

УДК 678.01:53

МЕТОД КОНТРОЛЯ СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИАМИДА

© А. А. Ольхов^{1,2}, В. С. Маркин², Р. Ю. Косенко²,
М. А. Гольдштрах², А. Л. Иорданский²

Статья поступила 13 февраля 2015 г.

Рассмотрено влияние способа смешения (в общем растворителе и в расплаве с помощью обогреваемых вальцев с фрикционной муфтой) полигидроксibuтирата и полиамида на их диспергирование. Предложен неразрушающий метод контроля состава тонких пленок смесей полигидроксibuтирата и полиамида с использованием ИК-Фурье-спектроскопии. Метод отличается высокой чувствительностью и малым количеством анализируемого образца. Экспериментально установлено, что смешение полимеров в расплаве приводит к неоднородности диспергирования полигидроксibuтирата и полиамида. При смешении в растворе диспергирование полимеров идет более однородно. Предложенный подход может быть распространен и на другие полимерные композиции.

Ключевые слова: полиамид; полигидроксibuтират; полимерные смеси; пленки; ИК-спектроскопия.

Один из перспективных биополимеров, например, при замене традиционных синтетических полимеров на природные (биоразрушаемые) для производства упаковочной продукции массового потребления — полигидроксibuтират (ПГБ), по ряду термических и механических характеристик близкий к изотактическому полипропилену [1, 2]. Последнее время интерес к БГП растет, поскольку его ферментативное производство основано на возобновляемом сахаросодержащем субстрате и не зависит от добычи углеводородов [3].

Однако несмотря на многообещающий потенциал широкое применение ПГБ затруднено, прежде всего, из-за его относительно высокой стоимости, а также ограниченных механических характеристик (высокой хрупкости и низкой эластичности) [4]. Для преодоления этих сложностей ПГБ смешивают с более дешевыми и эластичными полимерами, в частности с полиамидами [5].

В процессе получения и эксплуатации полимерных смесей контроль их состава и морфологии чрезвычайно важен, так как геометрия, распределение и размеры дисперсной и дисперсионной фаз определяют комплекс физико-химических, механических и других эксплуатационных характеристик нового гетерофазного полимерного материала [6].

Цель работы — разработка методики контроля состава пленок композиций ПГБ — сополимер полиамидов с использованием ИК-Фурье-спектроскопии.

Исследовали композиции на основе следующих полимерных материалов: поли-3-гидроксibuтират производства компании Biomer (Германия) (ПГБ) и смола

полиамидная П-54С (ПА). ИК-спектры образцов в виде пленок регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS-48 при разрешении 2 см^{-1} и числе сканирований 15. Содержание ПГБ варьировалось от 10 до 90 % масс. Исследовали также чистые ПА и ПГБ.

Смеси композитов для приготовления пленок получали двумя способами:

1. На обогреваемых смесительных вальцах ВК-6 (Россия) изготавливали 2-компонентную смесь при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин. Параметры установки следующие: диаметр валков — 80 мм; скорость вращения тихоходного валка — 6 об./мин; фрикция — 1,4; зазор между валками — 0,5 мм. Смесь после остывания измельчали на дробилке, и с помощью лабораторного пресса изготавливали плоские образцы. В качестве подложки и вкладыша использовали полиамидные пленки. Изменяя толщину вкладыша, получали пластины композита толщиной от 1 до 5 мм. В дальнейшем из пластины вырезали заготовки весом 50 – 150 мг, и повторным прессованием (температура $185\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление 5 атм, время 30 с) готовили образцы толщиной 25 – 100 мкм, пригодные для сорбционных измерений и записи ИК-спектров.

2. Гранулы полиамидной смолы П-54С растворяли в этиловом спирте с последующим переосаждением полимерного раствора холодной водой и высушиванием полученного порошка в сушильном шкафу при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч. После этого смесь порошков ПГБ и ПА тщательно растирали в ступке, затем прессовали из нее тонкие пленки (параметры прессования те же).

Приготовление образцов с использованием вальцов, возможно, не дает абсолютно равномерное по объему смешение компонент ПА и ПГБ. Нужно учи-

¹ Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, Москва, Россия; e-mail: aolkhov72@yandex.ru

² Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия.

тывать, что существующее ограничение на время смешения (для избежания деструкции полимеров в расплавленном состоянии) и потеря какой-то их части на элементах микровальцов, естественно, могут привести к неоднородному составу получаемой массы композита.

Результаты определения равновесного влагопоглощения ПА-ПГБ различного массового состава представлены на рис. 1.

Четкой зависимости влагопоглощения от доли ПА в образце не выявлено — разброс данных в пределах одного состава весьма велик (35 %). Вместе с тем естественно было ожидать падения влагопоглощения с уменьшением доли ПА, поскольку сополимер, входящий в состав смолы, поглощает примерно 12 % воды по весу, а ПГБ — около 1 %. Однако подобный сорбционный эффект не зафиксирован. Полученные результаты (см. рис. 1) позволяют предположить, что в выбранных для эксперимента образцах пленок реальный массовый состав не соответствует заданному и изменяется, например, в процессе вальцевания. Возможно, массовый состав образца соответствует заданному, а суммарное влагопоглощение смесевой композиции слабо зависит от доли ПА, потому что морфология (пористость) приводит к отсутствию зависимости влагопоглощения от состава смеси. В частности, разброс экспериментальных данных (отсутствие зависимости влагопоглощения от доли фазы ПА) может быть следствием компенсационного эффекта двух противоположных тенденций: с увеличением ПГБ в смеси доля поглощающей фазы (ПА) падает (уменьшение влагопоглощения), но одновременно растет пористость образца, что ведет к повышению влагопоглощения.

Для детального анализа сорбционной зависимости необходимо в первую очередь экспериментально подтвердить соответствие массового состава пленок тому составу, который задавали при загрузке отдельных полимерных компонентов в микровальцы. В зависимости от физико-химических свойств компонент и режима работы смесителя смешение полимеров может оказаться недостаточно однородным, тогда

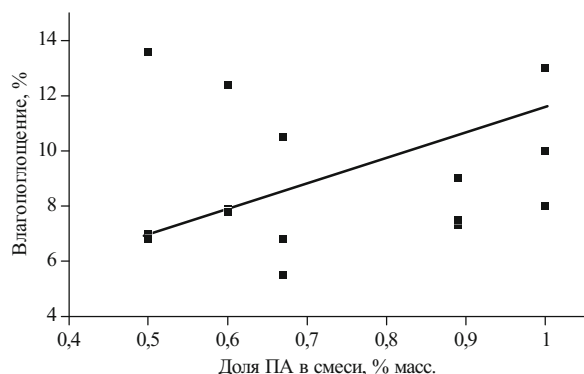


Рис. 1. Зависимость влагопоглощения пленок ПГБ — ПА, приготовленных вальцеванием, от доли ПА в смеси

в полученном смесевом образце будут присутствовать значительные по протяженности области с отличным от заданного (загрузочного) составом. Так как для приготовления тонких пленок, используемых в ИК-спектроскопии, выбирают маленькие фрагменты смесевой композиции, то, естественно, при неудовлетворительном смешении состав пленок будет заметно отличаться при переходе от одной области развальцованного образца к другой.

Количественные характеристики состава полимерной смеси получали следующим образом. Сравнивая ИК-спектры пленок ПА и ПГБ, выбирали частоту полосы поглощения, принадлежащую только одному из полимеров, при этом второй полимер должен либо вовсе не поглощать в этой области, либо иметь слабое фоновое поглощение, которое учитывают при расчетах. Далее из полимера, которому принадлежала выбранная частота, готовили набор пленок толщиной от 5 до 50 мкм и записывали их ИК-спектры. Затем строили калибровочную кривую — зависимость интегральной оптической плотности полосы поглощения от толщины пленки (в данном случае выполнение закона поглощения Бугера — Ламберта — Бэра желательно, но не обязательно).

При отсутствии интенсивных взаимодействий в бинарной полимерной смеси композитная пленка толщиной I_0 по своим спектральным свойствам аналогична стопке из двух пленок с эффективными толщинами I_1 (ПГБ) и I_2 (ПА):

$$I_0 = I_1 + I_2. \quad (1)$$

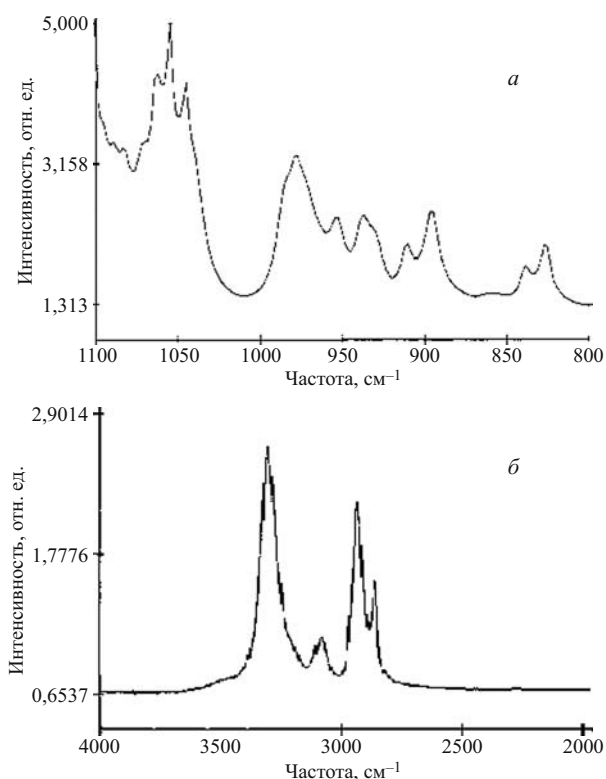


Рис. 2. ИК-спектры ПГБ (а) и ПА (б)

Если записать ИК-спектр композитной пленки и определить оптическую плотность (D) в области выбранной частоты, то с помощью калибровочного графика, построенного для того или иного полимерного компонента, можно найти его эффективную толщину в образце. С учетом плотностей полимеров она пропорциональна массовой доле компонента, а отношение масс в смеси можно рассчитать по формуле:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_1}{l_0 - l_1} \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности первого и второго полимеров соответственно.

Таким образом, после вычисления соотношения масс компонентов в микрообласти развальцованного образца остается лишь сравнить полученный состав с исходным (загрузочным), предназначенным для вальцевания.

По существу все трудности предлагаемой методики сводятся к корректному выбору полосы поглощения, по которой строится калибровочная кривая. В случае, например, системы НК + ПГБ проблема решалась просто: в спектре ПГБ существовала изолированная полоса поглощения, в области которой НК не поглощает [5]. В нашем случае (система ПА + ПГБ) такой одиночной полосы выделить невозможно. Тем не

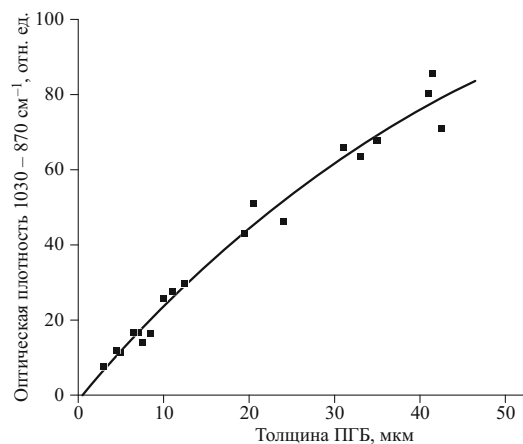


Рис. 3. Калибровочная кривая для ПГБ

менее, сопоставляя спектры компонентов ПА и ПГБ (рис. 2), калибровочные кривые построить можно.

Для ПА выбрали полосу 3065 см^{-1} (см. рис. 2, б), так как в спектре смесей ПА-ПГБ она не искажается при добавлении ПГБ и ее площадь не зависит от толщины пленок. Однако считать полосу поглощения вполне изолированной нельзя, поскольку она искажается соседними более сильными пиками слева (полоса 3300 см^{-1} — валентное колебание NH) и справа (полоса 2800 см^{-1} — валентное колебание CH_2). Поэтому величина вычисляемой интегральной оптической

Таблица 1. Исходный (загрузочный) и расчетный составы композитов, полученных вальцеванием

Доля ПГБ в смеси (при загрузке), %	Толщина образца l_0 , мкм	Оптическая плотность D 1030 – 870 см ⁻¹ , отн. ед.	m_1/m_2 (при загрузке)	Эффективная тол- щина ПГБ l , мкм	m_1/m_2 (расчет)	Доля ПГБ в смеси (расчет), %
11,1	31	9,07	0,12	3,6	0,14	13,8 ± 0,9
	42	11,93		4,93	0,15	
	43	14,5		6,1	0,17	
	55	17,28		7,25	0,17	
	73	22,49		9,4	0,16	
					Среднее 0,16 ± 0,01	
33,3	32	18,66	0,5	7,6	0,34	25,4 ± 3,1
	35	21,71		9,04	0,38	
	40	25,06		10,8	0,3	
	45	27,54		11,9	0,39	
	53	24,38		10,5	0,27	
					Среднее 0,34 ± 0,05	
40	27	32,92	0,67	14,4	1,24	48,5 ± 8,5
	30	23,82		9,8	0,53	
	31,5	36,61		16,1	1,18	
	35	36,0		15,7	0,88	
	36	36,26		15,8	0,85	
					Среднее 0,94 ± 0,27	
50	24	30,01	1	12,9	1,26	53,9 ± 4,4
	30	33,84		14,6	1,03	
	31	34,55		15,03	1,04	
	32	39,82		17,8	1,36	
				Среднее 1,17 ± 0,2		

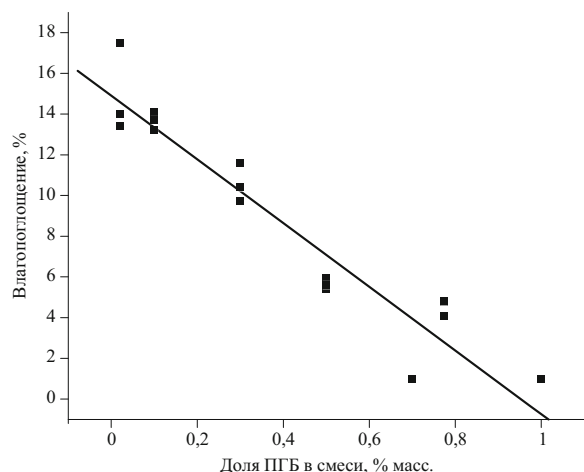


Рис. 4. Зависимость влагопоглощения пленок ПГБ-ПА, приготовленных из порошков, от доли ПГБ в смеси

плотности будет сильно зависеть от выбора точек для проведения базовой линии. Так как ширина полосы 3065 см^{-1} небольшая, то ошибка при проведении базовой линии на спектрах различных пленок мала и в нашем случае ею можно пренебречь.

В спектральной области ПГБ (см. рис. 2, а) невозможно выделить изолированную полосу, поэтому выбрали участок спектра ($1030 - 870\text{ см}^{-1}$), который не искажается в присутствии другого компонента (т.е. его можно считать изолированным) и позволяет провести базовую линию, необходимую для вычисления площади пиков. Таким образом, калибровочную кривую для ПГБ строили не по отдельной полосе, а по интегральной оптической плотности участка (рис. 3).

Для определения однородности состава из пленок различного состава, на которых изучали влагопогло-

щение (см. рис. 1), приготовили образцы. ИК-спектры записывали для пяти произвольных участков образца. Диаметры образца (около 4 см) и луча спектрометра (4 мм) задавали с помощью диафрагмы. Результаты представлены в табл. 1. Видно, что наблюдаются значительные отличия реального (исходного) и расчетного составов образца.

Для проверки корректности рассматриваемой методики использовали смесевые пленки известного состава, которые изготавливали, минуя процедуру смешения на микровальцах (способ 2). Состав различных участков пленок вычисляли аналогично описанному выше. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, пленки однородны по составу (разброс данных в пределах нескольких процентов). Полученные данные указывают на большую однородность диспергирования при смешении ПА с ПГБ в растворе по сравнению с расплавом. По-видимому, это связано с различием вязкости полимеров в расплаве и растворе.

Далее определяли зависимость влагопоглощения образцов, полученных из порошков, от состава смеси. Результаты экспериментов представлены на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что в случае образцов с заданно равномерным смешением (высокой однородностью) с ростом доли ПГБ в смеси влагопоглощение уменьшается.

Таким образом, предлагаемый метод контроля состава композиционной смеси ПГБ-ПА с использованием ИК-Фурье-спектроскопии позволил установить факт неоднородности смешения при приготовлении композита с помощью микровальцов и определить зависимость влагопоглощения от состава смеси в пленках, изготовленных различными способами. Необхо-

Таблица 2. Исходный (загрузочный) и расчетный составы смесей ПГБ-ПА, полученных из порошков

Доля ПГБ в смеси (при загрузке), %	Толщина образца I_0 , мкм	Оптическая плотность $D_{\text{эксп}}$ $1030 - 870\text{ см}^{-1}$, отн. ед.	Откорректированная оптическая плотность $D_{\text{корр}}^*$ на фон $1030 - 870\text{ см}^{-1}$, отн. ед.	m_1/m_2 (при загрузке)	Эффективная толщина ПГБ I_1 , мкм	m_1/m_2 (расчет)	Доля ПГБ в смеси (расчет), %
10	36	10,65	8,2	0,11	3,4	0,104	10,2
	46	10,1	6,9		3,0	0,08	10,0
	49	15,18	11,8		4,0	0,098	8,9
	55	17,17	13,3		4,8	0,1	9,1
	56	19,19	15,3		5,9	0,11	9,9
30	32	23,8	22,0	0,43	9,85	0,49	32,9
	50	35,7	33,0		15,75	0,50	33,3
	50	30,7	28,0		13,34	0,39	26,0
	55	35,34	32,3		15,7	0,44	31,0
	56	38,41	35,4		17	0,48	32,4
50	37	42,6	41,0	1	17,8	1,01	50,2
	39	42,1	40,5		18,0	0,94	48,5
	48	53,4	51,5		23,9	1,08	51,9
	50	55,5	53,5		25,2	1,10	52,4
	51	55	52,9		24,7	1,02	50,5
	55	55,1	52,9		24,7	0,89	47,0

* Коррекцию проводили с помощью калибровочного графика для фонового поглощения ПГБ.

димостью подобного контроля возникает при оценке количества и качества смешения компонентов смеси в процессе оптимизации режима работы смесительных устройств, подготовке образцов для дальнейшего анализа их физико-химических, термофизических и диффузионных характеристик, измерении массового состава смесевой композиции в кинетических экспериментах, когда исходный состав меняется, например, в результате гидролиза или биодеструкции. Метод отличается высокой чувствительностью и малым количеством исследуемого образца без разрушения его структуры. Он может быть распространен на другие полимерные композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Olkhov A. A., Vlasov S. V., Iordanskii A. L., Zaikov G. E., Lobo V. M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends / J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. N 6. P. 1471 – 1476.
2. Seebach D., Brunner A., Bachmann B. M., Hoffmann T., Kuhnle F. N. M., Lengweiler U. D. Biopolymers and -oligomers of (R)-3-Hydroxyalkanoic Acids. — Zurich: Contributions of Synthetic Organic Chemists, 1996.
3. Bacterial Polysaccharides: Current Innovations and Future Trends / Ed. by M. Ullrich. — Norfolk: Caister Academic Press, 2009. — 358 p.
4. Iwata T., Doi Y. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals / Macromol. Chem. Phys. 1999. Vol. 200. P. 2429 – 2442.
5. Olkhov A. A., Berlin A. A., Iordanskii A. L., Stoyanov O. V., Zaikov G. E. Morphology and parameters polyethylene-polyhydroxybutyrate biocomposite / Chemical and biochemical physics. Monomers, oligomers, polymers pure and applied science. — Torun: Institute for engineering of polymer materials and dyes, 2014. — 211 p.

tyrate biocomposite / Chemical and biochemical physics. Monomers, oligomers, polymers pure and applied science. — Torun: Institute for engineering of polymer materials and dyes, 2014. — 211 p.

6. Маркин В. С., Иорданский А. Л., Люсова Л. Р., Потапов Е. Э. Контроль состава новых полимерных композиций на основе натурального каучука и бактериального поли(3-гидроксибутирата). Метод Фурье ИК-спектроскопии / Каучук и резина. 2006. № 4. С. 17 – 19.

REFERENCES

1. Olkhov A. A., Vlasov S. V., Iordanskii A. L., Zaikov G. E., Lobo V. M. Water transport, structure features and mechanical behavior of biodegradable PHB/PVA blends / J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90. N 6. P. 1471 – 1476.
2. Seebach D., Brunner A., Bachmann B. M., Hoffmann T., Kuhnle F. N. M., Lengweiler U. D. Biopolymers and -oligomers of (R)-3-Hydroxyalkanoic Acids. — Zurich: Contributions of Synthetic Organic Chemists, 1996.
3. Bacterial Polysaccharides: Current Innovations and Future Trends / Ed. by M. Ullrich. — Norfolk: Caister Academic Press, 2009. — 358 p.
4. Iwata T., Doi Y. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals / Macromol. Chem. Phys. 1999. Vol. 200. P. 2429 – 2442.
5. Olkhov A. A., Berlin A. A., Iordanskii A. L., Stoyanov O. V., Zaikov G. E. Morphology and parameters polyethylene-polyhydroxybutyrate biocomposite / Chemical and biochemical physics. Monomers, oligomers, polymers pure and applied science. — Torun: Institute for engineering of polymer materials and dyes, 2014. — 211 p.
6. Markin V. S., Iordanskii A. L., Lyusova L. R., Potapov E. E. Kontrol' sostava novykh polimernykh kompozitsii na osnove natural'nogo kauchuka i bakterial'nogo poli(3-gidroksibutirata). Metod Fur'ye IK-spektroskopii [Control of new polymer composites based on natural rubber and bacterial poly(3-hydroxybutyrate). Method FTIR-spectroscopy] / Kauchuk i rezina. 2006. N 4. P. 17 – 19 [in Russian].

УДК 621.74.08

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕСКА В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

© И. А. Кузнецов¹, Г. Л. Хазан², А. В. Лоптев²

Статья поступила 17 февраля 2015 г.

Освещены трудности, возникающие при применении гранулометрического метода анализа формовочного песка и обработке его результатов. Как известно, для определения гранулометрического состава пробу песка просеивают через сита. При этом может возникать существенная ошибка при вычислении. Важный показатель качества песка — форма зерен, которая в настоящее время определяется косвенно. Для получения достоверной количественной информации о размерах и форме частиц предпочтительнее использование оптического метода.

Ключевые слова: формовочный песок; гранулометрический анализ; оптический метод контроля.

В настоящее время основной материал при изготовлении формовочных и стержневых смесей — кварцевый песок, качество которого определяется, прежде всего, его гранулометрическим составом. От гранулометрического состава песчаной основы зависят важнейшие свойства формовочной смеси: прочность, податли-

вость, газопроницаемость, осыпаемость, склонность к образованию пригара и поверхностных дефектов на отливке и др. Следовательно, к методу контроля формовочных песков должны предъявляться самые высокие требования.

Цель работы — оценка эффективности применяемого стандартного ситового анализа формовочного песка и возможности использования оптического метода контроля в качестве его альтернативы.

¹ НПК «Уралвагонзавод», г. Нижний Тагил, Россия.

² Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия.