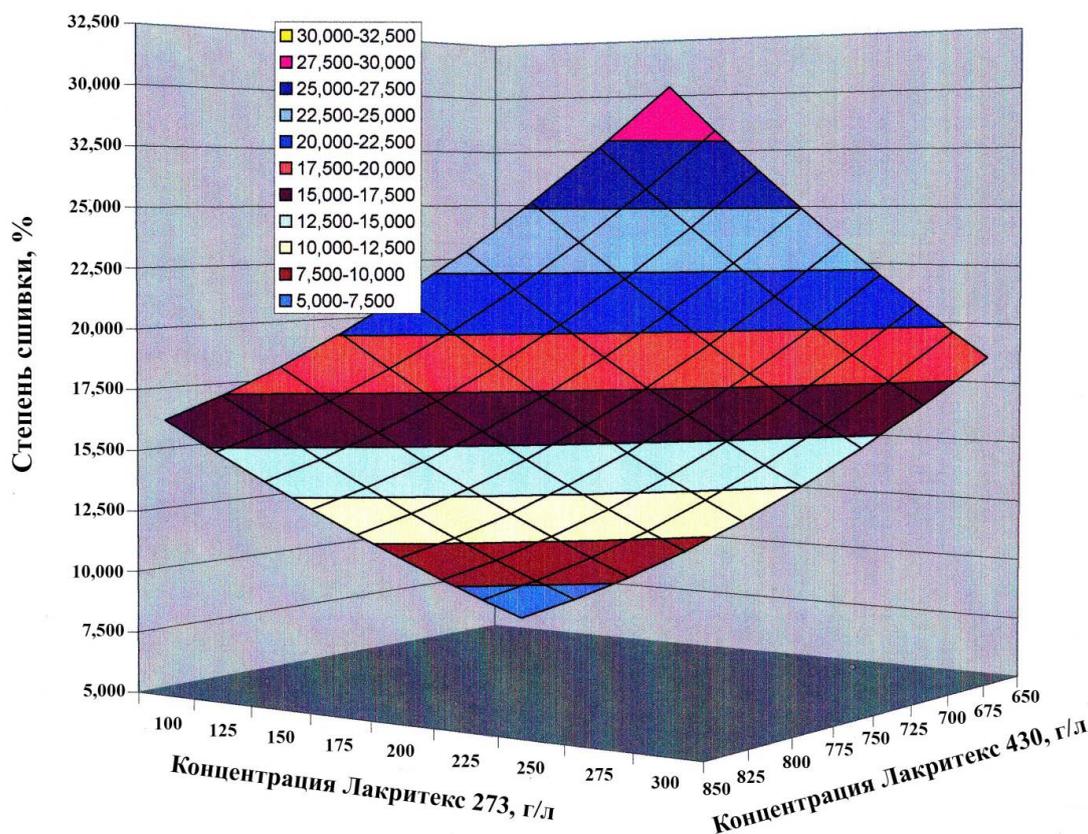


Рис. 2. Влияние концентрации Лакритекс 430 и Лакритекс 273 на степень сшивки полимерной композиции

Проанализировав поверхность отклика (рис. 2), можно сделать вывод, что оптимальная степень сшивки достигается при изменении параметров в центральной (оранжевой) области. Количество компонентов, необходимое для получения оптимальной степени сшивки системы, можно определить по пересечениям линий сетки от осей с концентрацией Лакритекс 273 и Лакритекс 430. Точки пересечения попадают в оранжевую область и соответствуют степени сшивки 17,500–

20,000 %. Согласно графику, максимальная степень сшивки 27,500–30,000 % (розовая область) будет возможна при введении в состав 650 г Лакритекс 430 и 100 г Лакритекс 273. Минимальная степень сшивки 5,000–7,500 % (нижняя голубая область) будет возможна при введении 850 г Лакритекс 430 и 225 г Лакритекс 273.

Для состава на основе акрилового сополимера Лакритекс 430 и уретанового полимера Аквапол 11 уравнение регрессии имеет вид:

$$y = -54,786 + 0,1357x_1 + 0,0643x_2 \quad (11)$$

Коэффициент детерминации (R^2) составляет 0,982, среднеквадратичная погрешность (σ) 0,857.

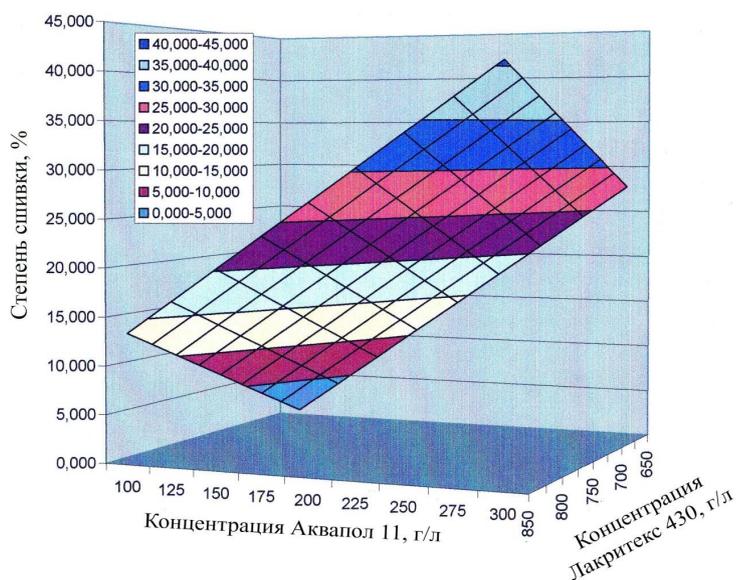


Рис. 3. Влияние концентрации Лакритекс 430 и Аквапол 11 на степень сшивки полимерной композиции

Проанализировав поверхность отклика (рис. 3), можно сделать вывод, что оптимальная степень сшивки достигается при изменении параметров в центральной (фиолетовой) области. Количество компонентов, необходимое для получения оптимальной степени сшивки системы, можно определить по пересечениям линий сетки от осей с концентрацией Аквапол 11 и Лакритекс 430. Точки пересечения попадают в фиолетовую область и соответствуют степени сшивки 20,000–25,000 %. Согласно графику, максимальная степень сшивки 40,000–45,000 % (верхняя синяя область) будет возможна при введении в состав 650 г Лакритекс 430 и 100 г Аквапол 11.

5. 3. Оценка физико-механических характеристик разработанных полимерных композиций

В результате исследований были разработаны четыре полимерные композиции (табл. 3)

Состав разработанных полимерных композиций

Полимерная композиция (ПК)	Составляющие полимерной композиции				
	Лакритекс 273	Лакритекс 430	Аквапол 11	ТГЭ	АТБ софт
ПК № 1	150–250 г/кг	650–850 г/кг	не использовались	30–60 г/кг	не исп.
ПК № 2	не использовались	650–850 г/кг	150–250 г/кг	30–60 г/кг	не исп.
ПК № 3	не использовались	650–850 г/кг	150–250 г/кг	30–60 г/кг	5–10 г/кг
ПК № 4	150–250 г/кг	650–850 г/кг	не использовались	30–60 г/кг	5–10 г/кг

Данные о структурных параметрах пленок из полимерных композиций представлены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры структурных сеток разработанных полимерных композиций

№ ПК	Содержанию золь-фракции, S, %	Степень сшивки, j, %	Равновесная степень набухания, а, %	Доля активных цепей, Vc
1	2,03	18,4	7,2	2,4578
2	2,97	21,3	5,5	1,6838
3	3,07	20,6	5,3	1,9333
4	1,98	17,6	7	2,9342

Физико-механические характеристики полимерных пленок представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические характеристики пленок из полимерных композиций

№ ПК	Толщина пленки, мкм	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, E %	Органолептические показатели пленок
1	0,21	18,5	112,0	Матовая, непрочная
2	0,22	7,5	122,0	Прозрачная, липка
3	0,26	25,5	682,0	Прозрачная, липкая
4	0,19	12,5	226,0	Прозрачная, непрочная

Данные табл. 5 показывают, что пленки, сформированные из стирол-акриловых полимеров и сшивающего агента, имеют оптимальную толщину, при добавке в стирол-акриловый полимер линейного полиуретана и сшивающего агента толщина пленки увеличивается. При добавке в стирол-акриловый полимер линейного полиуретана, сшивающего агента и силиконового масла, происходит увеличение значения разрывной нагрузки на 37 % и увеличение эластичности в 5 раз.

Наименьшим значением разрывной нагрузки (7,5 Н) характеризуется пленка из композиции № 2, в состав входит полиуретановый полимер, который повышает эластичность образованной пленки, однако разрывная нагрузка довольно незначительная, что свидетельствует о невозможности использования данной полимерной композиции для создания материалов, которые будут использоваться при максимальной физической нагрузке.

По значениям предела прочности при растяжении и соответствующего удлинения, оценивали способность материала выдерживать определенную нагрузку. Для характеристики полимера были построены кривые нагрузка – удлинение, которые являются более точными, так как максимальное напряжение R_{max} , возникающее в образце во время испытания, не всегда совпадает с растягивающим напряжением в момент разрыва образца [18]. В результате исследований построены деформационные кривые четырех полимерных композиций (рис. 4).

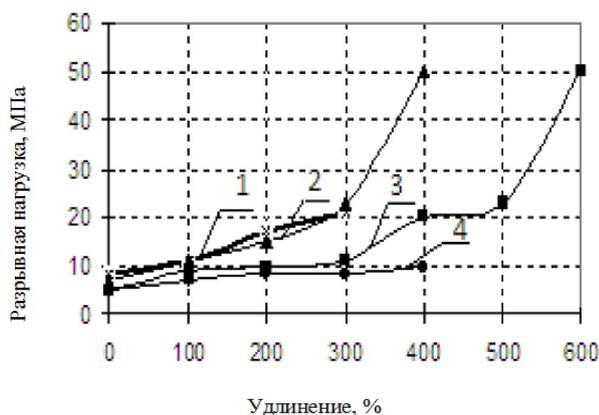


Рис. 4. Зависимость удлинения пленок из полимерных композиций от нагрузки: 1 – Полимерная композиция № 1; 2 – Полимерная композиция № 2; 3 – Полимерная композиция № 3; 4 – Полимерная композиция № 4

Проанализировав деформационные кривые, установлено, что с увеличением густоты пространственной сетки внутренние напряжения и прочность на разрыв возрастают, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. Так, полимерная композиция № 1 характеризуется разрывной нагрузкой 18,5 Н и степенью сшивки пленки 18 % при добавлении в состав силиконового масла степень сшивки уменьшается до 17 %, а разрывная нагрузка и эластичность увеличивается. Характер этой зависимости неодинаков для полимерных композиций различного химического состава. Полимерные пленки из композиции № 4 отличаются структурой, образованной более развернутыми макромолекулами. Под действием механической нагрузки наблюдается ориентация структурных элементов в результате перегруппировки локальных связей в процессе их деформации, удлинение увеличивается в результате разрушения связей между структурными элементами, причем тем больше, чем меньше густота пространственной сетки исходных образцов.

6. Обсуждение результатов по определению оптимальной концентрации компонентов с учетом математических моделей и физико-механических характеристик пленок

В работе показано, что большое значение для создания полимерных композиций с заданным комплексом свойств имеет состав компонентов, который обеспечивает образование пространственной сетки, узлами которой могут быть макромолекулы с разветвленной структурой. Доказано, что создание трехмерной структуры с оптимальной плотностью сетки обеспечивает быстрое протекание релаксационных процессов, стабильность эксплуатационных свойств, стойкость к действию численных деформаций, стойкость формы изделий. Правильный количественный и качественный выбор составляющих полимерных композиций позволяет разработать состав, который будет формировать пленки с необходимой степенью сшивки компонентов. Данные проведенных исследований не расходятся с экспериментальными данными последних исследований в этой области [19–22].

Представленные в работе результаты по определению степени сшивки компонентов полимерной композиции лежат в основе физико-химических методов определения молекулярных и структурных параметров реальных сеток и полимерных цепей. Достоверность интерпретации результатов исследований определялась современным уровнем развития теории равновесного набухания и справедливостью ее применения для пленок из разработанных полимерных композиций. Некоторые ученые считают, что предпосылки теории являются необоснованными и спорными, так как основные параметры полимерных сеток не могут быть выведены в рамках этих теорий и требуют дополнительных исследований конкретных структур сеток [23]. Однако, в работах [24, 25] показано, что данная теория является допустимой при анализе степени сшивки свободных полимерных пленок из композиций. Свободные полимерные пленки из полимерных композиций, полученные в лабораторных условиях, не являются промышленными образцами, при их получении не применяются высокие температурные режимы, соответственно, определение степени сшивки подобных систем может быть осуществлено методом равновесного набухания.

В отличие от известных работ [9, 16, 17], были построены математические модели степени сшивки компонентов полимерной композиции. Качество построенных моделей оценено с помощью коэффициента детерминации R^2 . Для разработанных полимерных композиций коэффициент детерминации составляет 0,92 (рис. 2) и 0,98 (рис. 3). Известно, что чем ближе значение R^2 к единице, тем качественнее построено уравнение регрессии. Так как в представленных математических моделях R^2 близко к единице, математические модели можно признать адекватными и они способны определять выходные данные алгоритма.

Основываясь на разработанных математических диаграммах, можно с легкостью подбирать необходимое количество ингредиентов для получения полимерных пленок определенной плотности сшивки. Расчетами для конкретных структур сеток показаны эффективность метода и согласие полученных результатов с выводами основных теорий плотности сетки.

Установлена корреляция между плотностью сшивки сетки и физико-механическими характеристиками пленок, в частности деформационно-прочностные характеристики при растяжении. Представленные кривые учитывают особенности полимерных пленок из высокоэластичных сетчатых полимеров. Для построения качественных деформационных кривых при больших деформациях и больших степенях набухания необходимо учитывать дополнительные параметры.

7. Выводы

В ходе проведенных исследований установлена эффективность применения результатов математического моделирования для определения степени сшивки пленок из полимерных композиций методами интерполяции и множественной регрессии. Определена зависимость между физико-механическими характеристиками полимерных пленок и степенью сшивки компонентов композиции.

В результате проведенных исследований были решены следующие задачи:

1. На основе подсчета степени сшивки пленки и математической обработке результатов эксперимента было установлено, что оптимальная концентрация сшивающего агента в полимере матрице составляет 33 г/л, при этом степень сшивки системы составит максимальные 18 %.

2. По результатам уравнения множественной регрессии были построены поверхности отклика для полимерных композиций, анализ которых определил основные концентрации компонентов с учетом оптимальной степени сшивки системы. Было установлено, что оптимальную степень сшивки композиций на уровне 17,5–22 % можно достичь при концентрации компонента матрицы Лакритекс 430 от 650 до 850 г/л и при концентрации от 150 до 250 г/л дополнительного стирол-акрилового или уретанового полимера. Получен достаточно высокий коэффициент детерминации, отражающий точность поверхности отклика – R^2 0,98 и 0,92.

3. Пленки из разработанных полимерных композиций характеризуются высокими показателями разрывной нагрузки – 25,5–7,5 Н и относительного удлинения. Максимальным значением показателя относительного удлинения 682,0 % характеризуется пленка, в состав которой входит уретановый полимер Аквапол 11 (ПК № 2). Данная полимерная композиция также характеризуется оптимальным значением степени сшивки 20,5 %, что доказывает зависимость деформационно-прочностных характеристик пленок от степени сшивки.

Представленный метод моделирования полимерных композиций может быть использован для исследования различных полимерных систем. Фундаментальное значение разработанных моделей заключается в том, что они являются основой, на которую можно накладывать индивидуальные особенности каждого конкретного случая, приводящие к реальному контролю над физико-механическими свойствами системы.

Литература

1. Зубов, П. И. Структура и свойства полимерных покрытий [Текст] / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
2. Пасечник, М. В. Текстильные материалы с полимерным покрытием: разработка композиционных составов и технологии нанесения [Текст] / М. В. Пасечник. – Херсон: Айлант, 2013. – 350 с.
3. Трофимов, Н. Н. Физика композиционных материалов: в 2 т. Т. 1 [Текст] / Н. Н. Трофимов, М. З. Канович, Э. М. Карташов и др. – М.: Мир, 2005. – 456 с.
4. Власов, С. В. Основы технологии переработки пластмасс [Текст] / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
5. Цивин, М. Н. Многофакторный эксперимент: графическая интерпретация данных [Текст] / М. Н. Цивин. – К.: ИГиМ, 2002. – 120 с.
6. Пышнограй, Г. В. Математическое моделирование процесса формирования полимерных пленок в условиях двухосного растяжения с учетом теплопереноса [Текст] / Г. В. Пышнограй, И. В. Третьяков, Ю. А. Алтухов // Прикладная механика и техническая физика. – 2012. – Т. 53, № 2. – С. 84–90.
7. Тарасов, В. А. Математическое моделирование процесса неизотермического отверждения полимерных композитных конструкций [Текст] / В. А. Тарасов, Е. В. Беляков // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. "Машиностроение". – 2011. – № 1. – С. 113–120.
8. Рыбалко, А. В. Математическая модель процесса отверждения изделий из полимерных композитных материалов [Текст] / А. В. Рыбалко, Т. А. Манько, В. Ф. Рожковский // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2015. – Вып. 4. – С. 124–131.
9. Navratil, M. Approach to mathematical model of the cross-linking reaction of polymer composite [Text] / M. Navratil, K. Kolomaznik, V. Kresalek // AT&P journal PLUS2. – 2007. – P. 21–23.
10. Wulkow, M. Computer aided modeling of polymer reaction engineering [Text] / M. Wulkow // Macromolecular Reaction Engineering. – 2008. – Vol. 2, Issue 6. – P. 461–494. doi: 10.1002/mren.200800024
11. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – Москва: Научный мир, 2009. – 384 с.
12. Пасічник, М. В. Розробка композиції для тканин з полімерним покриттям [Текст] / М. В. Пасічник, І. М. Куліш, Г. С. Сарібєков // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – Т. 5, № 6(47). – С. 8–12. – Режим доступа: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/3164/2967>
13. Pasichnyk, M. Research the crosslinking density and swelling kinetics of self-crosslinkable acrylic polymers [Text] / M. Pasichnyk // European Science and Technology: 12th International scientific conference. – Munich, 2015. – P. 26–30.
14. Слепчук, И. Исследования влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 [Текст] / И. Слепчук, И. Н. Кулиш, Д. Г. Сарибекова // Технология текстильной промышленности. – 2014. – № 2 (350). – С. 83–86.
15. Сарибекова, Д. Г. Исследование свойств полиуретановой дисперсии Аквапол 12 для создания полимерных покрытий на текстильных материалах [Текст] / Д. Г. Сарибекова, И. Н. Кулиш, И. Слепчук // Вестник Хмельницкого национального университета. – 2013. – № 5. – С. 101–105.
16. Слепчук, И. Влияние бесформальдегидных препаратов на процесс отверждения акриловых полимеров, используемых в композиционных отделочных составах [Текст] / И. Слепчук, И. Н. Кулиш, Г. С. Сарибеков // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2012. – № 2 (45). – С. 180–183.

17. Абдуллин, И. А. Автоматизированная информационная система прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов на основе регрессионного анализа [Текст] / И. А. Абдуллин, А. Ф. Гумеров, Л. Н. Шафигуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 16. – С. 240–243.
18. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров [Текст] / Д. Браун, Г. Шердон, В. Керн; пер. с нем. В. П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 392 с.
19. Калач, А. В. Влияние структуры полимеров на эксплуатационные свойства материалов [Текст] / А. В. Калач, Ю. Н. Зенин, В. Н. Старов // Вестник Воронежского института ГПСМЧС России. – 2015. – № 1 (14). – С. 12–17.
20. Lieleg, O. Structure and dynamics of cross-linked actin networks [Text] / O. Lieleg, M. M. Claessens, A. R. Bausch // Soft Matter. – 2010. – Vol. 6, Issue 2. – P. 218–225. doi: 10.1039/b912163n
21. Lin, S. Influence of Crosslink Density and Stiffness on Mechanical Properties of Type I Collagen Gel [Text] / S. Lin, L. Gu // Materials. – 2015. – Vol. 8, Issue 2. – P. 551–560. doi: 10.3390/ma8020551
22. He, J. Y. Crosslinking effect on the deformation and fracture of monodisperse polystyrene-co-divinylbenzene particles [Text] / J. Y. He, Z. L. Zhang, H. Kristiansen, K. Redford, G. Fonnum, G. I. Modahl // Express Polymer Letters. – 2013. – Vol. 7, Issue 4. – P. 365–374. doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.33
23. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования свойств полимеров [Текст] / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – С. 503–506.
24. Favre, E. Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1. Validity and limitations of Flory-Huggins and related theories [Text] / E. Favre, Q. T. Nguyen, P. Schaezel, R. Clément, J. Néel // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1993. – Vol. 89, Issue 24. – P. 4339–4346. doi: 10.1039/ft9938904339
25. Heinrich, G. Rubber elasticity of polymer networks: Theories [Text] / G. Heinrich, E. Straube, G. Helms // Advances in Polymer Science. – 1988. – Vol. 85. – P. 33–87. doi: 10.1007/bfb0024050

Представлені результати синтезу і дослідження оптично прозорих бензгуанаміоформальдегідних олігомерів з люмінесцентними властивостями. Представлені дані про особливості синтезу високопрозорих бензгуанаміоформальдегідних олігомерів, досліджені їх основні оптичні та експлуатаційні характеристики. Встановлено, що отримані бензгуанаміоформальдегідні олігомери мають високі спектрально-люмінесцентні характеристики

Ключові слова: синтез, дослідження, прозорість, люмінесценція, олігомери, полімери, бензогуанамін, формальдегід, спектри, детектори

Представлены результаты синтеза и исследования оптически прозрачных бензгуанаміоформальдегідных олигомеров с люмінесцентными свойствами. Представлены данные об особенностях синтеза высокопрозрачных бензгуанаміоформальдегідных олигомеров, исследованы их основные оптические и эксплуатационные характеристики. Установлено, что полученные бензгуанаміоформальдегідные олигомеры имеют высокие спектрально-люмінесцентные характеристики

Ключевые слова: синтез, исследование, прозрачность, люмінесценция, олигомеры, полимеры, бензгуанамин, формальдегід, спектр, детекторы

UDC 665.9

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.65479

SYNTHESIS AND STUDY OF OPTICALLY TRANSPARENT BENZGUANAMINE OLIGOMERS WITH LUMINESCENT PROPERTIES

V. Lebedev

PhD, Associate Professor

Department of technology of plastics

and biological active polymer

National Technical University

«Kharkiv Polytechnic Institute»

Bagalia str., 21, Kharkov, Ukraine, 61002

E-mail: vladimirlebedev@bk.ru

1. Introduction

Nowadays polymeric materials are widely spread in almost all spheres of modern science and industry. One of the most important directions of the use of polymers and various compositions on their basis is to obtain transparent materials with luminescent properties. These materials have

found broad application both in everyday life and in high-tech industries.

They are used for producing light-sensitive showcases and signs, detectors of various types of energy, optical fiber parts of machines and mechanisms, and the like. Polymers such as polystyrene (PS) and its derivatives, polymethylmethacrylate (PMMA) and their copolymers are widely