

И. П. Худякова, А. А. Пономарева, Е. Г. Поповских

ВЛИЯНИЕ ФТАЛОЦИАНОВЫХ ПИГМЕНТОВ НА КИНЕТИКУ СШИВАНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЭВД

Ключевые слова: кинетика сшивания, фталоциановые пигменты, физико-механические свойства шитого ПЭВД, Blue 15:3, Green 7, химическое вспенивание.

В статье представлены результаты исследования влияния фталоцианиновых пигментов, в частности, α -модификации (Blue 15:3) и избыточно галогенированным хлором (Green 7) на кинетику сшивания и свойства композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), перерабатываемого методом компрессионного двухстадийного химического вспенивания. Основное внимание уделено анализу кинетических кривых и физико-механическим показателям: прочность и удлинение при разрыве. Исследование основывалось на сравнении кинетики сшивания композиций с добавлением сшивающего агента, сшивающего агента и голубого пигмента (Blue 15:3), сшивающего агента и зеленого пигмента (Green 7). Эксперименты показывают, что добавление фталоцианиновых пигментов влияет на кинетику сшивания и физико-механические свойства. Учитывая единую природу пигментов, стоит обратить внимание на разное влияние каждого из них, что, предположительно, объясняется разным молекулярным составом. Выдвигая гипотезу, что катион металла в молекуле пигмента выступает акселератором процесса сшивания полимера, то разное влияние голубого и зеленого пигментов объясняется затрудненным доступом катиона меди к сшивающему агенту из-за атомов хлора в молекуле Green 7. Полученные данные открывают новые перспективы в рецептуростроении, в оптимизации технологических режимов, а также может служить для создания ПЭВД материалов с прогнозируемыми характеристиками для композиций, перерабатываемых двухстадийным прессованием. В работе проведено исследование изменения характера кинетической кривой процесса сшивания при добавлении или отсутствии пигментов конкретной природы, а также их влияние на физико-механические свойства получаемого материала. Результаты исследования подтвердили влияние пигментов на процесс сшивания и, как следствие, на эксплуатационные свойства материала. Кинетические кривые указали на ускорение процесса сшивания, а также на увеличение плотности образовавшийся вулканизационной сетки.

I. P. Khudiakova, A. A. Ponomareva, E. G. Popovskikh

INFLUENCE OF PHTHALOCYANINE PIGMENTS ON CROSSLINKING KINETICS AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON LDPE

Keywords: crosslinking kinetics, phthalocyanine pigments, physical and mechanical properties of crosslinked LDPE, Blue 15:3, Green 7, chemical foaming.

The article presents the results of a study of the effect of phthalocyanine pigments, in particular, α -modification (Blue 15:3) and excessively halogenated chlorine (Green 7) on the crosslinking kinetics and properties of a composite material based on high-pressure polyethylene (HDPE) processed by compression two-stage chemical foaming. The main attention is paid to the analysis of kinetic curves and physico-mechanical parameters: strength and elongation at break. The study was based on a comparison of the kinetics of crosslinking compositions with the addition of a crosslinking agent, a crosslinking agent and a blue pigment (Blue 15:3), a crosslinking agent and a green pigment (Green 7). Experiments show that the addition of phthalocyanine pigments affects the crosslinking kinetics and physico-mechanical properties. Given the uniform nature of the pigments, it is worth paying attention to the different effects of each of them, which is presumably explained by the different molecular composition. Hypothesizing that the metal cation in the pigment molecule acts as an accelerator for the polymer crosslinking process, the different effects of blue and green pigments are explained by the difficult access of the copper cation to the crosslinking agent due to chlorine atoms in the Green 7 molecule. The data obtained open up new prospects in compounding, in optimizing technological modes, and can also serve to create HDPE materials with predictable characteristics for compositions processed by two-stage pressing. The paper investigates the changes in the nature of the kinetic curve of the crosslinking process with the addition or absence of pigments of a specific nature, as well as their effect on the physico-mechanical properties of the resulting material. The results of the study confirmed the effect of pigments on the stitching process and, as a result, on the performance properties of the material. Kinetic curves indicated an acceleration of the stitching process, as well as an increase in the density of the resulting vulcanization mesh.

Введение

Фталоциановые пигменты относятся к полициклическим пигментам [1]. Данное название объясняется особым химическим строением пигмента, которое содержит ароматические и гетероциклические кольца. Медьсодержащие незамещенные фталоциановые пигменты имеют синий цвет, базовая формула которого отображена на Рис. 1, а при условии избыточного галогенирования

пигмент приобретает зеленый оттенок, химическое строение молекулы которого отображено на Рис. 2 [1]. Зеленый пигмент имеет вдвое большую молекулярную массу ~1042 у. е. Это связано с большим количеством атомов хлора в цепи. pH среды у зеленого и синего пигментов одинаков и равен 6,5, поэтому влияние pH среды нами в этой статье рассматриваться не будет.

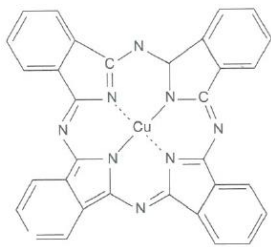


Рис. 1 – Базовая формула синего фталоцианового пигмента

Fig. 1 – Basic formula of blue phthalocyanine pigment

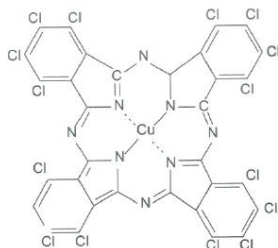


Рис. 2 – Базовая формула избыточно галогенированного зеленого фталоцианового пигмента

Fig. 2 – Basic formula of excessively halogenated green phthalocyanine pigment

Устойчивая, интенсивная и однородная окраска в сочетании с синтетической доступностью этих плоских ароматических π -систем определяет их широкое использование [2]. Они часто применяются на промышленных предприятиях, а также привлекают внимание ученых за счет своих уникальных свойств, например в работе [3] рассмотрено практическое применение фталоцианинов – от красителей и пигментов до материалов для оптических, электронных и фотоэлектронных устройств. В последние годы было отмечено их влияние на структуру и физико-механические свойства композиционных материалов, в частности, произведенных из первичного полипропилена. Фталоцианиновый пигмент в данном полимере является эффективным нуклеирующим агентом [4], [5]. При переработке вторичного полипропилена добавление фталоцианинового пигмента показало снижение фотоокислительной устойчивости [6]. При синтезе поликапроамида добавление пигментов вышеупомянутого класса приводит к увеличению температуры текучести окрашенного полимера на 10°C [7]. При введении в полиамид 6 фталоцианинового пигмента заметно увеличивается модуль упругости при разрыве, модуль упругости при изгибе и теплостойкость [8]. Добавление синего пигмента данного класса позволяют превзойти мыльные смазки на синтетических основах по высокотемпературным свойствам и коллоидной стабильности [9]. При производстве полимерных труб введение фталоцианиновых пигментов увеличивает предел текучести расплава при растяжении и снижает относительное удлинение,

также увеличивает технологическая усадка [10]. Химическое вспенивание является одной из перспективных технологий получения материалов, позволяющей достичь оптимального сочетания плотности и прочности, а также себестоимости [11].

Материалы из вспененного полиэтилена высокого давления (ПЭВД), окрашенные фталоцианиновыми пигментами, показывают изменения в механических свойствах, что обуславливает необходимость дальнейших исследований для их эффективного применения в различных сферах. В этой статье изучается воздействие фталоцианиновых пигментов на кинетику сшивания полимера, а также на физико-механические свойства материала: прочность и удлинение при разрыве.

Экспериментальная часть

Для исследования прочности и удлинения при разрыве рассматривались вспенивающиеся композиции на основе ПЭВД 15813-020, как белые, так и окрашенные. В роли порофора использовался азодикарбонамид, активатором вспенивания выступал стеарат цинка, а сшивающим агентом — дикумилпероксид. Для оценки влияния пигментов на свойства был проведен сравнительный анализ материалов с добавлением пигментов Blue 15:3 (далее Голубой), Green 7 (далее Зеленый) в количестве 0,14 мас. % относительно полимера и эталонного образца с тем же составом, но без пигментов (далее Белый). Смесь была приготовлена в резиносмесителе роторного типа (Baihong, Китай). Двухстадийный метод производства базировался на последовательном применении двух вулканизационных прессов. На первом этапе смесь помещалась с избытком в полость пресс-формы, где устанавливалась температура, необходимая для разложения порофора ($150\text{--}160^{\circ}\text{C}$) и активации процесса сшивания макромолекул полимерной матрицы. Одновременно происходило формование, придающее изделию форму. Затем полуфабрикат перемещали в другую пресс-форму, где продолжали разлагать порофор и достигалась оптимальная степень сшивки при более высокой температуре ($160\text{--}200^{\circ}\text{C}$). После завершения разложения порофора и охлаждения до комнатной температуры, вспененный материал извлекается из пресса. Плотность исследуемого материала - 25 кг/м^3 . Прочностные характеристики исследовались в соответствии с ГОСТ 15873–70 на разрывной машине И11М-85 (ООО Точприбор, Россия).

Для исследования кинетики сшивания были изготовлены также три смеси. Референсный состав состоял из ПЭВД 15813–020 и сшивающего агента — дикумилпероксид. Следующие две смеси состояли из базового состава, упомянутого выше, с добавлением Blue 15:3 или Green 7. Кинетические кривые были сняты на реометре вибрационного типа с герметичной камерой (тип А) Foam Force Rheometer GT-M2000F («Gotech», Тайвань).

Результаты и их обсуждение

Оптимальная степень сшивки является ключевым требованием в процессе вспенивания. При ее

достижении полимер вспенивается без разрушения. В результате получается пенопласт с отличными физическими свойствами и равномерной пористой структурой [12].

Сетчатая структура, формирующаяся в полиэтилене в ходе сшивки, значительно влияет на разнообразные свойства получаемого материала. В частности, на прочностные характеристики: наблюдается повышение показателя прочности при разрыве, но при этом снижается относительное удлинение [13].

По результатам исследования прочностных характеристик подтверждается влияние фталоциановых пигментов на композиционный материал. Наибольшее значение прочности при разрыве показал образец с добавлением голубого пигмента, при этом удлинение его было наименьшим среди всех образцов. Наименьшая прочность и наибольшее удлинение показала проба без добавления пигментов. Материал, содержащий зелёный пигмент, продемонстрировал меньшую прочность и большее удлинение по сравнению с образцом, содержащим голубой пигмент, однако его прочностные характеристики превзошли показатели белого образца. Данные результаты отображены на Рис. 3.

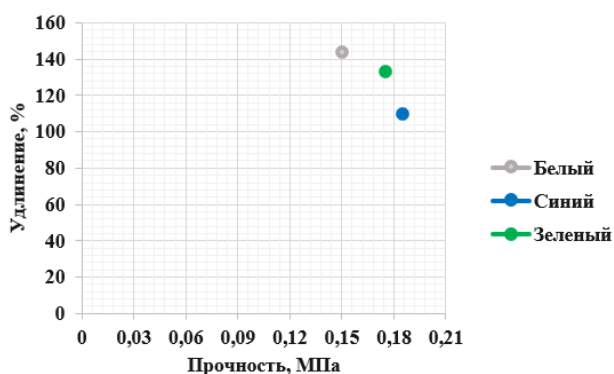


Рис. 3 – Прочностные характеристики образцов

Fig. 3 – Strength characteristics of samples

Процесс сшивания полимера графически возможно увидеть с помощью проведения кинетики вулканизации на реометре. Как известно, достаточная минимальная температура для запуска процесса сшивания пероксидами – 140 градусов [14]. Именно поэтому для исследования влияния пигментной базы в образцах был использован данный температурный режим. На Рис. 4 изображены 3 кривые, соответствующие образцам на основе полиэтилена и пигментов. Для оценки кинетики вулканизации образцов были выбраны следующие параметры: ML (наименьший крутящий момент), MH (наивысший крутящий момент), ts2 (время начала подвулканизации), tc90 (время достижения 90% вулканизации).

Полученные величины заданных параметров представлены в таблице 1.

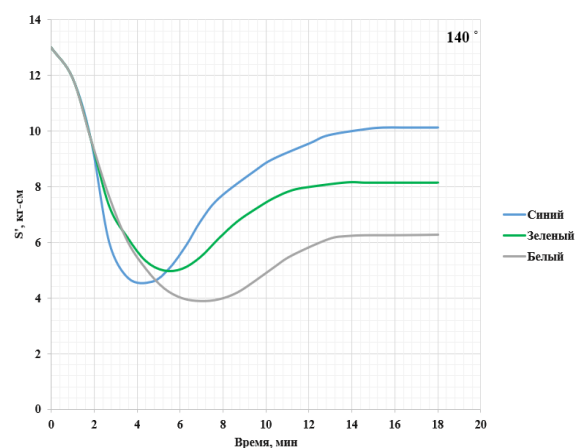


Рис. 4 – Кинетические кривые сшивания образцов

Fig. 4 – Kinetic curves of crosslinking of samples

Таблица 1 – Параметры оценки вулканизации

Table 1 – Parameters of vulcanization evaluation

	ML, кг-см	MH, кг-см	ts2, мин	tc90, мин
Синий	4,3	34,5	4:23	14:15
Зелёный	5,3	43,1	7:01	15:23
Белый	4,0	26,7	11:36	17:05

Все из представленных в таблице 1 параметров помогают оценить скорость вулканизации, а также количество образовавшихся поперечных связей. Исходя из данных, изображенных на Рис. 4 наличие как синего, так и зеленого фталоцианового пигментов повышает крутящий момент, что связано с увеличением густоты сетки -C-C- связей, понижением энергии активации процесса пероксидного сшивания. Наиболее интенсивную как по скорости, так и количественно, сшивку приобрел образец с синим пигментом в составе. Образец с зеленым пигментом продемонстрировал средние результаты. Данную разницу можно объяснить наличием атомов хлора у зеленого пигмента. Атом хлора велик и может создавать стерические затруднения [15].

Изменение кинетических кривых процесса сшивания можно предположительно объяснить тем, что ионы металлов катализируют разложение пероксидов. При этом образуются свободные радикалы (Рис. 5), что приводит к большей степени сшивки и, как следствие, влияет на прочностные характеристики материала [16].



Рис. 5 – Разложение пероксидов, инициированное ионами металлов

Fig. 5 – Peroxide decomposition initiated by metal ions

Заключение

Таким образом, исследования прочностных характеристик материала показали, что при окрашивании композиций на основе ПЭВД при химическом двухстадийном прессовании вспенивания, увеличивается прочность и снижается удлинение при разрыве, что указывает на влияние пигментов на процесс образования трехмерной сетки полимера.

С помощью исследования кинетики вулканизации образцов с синим, зеленым пигментом и без было установлено, что пигменты ускорили процесс сшивания, а также увеличили ее интенсивность.

Литература

1. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 288 (2019).
2. З. К. Зуев. Дисс. кандидат хим. наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 169 (2019).
3. Dieter Wöhrle, Günter Schnurpfeil, Sergey G. Makarov, Alexander Kazarin, Olga N. Suvorovab., *Macroheterocycles*, 5(3), 191-202 (2012).
4. А. В. Панкрашин, А. Е. Чалых, В. В. Матвеев, А. Н. Иванов, Е. В. Калугина, *Пластические массы*, 9, 57-61 (2010).
5. А. В. Панкрашин, А. Е. Чалых, В. В. Матвеев, А. Н. Иванов, Е. В. Калугина, О. Б. Ушакова, *Пластические массы*, 3, 4-7 (2011).
6. Базунова М. В., Ахметханов Р. М., Захаров В. П., *Вестник Башкирского университета.*, 1, 93-97 (2021). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.15
7. А. Н. Федорчук, А. Н. Косолапов, Р. Р. Спиридонова, Я. Д., *Вестник Казанского технологического университета*, 18, 126-128 (2012).
8. А. В. Панкрашин, А. Е. Чалых, В. В. Матвеев, А. Н. Иванов, Е. В. Калугина, О. Б. Ушакова, *Конструкции из композиционных материалов*, 2, 69-73 (2014).
9. В.Н. Кошелев, Б.П. Тонконогов, А.Ю. Килякова, К.Г. Алексанян, Э.М. Мовсумзаде, Д.Р. Алексанян, К.Р. Гличева, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 7, 68-74 (2016).
10. Панкрашин А. В., Иванов А., Рыжов В., Калугина Е.. *Технологии и материалы*, 2, 40, 46-51 (2013).
11. Толстов А. М., Наумова Ю. А., Поповских Е. Г., Худякова И. П., *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 9, 29-35 (2024). DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-9-29-35
12. Klempner D., Sendjarevic V. *Foams and foam Technology Munich: Hanser Publishers*, 2, 584 (2004).
13. С. В. Скрозников. Дисс. кандидат хим. наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 149 (2015).

14. Корнев А. Е., Букканов А. М., Шевердяев О. Н., *Технология эластомерных материалов*, 3, М.: НППА «Истек», 502 (2009).
15. Лосев И. П., Тростянская Е. Б., *Химия синтетических полимеров*, 3, М.: Химия, 617 (1971).
16. Цвайфель Х., Маер Р. Д., М. Шиллер, *Добавки к полимерам*, СПб: Профессия, 6, 1083 (2016).

References

1. Muller A. *Staining of polymer materials.* – St. Petersburg: Profession, 288 (2019).
2. Z. K. Zuev. *Dissertation Candidate of Chemical Sciences*, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, 169 (2019).
3. Dieter Wöhrle, Günter Schnurpfeil, Sergey G. Makarov, Alexander Kazarin, Olga N. Suvorovab., *Macroheterocycles*, 5(3), 191-202 (2012).
4. A. V. Pankrashin, A. E. Chalykh, V. V. Matveev, A. N. Ivanov, E. V. Kalugina, *Plastic masses*, 9, 57-61 (2010).
5. A. V. Pankrashin, A. E. Chalykh, V. V. Matveev, A. N. Ivanov, E. V. Kalugina, O. B. Ushakova, *Plastic masses*, 3, 4-7 (2011).
6. Bazunova M. V., Akhmetkhanov R. M., Zakharov V. P., *Bulletin of Bashkir University.*, 1, 93-97 (2021). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.15
7. A. N. Fedorchuk, A. N. Kosolapov, R. R. Spiridonova, Ya. D., *Herald of Kazan Technological University*, 18, 126-128 (2012).
8. A. V. Pankrashin, A. E. Chalykh, V. V. Matveev, A. N. Ivanov, E. V. Kalugina, O. B. Ushakova, *Structures made of composite materials*, 2, 69-73 (2014).
9. V. N. Koshelev, B. P. Tonkonogov, A.Y. Kilyakova, K.G. Aleksanyan, E.M. Movsumzade, D.R. Aleksanyan, K.R. Glicheva, *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*, 7, 68-74 (2016).
10. Pakrashin A.V., Ivanov A., Ryzhov V., Kalugina E. *Technologies and materials*, 2, 40, 46-51 (2013).
11. Tolstov A.M., Naumova Yu. A., Popovskikh E. G., Khudyakova I. P., *All materials. Encyclopedic Reference*, 9, 29-35 (2024). DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-9-29-35
12. Klempner D., Sendjarevic V. *Foams and foam Technology Munich: Hanser Publishers*, 2, 584 (2004).
13. S. V. Skroznikov. *Dissertation Candidate of Chemical Sciences*, D. I. Mendeleev Russian Chemical Technological University, Moscow, 149 (2015).
14. Kornev A. E., Bukkanov A.M., Sheverdyayev O. N., *Technology of elastomeric materials*, 3, М.: NPPA "Expired", 502 (2009).
15. Losev I. P., Trostyanskaya E. B., *Chemistry of synthetic polymers*, 3, Moscow: Khimiya, 617 (1971).
16. Zweifel H., Maer R. D., M. Schiller *Additives to polymers*, St. Petersburg: Profession, 6, 1083 (2016).

© И. П. Худякова – аспирант центра Химической инженерии (ЦХИ), Национальный исследовательский университет ИТМО (НИУ ИТМО), Санкт-Петербург, Россия, irimorozowa0@gmail.com; А. А. Пономарева – доцент ЦХИ, НИУ ИТМО, aaronomareva@itmo.ru; Е. Г. Поповских – инженер-химик отдела Разработок и исследований, Международный промышленный технологический холдинг «Gavary Group», Москва, Россия, e.popovskikh@gavarygroup.com.

© I. P. Khudyakova – PhD-student of the Center for Chemical Engineering (CCE), ITMO National Research University (ITMO NRU), St. Petersburg, Russia, irimorozowa0@gmail.com; A. A. Ponomareva – Associate Professor of the CCE, ITMO NRU, aaronomareva@itmo.ru; E. G. Popovskikh – Chemical Engineer of the Development and Research Department, Gavary Group International Industrial Technology Holding, Moscow, Russia, e.popovskikh@gavarygroup.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.12.24.

Дата принятия рукописи в печать – 04.04.25.