

2021  
7-8

Юбилей! К 100-летию Анатолия Фёдоровича Николаева.		Структура и свойства	
◇ Традиции и инновации в химии и технологии полимеров. <i>Н.А. Лавров</i>	3	◇ Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики. <i>К.З. Фам, П.В. Суриков</i>	35
◇ Зависимость свойств пеноэпоксидов от состава композиции. <i>М.Б. Аликин, Ю.В. Полякова, Д.А. Панфилов, И.М. Дворко</i>	8	Анализ и методы расчёта	
◇ Особенности радикальной сополимеризации, инициируемой трисацетилацетонатом марганца. <i>Н.А. Лавров</i>	11	◇ К вопросу технического диагностирования полиэтиленовых газопроводов. <i>А.В. Кузнецов, Г.И. Зубаилов</i>	39
◇ Прогнозирование биологической активности N-винил-3(5)-метилпиразола и полимеров на его основе. <i>Н.А. Лавров, К.О. Самойлова</i>	15	Сырьё и вспомогательные материалы	
◇ Газонаполненные материалы на основе полиакриламида. <i>Г.Э. Литосов, А.А. Муравский, И.М. Дворко, Н.А. Лавров</i>	18	◇ Механизм и кинетические закономерности кристаллизации нанокомпозитов на основе бентонита и полимерных смесей рандом полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком. <i>Н.Т. Кахраманов, А.Г. Гулиев, Х.В. Аллахвердиева, Г.Д. Гейдарова</i>	48
◇ Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций аминными продуктами на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата и поликарбоната. <i>М.Б. Аликин, К.Д. Алексеева, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров, И.М. Дворко</i>	21	Информация	
◇ Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов. <i>Д.А. Панфилов</i>	25	◇ XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения».	51
◇ Потенциал и практическая реализация биоактивных производных поливинилсукцинатов. <i>Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров</i>	31		

## УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

Обращаем Ваше внимание, что статья должна обязательно содержать краткую аннотацию на русском и английском языках, а также ключевые слова на русском и английском языках.

Список литературы должен быть оформлен согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5-2008 "Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления".

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: [www.plastics-news.ru](http://www.plastics-news.ru)

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения)

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

#### ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

#### ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

#### ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

#### ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор  
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

#### РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 31.08.2021 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО РПК «Типография МАКЦЕНТР»

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

Адрес для корреспонденции: 119530 Москва улица ген. Дорохова д.14

Электронная почта: [plast.journal@gmail.com](mailto:plast.journal@gmail.com)

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 647/21

[www.macizdat.ru](http://www.macizdat.ru)

e-mail: [info@macizdat.ru](mailto:info@macizdat.ru)

<http://www.plastics-news.ru/>

## Традиции и инновации в химии и технологии полимеров Tradition and innovation in polymer chemistry and technology

*Н.А. ЛАВРОВ*

*N.A. LAVROV*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
lna@lti-gti.ru

Определены основные направления научных исследований по химии и технологии пластических масс, выполняемых в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете). Статья посвящена 100-летию со дня рождения профессора Анатолия Федоровича Николаева.

*Ключевые слова:* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), научные школы, полимеры – носители биологически активных веществ, медицинские полимеры, полимеры на основе N-винилсукцинимиды, акриловые полимеры, кинетика полимеризации и сополимеризации, пластмассы со специальными свойствами, пенопласты, наполненные полимеры, эпоксидные полимеры, переработка полиэтилена, ротационное формование, переработка поливинилхлорида, пленки на основе поливинилхлорида, полимерные композитные материалы, получение изделий из полимеров методом 3D-печати, сосуды высокого давления из полимерных композитных материалов

The main directions of scientific research on the chemistry and technology of plastic masses performed at the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) are defined. The article is dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor Anatoly Fedorovich Nikolaev.

*Keywords:* St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), scientific schools, polymers – carriers of biologically active substances, medical polymers, polymers based on N-vinylsuccinimide, acrylic polymers, kinetics of polymerization and copolymerization, plastics with special properties, foams, filled polymers, epoxy polymers, polyethylene processing, rotary molding, polyvinyl chloride processing, polyvinyl chloride films, polymer composite materials, production of polymer products by 3D printing, high-pressure vessels made of polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-3-7

17 октября 2021 года исполняется 100 лет со дня рождения заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора химических наук, профессора Анатолия Федоровича Николаева (1921–2012).

А.Ф. Николаев поступил в Ленинградский химико-технологический институт в 1939 году, на первом курсе был призван в ряды Красной Армии. Участник Финской и Великой Отечественной войн, был тяжело ранен. Окончил институт в 1948 году по специальности «Химическая технология пластических масс», в 1953 году защитил кандидатскую диссертацию и продолжил работу на кафедре химической технологии пластмасс Технологического института в должности ассистента, затем доцента. С 1959 по 1989 годы работал в должности заведующего кафедрой химической технологии пластмасс, с 1989 по 2001 годы – профессора кафедры. Одновременно с работой на кафедре в 60-е годы работал директором Научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс, генеральным директором Охтинского научно-производственного объединения «Пластполимер», в 70-е годы – деканом факультета технологии органических веществ, проректором по научной работе Ленинградского технологического института им. Ленсовета, председателем головного совета по химии и химической технологии Минвуза РСФСР. Награжден орденами Октябрьской революции, Отечественной войны I степени, «Знак Почета», многими медалями.

Среди специалистов, работающих в области получения и переработки пластмасс, А.Ф. Николаев широко известен. Им написаны учебники [1, 2], которые были настольными книгами нескольких поколений инженеров. Среди ученых известны его труды, посвя-

щенные водорастворимым полимерам, полимерам медико-биологического назначения, полимерным композиционным материалам.

Являясь учеником великого русского ученого Сергея Николаевича Ушакова, А.Ф. Николаев продолжил его работы [3, 4] по разработке новых полимеров на основе винилового спирта, развил научные идеи по созданию полимеров – носителей биологически активных веществ. Под его руководством на кафедре получили широкое развитие исследования по созданию, внедрению в производство и практическому использованию полимерных композиций, клеев, герметиков, покрытий, вспененных материалов, флокулянтов и других материалов. Анатолий Федорович подготовил 150 кандидатов и 5 докторов наук, был автором более 700 научных трудов. В 70-е годы по его инициативе в Ленинградском Доме научно-технической пропаганды был организован научно-технический семинар «Пластмассы со специальными свойствами», который проводился и в 90-е годы [5]. После 2000 года семинар стал проводиться в формате научно-технических конференций [6], где обсуждались новейшие тенденции и разработки в области химии и технологии полимеров. В 2011 году была проведена международная научно-техническая конференция «Пластмассы со специальными свойствами» [7], посвященная 90-летию профессора А.Ф. Николаева, в которой приняли участие более 150 человек, представивших результаты исследований, выполненных в разных научных организациях России и других государств.

Под руководством профессора Николаева А.Ф. на кафедре проводились научные исследования фундаментального и прикладного характера. Следуя традициям, заложенным С.Н. Ушаковым и

А.Ф. Николаевым, кафедра сохранила направленность некоторых научных исследований, развивая теоретические основы получения полимеров и сополимеров, изучая кинетику реакций с учетом влияния реакционной среды, межмолекулярных взаимодействий, комплексобразования между компонентами полимеризационных систем. Но тематика кафедры при этом расширилась, появились новые инновационные исследования, связанные с запросами промышленных предприятий. В данной статье кратко рассмотрены некоторые направления наших исследований за последние 10 лет. Более подробная информация о работах, выполненных в эти годы, представлена в других статьях преподавателей, сотрудников и аспирантов кафедры, опубликованных в этом номере журнала.

#### *Тематика фундаментальных исследований*

Фундаментальные исследования, проводимые ранее под руководством А.Ф. Николаева, были посвящены изучению особенностей протекания реакций радикальной полимеризации и сополимеризации N-винильных, акриловых мономеров, винилацетата, исследованию процессов (со)полимеризации в присутствии эффективных иницирующих систем, направлены на разработку новых способов получения полимеров медико-биологического назначения и полимеров – носителей биологически активных веществ (БАВ).

В частности, кафедра традиционно занималась получением водорастворимых полимеров [8]. Многие реакции (полимеризация, полимераналогичные превращения) проводились в воде [9–13]. Изучению новых процессов (со)полимеризации в воде были посвящены также некоторые публикации последних лет: обобщены экспериментальные результаты изучения особенностей синтеза медицинских полимеров N-винилсукцинимид (ВСИ) в водных средах [14], сопоставлена эффективность использования иницирующих систем при проведении полимеризации ВСИ в воде [15], изучено влияние взаимной растворимости компонентов системы при сополимеризации ВСИ с 2-гидроксиэтилметакрилатом и показано влияние соотношения мономеров на кинетику процесса и состав получаемых сополимеров [16].

Продолжены исследования [17] влияния природы реакционной среды на кинетику сополимеризации ВСИ с мономерами, сильно различающимися по реакционной способности (винилацетатом, н-бутилакрилатом, стиролом) [18–21], и предложены способы изменения реакционной способности мономеров с целью получения сополимеров с регулярным чередованием мономерных звеньев в макроцепи.

В развитие работ А.Ф. Николаева в области использования хелатных комплексов металлов переходной валентности в качестве инициаторов радикальной (со)полимеризации и изучения их влияния на кинетику реакций [22] опубликованы новые материалы об особенностях эмульсионной полимеризации винилацетата [23] и сополимеризации винилацетата с другими мономерами в присутствии триацетилацетоната марганца [24].

В продолжение работы по разработке энергосберегающих процессов радикальной полимеризации [25, 26] выполнены новые исследования по изучению реакций полимеризации ВСИ в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем [27, 28], в дополнение к ранее опубликованным сведениям [29] получены новые данные о механизме их действия.

С учетом ранее выполненных исследований по изучению особенностей получения полимеров в разных средах разработаны основные теоретические положения об особенностях синтеза полимерных производных N-винилсукцинимид – носителей БАВ [30–32]. Полимеры на основе ВСИ и их полимераналоги – (со)полимеры N-виниламидоацетарной кислоты (ВАЯК) – стали основой для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия, гидрогелей медицинского назначения [33–35]. Результаты исследований обобщены в монографиях [36, 37].

По инициативе А.Ф. Николаева в 70-е годы на кафедре были начаты работы по изучению реакций получения и модификации полимеров и сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата (ГОЭМА), на основе которых можно получать гидрогели различного назначения [38]. Разработаны новые способы получения полимеров, новые методики исследования кинетики полимеризации и сополимеризации, расчета кинетических параметров, новые методы расчета констант сополимеризации, оценки чередования звеньев в цепях со-

полимеров, включая влияние предконцевых звеньев, разработаны компьютерные программы обработки результатов эксперимента.

На основании результатов исследований по изучению реакций получения сополимеров ГОЭМА в разных средах, с учетом особенностей строения исходных мономеров, растворителей, инициаторов, их взаимной растворимости, возможности межмолекулярных взаимодействий [39–43] разработаны рекомендации по получению полимеров с заданными свойствами [44]. В зависимости от условий проведения реакции (со)полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата можно получать водорастворимые полимеры, которые можно рекомендовать в качестве нетоксичных носителей БАВ [45], или нерастворимые сшитые полимеры – гидрогели [46]. Более подробно результаты этих работ изложены в монографии [47].

Некоторые результаты экспериментальных исследований и разработанные методики получения полимеров используются в учебном процессе [48, 49].

Новые публикации в области фундаментальных исследований посвящены проблемам межмолекулярных взаимодействий и комплексобразованию в системах мономер-мономер [50–52], мономер-растворитель [52–56], мономер-инициатор [57, 58], приводящим к изменению электронного строения мономеров, перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению их реакционной способности. Эти процессы оказывают сильное влияние на кинетику полимеризационных процессов и структуру получаемых полимеров, позволяют регулировать чередование звеньев в сополимерах.

#### *Направления прикладных исследований*

Одним из традиционных направлений работы кафедры явилось создание газонаполненных полимерных материалов – пенопластов на олигомерной основе. Пенопласты широко применяются в современной промышленности, их использование позволяет снизить вес изделий и конструкций при сохранении высокой прочности. Работы, выполненные под руководством А.Ф. Николаева [59], позволили заложить научные основы для создания таких марок пенопластов как Тилен, ПЭН, а также для получения новых материалов, отвечающих высоким требованиям и запросам современной промышленности [60, 61].

Эпоксидные пены нашли широкое применение как заливочные компаунды для электронного оборудования и в качестве теплоизоляции. Из-за низкой водопоглощающей способности эпоксидные пеноматериалы применяют в судостроении. Так как пеноматериалы на основе эпоксидных смол, наряду с низкой плотностью, обладают хорошими механическими и теплоизоляционными характеристиками, их предложено применять в качестве теплоизоляции труб, используемых при добыче и транспортировке нефти при низких температурах. На кафедре разработаны пеноматериалы на основе трехкомпонентной эпоксидной заливочной системы [62].

Новым направлением в получении пеноматериалов является использование для этих целей полиакриламида [63].

Еще одним направлением научных исследований является утилизация технологических отходов производства и вторичная переработка полимеров. В настоящее время эта проблема приобрела большую актуальность в связи с ростом количества полимерных бытовых отходов, упаковки, бутылей и др. Работы, проводимые на кафедре в последние годы, были направлены на вторичную переработку полипропилена, поливинилхлорида, полиэтилена и полиэтилентерефталата (ПЭТ) [61, 64–69].

В частности, впервые получены термореактивные пенопласты на основе новолачных фенолформальдегидных композиций, модифицированных гидроксилсодержащими продуктами химической деструкции вторичного ПЭТ, отличающиеся повышенными физико-механическими характеристиками и стойкостью в воде и среде бензина. Применение продуктов деструкции вторичного ПЭТ в составе пенофенопластов позволило получить пеноматериалы конструкционного назначения с показателями разрушающих напряжений, в 3–4 раза превышающими промышленно-выпускаемый пенопласт марки Тилен-А и достигающими значений 3,6–3,8 МПа при сжатии, 5,0–5,2 МПа при изгибе, при введении модификатора в количестве 4–6 массовых частей.

Продолжены работы по созданию и модификации наполненных эпоксидных композиций [70–75]. Получены реактопласты с регу-

лируемыми высокоэластической деформативностью и ее инверсией, разработаны лабораторные технологии переработки модифицированных эпоксидных и эпокси-фенольных армированных композиционных материалов в штучные изделия по технологии с использованием эффекта памяти полимерного связующего. Оценено влияние тонкодисперсных наполнителей на топологическую структуру густосетчатых эпоксидно-лапроксидных матриц, показано, что наличие в наполнителях наноразмерных фракций приводит к формированию равномерной топологической организации во всем объеме композита, способствуя повышению его прочностных характеристик и полноте протекания процесса инверсии высокоэластической деформации [76, 77]. Изучены триботехнические свойства наполненных эпоксидных композиций [78, 79].

Некоторые результаты исследований и разработанные методики получения олигомеров используются в учебном процессе [80, 81].

Новые направления прикладных исследований обусловлены зачислением в аспирантуру кафедры сотрудников промышленных предприятий.

Выполнен комплекс исследований по совершенствованию технологии ротационного формования изделий из линейного полиэтилена низкой плотности, выбору марок исходного сырья, конструкции технологической оснастки и определению оптимальных научно обоснованных режимов производства [65, 82–89].

Проведены работы по разработке эффективных стабилизаторов, модификаторов для получения жестких пленок из поливинилхлорида (ПВХ) [64, 90–92]. Проанализированы особенности термической деструкции ПВХ [93], предложена новая классификация протекающих реакций. Рассмотрен механизм деструкции. Показано, что так же, как при деструкции N-винильных полимеров [94], реакция протекает с выделением низкомолекулярного продукта, определяющего природу используемых стабилизаторов.

В настоящее время одним из самых изучаемых направлений вторичной переработки ПВХ является механический рециклинг – переработка смешанных отходов в расплаве без изменения химической природы используемых полимеров. Главным достоинством механического рециклинга вторичного полимерного сырья является возможность получения изделий хорошего качества с длительным сроком службы при низкой цене сырьевых компонентов и при минимальном воздействии вредных веществ на окружающую среду. Основной задачей при данном подходе к переработке смешанных, и, чаще всего, несовместимых вторичных полимеров, является поиск добавок – компатибилизаторов, которые позволяют совместить используемые полимеры в расплаве. Поэтому еще одним направлением в переработке поливинилхлорида стал выбор компатибилизаторов для его смесей с полиэтиленом [95–98].

Проведен комплекс исследований по получению изделий из АБС-пластиков и полиамида методом 3D-печати для создания турбодетандерных установок малой мощности [99–103]. Проведено сравнение физико-механических свойств изделий, получаемых методом 3D-печати и по традиционной технологии, например, литьем под давлением.

Разработана конструкция и технология получения сосудов высокого давления (СВД) из полимерных композиционных материалов [104–107]. Сосуд представляет собой двухслойный баллон, внутренний слой которого является герметизирующим, изготавливается из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования, а внешний слой является силовым, оформляется намоткой армирующей нити, пропитанной олигомером, на полимерный лайнер. Метод намотки позволяет укладывать волокна армирующего материала по заданному алгоритму, тем самым реализуя требуемую анизотропию механических свойств композитных материалов в создаваемой конструкции. На основании анализа различных материалов, пригодных для оформления силового слоя (волоконистых материалов и полимерных связующих), в качестве рекомендуемого выбран стеклопластик на основе высококомодульного стеклянного волокна и эпоксидной смолы. Технические ценные свойства СВД реализуются в результате отверждения олигомера с образованием пространственной сетки, технологические параметры которой и определяют свойства СВД. Механическая прочность напрямую зависит от толщины стенки силовой оболочки. СВД разработанной конструкции не уступает выпускаемым в

настоящее время зарубежным полимерным композитным и отечественным металло-композитным аналогам.

## Литература

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.-Л.: Химия, 1966. – 708 с.
2. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
3. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
4. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. – Л: Медгиз, 1962. – 42 с.
5. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник материалов научно-технической конференции / Под общей редакцией Н.А. Лаврова – ДНТП. СПб., 1992. – 144 с.
6. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией В.К. Крыжановского – СПбГТИ(ТУ). СПб, 2006. – 183 с.
7. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 344 с.
8. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1979. – 144 с.
9. Лавров Н.А., Ворожбянова Е.Ю., Лаврова Т.В. Кинетика полимеризации N-винилсукцинимид в воде в присутствии иницирующей системы персульфат аммония – аскорбиновая кислота // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, №9. – С. 1547–1550.
10. Лавров Н.А. Энергосберегающие процессы (со)полимеризации ОЭМА // Пласт. массы. – 1989. – №11. – С. 12–16.
11. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Мочалова И.Ю. Соплимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с метакриловой кислотой в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, №11. – С. 2456–2457.
12. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Сергеева Е.П. Соплимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, №9. – С. 2004–2006.
13. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Лепшина Е.М., Лаврова Т.В. Соплимеризация N-винилсукцинимид с винилацетатом в воде // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, №9. – С. 2111–2114.
14. Лавров Н.А. Теоретические и практические аспекты синтеза медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимид в водных средах // Пласт. массы. – 2011. – №1. – С. 25–34.
15. Лавров Н.А., Шальнова Л.И., Куликова И.Г. Полимеризация N-винилсукцинимид в воде в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №9. – С. 14–16.
16. Лавров Н.А. Соплимеризация N-винилсукцинимид с 2-гидроксиэтилметакрилатом в воде // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 12–18.
17. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of N-vinylsuccinimide copolymerization // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – Vol. 76, №9. – P. 1369–1374.
18. Лавров Н.А. Изменение реакционной способности N-винилсукцинимид при комплексообразовании с диметилсульфоксидом // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – №9. – С. 15–22.
19. Лавров Н.А. Комплексообразование N-винилсукцинимид с электроноакцепторным растворителем // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – №4. – С. 7–12.
20. Лавров Н.А. Особенности комплексообразования N-винилсукцинимид в системах мономер-растворитель и мономер-мономер // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – № 7. – С. 31–37.
21. Лавров Н.А. Особенности комплексообразования в системе мономер-растворитель при сополимеризации N-винилсукцинимид со стиролом // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2020. – №5. – С. 2–6.
22. Николаев А.Ф. Ацетилацетонаты металлов и их применение в химических реакциях // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л.: 1976. Выпуск 2 – С. 3–11.
23. Ржехина Е.К., Лавров Н.А. Исследование эмульсионной полимеризации винилацетата, иницируемой триацетилацетонатом  $Mn^{+3}$  // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 18–20.
24. Лавров Н.А. Соплимеризация винилацетата, иницируемая триацетилацетонатом марганца // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №2. – С. 8–14.

25. Лавров Н.А. Энергосберегающие процессы (со)полимеризации ОЭМА // Пласт. массы. – 1989. – №11. – С. 12–16.
26. Лавров Н.А. Кинетика энергосберегающих процессов получения (со)полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, №9. – С. 2115–2120.
27. Lavrov N.A., Shal'nova L.I., Kulikova I.G. Polymerization of N-Vinylsuccinimide in Water in the Presence of Redox Initiating Systems // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No.2. – P. 83–85.
28. Lavrov N.A. Theoretical and practical aspects of the synthesis of medical polymers based on N-vinylsuccinimide in aqueous media // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, №1. – P. 47–60.
29. Лавров Н.А., Москалева И.В., Лаврова Т.В. Полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата, инициируемая системой персульфат аммония-аскорбиновая кислота в водно-органических средах // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 12. – С. 2789–2793.
30. Лавров Н.А. Теоретические основы синтеза полимерных производных N-винилсукцинимиды — носителей биологически активных веществ // Пласт. массы. – 2013. – №7. – С. 12–26.
31. Лавров Н.А. Водорастворимые полимеры – носители биологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимиды // Пласт. массы. – 2013. – №8. – С. 19–27.
32. Лавров Н.А. Водорастворимые сополимеры N-виниламидоэтановой кислоты с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №9. – С. 4–7.
33. Lavrov N.A., Shal'nova L.I. Specific Features of Preparation of Polymer – Carriers of Physiologically Active Substances Based on N-vinylsuccinimide Derivatives // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No.3. – P. 202–204.
34. Shal'nova L.I., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. Possibility of predicting prolongation of the pharmacological action of biologically active polymeric substances // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, №11. – P. 21–27.
35. Лавров Н.А. Синтез, модификация и применение медицинских полимеров на основе N-винилсукцинимиды // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2018. – №46(72). – С. 68–75.
36. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
37. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
38. Лавров Н.А. Свойства сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата и гидрогелей на их основе // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №9. – С. 8–13.
39. Лавров Н.А. Синтез и модификация 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – №3–4. – С. 19–22.
40. Лавров Н.А. Соплимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с карбоксилсодержащими мономерами // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – №6. – С. 25–31.
41. Лавров Н.А. Межмолекулярные взаимодействия и кинетика сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом // Пласт. массы. – 2018. – №9–10. – С. 12–16.
42. Лавров Н.А. Влияние полярности среды на кинетику полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – №11–12. – С. 22–28.
43. Лавров Н.А. Химическая модификация и свойства полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2018. – №7–8. – С. 3–10.
44. Лавров Н.А. Процессы направленного синтеза и модификации полимеров // Пласт. массы. – 2019. – №9–10. – С. 3–7.
45. Lavrov N.A. Water-Soluble Copolymers of N-Vinylamidossuccinic Acid with 2-Hydroxyethylmethacrylate // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No.2. – P. 73–76.
46. Lavrov N.A. Properties of 2-Hydroxy-ethylmethacrylate Copolymers and Hydrogels Based on Them // Polymer Science. Ser. D. – 2012. – Vol. 5, No.2. – P. 77–82.
47. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
48. Лавров Н.А., Ржежина Е.К., Шальнова Л.И. Введение в специальность. Технология и переработка полимеров: учебное пособие. / Под редакцией Н.А. Лаврова. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2015. – 75 с.
49. Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Полимеры и сополимеры винилового спирта: учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2020. – 28 с.
50. Лавров Н.А. О комплексообразовании N-винильных соединений с малеиновым ангидридом // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №18(44). – С. 30–31.
51. Lavrov N.A. Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Carboxylic Monomers // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, №1. – P. 64–68.
52. Лавров Н.А. Комплексообразование в системе мономер-мономер при сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с акриловой кислотой // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2020. – №7. – С. 15–18.
53. Lavrov N.A. Complexation Features of N-Vinylsuccinimide in Monomer–Solvent and Monomer–Monomer Systems // Polymer Science. Ser. D. – 2020. – Vol. 13, №1. – P. 101–105.
54. Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №2. – P. 173–178.
55. Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №4. – P. 443–447.
56. Lavrov N.A. Complexation in the Monomer–Solvent System under Copolymerization of N-Vinyl Succinimide with Styrene // Polymer Science. Ser. D. – 2020. – Vol. 13, №4. – P. 439–442.
57. Rzhekhina E.K.; Lavrov N.A. Investigation of the emulsion polymerisation of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetate // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, №11. – P. 29–32.
58. Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №3. – P. 274–278.
59. Николаев А.Ф., Тризно М.С., Барсова В.В. и др. Пенопласты на основе эпоксидно-новолачных блоксополимеров // Пласт. массы. – 1971. – №10. – С. 7–9.
60. Дворко И.М., Мохов В.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирными // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 33–35.
61. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирными // Пласт. массы. – 2014. – №1–2. – С. 51–53.
62. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М., Полякова Ю.В., Литосов Г.Э. Влияние динамической вязкости эпоксидной композиции на свойства пеноматериалов, получаемых на ее основе // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №6. – С. 5–9.
63. Литосов Г.Э., Дворко И.М., Лавров Н.А., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями // Пласт. массы. – 2020. – №5–6. – С. 25–28.
64. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – №29(55). – С. 41–48.
65. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Использование технологических отходов в производстве изделий из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования // Пласт. массы. – 2014. – №1–2. – С. 56–59.
66. Панфилов Д.А., Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – №10. – С. 34–37.
67. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // Естественные и технические науки. – М.: Изд-во «Спутник+». – 2014. – №5(73). – С. 179–183.
68. Panfilov D.A., Dvorko I.M. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds // Polymer Science, Series D. – 2018. – Vol. 11, №2. – P. 169–173.
69. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пласт. массы. – 2019. – №9–10. – С. 20–22.

70. Крыжановский В.К., Лавров Н.А., Киемов Ш.Н. Влияние дисперсных наполнителей на термомеханические характеристики эпоксидных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №11. – С. 9–13.
71. Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К., Лавров Н.А. Деформация дисперсно-наполненных эпоксидных полимеров // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. – 2017. – №4. – С. 13–14.
72. Лавров Н.А., Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К. Триботехнические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – №10. – С. 14–18.
73. Лавров Н.А., Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства наполненных эпоксидных полимеров // Пласт. массы. – 2019. – №1–2. – С. 37–39.
74. Крыжановский В.К., Деева А.С., Жорова Ю.В., Бурлов В.В. Изучение процесса инверсии высокоэластической деформации дисперсно- и нанонаполненных эпоксидно-фенольных соолигомеров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2011. – № 12(38). – С. 32–33.
75. Крыжановский В.К., Семенова А.Д., Жорова Ю.В., Виноградова Н.С. Тонкослойные стеклопластики на модифицированном эпоксидном связующем с регулируемыми термоминерсионными свойствами // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2012. – №16(42). – С. 36–39.
76. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д., Жорова Ю.В. Изучение влияния лапроксидов на физические свойства и деформационное поведение эпоксидно-диановых полимеров // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 29–32.
77. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д., Жорова Ю.В. Уточненный метод определения температуры стеклования густосетчатых полимеров термомеханическим способом // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – №2. – С. 31–36.
78. Kryzhanovskii V.K., Lavrov N.A., Kiemov Sh.N. The Effect of Disperse Fillers on the Thermomechanical Characteristics of Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №2. – P. 230–232.
79. Lavrov N.A., Kiemov Sh.N., Kryzhanovskii V.K. Tribotechnical Properties of Composite Materials Based on Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, №2. – P. 182–185.
80. Крыжановский В.К., Лавров Н.А., Машляковский Л.Н., Толмачев И.А. Наноструктурированные полимерные материалы и покрытия: Учебное пособие. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 102 с.
81. Лавров Н.А., Дворко И.М., Панфилов Д.А. Химия олигомеров и полимеров: учебное пособие – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2019. – 36 с.
82. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. О разнотолщинности изделий из полиэтилена, получаемых методом ротационного формования // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2010. – №7(33). – С. 37–38.
83. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Полимерные материалы, перерабатываемые методом ротационного формования // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №9. – С. 9–12.
84. Лавров Н.А., Беседина К.С., Игуменов М.С. Комплексы ротационного формования // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 36–41.
85. О режимах ротационного формования термопластов / Н.А. Лавров, М.С. Игуменов, И.В. Никитина, К.С. Беседина // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №18 (44). – С. 27–29.
86. Свойства изделий из линейного полиэтилена низкой плотности, получаемых методом ротационного формования / Н.А. Лавров, М.С. Игуменов, К.С. Беседина, В.В. Кузьмин // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №20(46). – С. 48–50.
87. Игуменов М.С., Лавров Н.А. Адгезия линейного полиэтилена низкой плотности и олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №8. – С. 30–33.
88. Игуменов М.С., Лавров Н.А. Особенности ротационного формования термопластов // Пласт. массы. – 2016. – №9–10. – С. 47–51.
89. Лавров Н.А., Игуменов М.С. Технология производства сосудов высокого давления из полимерных композитных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №7. – С. 19–23.
90. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонтов В.Г., Колерт К. Проявление синергетического эффекта при использовании пентаэритрита в процессе стабилизации поливинилхлорида различными классами стабилизаторов // Пласт. массы. – 2014. – №1–2. – С. 45–47.
91. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида // Пласт. массы. – 2016. – №11–12. – С. 16–20.
92. Лавров Н.А., Колерт К., Белухичев Е.В., Лебединкина Т.А. Влияние модификаторов ударопрочности на свойства жестких пленок из поливинилхлорида // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №3. – С. 40–42.
93. Лавров Н.А., Колерт К., Ксенофонтов В.Г., Лаврова Т.В., Белухичев Е.В. О механизме деструкции поливинилхлорида // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2012. – №16(42). – С. 31–35.
94. Лавров Н.А., Писарев А.Г. Особенности деструкции N-винильных полимеров. // Пласт. массы. – 2002. – №1. – С. 28–33.
95. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Использование сополимера этилена с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – №5. – С. 19–22.
96. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Совмещение поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности с использованием графт-сополимера хлорированного полиэтилена с метилакрилатом // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – №50(76). – С. 47–51.
97. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Использование сополимера винилхлорида с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности // Пласт. массы. – 2019. – №9–10. – С. 11–13.
98. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пласт. массы. – 2020. – №3–4. – С. 55–59.
99. Беседина К.С., Лавров Н.А., Барсков В.В. Применение аддитивных технологий при получении изделий из полимерных материалов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2018. – №4(70). – С. 56–63.
100. Беседина К.С., Лавров Н.А., Панфилов Д.А., Барсков В.В. Свойства изделий из АБС-пластиков и полиамида, получаемых методом 3D-печати // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2018. – №45(71). – С. 60–63.
101. Беседина К.С., Лавров Н.А., Панфилов Д.А., Барсков В.В. Влияние режимов 3D-печати на свойства изделий из АБС-пластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – №3. – С. 22–25.
102. Barskov V., Besedin S., Rassokhin V., Smetankin A., Besedina K., Lavrov N., Panfilov D., Smirnov Y., Lyar Y., Mukhametova L. The study of the properties of ABS plastics and polyamide products, made by 3D printing for use in turbine construction // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Scientific Conference on Efficient Waste Treatment 2018, EWT 2018. 2019. Vol. 337 (1). №012084.
103. Barskov V.V., Besedin S.N., Besedina K.S., Zabelin N.A., Matveev Yu.V., Rassokhin V.A., Lavrov N.A., Fokin G.A. Regarding the Issue of Application of Advanced Polymeric Materials while Designing Low-Powered Turbo-Machines // International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR). 2017. Vol. 8. Issue 4. P. 1708–1715.
104. Igumenov M.S., Lavrov N.A. Adhesion of Linear Low-Density Polyethylene and Oligomers // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №1. – P. 55–58.
105. Lavrov N.A., Igumenov M.S. A Technique for Production of High-Pressure Vessels from Polymer-Composite Materials // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №1. – P. 113–116.
106. Igumenov M S; Lavrov N A. Features of the rotational moulding of thermoplastics // Journal: International Polymer Science and Technology. – 2017. – Vol. 44, №10. – P. 39–45.
107. Лавров Н.А., Игуменов М.С. Сосуд высокого давления из полимерных композиционных материалов // Пласт. массы. – 2018. – №5–6. – С. 45–47.

## Зависимость свойств пеноэпоксидов от состава композиции Dependence of the properties of epoxy foams on the composition

М.Б. АЛИКИН, Ю.В. ПОЛЯКОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО

M.B. ALIKIN, YU.V. POLYAKOVA, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
panfilov-da@yandex.ru

Рассмотрены особенности технологического процесса получения пенопластов на основе эпоксидной смолы. Изучено влияние концентрации компонентов композиции на физико-механические свойства и морфологию образующихся материалов. Приведены результаты исследования физико-механических свойств разработанных пеноэпоксидов. Показана возможность получения пеноматериалов с регулируемыми в широком диапазоне эксплуатационными свойствами.

*Ключевые слова:* эпоксидные пеноматериалы, свойства пеноматериалов, гель-фракция

The features of the technological process of obtaining foams based on epoxy resin are considered. The influence of the concentration of the components of the composition on the physical and mechanical properties and morphology of the resulting materials is studied. The results of the study of the physical and mechanical properties of the developed epoxy foams are presented. The possibility of obtaining foams with a wide range of adjustable performance properties is shown.

*Keywords:* epoxy foams, properties of foams, gel skeleton

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-8-10

### Введение

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующего для производства высокопрочных композиционных материалов, заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов, применяемых в автомобильной, электронной, аэрокосмической и морской промышленности [1]. Их особенность и преимущество состоит в комплексе высоких прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и влагозащитных показателей, химической стойкости, устойчивости к вибрационным и небольшим ударным нагрузкам, малой усадки при отверждении и высокой смачивающей способности [2].

Большой практический интерес представляет разработка эпоксидных заливочных вспенивающихся композиций, не требующих особых условий для их отверждения и не содержащих токсичных газообразователей. Такие пены интересны для использования в качестве герметизирующих заполнителей для электронного оборудования, в судостроении, а также в качестве теплоизоляции, наносимой на трубы при добыче полезных ископаемых при пониженных температурах [3–5].

Пенокомпозиции могут быть получены путем введения микросфер в эпоксидную матрицу для создания контролируемого распределения газонаполненных ячеек. Синтактические эпоксидные пены имеют определенную плотность, однако она обычно выше, чем у пеноэпоксидов, полученных с помощью химических или физических пенообразователей [6]. Вспенивание с помощью физических пенообразователей происходит путем испарения низкокипящих жидкостей (бутан, пентан, низшие хлорфторуглероды) или газов (азот, углекислый газ) при изменении температуры и/или давления [7].

Эпоксидные пены можно легко получить с помощью химических газообразователей. Во время экзотермического процесса отверждения пенообразователь вступает в реакцию с отвердителем и выделяется газ, поэтому вспенивание происходит одновременно с образованием трехмерной полимерной структуры через аминогруппы [4]. Регулируя содержание компонентов композиции, можно получать пены с различной плотностью и свойствами.

Известны примеры [8, 9], где при увеличении количества отвердителя повышается однородность микроэлементов, снижается их размер, а форма становится близкой к сферической. Эпоксидная

матрица с большим количеством отвердителя имеет более высокую вязкость на той же стадии вспенивания, что предотвращает чрезмерное расширение и деформацию ячеек.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации компонентов в эпоксидной заливочной композиции на физико-механические характеристики и морфологию пеноматериалов на ее основе.

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана, поставленную компанией Chimex Ltd (Россия). В качестве отвердителя применяли смесь аминов марки ПЭПА, содержащую диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, пентаэтиленгексамин, гексаэтиленгептамин, производства Chimex Ltd (Россия). В качестве пенорегулятора был выбран блок-сополимер олигосилоксана и олигоэфирполиолов марки Пента-483.

Кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 409–2017 и рассчитывали по формуле (1):

$$\rho = m/V \quad (1)$$

где  $m$  – масса образца, кг;  $V$  – объем образца, м<sup>3</sup>.

Определение разрушающего напряжения при сжатии проводилось по ГОСТ 23206-2017 на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости траверсы 10 мм/мин. Для испытания использовали не менее трех образцов кубической формы с ровной поверхностью и длиной ребра 30±3 мм.

Размер и форму ячеек пеноматериалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученному изображению поперечного сечения с помощью программного обеспечения Oxford Aztec.

Содержание остаточных мономеров и низкомолекулярных веществ в пеноэпоксиде определяли с помощью метода экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Исследуемые образцы вспененной эпоксидной смолы измельчали, брали навеску массой (1,00±0,01) г и помещали ее в гильзу из фильтровальной бумаги.

Во время процесса экстрагирования, который проводится в температурном диапазоне от 65 до 75°C в течение 8 часов, непрореагировавшая часть смолы (золь-фракция) растворяется в ацетоне

и удаляется из объема пеноматериала. Содержание гель-фракции определяется по формуле (2):

$$H = \left(1 - \frac{m_{01} - m_{02}}{m_H}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где  $m_{01}$  – масса навески вместе с фильтровальной бумагой до экстрагирования, г;  $m_{02}$  – масса навески вместе с фильтровальной бумагой после экстрагирования, г;  $m_H$  – масса навески, г.

#### Результаты и их обсуждение

Эпоксидную смолу комнатной температуры смешивали с аминным отвердителем, варьируя его количество от 15 до 20 масс.ч. Вспенивающий агент добавляли после предварительного периода выдержки смеси, равного 10 минутам при комнатной температуре, также изменяя его количество от 5 до 9 масс.ч.

Вспенивание и отверждение материала начиналось моментально после смешения. В ходе реакции вспенивающий агент реагирует с аминогруппами отвердителя и выделяется газ. Таким образом, вспенивание происходит одновременно с образованием трехмерной полимерной сетки. Во избежание попадания пыли и прямых солнечных лучей образцы помещали в затемненный бокс на 24 ч. За этот период происходило увеличение объема образца в несколько раз.

Пеноэпоксиды были получены в соответствии с разработанной рецептурой [4]. Результаты эксперимента по определению содержания гель-фракции в пеноматериалах представлены в таблице 1.

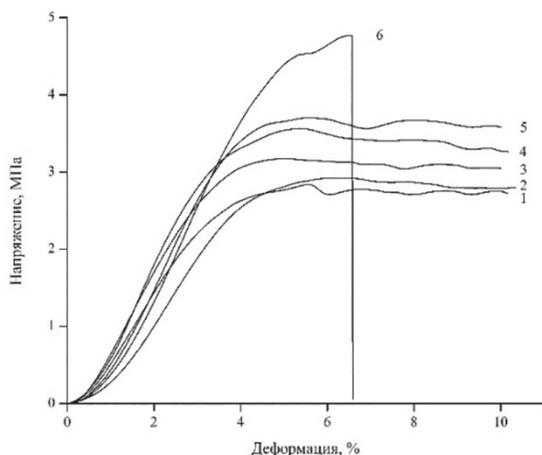
**Таблица 1.** Содержание гель-фракции пеноэпоксидов в зависимости от содержания отвердителя.

№ образца	Содержание отвердителя, масс.ч.	Содержание гель-фракции, %
1	15	80,5–81,4
2	16	82,3–83,4
3	17	84,4–85,8
4	18	86,4–86,6
5	19	87,9–88,5
6	20	89,5–91,9

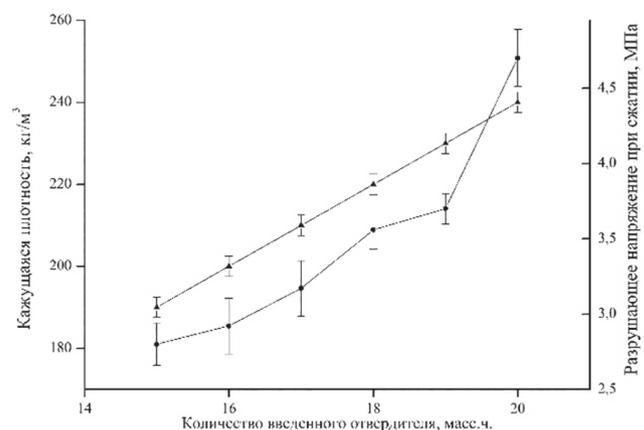
Согласно экспериментальным данным, увеличение количества отвердителя приводит к возрастанию содержания гель-фракции на 8,1–11,4%, что свидетельствует о росте глубины сшивки эпоксидной композиции.

Исследовано влияние содержания отвердителя на механические свойства пен. Кажущаяся плотность и разрушающее напряжение при сжатии приведены на рис. 1–2.

С увеличением содержания отвердителя плотность и механические свойства пеноматериалов возрастали от 190 до 240 кг/м<sup>3</sup> и от 2,8 до 4,7 МПа соответственно. Увеличение содержания отвердителя является эффективным способом оптимизации эпоксидной пены. Однако количество вводимого вспенивающего агента ограничено, а его чрезмерное введение приводит к увеличению гель-фракции и снижению эластичности материала, что наглядно видно на рис. 1 (пенопласт с максимальным содержанием отвердителя разрушается до достижения 10% деформации).



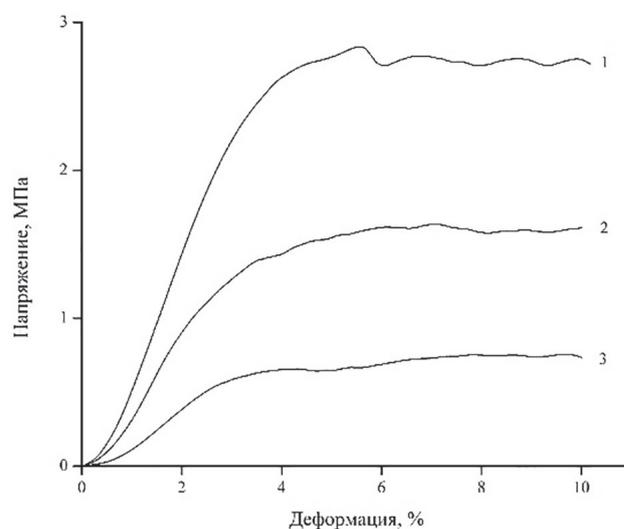
**Рис. 1.** Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от деформации образца с содержанием отвердителя: 1 – 15 масс.ч.; 2 – 16 масс.ч.; 3 – 17 масс.ч.; 4 – 18 масс.ч.; 5 – 19 масс.ч.; 6 – 20 масс.ч.



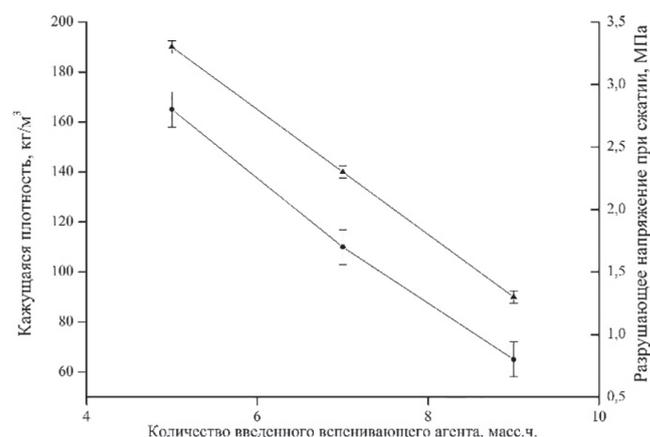
- ▲ Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
- Кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup>

**Рис. 2.** Зависимость кажущейся плотности пеноэпоксидов и разрушающего напряжения при сжатии от количества введенного отвердителя.

Анализ результатов физико-механических испытаний полученных пеноматериалов свидетельствует об уменьшении их прочностных характеристик при уменьшении средней кажущейся плотности и увеличении содержания вспенивающего агента (рис. 3–4).



**Рис. 3.** Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от деформации образца с содержанием вспенивающего агента: 1 – 5 масс.ч.; 2 – 7 масс.ч.; 3 – 9 масс.ч.



- ▲ Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
- Кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup>

**Рис. 4.** Зависимость кажущейся плотности пеноэпоксидов и разрушающего напряжения при сжатии от количества вспенивающего агента.

Результаты проведенных исследований разработанных пенопластов показывают, что изменение концентрации веществ в композиции оказывает большое влияние на кажущуюся плотность пеноматериала, что, в свою очередь, отражается на его физико-механических свойствах. Изучение данных зависимостей позволяет определить оптимальное содержание компонентов в композиции.

Свойства пенопластов напрямую связаны с их структурой, поэтому важной характеристикой таких материалов являются форма и размер ячейки, а также конфигурация безъячеистого пространства полимерной матрицы. Микрофотографии поверхностей эпоксидных пеноматериалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволили определить данные характеристики в зависимости от содержания вспенивающего агента и отвердителя (рис. 5–7).

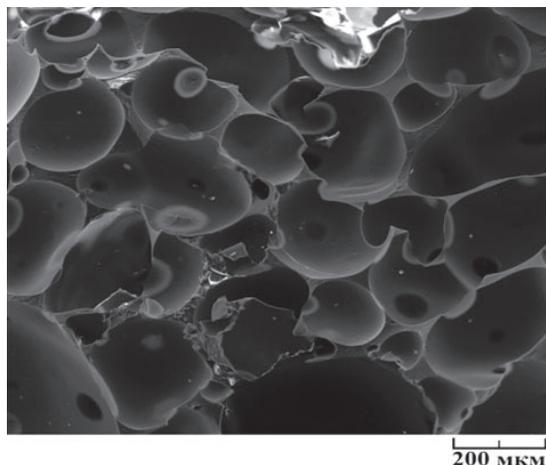


Рис. 5. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 5 масс.ч.

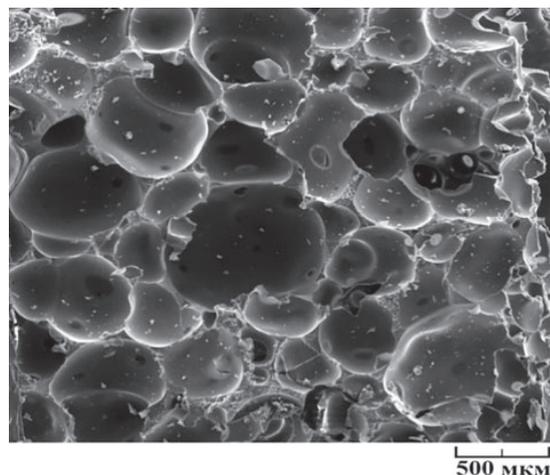


Рис. 6. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 7 масс.ч.

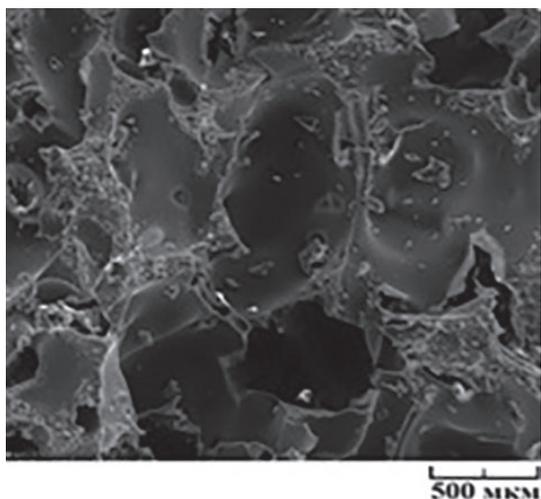


Рис. 7. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 9 масс.ч.

Ячейки, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической, а их средний размер тем больше, чем выше содержание вспенивающего агента. В ряду от 15 до 20 масс.ч. отвердителя изменение размеров ячеек пеноматериалов незначительно.

#### Заключение

Получены эпоксидные пеноматериалы с различным содержанием отвердителя и вспенивающего агента, изучены их физико-механические свойства. Выявлено влияние концентрации компонентов на кажущуюся плотность, напряжение при сжатии и размер ячеек пеноматериалов.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура материала, ячейки, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической, а их размер увеличивается с повышением содержания вспенивающего вещества.

Увеличение содержания отвердителя усиливает механические свойства пеноматериалов. Прочность и содержание гель-фракции возросли с увеличением содержания отвердителя от 2,8 до 4,7 МПа и от 80,5 до 91,9% соответственно. Однако введение 20 масс.ч. отвердителя значительно сказывается на эластичности материала, и разрушение происходит до достижения 10% деформации.

#### Литература

1. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова — СПб.: Профессия, 2011. — 344 с.
2. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов / СПб.: Профессия, 2011. — 544 с.
3. Cavasin M., Giannis S., Salvo M. Mechanical and thermal characterization of an epoxy foam as thermal layer insulation for a glass fiber reinforced polymer // Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2018. Issue 47 P.
4. Alikin M.B., Panfilov D.A., Lavrov N.A., Dvorko I.M., Polyakova Yu.V., Litosov G.E. The Effect of the Dynamic Viscosity of an Epoxide Compound on the Properties of Foam Materials Obtained on Its Basis // Polymer Science, Series D. — 2021. Vol. 14, No.1, pp. 4–7.
5. Xun Fan, Guangcheng Zhang, Qiang Gao. Highly expansive, thermally insulating epoxy/Ag nanosheet composite foam for electromagnetic interference shielding // Chemical Engineering Journal. — 2019. — V. 372. — P. 191–202.
6. Chen K., Tian C., Lu A. Effect of SiO<sub>2</sub> on rheology, morphology, thermal and mechanical properties of high thermal stable epoxy foam // Journal of Applied Polymer Science. — 2014. — V. 131. — 40068.
7. Mondy A.A., Rao A.A., Moffat H. Structural epoxy foams // Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. — 2010. — с. 303–324.
8. Chang Y., Luo Y., Xu C., Zhao J. Polysilazane as a new foaming agent to prepare high-strength, low-density epoxy foam // Royal Society open science. — 2019. — 6(5). — 182119.
9. Lee S.H., Song H.Y., Kim D.G. Investigation of Foaming Cell Development for Epoxy Resin with Blowing // Macromolecular Research. — 2017. — V. 25 — I. 4. — P. 325–334.

# Особенности радикальной сополимеризации, инициируемой триацетилацетонатом марганца

## Features of radical copolymerization initiated by manganese triacetylacetonate

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
lna@liti-gti.ru

Проведено комплексное исследование по изучению кинетики реакций бинарной сополимеризации винилацетата с N-винильными (N-винилсукцинимид и N-винил-3(5)-метилпиразол) и акриловым (2-гидроксиэтилметакрилат) мономерами в разных средах. Показано, что использование триацетилацетоната марганца в качестве инициатора позволяет сблизить относительные активности мономеров за счет комплексообразования молекул триацетилацетоната марганца и винилацетата. Это приводит к изменению микроструктуры сополимеров, получению макроцепей с улучшенным чередованием мономерных звеньев.

**Ключевые слова:** винилацетат, N-винилсукцинимид, N-винил-3(5)-метилпиразол, 2-гидроксиэтилметакрилат, регулируемая сополимеризация винилацетата, сополимеры винилацетата, влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации, триацетилацетонат марганца, чередование звеньев в сополимере, композиционно однородные сополимеры

A comprehensive study of the kinetics of reactions of binary copolymerization of vinyl acetate with N-vinyl (N-vinylsuccinimide and N-vinyl-3(5)-methylpyrazole) and acrylic (2-hydroxyethylmethacrylate) monomers in different media was conducted. It is shown that the use of manganese triacetylacetonate as an initiator makes it possible to bring together the relative activities of monomers due to the complexation of manganese triacetylacetonate and vinyl acetate molecules. This leads to a change in the microstructure of copolymers and to the production of macrochains with improved interleaving of monomeric links.

**Keywords:** vinyl acetate, N-vinylsuccinimide, N-vinyl-3(5)-methylpyrazole, 2-hydroxyethylmethacrylate, adjustable vinyl acetate copolymerization, vinyl acetate copolymers, the effect of the reaction medium on the kinetics of copolymerization, manganese triacetylacetonate, alternating links in the copolymer, compositionally homogeneous copolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-11-14

Научные исследования, направленные на разработку новых эффективных способов получения полимеров, обладающих комплексами заданных свойств, сохраняют свою актуальность. В связи с этим представляют интерес работы по изучению реакций (со)полимеризации с использованием в качестве инициаторов хелатных комплексов металлов переходной валентности (марганца, кобальта, никеля, меди и др.). Особенностью таких иницирующих систем является образование активного центра комплексного типа, реакционную способность и селективность которого по отношению к мономерам разного строения можно варьировать в широком диапазоне. В частности, их применение позволило получить линейный неразветвленный поливинилацетат высокой молекулярной массы, высокомолекулярный поливиниловый спирт [1].

Комплексообразование мономера с хелатом металла приводит к перераспределению электронной плотности не только в молекуле хелата, но и в молекуле мономера. Среди мономеров наибольшую склонность к комплексообразованию с триацетилацетонатом марганца (ТАМ) проявляют сложные виниловые эфиры [2].

При анализе химического строения сложных виниловых эфиров видно, что в их молекулах отсутствует эффект сопряжения, поэтому эти мономеры в реакциях сополимеризации с другими мономерами проявляют низкую активность (табл. 1). Но за счет комплексообразования с ТАМ относительная активность сложных виниловых эфиров повышается. Это позволяет синтезировать сополимеры сложных виниловых эфиров со стиролом, метилметакрилатом, содержащими значительные количества звеньев винилового эфира.

**Таблица 1. Константы сополимеризации сложных виниловых эфиров с другими мономерами в присутствии разных инициаторов.**

Мономеры		Инициатор	$r_1$	$r_2$	Лит. источник
$M_1$	$M_2$				
Винилацетат	Стирол	Пероксид бензоила	0,01	55	[3]
		ТАМ	0,01	3,9	
	Метилметакрилат	Пероксид бензоила	0,015	20	
		ТАМ	0,1	2,75	
	Бутилметакрилат	Пероксид бензоила	0,127	62,5	
		ТАМ	0,115	6,95	
Винилбутират	Стирол	Пероксид бензоила	0,02	40	[4]
Винилбензоат		ТАМ	0,02	25	
		Пероксид бензоила	0,02	40	
		ТАМ	0,02	20	

В табл. 1 представлены значения констант сополимеризации винилацетата, винилбутирата и винилбензоата с другими мономерами в присутствии пероксида бензоила и ТАМ. Видно, что при использовании ТАМ значения констант сополимеризации сближаются.

На основании литературных данных о сополимеризации сложных виниловых эфиров можно сделать вывод, что наиболее изученными являются реакции с участием винилацетата.

Полимеры на основе винилацетата (ВА) и их полимераналоги – сополимеры винилового спирта (ВС) – находят широкое применение в медицине. В частности, поливиниловый спирт был одним из первых синтетических полимеров, испытанных и примененных в качестве плазмозаменителя крови. На основе сополимеров ВС получены полимеры – носители биологически активных веществ (БАВ) и полимерные соединения лекарственных препаратов с широким спектром терапевтического действия [5].

Для расширения возможностей включения БАВ в структуру полимера проведены исследования по синтезу сополимеров ВС с сомономерами, имеющими различные по химической природе функциональные группы. Чаще всего для этих целей применяли N-винильные и акриловые мономеры [6–8]. Синтезировано значительное количество полимерных соединений БАВ, обладающих высоким уровнем биологической активности и отличающихся более широким спектром действия, чем низкомолекулярные аналоги.

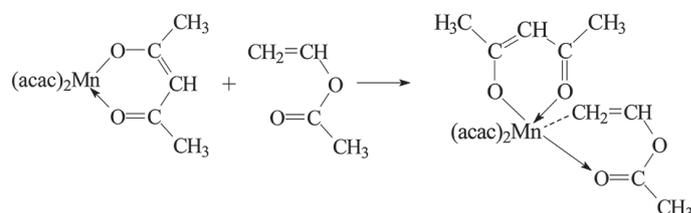
Поскольку сополимеры ВС невозможно получить непосредственно реакциями сополимеризации, их синтез проводят в несколько стадий. Сначала проводят сополимеризацию ВА с сомономером, а затем с использованием реакций полимераналогичных превращений получают сополимеры ВС.

Но при проведении сополимеризации ВА необходимо учитывать некоторые особенности этого мономера. Во-первых, как уже отмечалось, ВА является малоактивным мономером. При проведении сополимеризации с более активными мономерами – стиролом, акриловыми и N-винильными мономерами – образуются композиционно неоднородные сополимеры, макроцепи которых содержат блоки, состоящие из звеньев активного мономера, чередующиеся с одиночными звеньями ВА. Подобная микроструктура макроцепей оказывает влияние на протекание реакций в цепях сополимеров и возможность использования синтезированных полимераналогов при получении полимерных производных БАВ. Во-вторых, процессы синтеза полимеров ВА обычно сопровождаются протеканием реакций передачи цепи, приводящих к получению разветвленных полимеров, что ограничивает растворимость полимеров и их применение в качестве полимеров – носителей биологически активных веществ.

Существуют технологические приемы, позволяющие устранить или смягчить проявление этих факторов. В частности, при сополимеризации мономеров, сильно отличающихся по активности, может быть применен компенсационный метод, заключающийся в поддержании постоянного, рассчитанного для конкретного процесса концентрационного соотношения сомономеров в реакционной среде, достигаемого путем непрерывного дозирования более активного мономера в среду реакции. Расчет скорости дозирования базируется на продолжительности реакции сополимеризации, заданном количестве сомономеров и образующегося в итоге сополимера, на составе сополимера и значениях констант относительной активности сомономеров [9].

Другим способом, позволяющим улучшить композиционную однородность сополимеров, является проведение сополимеризации с учетом факторов, оказывающих влияние на реакционную способность сомономеров и кинетику сополимеризации. В обзоре [1] приведен 21 фактор, позволяющий в какой-то мере регулировать микроструктуру сополимеров. Наиболее часто для этой цели используются растворители или комплексообразователи, вступающие во взаимодействие с мономерами, что приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению их реакционной способности [10–13].

Значительно реже подобные процессы проводят с учетом взаимодействия мономера с инициатором. Известно, что большинство инициаторов не оказывают влияния на относительную активность мономеров в реакции сополимеризации. Но экспериментальные результаты, полученные при изучении совместной полимеризации ВА со стиролом, метилметакрилатом [2–4], позволили выдвинуть гипотезу о том, что при проведении сополимеризации ВА с N-винильными и другими акриловыми мономерами в присутствии ТАМ также будет наблюдаться повышение относительной активности ВА за счет комплексообразования мономера с хелатом, что позволит получать сополимеры с улучшенным распределением по составу. Образование комплекса ТАМ с ВА приводит к ослаблению связи металла с ацетилацетоновым лигандом и в итоге к его вытеснению. Образование комплекса ВА с ТАМ идет по схеме [14]:



Для подтверждения этой гипотезы было проведено комплексное исследование по изучению кинетики реакций бинарной сополимеризации ВА с N-винильными и акриловыми мономерами в разных средах в присутствии ТАМ. В данной статье приведены результаты исследований по сополимеризации N-винилсукцинимид (ВСИ), N-винил-3(5)-метилпиразола (ВМП) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГОЭМА) с ВА.

Установлено, что ВСИ и ВМП во взаимодействии с ТАМ не вступают. Учитывая, что при проведении полимеризации мономеров с использованием ТАМ в присутствии органических соединений, содержащих гидроксильную группу (метанол, бутанол и др.), возможно взаимодействие между гидроксильной группой вводимых соединений и карбонильной группой ацетилацетонового лиганда [15]. Можно предположить [16], что подобное взаимодействие будет также наблюдаться между гидроксильными группами молекул ГОЭМА и ТАМ, но это не будет вызывать изменение относительной активности ГОЭМА.

При проведении исследований варьировались условия проведения процессов – температура реакции, природа реакционной среды и концентрация компонентов. Реакция проводилась в массе, в растворе органического растворителя, в водном растворе или в водной эмульсии. Выбор реакционной среды проводился с учетом растворимости сомономеров.

Установлено, что по сравнению с сополимеризацией в массе, инициируемой пероксидом бензоила (ПБ) или динитрилом азо-

Таблица 2. Значения констант сополимеризации мономеров ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ).

Мономер $M_1$	Условия проведения реакции			$r_1$	$r_2$	$r_1/r_2$	Литературный источник
	Растворитель	Инициатор	Температура, °C				
ВСИ	В массе	ПБ	65	5,10	0,17	30,0	[17]
	В массе	ПБ	60	6,05	0,18	33,6	
	Этанол	ПБ	70	5,62	0,17	33,1	
	Вода	ТАМ-УК	25	1,13	0,30	3,77	
ВМП	В массе	ДАК	70	6,9	0,03	230	[18]
	В эмульсии	ТАМ-УК	60	1,58	0,1	15,8	
ГОЭМА	Бензол	ДАК	60	14,26	0,01	1426	[19]
	Бензол	ТАМ	60	18,29	0,06	305	
	Вода	ТАМ-УК	20	4,9	0,03	163	

Таблица 3. Вероятность образования диад ( $f$ ) и среднестатистическая длина блоков ( $L$ ) в цепях сополимеров ВСИ ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ) в реакциях сополимеризации в разных средах.

Растворитель	Инициатор	Содержание ВСИ в смеси мономеров, мол. доли	$f_{11}$	$f_{22}$	$f_{12} = f_{21}$	$L_1$	$L_2$
В массе	ПБ	0,1	0,138	0,373	0,244	1,57	2,53
		0,2	0,322	0,172	0,253	2,28	1,68
		0,3	0,477	0,087	0,218	3,19	1,40
		0,5	0,702	0,023	0,138	6,10	1,17
		0,7	0,852	0,005	0,072	12,9	1,07
		0,9	0,958	0,0004	0,021	46,9	1,02
Этанол	ПБ	0,1	0,150	0,368	0,241	1,62	2,53
		0,2	0,344	0,166	0,245	2,41	1,68
		0,3	0,501	0,083	0,208	3,41	1,40
		0,5	0,721	0,022	0,128	6,62	1,17
		0,7	0,864	0,005	0,066	14,1	1,07
		0,9	0,962	0,0004	0,019	51,6	1,02
Вода	ТАМ-УК	0,1	0,026	0,560	0,207	1,126	3,70
		0,2	0,081	0,345	0,287	1,28	2,20
		0,3	0,152	0,220	0,314	1,48	1,70
		0,5	0,329	0,087	0,292	2,13	1,30
		0,7	0,553	0,027	0,210	3,64	1,13
		0,9	0,833	0,003	0,082	11,2	1,03

Таблица 4. Влияние реакционной среды на вероятность образования диад ( $f$ ) и среднестатистическую длину блоков ( $L$ ) в цепях сополимеров ВМП ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ).

Условия проведения реакции	Инициатор	Содержание ВМП в смеси мономеров, мол. доли	$f_{11}$	$f_{22}$	$f_{12} = f_{21}$	$L_1$	$L_2$
В массе	ДАК	0,1	0,253	0,089	0,330	1,77	1,27
		0,2	0,449	0,031	0,260	2,73	1,12
		0,3	0,588	0,014	0,199	3,96	1,07
		0,4	0,692	0,007	0,151	5,60	1,04
		0,5	0,773	0,003	0,112	7,90	1,03
		0,6	0,837	0,002	0,081	11,4	1,02
		0,7	0,889	0,0007	0,055	17,1	1,01
		0,8	0,932	0,0003	0,034	28,6	1,008
		0,9	0,969	0,0001	0,016	63,1	1,003
В эмульсии	ТАМ-УК	0,1	0,057	0,293	0,325	1,18	1,90
		0,2	0,141	0,143	0,358	1,40	1,40
		0,3	0,233	0,080	0,344	1,68	1,23
		0,4	0,329	0,047	0,312	2,05	1,15
		0,5	0,429	0,027	0,272	2,58	1,10
		0,6	0,534	0,015	0,225	3,37	1,07
		0,7	0,644	0,008	0,175	4,69	1,04
		0,8	0,757	0,003	0,120	7,32	1,03
		0,9	0,876	0,0007	0,062	15,2	1,01

Таблица 5. Влияние условий проведения реакции на вероятность образования диад ( $f$ ) и среднестатистическую длину блоков ( $L$ ) в цепях сополимеров ГОЭМА ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ).

Растворитель	Инициатор	Содержание ГОЭМА в смеси мономеров, мол. доли	$f_{11}$	$f_{22}$	$f_{12} = f_{21}$	$L_1$	$L_2$
Бензол	ДАК	0,1	0,431	0,024	0,272	2,58	1,09
		0,2	0,636	0,007	0,178	4,57	1,04
		0,3	0,751	0,003	0,123	7,11	1,02
		0,5	0,876	0,0006	0,061	15,3	1,01
		0,7	0,943	0,0001	0,028	34,3	1,004
		0,9	0,985	0,00001	0,008	129,3	1,001
Бензол	ТАМ	0,1	0,444	0,118	0,219	3,03	1,54
		0,2	0,671	0,035	0,147	5,57	1,24
		0,3	0,786	0,014	0,100	8,84	1,14
		0,5	0,899	0,003	0,049	19,3	1,06
		0,7	0,955	0,0006	0,022	43,7	1,03
		0,9	0,988	0,00004	0,006	165,6	1,007
Вода	ТАМ-УК	0,1	0,193	0,096	0,355	1,54	1,27
		0,2	0,366	0,036	0,299	2,23	1,12
		0,3	0,504	0,017	0,240	3,10	1,07
		0,5	0,707	0,004	0,144	5,90	1,03
		0,7	0,850	0,001	0,074	12,4	1,01
		0,9	0,957	0,00007	0,022	45,1	1,003

бисизомасляной кислоты (ДАК), сополимеризация в присутствии ТАМ или иницирующей системы ТАМ – уксусная кислота (УК) действительно позволяет сблизить значения констант сополимеризации (табл. 2).

Константы сополимеризации ВСИ и ВА в массе и в этаноле различаются незначительно. Но, как и ожидалось, при проведении сополимеризации ВСИ с ВА в воде в присутствии иницирующей

системы ТАМ-УК наблюдалось сближение значений констант сополимеризации, о чем свидетельствует снижение отношения  $r_1/r_2$  (табл. 2). Это позволяет получать сополимеры с улучшенным чередованием звеньев (табл. 3). Из табл. 3 видно, что в присутствии иницирующей системы ТАМ-УК значительно возрастает вероятность перекрестного присоединения мономеров к растущим макрорадикалам, о чем свидетельствуют значения  $f_{12}$  и  $f_{21}$ .

Уменьшается длина блоков  $L_1$ , содержащих звенья более активно-го мономера ВСИ.

Сравнивая значения констант сополимеризации ВМП с ВА с результатами, полученными при изучении сополимеризации в массе ВСИ с ВА ( $r_{ВСИ} = 5,1$ ,  $r_{ВА} = 0,17$ ,  $r_{ВСИ}/r_{ВА} = 30$ ), можно отметить, что различие активностей мономеров в паре мономеров ВМП-ВА проявляется в большей степени, то есть ВМП является более активным мономером, чем ВСИ. При изучении кинетики (со)полимеризации ВМП с ВА в эмульсии в присутствии иницирующей системы ТАМ-УК отмечено, что значения констант сополимеризации, по сравнению с величинами, полученными при обработке результатов экспериментов, проведенных в массе, существенно сближаются (табл. 2). Также возрастает вероятность получения сополимеров с улучшенным чередованием звеньев (табл. 4).

При проведении сополимеризации ГОЭМА с ВА в массе при замене ДАК на ТАМ при той же молярной концентрации инициатора наблюдается некоторое сближение относительных активностей мономеров (в присутствии ДАК  $r_1/r_2 = 1426$ , в присутствии ТАМ –  $r_1/r_2 = 305$ ). То есть и в данном случае за счет возможности комплексообразования мономера ВА с инициатором ТАМ наблюдается повышение его активности в реакции сополимеризации.

В связи с тем, что в неполярном бензоле (диэлектрическая проницаемость 2,28) ГОЭМА может вступать в реакцию сополимеризации в ассоциированной форме, что приводит к повышению активности мономера [20], представляет интерес проведение сополимеризации ГОЭМА с ВА в воде (диэлектрическая проницаемость 80), где гомоассоциаты ГОЭМА образовываться не могут, что должно приводить к сближению активностей мономеров.

При изучении сополимеризации ГОЭМА с ВА в воде [20] использовалась иницирующая система ТАМ-УК, что позволило снизить температуру реакции до 20°C.

Состав сополимеров ГОЭМА-ВА, получаемых в воде в присутствии системы ТАМ-УК, ближе к составу мономерной смеси, чем при проведении реакции в бензоле. Это свидетельствует о сближении активностей мономеров, что подтверждают значения констант сополимеризации (табл. 2).

Сополимеры, получаемые в воде, более однородны по составу (табл. 5): снижается вероятность образования диад ГОЭМА-ГОЭМА ( $f_{11}$ ), повышается вероятность перекрестного присоединения с образованием диад ГОЭМА-ВА ( $f_{12}$  и  $f_{21}$ ), уменьшается длина блоков, состоящих из звеньев ГОЭМА ( $L_1$ ).

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований была подтверждена гипотеза [21], в соответствии с которой использование триацетилацетоната марганца в качестве инициатора должно приводить к повышению относительной активности винилацетата в реакциях сополимеризации с более активными мономерами и получению сополимеров, отличающихся более регулярным чередованием звеньев. Это наблюдалось во всех исследуемых случаях, во всех используемых реакционных средах, и является подтверждением того, что взаимодействие ВА с ТАМ может проходить в разных средах: не только в массе, но и в растворе органического растворителя, в водной эмульсии или в водном растворе.

### Литература

- Лавров Н.А. Процессы направленного синтеза и модификации полимеров // Пласт. массы. – 2019. – № 9–10. – С. 3–7.
- Николаев А.Ф. Ацетилацетонаты металлов и их применение в химических реакциях // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 3–11.
- Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И. Механизм полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в присутствии ацетилацетонатов металлов // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1976. Выпуск 2. – С. 11–18.
- Белгородская К.В. Комплексные соединения металлов переменной валентности – новые эффективные инициаторы процессов полимеризации и сополимеризации // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1978. – С. 69–77.
- Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
- Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Особенности получения полимеров – носителей физиологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимидов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №9. – С. 18–21.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О возможности прогнозирования пролонгации фармакологического действия полимерных биологически активных веществ // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 6–11.
- Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
- Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимидов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
- Lavrov N.A. Complexation Features of N-Vinylsuccinimide in Monomer-Solvent and Monomer-Monomer Systems // Polymer Science. Ser. D. – 2020. – Vol. 13, №1. – P. 101–105.
- Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №2. – P. 173–178.
- Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №4. – P. 443–447.
- Lavrov N.A. Complexation in the Monomer-Solvent System under Copolymerization of N-Vinyl Succinimide with Styrene // Polymer Science. Ser. D. – 2020. – Vol. 13, №4. – P. 439–442.
- Rzhekhina E.K., Lavrov N.A. Investigation of the emulsion polymerisation of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetonate // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Vol. 39, №11. – P. 29–32.
- Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Дувакина Н.И., Андреева Е.Д. О полимеризации винилацетата в присутствии триацетилацетоната марганца и спиртов // Высокомолекулярный соед. – 1971. – Т. А13, №5. – С. 1018–1023.
- Lavrov N.A. Kinetic features of the homopolymerisation of 2-hydroxyethylmethacrylate in various media // International Polymer Science and Technology. – 2004. – Vol. 31, №5. – P. 44–59.
- Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимидов с винилацетатом // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 28–32.
- Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, № 9. – P. 17–27.
- Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата // Пласт. массы. – 2003. – №3. – С. 26–33.
- Лавров Н.А. Межмолекулярные взаимодействия и кинетика сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата с винилацетатом // Пласт. массы. – 2018. – №9–10. – С. 12–16.
- Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №3. – P. 274–278.

## Прогнозирование биологической активности N-винил-3(5)-метилпиразола и полимеров на его основе

### Prediction of the biological activity of N-vinyl-3 (5)-methylpyrazole and polymers based on it

*Н.А. ЛАВРОВ, К.О. САМОЙЛОВА*

*N.A. LAVROV, K.O. SAMOYLOVA*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
lna@lti-gti.ru.

Представлены результаты исследований по прогнозированию биологической активности N-винил-3(5)-метилпиразола (ВМП) с использованием веб-ресурса PASS Online и программы CurveExpert. Показана возможность оценки биологической активности полимеров ВМП. Установлено, что мономер и полимеры на основе ВМП обладают собственной биологической активностью.

**Ключевые слова:** N-винил-3(5)-метилпиразол, полимеры N-винил-3(5)-метилпиразола, биологическая активность мономеров и полимеров

The results of studies on the prediction of the biological activity of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole (VMP) using the PASS Online web resource and the CurveExpert program are presented. The possibility of evaluating the biological activity of VMP polymers is shown. It is established that the monomer and polymers based on VMP have their own biological activity.

**Keywords:** N-vinyl-3(5)-methylpyrazole, polymers of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole, biological activity of monomers and polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-15-17

В процессе проведения исследований по разработке полимеров – носителей биологически активных веществ (БАВ) на основе N-винильных соединений [1, 2] были выполнены работы по получению и модификации полимеров на основе N-винил-3(5)-метилпиразола (ВМП). Разработан принципиально новый способ получения полимеров ВМП [3], изучены кинетические закономерности полимеризации, сополимеризации и модификации полимеров. Результаты исследований были обобщены в обзорах [4–6], а также вошли в одну из глав монографии [7]. Но биологическая активность ВМП и полимеров на его основе не изучалась.

Многие органические соединения потенциально обладают биологической активностью. Известно, что для предсказания биологической активности органических соединений можно использовать веб-ресурс PASS Online и программы, определяющие математическую зависимость между биологической активностью и структурой органического вещества, такие как CurveExpert [8]. Прогноз биологической активности органических соединений осуществляется по их структурным формулам на основе анализа связей структура – активность в обучающей выборке, содержащей информацию о структуре и биологической активности более 300 тысяч органических соединений. Средняя точность прогноза свыше 95%. В результате проведенного исследования составляется список прогнозируемых видов активности с оценками вероятности наличия каждого вида активности ( $P_a$ ) или отсутствия данного вида активности ( $P_i$ ).

Ранее нами с использованием данного веб-ресурса были проведены исследования по прогнозированию биологической активности мономеров N-винилсукцинимида (ВСИ), N-винилпириролидона (ВП) и их полимерных производных [9]. Результаты работ показали эффективность использования этого метода.

В данной статье впервые представлены результаты исследований по прогнозированию биологической активности ВМП с использованием данной программы, а также показана возможность оценки биологической активности их полимерных производных, имеющих молекулярную массу, допустимую программой.

ВМП представляет собой смесь двух изомеров – N-винил-3-метилпиразола (ВЗМП) и N-винил-5-метилпиразола (В5МП) [10].

Поэтому в таблицах 1 и 2 представлен прогноз биологической активности мономеров ВЗМП и В5МП, причем сделана выборка с наиболее высокой вероятностью проявления наличия каждого вида активности ( $P_a$ ). Видно, что спектр активности достаточно широк. В основном оба изомера могут ингибировать ферменты, обеспечивающие функционирование разных органов.

**Таблица 1. Прогнозируемый спектр биологической активности мономера N-винил-3-метилпиразола.**

Вид активности	Вероятность $P_a$	Вероятность $P_i$
ALK inhibitor	0,985	0,000
Tyrosine-protein kinase receptor FLT3 inhibitor	0,982	0,001
Protein-serine-threonine kinase inhibitor	0,955	0,003
Antineoplastic (ovarian cancer)	0,877	0,003
Polo-like kinase inhibitor	0,833	0,001
Aspulinone dimethylallyltransferase inhibitor	0,770	0,042
Chloride peroxidase inhibitor	0,738	0,007
5-O-(4-coumaroyl)-D-quinate 3'-monooxygenase inhibitor	0,699	0,023
CYP2A8 substrate	0,693	0,008
Protein kinase inhibitor	0,684	0,008
Chlordecone reductase inhibitor	0,684	0,043
Antineoplastic	0,680	0,029
Amine dehydrogenase inhibitor	0,676	0,009
Cl-transporting ATPase inhibitor	0,661	0,018

Перечень видов активности обоих изомеров почти повторяется в обеих таблицах, но численные значения, характеризующие вероятность проявления того или иного вида активности, различаются. То есть местоположение электронодонорной метильной группы в пиразольном кольце оказывает влияние на биологическую активность мономера.

**Таблица 2. Прогнозируемый спектр биологической активности мономера N-винил-5-метилпиразола.**

Вид активности	Вероятность $P_a$	Вероятность $P_i$
ALK inhibitor	0,986	0,000
Tyrosine-protein kinase receptor FLT3 inhibitor	0,957	0,001
Protein-serine-threonine kinase inhibitor	0,883	0,003
Polo-like kinase inhibitor	0,796	0,001
Antineoplastic (ovarian cancer)	0,785	0,004
Aspulvinone dimethylallyltransferase inhibitor	0,770	0,042
CYP2A8 substrate	0,754	0,005
Chloride peroxidase inhibitor	0,738	0,007
5-O-(4-coumaroyl)-D-quinat 3'-monoxygenase inhibitor	0,699	0,023
Antineoplastic	0,690	0,028
Chlordecone reductase inhibitor	0,684	0,043
Amine dehydrogenase inhibitor	0,676	0,009
Acrocyndropepsin inhibitor	0,676	0,051
Cl--transporting ATPase inhibitor	0,661	0,018

Используя структурные формулы не только мономеров, но и их полимерных производных, содержащих разное количество мономерных звеньев в цепи, в работе [9] нами впервые была предпринята попытка оценить биологическую активность поли-N-винилсукцинимидов и поли-N-винилпирролидонов. Показано, что биологическая активность полимеров изменяется незначительно с ростом числа мономерных звеньев, входящих в состав полимерной цепи. Оценка биологической активности полимерных производных проводилась при таких значениях молекулярной массы, которые допускала программа.

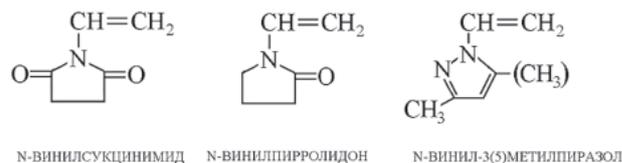
По аналогии с работой [9] проведена оценка биологической активности полимерных производных ВМП при длине цепи 9 звеньев (таблицы 3 и 4).

**Таблица 3. Прогнозируемый спектр биологической активности поли-N-винил-3-метилпиразола (длина цепи 9 звеньев).**

Вид активности	Вероятность $P_a$	Вероятность $P_i$
Antiischemic, cerebral	0,789	0,015
Chymosin inhibitor	0,537	0,097
Saccharopepsin inhibitor	0,537	0,097
Acrocyndropepsin inhibitor	0,537	0,097
5-O-(4-coumaroyl)-D-quinat 3'-monoxygenase inhibitor	0,524	0,074
Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor	0,517	0,082
Electron-transferring-flavoprotein dehydrogenase inhibitor	0,510	0,060
Platelet aggregation stimulant	0,506	0,066
Platelet adhesion inhibitor	0,485	0,078
Anxiolytic	0,481	0,028
Carboxypeptidase Taq inhibitor	0,473	0,067
Pseudolysin inhibitor	0,470	0,110
Antialcoholic	0,437	0,012
CYP2A8 substrate	0,423	0,053
MAP3K5 inhibitor	0,419	0,020
CDK9/cyclin T1 inhibitor	0,416	0,038
Renal disease treatment	0,365	0,010

Установлено, что как мономеры, так и полимеры ВМП обладают собственной биологической активностью. Но, сравнивая значения, приведенные в таблицах 1 и 3, 2 и 4, характеризующие биологическую активность мономеров и соответствующих им полимеров, можно заметить, что мономеры и их полимерные производные могут иметь одинаковые виды активности, но вероятность их проявления в мономерах и полимерах значительно различается. То есть если у поли-N-винилсукцинимидов и поли-N-винилпирролидонов биологическая активность изменяется незначительно с ростом

числа мономерных звеньев, и их полимерные производные проявляют практически те же виды активности, что и соответствующие мономеры, то у N-винилметилпиразолов такая закономерность не наблюдается. Видимо, сказывается существенное различие в строении мономеров.

**Таблица 4. Прогнозируемый спектр биологической активности поли-N-винил-5-метилпиразола (длина цепи 9 звеньев).**

Вид активности	Вероятность $P_a$	Вероятность $P_i$
Antiischemic, cerebral	0,775	0,017
Antiasthmatic	0,542	0,022
Saccharopepsin inhibitor	0,537	0,097
Acrocyndropepsin inhibitor	0,537	0,097
Chymosin inhibitor	0,537	0,097
5-O-(4-coumaroyl)-D-quinat 3'-monoxygenase inhibitor	0,524	0,074
Fusarinine-C ornithinesterase inhibitor	0,517	0,082
Electron-transferring-flavoprotein dehydrogenase inhibitor	0,510	0,060
CYP2A8 substrate	0,505	0,033
Platelet adhesion inhibitor	0,485	0,078
Carboxypeptidase Taq inhibitor	0,473	0,067
Pseudolysin inhibitor	0,470	0,110
Platelet aggregation stimulant	0,455	0,099
Alkylacetyllycerophosphatase inhibitor	0,418	0,084
CDK9/cyclin T1 inhibitor	0,416	0,038
Antialcoholic	0,396	0,023

В молекулах мономеров между неподеленной электронной парой атома азота и  $\pi$ -электронами двойной связи винильной группы существует  $p$ - $\pi$  сопряжение, причем эффект сопряжения зависит от строения заместителя.

У N-винильных соединений с заместителями нециклического строения он относительно невелик, о чем свидетельствует низкое значение параметра  $Q$  Алфрея–Прайса. Величина  $Q$ , например, N-винил-N-метилацетамида, составляет 0,062 [2].

Соединения, имеющие заместители циклической структуры, отличаются более высоким эффектом сопряжения. Но, как правило, N-винильные мономеры имеют все же не очень высокое значение параметра  $Q$ : эта величина для N-винилсукцинимидов составляет 0,13, для N-винилпирролидонов – 0,14 [2]. Поэтому спектры биологической активности мономеров и соответствующих полимерных производных различаются незначительно, так как при раскрытии двойных связей винильных групп ВСИ и ВП происходит несущественное перераспределение электронной плотности.

Мономеры, содержащие заместители циклической структуры с ненасыщенными связями, имеют более высокий эффект сопряжения. Величина  $Q$  ВМП составляет 1,14 [11]. При раскрытии двойной связи винильной группы и образовании полимерной цепи происходит существенное перераспределение электронной плотности в молекулах, поэтому спектры биологической активности мономеров ВМП и получаемого полимера различаются.

### Литература

1. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
2. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимидов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
3. А.с. 1812180 СССР. Способ получения (со)полимеров N-винил-3(5)-метилпиразола / Н.А. Лавров, О.В. Стулова, Н.В. Редина // Бюлл. – 1993. – №16.

4. Лавров Н.А. Влияние среды на кинетику (со)полимеризации и свойства (со)полимеров N-винил-3(5)-метилпиразола // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, №5. – С. 781–788.
  5. Лавров Н.А. Реакционная среда и кинетика (со)полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола // Пласт. массы. – 2006 – №9. – С. 31–37.
  6. Лавров Н.А. Особенности щелочного гидролиза N-винильных и акриловых полимеров // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 24–28.
  7. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
  8. Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глориозова Т.А., Рудик А.В., Дружиловский Д.С., Погодин П.В., Поройков В.В. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS Online // Химия гетероциклических соединений. – 2014. – №3. – С. 483–499.
  9. Лавров Н.А., Самойлова К.О. Прогнозирование биологической активности N-винильных соединений и полимеров на их основе // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – №1. – С. 2–6.
  10. Лавров Н.А., Новацкий А.Г., Нестеренко В.Д., Зайцева Е.В. Синтез и особенности (со)полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола // Химическая технология, свойства и применение пластмасс: Межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л.: 1984. – С. 21–27.
  11. Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of (co)polymerisation of N-vinyl-3(5)-methylpyrazole // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Vol. 34, №9. – P. 17–27.
- 
-

## Газонаполненные материалы на основе полиакриламида Foam materials based on polyacrylamide

Г.Э. ЛИТОСОВ, А.А. МУРАВСКИЙ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

H.E. LITOSOV, A.A. MURAWSKI, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
idvorko@rambler.ru

Разработана технология получения пеноматериалов на основе полиакриламида. Проанализировано влияние модификаторов на химическую структуру газонаполненных материалов с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Изучено влияние модификаторов на физико-механические и тепловые свойства пеноматериалов.

*Ключевые слова:* полиакриламид, пеноматериал, СЭМ, термический анализ, физико-механические свойства, инфракрасная спектроскопия, малеиновый ангидрид, сорбит, пенополиакриламид, пластификация

A technology for producing foams based on polyacrylamide copolymer has been developed. The influence of modifiers on the chemical structure of gas-filled materials is analyzed using FTIR spectroscopy. The influence of modifiers on the physical, mechanical and thermal properties of foams has been studied.

*Keywords:* polyacrylamide, foam materials, SEM, thermal analysis, compressive strength, density, cells, infrared spectroscopy, maleic anhydride, sorbitol

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-18-20

### Введение

Высокие темпы роста промышленности требуют всё более современных технологических решений. Индустрия газонаполненных полимерных материалов также не стоит на месте. К современным пеноматериалам предъявляется всё больше требований, как основных: по плотности, прочности, теплопроводности, так и специальных: трудногорючесть, нетоксичность продуктов сгорания, экономическая целесообразность.

По этой причине особое внимание привлекает такой класс пеноматериалов как пенополиимиды. Пенополиимиды выгодно отличаются от других пеноматериалов трудногорючестью, незначительной токсичностью продуктов горения и высокими физико-механическими свойствами [1].

На сегодняшний день известны разнообразные технологии получения полиимидных пен. Однако для промышленного производства вспененных ППИ используют способ блочной сополимеризации на основе акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК) [2], либо метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК) [3]. Но стоит отметить, что у данного способа имеются следующие недостатки: многостадийность, длительность процесса, пожароопасность, высокая доля физического труда, микроненормодности при получении сополимеров, а также дороговизна исходных реактивов.

Также известно о возможности получения ППИ щелочным гидролизом полиакриламида (ПАА) при молярном соотношении  $[ПАА]:[NaOH] = 1:1$  и  $[ПАА] > 1\%$  [4], при этом образуется сополимер с равномолярным соотношением звеньев АА–АК. Несомненно, этот способ получения ППИ пен обладает такими преимуществами, как простота реакции (гидролиза), скорость отверждения (имидизации) легко контролируется по сравнению с терморезактивными сополимерами [5] (АН–МАК, МАК–МАН). Для проведения реакции гидролиза ПАА используется значительное количество воды и щелочи, а также кислоты (для осаждения продуктов), дополнительно проводится сушка продукта для удаления избыточной влаги, но при этом у данного процесса низкий выход целевого продукта, что не позволяет использовать данную технологию в промышленных масштабах.

В настоящей работе представлен способ получения пенополиимидов на основе полиакриламида. Исследована химическая структура пеноматериала методом ИК-спектроскопии с помощью приставки НПВО. Изучено влияние модификаторов на физико-механические и тепловые свойства пен. Проведен анализ морфологии ячеек пен на сканирующем электронном микроскопе.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полиакриламид серии АК-631 марки Н-150 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 7,5–8 млн) и композиции на его основе, содержащие в качестве модификаторов сорбит и малеиновый ангидрид (МА) в соотношении к ПАА 100:20 масс.ч, при постоянном содержании шавелевой кислоты в качестве газообразователя 10 масс.ч. Выбор модификаторов для получения ППИ пен на основе полиакриламида основан на работе [6].

Кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 409-2017.

Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов оценивали согласно ГОСТ 29127-91 (ISO 7111-87) с использованием прибора Shimadzu DTG-60. Исследование проводили при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота в диапазоне температур от 20 до 600°C.

Разрушающее напряжение при сжатии определяли по ГОСТ 23206-2017. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50kN при скорости изменения хода траверсы 10 мм/мин.

ИК-спектроскопия проводилась с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTracer-100 в спектральном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Использовалась приставка НПВО фирмы Spexac, образцы предварительно измельчались, а затем прижимались на алмазном стекле приставки.

Размер и форму ячеек пеноматериалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученным изображениям с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Получение пеноматериала состояло из 4 этапов:

1. Гранулы полиакриламида размером ≤25 мм предварительно сушили в вакууме в течение 1 часа при температуре 115°C.

2. В шаровую мельницу для гомогенизации и измельчения засыпали рассчитанное количество реактивов (полиакриламид, малеиновый ангидрид, сорбит, щавелевая кислота). Перемешивание продолжали до гомогенного состояния порошкообразной композиции в течение 8–10 ч.

3. Прессование порошкообразной композиции производили на гидравлическом прессе ПСУ-10 в стальной пресс-форме ( $h = 100$  мм,  $d = 22$  мм). Рабочее давление составляло 27 МПа, температура рабочей поверхности плит  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ .

4. Вспенивание и отверждение полученной заготовки после прессования проводили в сушильном шкафу (СНОЛ 67/350) при температуре  $245 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, в стальной форме ( $h = 100$  мм,  $d = 22$  мм).

В работе [6] было выдвинуто предположение о возможности влияния МА на интенсификацию процесса имидизации, а также о том, что, возможно, проходит реакция дегидратации [7], что позволяет предположить образование дополнительных сшивок между макромолекулами полиакриламида (рис. 1).

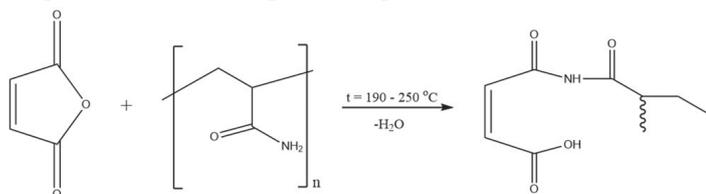


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия полиакриламида и малеинового ангидрида.

Согласно литературным данным [8], при температуре свыше  $190^\circ\text{C}$  происходит внутримолекулярная имидизация полиакриламида, которая приводит к получению нерастворимого сшитого полимера (рис. 2).

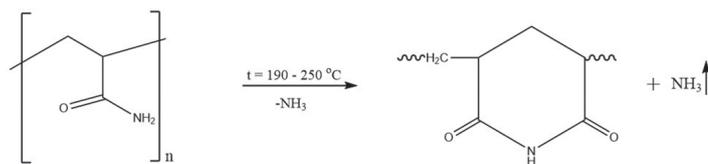


Рис. 2. Внутримолекулярная имидизация полиакриламида.

С помощью ИК-спектроскопии подтверждено прохождение реакции имидизации в образцах пеноматериалов и образование имидной связи  $1205 \pm 10$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3).

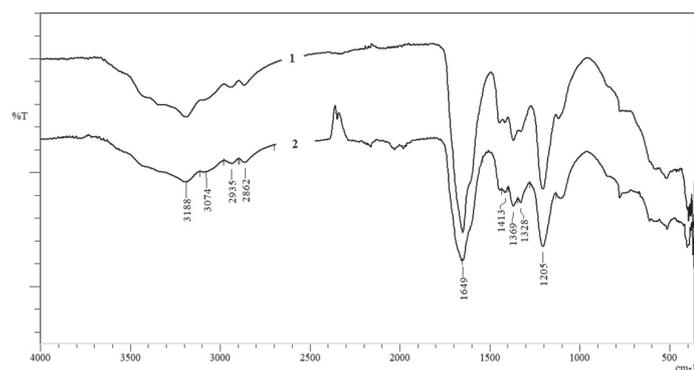


Рис. 3. ИК-Фурье спектры пеноматериалов. 1 – пеноматериалы, содержащие в качестве модификатора малеиновый ангидрид, 2 – сорбит.

Также на спектрах присутствует вторая полоса, связанная с имидной структурой, она находится в области  $1380$ – $1369$   $\text{cm}^{-1}$ , данная полоса отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла. Полосы вторичного амида идентифицируются с частотой  $3180$   $\text{cm}^{-1}$ , более слабая полоса при  $3074$   $\text{cm}^{-1}$  и сильная, расположенная к  $1649$   $\text{cm}^{-1}$ . Валентным колебаниям метильных групп отвечают характеристические полосы при  $2935$ ,  $2862$   $\text{cm}^{-1}$ , деформационным – при  $1413$   $\text{cm}^{-1}$  и  $770$   $\text{cm}^{-1}$ .

По полученным данным видно, что основной реакцией является внутримолекулярная имидизация, которая формирует химическую структуру ПШИ на основе полиакриламида. Влияния модификаторов на ИК-спектры не обнаружено. Но косвенное влияние проявляется в том, что образцы, содержащие малеиновый ангидрид, имеют более бурый цвет, сорбит – светло-желтый оттенок.

При помощи графиков зависимости кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии от содержания модификатора (рис. 4) можно проследить влияние малеинового ангидрида (МА) и сорбита на основные физико-механические характеристики пеноматериала.

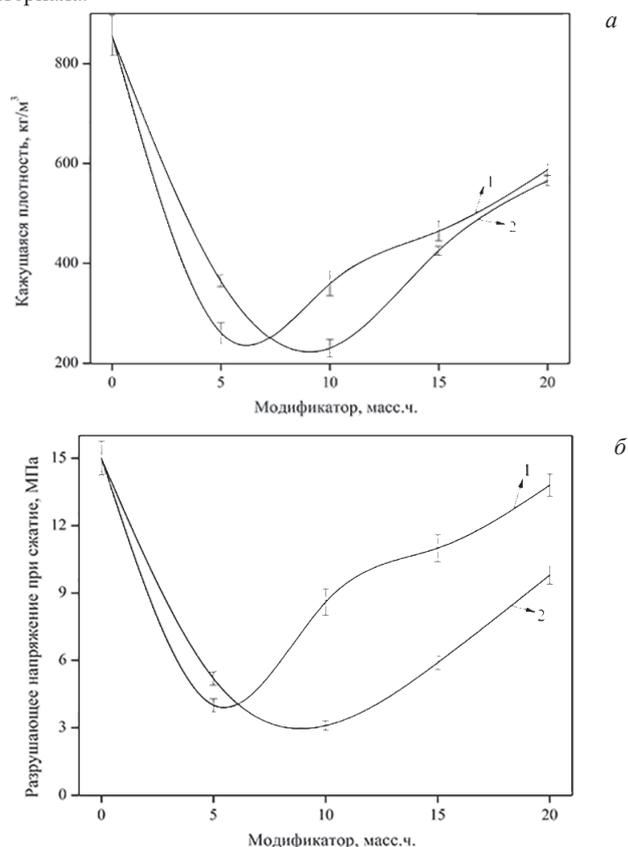


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности пеноматериалов (а) и разрушающего напряжения при сжатии (б) от содержания модификатора. 1 – малеиновый ангидрид; 2 – сорбит.

При анализе физико-механических свойств пен (рис. 4) можно сделать вывод о том, что изначальное увеличение содержания модификатора в композиции приводит к лучшей вспениваемости за счёт пластификации. При этом малеиновый ангидрид является более подходящим пластификатором при его содержании в композиции 5 масс.ч., а сорбит – при 10 масс.ч. В обоих случаях наблюдается минимум, обусловленный, вероятно, оптимальным содержанием пластификаторов для повышения подвижности цепей полимера. Использование малеинового ангидрида, предположительно, играет роль образования межмакромолекулярных сшивок за счёт реакции ПАА с МА, о чём свидетельствует резкое скачкообразное увеличение прочности материала.

Образцы, продемонстрировавшие наименьшую плотность, были отобраны для дальнейшего термогравиметрического анализа (рис. 5).

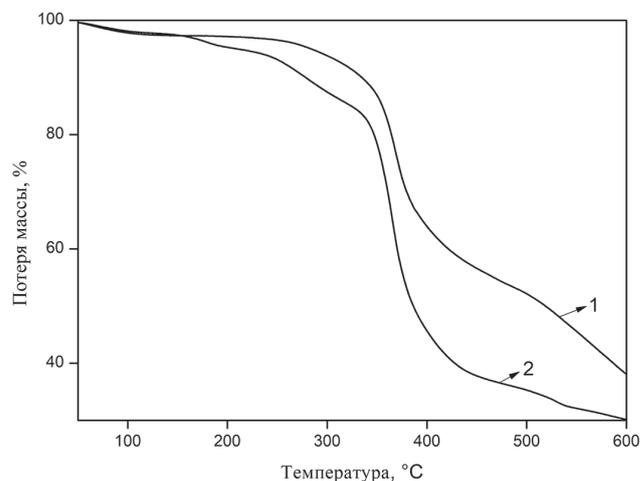


Рис. 5. Зависимость потери массы (%) от температуры ( $^\circ\text{C}$ ) пеноматериалов, содержащих в качестве модификатора: 1 – малеиновый ангидрид; 2 – сорбит.

По полученным данным видно, что образцы пеноматериалов являются термостабильными в широком интервале температур (25–350°C). Линейная потеря массы в области от 25 до 285°C обусловлена, главным образом, испарением воды, диффундирующей в поры пеноматериала. При этом материал, использующий в качестве модификатора сорбит, отличается большей потерей массы за счёт снижения межмолекулярного взаимодействия и степени сшивки.

Микрофотографии поверхности полиакриламидных пеноматериалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволили определить, что пеноматериалы имеют открытую ячеистую структуру за счет того, что сформировавшаяся первичная ячейка после этапа пластификации и вспенивания разрушается из-за выделения аммиака при реакции имидизации (рис. 6).

Размер открытых ячеек, измеренных с помощью программного обеспечения Gwyddion, варьируется от 12 до 3 мкм.

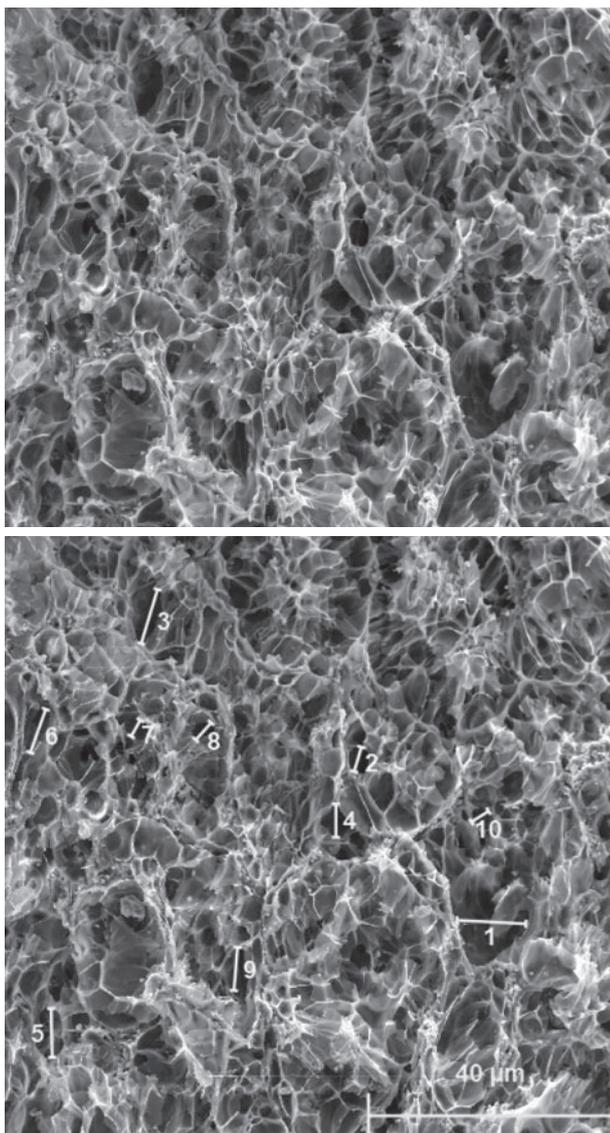


Рис. 6. Микрофотографии поверхности пеноматериалов на основе полиакриламида.

### Заключение

Разработанная технология позволяет получать пенополиимидные материалы на основе полиакриламида, который до этого времени не применялся для получения конструкционных материалов. Для получения пен не требуется сложное оборудование, дорогостоящие реактивы и ручной труд. Разработанные композиции можно перерабатывать различными технологическими приёмами (экструзия, прессование). Получение пен можно проводить как в сушильных шкафах, так и в микроволновых печах. При этом получаемые пеноматериалы имеют высокие физико-механические свойства и высокую термостабильность в широком интервале температур.

Приведенные данные свидетельствуют, что разработанные пеноматериалы являются перспективными для производства изделий, применяемых в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности. Дальнейшее развитие данной тематики открывает возможность получения экономически выгодных пеноматериалов, обладающих уникальными свойствами, а также низкой себестоимостью.

### Литература

1. Бейдер Э.Я. Полиимиды / Э.Я. Бейдер, Е.В. Гуреева, Г.Н. Петрова // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам» №6 – 2012. – С. 2–8.
2. Международная заявка WO 2004024806. Novel, flame-resistant polymethacrylimide foams and methods for the production thereof. – № WO 2004024806 опублик. 25.03.2004.
3. Корниенко П.В. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты/ П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, А.В. Кузнецова, Г.Н. Червякова, Т.А. Хохлова // Пластические массы. – 2013. – №6. – С. 14–18.
4. Гребенева Т.А. Акрилимидообразующие сополимеры и пены на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 18 с.
5. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. – 2011. – № 12. – С. 19–22.
6. Литосов Г.Э., Лавров Н.А., Дворко И.М., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями // Пластические массы. – 2020. – №. 5–6. – С. 25–28.
7. Патент № CN 103086941A, МПК С 07D207/404, N-acryloyl succinimide and synthetic method thereof:/ заявитель и патентообладатель Han Zhaorang, Zhao Li. – №201210594020.7; заявл. 19.12.2012; опублик. 05.8.2013.
8. Байбурдов Т.А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида / Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская. – Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 2004 – 67 с.

## Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций аминными продуктами на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата и поликарбоната

### Investigation of the curing process of epoxy compositions by developed amine products based on household waste polyethylene terephthalate and polycarbonate

*М.Б. АЛИКИН, К.Д. АЛЕКСЕЕВА, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ, И.М. ДВОРКО*

*M.B. ALIKIN, K.D. ALEKSEEVA, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I.M. DVORKO*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
idvorko@rambler.ru

Объектами исследований являются олигомеры-отвердители, полученные аминлизом вторичных бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) алифатическим амином (ПЭПА).

В качестве связующего, отверждаемого полученными олигомерами, выбрана эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 ввиду ее доступности, хороших свойств, приемлемой вязкости и возможности применения в различных областях техники. В работе проведено исследование некоторых параметров отверждения термореактивной смолы промышленным и синтезированными отвердителями.

Определены времена гелеобразования при повышенных температурах (в диапазоне от 50 до 100°C) и энергии активации эпоксикомпозиций, а также изучена конверсия эпоксидных групп в процессе отверждения при комнатной температуре. Анализ полученных данных показал, что структурные особенности макромолекул, вызванные введением фрагментов ПЭТ и ПК, оказывают незначительное влияние на энергию активации, сказываются лишь при отверждении в условиях комнатной температуры и увеличивают жизнеспособность композиций, в то время как время гелеобразования при повышенных температурах в случае всех изучаемых отвердителей практически одинаково.

*Ключевые слова:* полиэтилентерефталат, поликарбонат, эпоксидно-диановая смола, время гелеобразования, энергия активации, конверсия эпоксидных групп

The objects of research are oligomers-hardeners obtained by aminolysis of secondary polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) household waste with an aliphatic amine (PEP).

The epoxy-diane resin of the ED-20 brand was chosen as the binder cured by the obtained oligomers due to its availability, good properties, acceptable viscosity, and wide applicability. The study of some parameters of the curing of thermosetting resin by industrial and synthesized hardeners is carried out.

The gelation times at elevated temperatures (in the range from 50 to 100°C) and the activation energies of epoxy compositions were determined, and the conversion of epoxy groups during curing at room temperature was studied. The analysis of the obtained data showed that the structural features of macromolecules caused by the introduction of PET and PC fragments have a negligible effect on the activation energy and affect only when cured at room temperature and increase the viability of the compositions, while the gelation time at elevated temperatures in the case of all the studied hardeners is almost the same.

*Keywords:* polyethylene terephthalate, polycarbonate, epoxy-diane resin, gelation time, activation energy, conversion of epoxy groups

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-21-24

#### *Введение*

Эпоксидные смолы представляют собой многочисленный класс индивидуальных соединений (мономеров), олигомерных продуктов или линейных термопластичных полимеров, содержащих в молекуле не менее двух эпоксидных ( $\alpha$ -оксидных) или глицидиловых групп, посредством которых происходит формирование пространственно сшитого полимера [1]. Материалы на их основе отличаются комплексом хороших прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и влагозащитных показателей, химической стойкостью, эластичностью при модификации, устойчивостью к вибрационным и небольшим ударным нагрузкам, малой усадкой при отверждении и высокой смачивающей способностью [2]. За счет этих выдающихся свойств эпоксидные смолы применяются в качестве заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, связующего для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов [3]. Потребителями эпоксидных смол являются радиоэлектроника и электротехника, судостроение, химическая и лакокрасочная промышленность, строительство [4].

Свойства полимерных материалов, получаемых на основе эпоксидных смол, зависят в малой степени от типа эпоксидной смолы, в преобладающей – от подбора отвердителя, соотношения «смола–отвердитель», режима отверждения и введения различного рода модифицирующих добавок (например, наполнителей) [1]. В данном случае рассматривается влияние применения разработанных отвердителей на основе вторичных бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) на время жизни и скорость отверждения композиции на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20.

ПЭТ и ПК – достаточно распространенные на сегодняшний день полимеры, широко применяемые в самых разных областях. Из ПЭТ получают волокна (лавсан), из которых изготавливают морские канаты, рыболовные сети, клиновидные и ленточные ремни, пожарные шланги, бельевые мешки, спецодежду, трикотажные изделия, костюмные и декоративные ткани, фильтровальные и прокладочные ткани [5]. В России ПЭТ нашёл широкое применение в изготовлении бутылок и пластиковой тары. Кроме того, растет

интерес к использованию вторичного ПЭТ для производства ценных продуктов химического производства [6–10].

ПК, в данном случае – на основе бисфенола А, используют во многих областях, где необходимы такие качества, как высокая прозрачность, стойкость к нагрузкам и ударам, высокая стойкость к кислотам и щелочам, терлостойкость, температурная стабильность [2]. Биологическая инертность позволила использовать поликарбонат в медицине. Среди наиболее распространённых областей можно выделить электротехнику и электронику, строительство, автомобильную, фотографическую промышленность, изготовление трубопроводов, насосов, деталей бытовых приборов, медицинского оборудования и др.

Совокупность полезных свойств и широта применения ПЭТ и ПК влекут за собой постоянный рост объемов их производства. Непопулярность и слабый уровень развития переработки бытовых отходов в России приводит к тому, что большая часть вторичного ПЭТ и почти весь ПК направляются на свалки и захоронения, что несёт в себе огромное количество негативных моментов, главные из которых: потеря ПЭТ и ПК как ценного сырья, ухудшение экологической ситуации из-за длительной эмиссии продуктов деградации этих полимеров, длительное загрязнение земельных ресурсов и последующая порча потенциальных сельскохозяйственных территорий.

Применение вторичных ПЭТ и ПК в качестве модификаторов материалов на основе эпоксидной смолы может стать интересным направлением их переработки, позволяющим не только обратить внимание на утрату этих полезных ресурсов при их захоронении, но и улучшить физико-механические и технологические свойства получаемых конструкционных материалов.

Для отработки технологии получения материалов на основе эпоксидных олигомеров важным является изучение процесса отверждения. Поэтому в работе было проведено исследование кинетики структурирования модифицированных эпоксидных систем. Процесс отверждения исследован методом определения гелеобразования на нагревательной полимеризационной плитке, а конверсию эпоксидных групп оценивали методом ИК-Фурье спектроскопии.

#### Экспериментальная часть

##### Материалы и реактивы

В качестве основы композиций использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 (Chimex Ltd, Россия), представляющую собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. В качестве промышленного отвердителя использовали ПЭПА (Chimex Ltd, Россия) – жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета без механических включений с молекулярной массой 230–250. Олигомер-отвердитель ПА-Т получен посредством реакции аминолита ПЭТ с алифатическим амином в мольном соотношении 1:4, а ПА-ПК – аминолитом ПК в мольном соотношении 1:4,8. Представленные продукты представляют собой вязкие жидкости от темно-коричневого до темно-зеленого цвета с резким аминным запахом [11, 12].

##### Время гелеобразования

Важная характеристика эпоксидной смолы, зависящая от многих факторов, среди которых особое внимание уделяется содержанию отвердителя в композиции и температуре отверждения. Определение времени гелеобразования проводилось на нагревательной полимеризационной плитке при комнатной температуре и в температурном диапазоне 50–100°C с шагом в 10°C [13]. Полученные данные использовались для расчета энергии активации отверждения по формуле (1) ( $E_a$ , кДж/моль), а также по тангенсу угла наклона линеаризованных зависимостей  $\ln(\tau_{гел}) - f(1/T)$ . Для таких зависимостей можно представить функции вида  $y = kx + b$ , их описывающие, где  $k$  – угловой коэффициент прямой, численно равный тангенсу угла между осью абсцисс и этой прямой, являющийся в данном случае величиной  $E_a/R$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \frac{\tau_1}{\tau_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1)$$

где  $R = 8,314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $\tau_1, \tau_2$  – экспериментальные значения времени гелеобразования, с;

$T_1, T_2$  – температуры, при которых определено время гелеобразования, К.

##### Конверсия эпоксидных групп.

Также изучалась методом ИК-Фурье спектроскопии посредством фиксации изменения интенсивности пика при 914 см<sup>-1</sup>, соответствующего эпоксидным группам [14, 15]. В качестве эталона использовалась интенсивность пика при 1608 см<sup>-1</sup>, характерного для бензольного кольца. Расчет степени превращения эпоксидных групп осуществлялся по формуле (2):

$$\alpha = 100 \cdot \left[ 1 - \frac{(A_{914}/A_{1608})_t}{(A_{914}/A_{1608})_{t_0}} \right], \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, %;  $A_{914}$  – площадь под пиком 914 см<sup>-1</sup>;  $A_{1608}$  – площадь под пиком 1608 см<sup>-1</sup>;  $t$  – время реакции, мин;  $t_0$  – начальный момент реакции, мин.

#### Результаты и обсуждение

Жизнеспособность характеризует время, в течение которого эпоксидная композиция с рассматриваемым отвердителем способна перерабатываться. Важно сказать, что на скорость отверждения композиции сильно влияет масса и толщина отверждаемого слоя, поскольку отверждение эпоксидной смолы – экзотермический процесс, и, если объём реакционной смеси большой, она будет разогревать сама себя, ускоряя процесс сшивания композиции.

Поэтому важно уточнить, что масса каждой из композиций в данном исследовании составляла около 1 г (для обеспечения равномерного нагрева на полимеризационной плитке).

Измерения проводились согласно методике [13], и для всех эпоксидных композиций проводились серии из пяти испытаний. Средние значения времени гелеобразования представлены графически на рис. 1.

Для определения энергии активации процесса отверждения исследуемых композиций построена линеаризованная зависимость и определен тангенс угла наклона прямых, представленных на рис. 2.

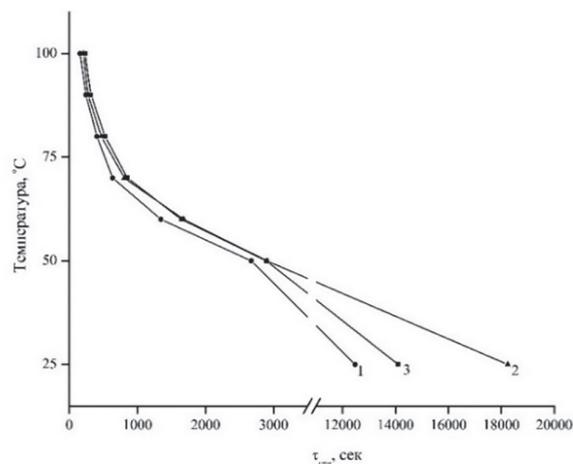


Рис. 1. Влияние температуры отверждения на время гелеобразования. 1 – ЭД-ПЭПА; 2 – ЭД-ПА-Т; 3 – ЭД-ПА-ПК.

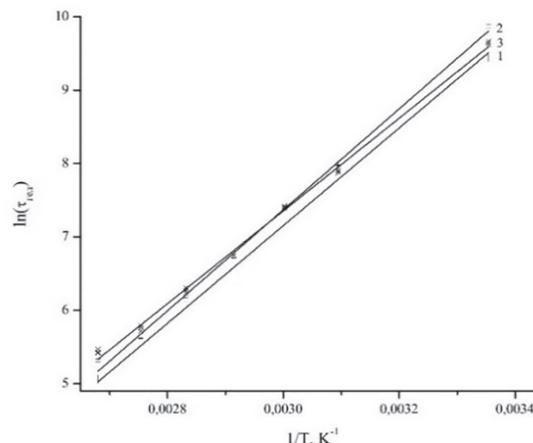


Рис. 2. Линеаризованные зависимости  $\ln(\tau_{гел}) - f(1/T)$  эпоксидных композиций. 1 – ЭД-ПЭПА; 2 – ЭД-ПА-Т; 3 – ЭД-ПА-ПК.

**Таблица 1.** Изменение площади под пиком эпоксидной группы и бензольного кольца в процессе отверждения ЭД-20 отвердителем ПА при соотношении 100 на 10 масс.ч.

Время реакции $t$ , мин	Площадь под пиком эпоксидной группы $A_{914}$ , см <sup>-1</sup>			Площадь под пиком бензольного кольца $A_{1608}$ , см <sup>-1</sup>		
	ПЭПА	ПА-Т	ПА-ПК	ПЭПА	ПА-Т	ПА-ПК
0	1,964	2,298	2,230	0,716	0,989	0,945
5	1,888	2,259	2,229	0,762	0,970	1,040
15	1,765	2,022	2,181	0,783	0,978	1,058
30	1,746	1,885	2,138	0,857	0,972	1,133
60	1,732	1,778	2,044	0,993	1,007	1,194
100	1,620	1,683	1,899	1,078	1,037	1,230

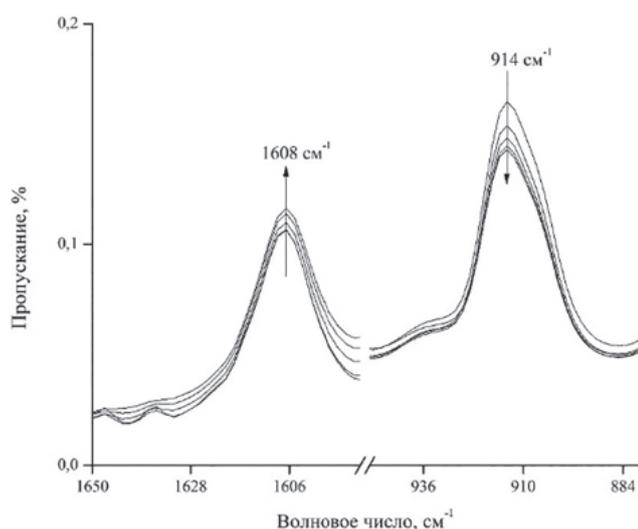
Для полученных зависимостей можно представить функции вида  $y = kx + b$ , их описывающие:

$$y_{\text{ПЭПА}} = 6846,6x - 13,415 \quad (3)$$

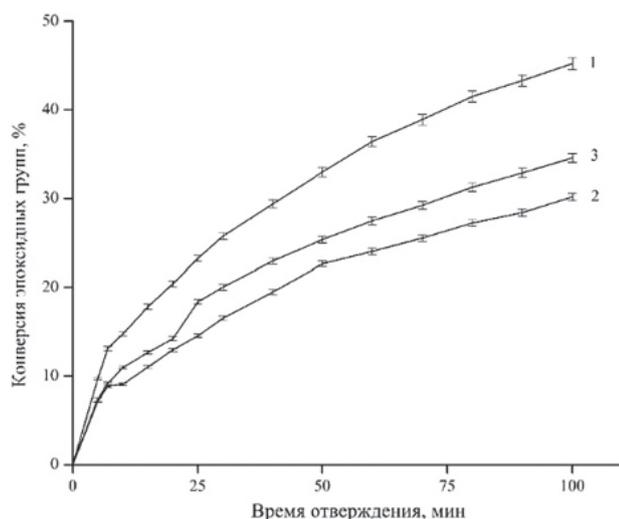
$$y_{\text{ПА-Т}} = 8242x - 17,397 \quad (4)$$

$$y_{\text{ПА-ПК}} = 6978,8x - 13,701 \quad (5)$$

Тогда при домножении коэффициента  $k$  на универсальную газовую постоянную в каждой из зависимостей можно закономерно получить энергии активации, которые будут иметь следующие значения: 51 кДж/моль для композиции с ПЭПА, 68 кДж/моль – для ПА-Т, 57 кДж/моль – для ПА-ПК, что соответствует данным, полученным по формуле (2).



**Рис. 3.** ИК-спектры композиции ЭД-ПЭПА в процессе отверждения, где 1608 см<sup>-1</sup> – пик бензольного кольца, 914 см<sup>-1</sup> – эпоксидный пик;  $\uparrow$  – стрелка указывает на направление изменения площади под пиком в процессе отверждения.



**Рис. 4.** Изменение степени превращения композиций в процессе отверждения: ПЭПА (1), ПА-Т (2) и ПА-ПК (3).

Конверсию эпоксидных групп исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии по изменению интенсивности пика при 914 см<sup>-1</sup>, характерного для эпоксидных групп. В качестве эталона использовали интегральную интенсивность пика при 1608 см<sup>-1</sup>, отнесенную к аналогичной величине пика ароматического кольца.

По полученным данным можно представить изменения площади под пиками, характерными для эпоксидной группы и бензольного фрагмента (таблица 1, рис. 3), а также зависимости степени превращения эпоксидных групп от длительности отверждения (рис. 4).

Полученные результаты свидетельствуют, что введение фрагментов ПЭТ и ПК в композицию существенно влияет на степень превращения эпоксидных групп, уменьшая ее на 10–15%. Уменьшение степени превращения может быть обусловлено достаточно объемными фрагментами ПЭТ и ПК, которые затрудняют взаимодействие аминогрупп с эпоксидными. Увеличение пространства между узлами макромолекул и объясняет увеличение длительности гелеобразования при использовании ПА-Т и ПА-ПК в качестве отверждающих агентов по сравнению с композициями, содержащими ПЭПА.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что введение в состав алифатических аминов фрагментов деструктурированных ПЭТ и ПК увеличивают продолжительность отверждения смолы при комнатной и фактически не влияет на нее при повышенных температурах.

Можно отметить, что время гелеобразования композиций с разными отвердителями при равных температурах в диапазоне от 50 до 100°C практически одинаково. Рассчитанные энергии активации в достаточной степени близки по значениям, в результате чего влияние различия наблюдается только при отверждении композиции без дополнительного нагрева. Это подтверждается данными, полученными посредством изучения конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения методом ИК-спектроскопии – при комнатной температуре формирование трехмерной структуры промышленным отвердителем ПЭПА протекает быстрее (конверсия эпоксидных групп на 10–15% больше по сравнению с ПА-Т и ПА-ПК, которые практически не различаются между собой). Из этого следует, что композиции на основе полученных олигомеров-отвердителей отличаются большей жизнеспособностью при комнатной температуре по сравнению со смолой, отверждаемой промышленным аналогом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90147.

#### Литература

1. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
2. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова – СПб.: Профессия, 2011. – 344 с.
3. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов / – СПб.: Профессия, 2011. – 544 с.
4. Воронков, А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 92 с.
5. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
6. Панфилов Д.А., Дворко И.М., Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – №10. – С. 34–37.
7. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирми // Пласт. массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.

8. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // *Естественные и технические науки*. – М.: Спутник+. – 2014. – №5 (73). – С. 179–183.
9. Panfilov D.A., Dvorko I.M. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds // *Polymer Science, Series D*. – 2018. – Vol. 11, №2. – P. 169–173.
10. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пласт. массы*. – 2019. – №9–10. – С. 20–22.
11. Alekseeva K.D. Determination of the structure of the substance synthesized based on polycarbonate and aliphatic polyamine // *"Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019"*. – М.: INEOS RAS, 2019. – P. 269.
12. Аликин М.Б., Шаботина О.О., Панфилов Д.А. Перспективные способы использования вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных полимерных материалов // *Современные проблемы экологии: доклады XXII междунар. науч.-практич. конференции под общ. ред. В.М. Панарина*. – Тула: Инновационные технологии, 2019. – С. 16–19.
13. ГОСТ Р 57779-2017. Пластмассы. Смолы фенольные. Определение времени гелеобразования на полимеризационной плитке : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые: дата введения 2018-06-01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 4 с.
14. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : введен впервые : дата введения 2018-06- 01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 24 с.
15. ГОСТ Р 57939-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : введен впервые : дата введения 2018-06-01. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 20 с.

# Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов

## Chemical recycling of polyethyleneterephthalate as a method for obtaining effective modifiers of polymer materials

Д.А. ПАНФИЛОВ

D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
panfilov-da@yandex.ru

В статье приводится краткий обзор исследований, проводимых на кафедре химической технологии полимеров (бывшей химической технологии пластмасс) СПбГТИ (ТУ), в области химической деструкции бытовых отходов полиэтилентерефталата с 2008 года по настоящее время. Показано, что применение методов гликолиза и аминолиза ПЭТ позволяет получать полезные продукты, которые могут быть использованы как в качестве самостоятельных связующих (ненасыщенные полиэфирные смолы), так и в качестве эффективных модификаторов, повышающих физико-механические и эксплуатационные свойства уже хорошо зарекомендовавших себя полимерных материалов. В некоторых случаях модификация композиций продуктами химического рециклинга ПЭТ приводит к росту характеристик полимерных материалов до 5 раз.

*Ключевые слова:* вторичный полиэтилентерефталат, гликолиз ПЭТ, аминолиз ПЭТ, рециклинг ПЭТ, пенопласты, конструкционные материалы, модификаторы полимеров, олигоэфиры

The article provides a brief overview of the research carried out at the Department of Chemical Technology of Polymers of SPSIT in the field of chemical destruction of household waste of polyethyleneterephthalate from 2008 to the present. It has been shown that the use of PET glycolysis and aminolysis methods makes it possible to obtain useful products that can be used both as independent binders (unsaturated polyester resins) and as effective modifiers that increase the physical, mechanical and operational properties of already well-proven polymer materials. In some cases, modification of the compositions with PET chemical recycling products leads to an increase in the characteristics of polymer materials by up to 5 times.

*Keywords:* secondary polyethylene terephthalate, glycolysis product, transesterification, unsaturated polyester resin, hardening, ethylene glycol, oligoethers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30

Ни для кого не секрет, что вторичная переработка отходов полимерных материалов является сверхактуальной задачей. Если раньше её решение было делом добровольным, то с началом 21-го века стали разрабатываться государственные программы по сокращению мусора и вовлечению использованных материалов обратно в производственный цикл. Так, в Евросоюзе стоит амбициозная задача к 2035 году довести переработку и вторичное использование материалов до 65%, а доля перерабатываемого пластика должна быть доведена до 50% уже к 2025 году [1]. Для Российской Федерации знаковым стал 2018 год, в котором произошло официальное закрепление статуса программы по снижению твердых выбросов производства в виде так называемой «Стратегии 2030». В документе описываются планы государства и промышленных предприятий по снижению доли захораниваемых отходов и увеличению степени их переработки. Так, например, предполагается, что вторичное использование пластмасс позволит сэкономить к 2025 году 262,5 тыс. тонн, а к 2030 году – 380,6 тыс. тонн нефти [2].

Среди всех видов базовых полимеров, используемых в быту, выделяется полиэтилентерефталат (ПЭТ). Материал обладает комплексом ценных свойств, поэтому получил широкое распространение: из него производят упаковку для продуктов питания, бутылки для напитков, непромокающие ткани, утеплители для одежды, наполнители постельных принадлежностей, ковры. Только в России производство первичного ПЭТ в 2019 году составило 570 тыс. тонн, а объём мировой торговли достиг показателя в 70 млн тонн [3]. Высокий уровень потребления приводит к большому количеству отходов, с которыми жизненно важно бороться.

Очевидно, что проблема не нова, и в настоящий момент в разных странах существует множество методов сбора и рециклинга ПЭТ, а также преодоления сопутствующих этому трудностей. Подробнее с вопросом можно ознакомиться, например, в трудах Франческо Ла Мантии [4]. На кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) с 2008 года ведутся исследования по переработке вторичного полиэтилентерефталата методом химической деструкции в полезные продукты, которые могут использоваться в качестве модификаторов существующих полимерных материалов, применяемых в совершенно разных областях промышленности.

### *Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного ПЭТ*

Первые идеи по использованию продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата в качестве компонентов полимерных систем были представлены в работах доцента кафедры Игоря Михайловича Дворко. В 2005–2010 годах в нашей стране стали активно продвигаться напыляемые пенополиуретаны (ППУ) в качестве теплоизоляционных материалов для утепления жилых и промышленных помещений, судов, техники. Однако всё поставляемое сырьё, компонент А – полиол и компонент Б – изоцианат, было импортным, и его стоимость, а, следовательно, и стоимость конечного продукта, сильно зависели от курса рубля. Производство изоцианата – трудоёмкий и опасный процесс, требующий технически сложного аппаратного оформления, а в отношении полиолов было принято решение попытаться синтезировать их на основе ПЭТ

и недорогих доступных спиртов и простых олигоэфиров. Таким образом, отвечая на вызов отечественной промышленности, были разработаны композиции для получения жёстких ППУ теплоизоляционного назначения на основе продуктов рециклинга ПЭТ.

Синтез олигоэфиров (ОЭФ) проводили путём нагревания двух вариантов смесей: 1) ПЭТ, глицерина и олигопропиленполиолов; 2) ПЭТ и олигопропиленполиолов. В качестве трехфункциональных гидроксилсодержащих олигопропиленполиолов использовали Лапрол 373 и Лапрол 503, а в качестве дифункционального – Лапрол 202. Для получения смеси олигоэфиров с минимально возможной технологической вязкостью при максимальном содержании ПЭТ предварительным экспериментом было определено содержание ПЭТ в смеси 33–50 мас.%. Важной особенностью синтезированных олигоэфиров является возможность разбавления их дополнительным количеством олигопропиленполиолов для регулирования динамической вязкости. Получение образцов жестких пенопластов проводили по стандартной методике [5] смешением компонентов при 20–22°C. В качестве компонента смеси использовали полиизоцианат марки Б, а в качестве катализатора – 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол (продукт УП-606/2). В качестве химического газообразователя использовали добавки воды. Содержание ПЭТ в полученных ППУ составляло до 20 мас.%.

Анализ результатов испытаний свойств пенопластов, содержащих олигоэфиры на основе продуктов деструкции ПЭТ, показал, что прочность при сжатии образцов начинает заметно возрастать при содержании остатков ПЭТ в пенополимере более 14 мас. %. Разрушающее напряжение при сжатии образцов с кажущейся плотностью 38–42 кг/м<sup>3</sup> повышается с 0,22–0,24 до 0,40–0,42 МПа. Причем образцы ППУ, полученные из олигоэфиров на основе смесей глицерина, лапролов и ПЭТ, имеют несколько более высокую прочность, чем образцы, полученные с использованием смеси ПЭТ только с лапролами. Было установлено, что это связано с более высокой частотой и жесткостью полимерной сетки, образующейся при использовании олигоэфиров, полученных с применением смесей глицерина и лапролов.

Таким образом, на основе продуктов химической деструкции ПЭТ были получены теплоизоляционные ППУ с удовлетворительными свойствами [6].

*Конструкционные пенофенопласты,*

*модифицированные продуктами деструкции вторичного ПЭТ*

Положительный практический результат по применению вторичного ПЭТ в ППУ дал стимул для развития исследований в области рециклинга полиэтилентерефталата.

Одним из основных научных направлений кафедры химической технологии пластмасс (такое название она носила до реструктуризации) является разработка конструкционных пеноматериалов. Среди них особое место занимает пенопласт марки Тилен-А, созданный при непосредственном участии Анатолия Федоровича Николаева. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО) находят применение в качестве конструкционных материалов для композитов различного назначения и изделий топливной аппаратуры [7]. Такие материалы представляют собой газонаполненные, закрытоячеистые и мелкопористые пластмассы, которые получают вспениванием и отверждением тер-

морективных композиций при 100–190°C. Однако прочностные характеристики Тилена-А не способны в полной мере удовлетворять требованиям современной промышленности. Матрица пенопласта жёсткая, что является следствием малой длины межузлового фрагмента цепи. Ранее на кафедре уже проводились исследования по модификации Тиленов простыми и сложными олигоэфирами, давшие положительный результат [8, 9]. По совокупности данных было принято решение синтезировать олигоэфиры на основе вторичного ПЭТ, пригодные для регулирования свойств пенофенопластов.

С целью получения гидроксилсодержащих олигоэфиров из вторичного ПЭТ, пригодных для применения в качестве модификаторов новолачных феноло-формальдегидных олигомеров, использовали метод гликолиза. Некоторые рецепты таких олигоэфиров представлены в таблице 1.

Было использовано три способа приготовления модификаторов.

В первом случае процесс получения олигоэфирных продуктов деструкции проводили путем перемешивания измельченного ПЭТ и других компонентов при 230–250°C в течение 1–4 ч. В качестве катализатора использовали ацетат цинка.

Модификаторы ПЛН-202 и ПЛН-503 получали в среде новолачного олигомера, содержание которого составляло 50% от общей массы остальных загружаемых компонентов [10].

Модификаторы с индексом Г получали в две стадии, первая из которых соответствует представленной ранее, а второй является стадия сплавления модифицирующего компонента гексаметоксиметилмеламина (ГМ-3) с синтезированным ранее олигоэфирным продуктом деструкции ПЭТ при температурах 170–180°C в течение 1–2 часов и избытком ГМ-3. Соотношение компонентов составляло 1:2.

При температурах более 180°C наиболее вероятна реакция переэтерификации полиэтилентерефталата глицерином. При удалении из зоны реакции более низкокипящего компонента – этиленгликоля – можно предположить, что в результате взаимодействия будут получаться олигоэфиры преимущественно следующего строения (рис. 1). В составе конечных продуктов синтеза могут присутствовать остатки низкомолекулярных компонентов, таких как этиленгликоль или глицерин. Такие продукты имеют температуры каплепадения по Убеллоде в пределах 48–64°C.

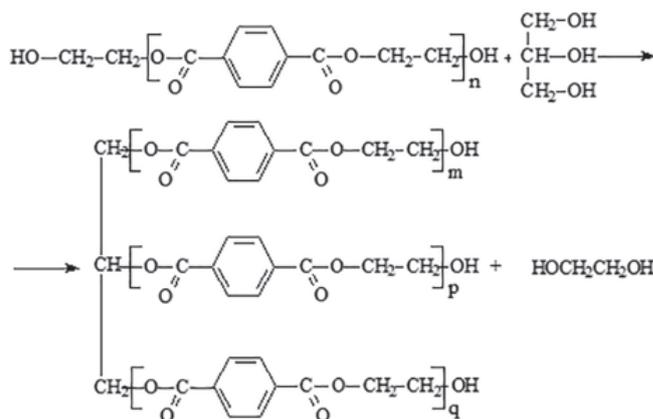


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия ПЭТ и глицерина.

Таблица 1. Рецептуры получения олигоэфирных модификаторов (ОЭМ).

Модификатор	Содержание компонентов, мас. %.					
	ПЭТ	Глицерин	Лапрол-202	Лапрол-503	ГМ-3	НФФО
ПГ-30	70	30	–	–	–	–
ПГ-50	50	50	–	–	–	–
ПЛН-503	25	–	–	25	–	50
ПЛН-202	25	–	25	–	–	50
ПЛ-40	60	–	40	–	–	–
ПЛ-45	55	–	–	45	–	–
ПЛ-50	50	–	50	–	–	–
ПГ-30Г	70	30	–	–	–	–
ПГ-50Г	50	50	–	–	3–10	–
ПЛ-25Г	75	–	25	–	3–10	–
ПЛ-30Г	70	–	30	–	3–10	–

Аналогичным представляется взаимодействие ПЭТ и Лапрол-202 (рис. 2).

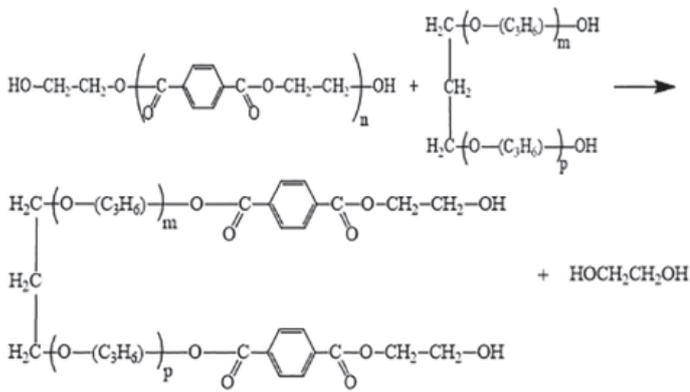


Рис. 2. Схема реакции взаимодействия ПЭТ и олигопропилендиола марки Лапрол-202.

При сплавлении олигоэфирного продукта деструкции ПЭТ с ГМ-3 в соотношении 1:2 при температуре 180°C получают вещества следующего строения (рис. 3). Реакция проходит с выделением метилового спирта. Такие модификаторы представляют собой твердые пластичные вещества с температурой плавления 122–145°C.

Прохождение реакций и строение образующихся модификаторов было подтверждено с помощью ДТА-анализа, ИК-Фурье спектроскопии и  $^1\text{H}$  ЯМР-анализа [11].

Таким образом, были получены и исследованы гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе продуктов химической деструкции вторичного полиэтилентерефталата и глицерина (ГЛН), олигопропилендиола марки Лапрол-202 (Л-202), олигопропилентриола Лапрол-503 (Л-503), олигопропиленполиолов Л-202 и Л-503 в

среде новолачного олигомера, а также олигопропиленполиолов и модифицирующего компонента гексаметоксиметилмеламин. Показано, что полученные олигоэфирные модификаторы (ОЭМ), в зависимости от составляющих их компонентов, представляют собой спектр продуктов от вязких жидкостей до твердых веществ с температурами плавления от 48°C до 172°C.

Для модификации новолачных олигомеров было использовано два метода. Первый осуществлялся путем сплавления СФ-0112 с продуктами термической деструкции вторичного полиэтилентерефталата при 150–160°C в течение 2 ч. Во втором методе операция сплавления была заменена на добавление СФ-0112 в реактор при синтезе модификаторов ПЛН-202 и ПЛН-503. Содержание модификаторов составляло 2–12 мас.ч.

Оценка влияния модификаторов на свойства НФФО проводилась по изменению температуры каплепадения ( $T_{\text{кп}}$ ) и времени гелеобразования (ВГ) с гексаметилентетраминном (ГМТА). Введение ОЭМ в новолачный олигомер марки СФ-0112 приводит к снижению  $T_{\text{кп}}$  со 120–125°C максимально до 84–86°C. В среднем, при введении до 12 мас.ч. модификатора, снижение достигает 20–25°C, что положительно сказалось на режимах производства и морфологической структуре получаемых из новолачных композиций материалов.

Введение всех типов модификаторов, за исключением основанных на олигопропилендиоле, приводит к снижению показателя времени гелеобразования со 120–132 с в среднем на 25–30 с, а добавление модификаторов, содержащих гексаметоксиметилмеламин, позволяет ускорить процесс сшивки в 3–4 раза, сокращая ВГ до 32–35 с. ДТА-исследование процесса взаимодействия НФФО с такими модификаторами показало, что в интервале 135–158°C между ними происходит реакция с экзопиком при 145°C. Данное обстоятельство подтверждает предположение, сделанное при решении

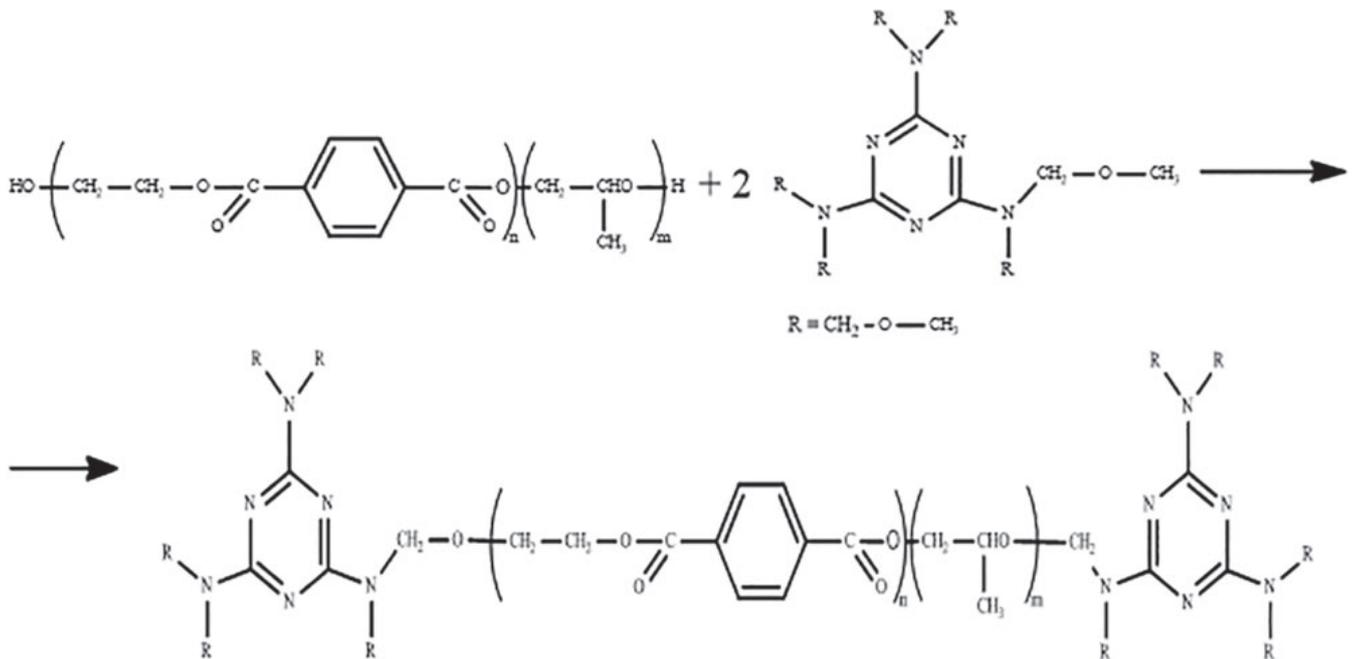


Рис. 3. Схема взаимодействия олигоэфирного модификатора и ГМ-3.

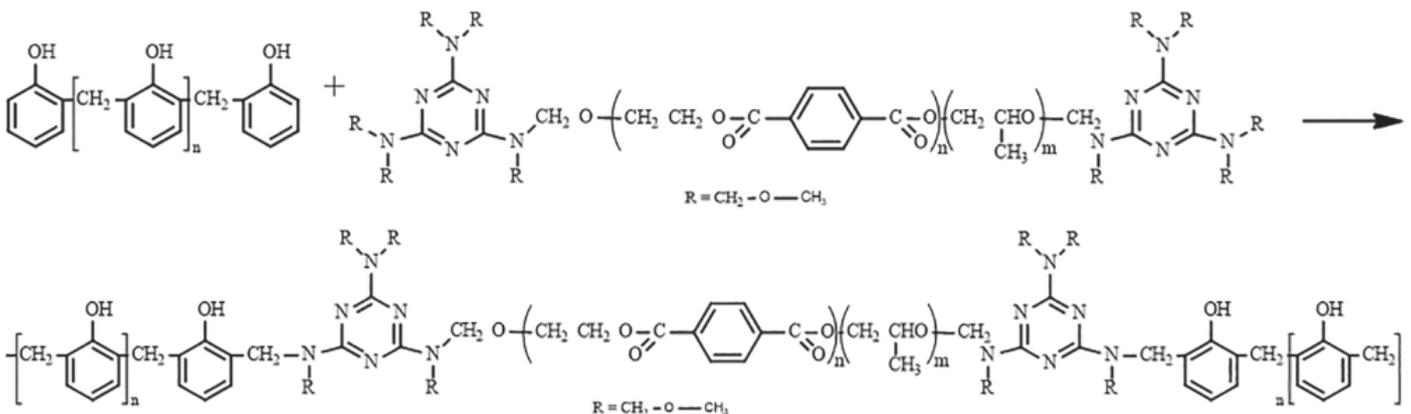


Рис. 4. Схема взаимодействия ОЭМ на основе ПЭТ и ГМ-3 с НФФО при отверждении.

Таблица 2. Свойства модифицированных пенопластов оптимального состава и промышленно выпускаемого пенопласта марки Тилен-А.

Пенопласт	Показатель						
	Разрушающее напряжение, МПа		Гель-фракция, %	Бензопоглощение, мас. %		Водопоглощение, мас. %	
	при сжатии	при изгибе		за 24 ч	за 30 суток	за 24 ч	за 30 суток
Тилен-А	1,2–1,4	0,8–1,0	98,5–99,5	9,7–15,8	16,8–18,8	2,4–3,2	24,0–26,0
ПГ-30	1,7–1,9	1,8–2,0	94,7–95,3	15,0–15,4	44,4–45,2	19,0–21,0	28,3–29,8
ПГ-50	1,4–1,6	1,6–1,8	92,3–93,4	18,5–19,2	50,1–50,6	74,2–74,7	88,2–89,1
ПЛН-202	2,8–3,0	2,6–2,8	95,5–96,0	3,7–4,1	4,3–5,0	2,5–2,8	5,5–7,2
ПЛН-503	1,8–2,0	1,8–2,0	91,7–92,0	37,0–39,0	94,0–98,0	12,0–14,0	64,0–67,0
ПЛ-25	2,2–2,4	2,2–2,4	95,2–96,0	9,8–10,0	52,3–54,1	6,4–7,0	15,8–16,2
ПЛ-30	3,2–3,4	3,2–3,4	–	5,2–6,0	9,8–11,0	5,0–5,5	10,2–11,0
ПЛ-40	3,6–3,8	5,0–5,2	95,5–96,4	3,6–4,3	9,3–10,0	3,1–4,0	9,5–10,1
ПЛ-45	3,2–3,4	4,1–4,3	–	2,5–3,1	4,3–5,0	2,9–3,1	4,3–4,6
ПЛ-50	2,8–3,0	2,6–2,8	96,9–98,0	1,7–1,9	3,7–3,9	2,3–2,5	3,5–3,7
ПГ-30Г	2,6–2,8	1,9–2,1	97,6–98,3	–	–	–	–
ПГ-50Г	2,4–2,6	1,6–1,8	96,2–97,1	60,0–62,0	168,2–169,8	37,0–40,0	148,0–160,5
ПЛ-25Г	3,1–3,3	3,5–3,7	98,7–99,5	30,5–32,1	130,1–133,0	25,7–26,5	84,1–85,9
ПЛ-50Г	2,6–2,8	2,6–2,8	98,0–99,0	7,2–7,7	42,1–43,8	5,7–6,8	34,4–36,1

Таблица 3. Свойства отвержденных эпоксино-новолачно-полиэфирных блок-сополимеров.

Содержание олигоэфира, мас. %	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости при изгибе, ГПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
	при сжатии	при изгибе			
0	164–172	126–148	3,8–4,1	11–14	174–178
2	165–173	130–152	3,9–4,2	12–15	172–176
3	167–173	138–158	4,0–4,2	13–16	168–172
4	168–174	165–186	4,3–4,5	14–18	164–169
5	168–176	148–171	4,1–4,3	15–16	160–165
8	166–178	136–162	3,9–4,1	14–16	156–159
10	164–178	128–156	3,8–3,9	12–15	152–157

вести в ОЭМ ГМ-3 – функциональные группы гексаметоксиметилмеламина позволяющие модификатору встраиваться в полимерную сетку при отверждении, что выражается в большем количестве взаимодействующих с НФФО групп в единицу времени, и, как следствие, приводит к ускорению процесса сшивки. Предложенная схема реакции отверждения представлена на рис. 4.

Для приготовления пенопластов за основу была принята композиция, содержащая 100 мас.ч. новолачной смолы, 9 мас.ч. отвердителя, 2,1 мас.ч. химического газообразователя, 1,5 мас.ч. пенорегулятора и от 2 до 12 мас.ч. олигоэфирных модификаторов на основе вторичного ПЭТ.

Сравнение свойств разработанных пенопластов оптимального состава с использованием рециклингового ПЭТ и промышленно выпускаемого пенопласта марки Тилен-А представлено в таблице 2.

В результате работы было установлено, что применение продуктов деструкции вторичного ПЭТ в составе пенопластов позволяет получить пеноматериалы конструкционного назначения и кажущейся плотностью 140–160 кг/м<sup>3</sup> с показателями разрушающих напряжений, в 3–4 раза превышающими промышленно выпускаемый пенопласт марки Тилен-А и достигающими значений 3,6–3,8 МПа при сжатии, 5,0–5,2 МПа при изгибе, при введении модификатора в количестве 4–6 массовых частей. Использование в составе олигоэфирного модификатора, полученного деструкцией вторичного ПЭТ, глицерина, олигопропилендиола Лапрол-202, олигопропилендиола Лапрол-503 и гексаметоксиметилмеламин позволяет регулировать поглощающую способность пенопластов от 3–5 до 190% по бензопоглощению и от 3–5 до 140% по водопоглощению за 30 суток. Установлено, что применение модификаторов линейного строения с использованием олигопропилендиола Лапрол-202 позволяет увеличивать жизнеспособность порошковых композиций за счет снижения реакционной способности системы. Показано, что такие модификаторы дают возможность получать наиболее равномерную макроструктуру пеноматериалов, вследствие чего, по совокупности физико-механических и эксплуатационных характеристик, являются наиболее перспективными [12–16].

#### *Олигоэфирные продукты химической деструкции ПЭТ в качестве модификаторов полимерных связующих*

Описанные в предыдущем разделе олигоэфирные продукты деструкции вторичного ПЭТ в присутствии олигопропилендиола и

глицерина были успешно применены для модификации полимерных связующих для изготовления абразивных материалов и полимерно-битумных вяжущих, используемых при ремонте и строительстве дорог.

Разработанными олигомерными продуктами разложения вторичного ПЭТ была проведена модификация эпоксино-новолачного блок-сополимера (ЭНБС) с получением эпоксино-новолачно-полиэфирных блок-сополимеров (ЭНБПС).

Исследование свойств олигомерных композиций, отвержденных при 180°C в течение 6 ч, свидетельствует, что зависимость физико-механических характеристик от содержания олигоэфирной компоненты, как правило, носит экстремальный характер. Это наблюдается на примере зависимостей разрушающего напряжения при изгибе, модуля упругости при изгибе и ударной вязкости. При этом оптимальное содержание модифицирующего олигоэфира для получения максимальных показателей составляет 3–5 мас. %.

Свойства отвержденных образцов эпоксино-новолачно-полиэфирных блок-сополимеров на примере использования олигопропилендиола Л-503 представлены в таблице 3.

Показатели ЭНБПС по ряду характеристик существенно выше, чем показатели для ЭНБС. Особенно необходимо отметить повышение разрушающего напряжения при изгибе и модуля упругости при изгибе, которые составляют, соответственно, 165–186 МПа и 4,3–4,5 ГПа.

Повышение физико-механических характеристик отвержденных образцов на основе разработанных связующих обусловлено снижением внутренних напряжений в модифицированных полимерных сетках при оптимальном соотношении компонентов [17].

Практическое использование ОЭМ на основе продуктов деструкции вторичного ПЭТ может быть реализовано в приготовлении полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) для дорожного строительства. ПБВ применяется при строительстве, реконструкции, ремонте дорог, мостов и аэродромов. Его внедрение позволяет повысить деформационную устойчивость полимерасфальтобетона на всем диапазоне эксплуатационных температур, коррозионную стойкость покрытий, а также безопасность движения автомобилей.

Было изготовлено три варианта ПБВ с полимерными модификаторами на основе вторичного полиэтилентерефталата. Результаты исследования эксплуатационных характеристик полученных композиций представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнительные характеристики битума нефтяного дорожного марки БНД 60/90, приготовленных с добавками.

Наименование показателя	Модификатор на основе вторичного ПЭТ			Норма по ГОСТ Р 52056-2003
	ПЛ-25 ( $T_{пл} = 170-180^\circ\text{C}$ )	ПЛ-30 ( $T_{пл} = 110-120^\circ\text{C}$ )	ПГ-40 ( $T_{пл} = 55-65^\circ\text{C}$ )	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25°C	58	57	61	Не менее 60
Растяжимость, см, при 25°C	46,5	32	51,8	Не менее 25
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	52,9	52,8	64	Не ниже 54
Изменение температуры размягчения после прогрева	0,9	1,3	2,8	Не более 5

Полученные данные показывают, что олигоэфирные на основе вторичного ПЭТ могут использоваться в качестве модифицирующих добавок в полимерно-битумное вяжущее. Основные показатели ПБВ (пенетрация, температура размягчения, растяжимость) в пределах погрешности соответствуют нормам ГОСТ Р 52056-2003. В отличие от полимеров стирол-бутадиен-стирольной структуры, которые в настоящее время применяются в приготовлении вяжущих, используемые добавки значительно дешевле. Введение их в битумный композит не требует специальной адаптации оборудования, что, несомненно, делает связанные с ними разработки актуальными [18].

#### Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного ПЭТ

Успешные работы по созданию эффективных модификаторов на основе отходов ПЭТ привели к следующему шагу – разработке таких продуктов, которые сами могли бы выступать в роли полимерного связующего.

Гликолиз вторичного ПЭТ путем переэтерификации позволяет получать терефталевые олигомеры, которые, в свою очередь, могут реагировать с малеиновым ангидридом и другими двухосновными кислотами до образования ненасыщенных полиэфирных смол (НПС).

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ добавляли этиленгликоль (ЭГ). Массовое соотношение ПЭТ к ЭГ составляло 1:0,1; 1:0,2; 1:0,3; 1:0,4; 1:0,5. Смесь загружали в трёхгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и термодару, подсоединенную к датчику температуры. Процесс проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода. Реакционную массу нагревали до 190–210°C, в пределах точки кипения ЭГ (198°C). Процесс гликолиза осуществляли в течение 1 часа после полного расплавления хлопьев вторичного ПЭТ, в присутствии 0,5 мас.ч. ацетата цинка.

Таблица 5. Рецептуры исследуемых продуктов переэтерификации ПЭТ с ЭГ.

Название композиции	Состав композиции, мас.ч.			
	ПЭТ	ЭГ	МА	ФА
Н-ПЭГТ-0,1	100	10	25	25
Н-ПЭГТ-0,2	100	20	25	25
Н-ПЭГТ-0,3	100	30	25	25
Н-ПЭГТ-0,4	100	40	25	25
Н-ПЭГТ-0,5	100	50	25	25

Для получения ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым (МА) и фталевым ангидридом (ФА). В колбу загружали

Таблица 6. Физико-механические характеристики отвержденных композиций НПС.

Ускоритель, 0,5 мас.ч.	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Фактическая плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>	Содержание гелевой фракции, %	Термостойкость, °C
Гидроксид марганца	28,5	1090	84	220
Стеарат кобальта	27,0	1100	78	180
Ацетилацетон	11,4	1160	46	140

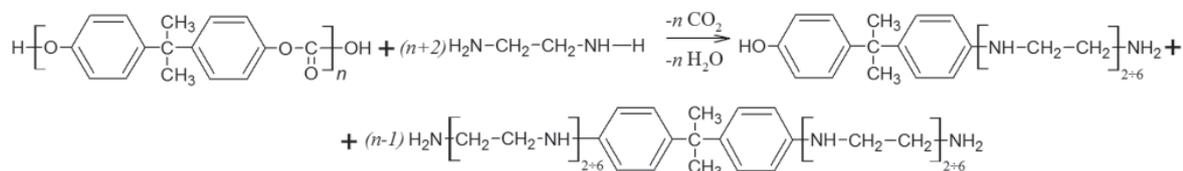


Рис. 5. Предполагаемая схема реакции взаимодействия ПЭТ и ПЭПА.

расчётное количество реагентов (таблица 5). Переэтерификацию проводили при температурах 190–210°C.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры растворенную в мономере смолу вводили каталитическую систему Бутанокс М-50 в количестве 2,5 мас.ч. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток. Свойства полученных материалов на основе композиции Н-ПЭГТ-0,5 представлены в таблице 6.

Разработанные ненасыщенные полиэфирные смолы на основе гликолизованного продукта Н-ПЭГТ-0,5 отверждаются под действием известных промышленно выпускаемых каталитических систем. Анализ влияния различных ускорителей на физико-механические и эксплуатационные характеристики материалов позволил установить, что наилучшими ускорителями в данных системах являются стеарат кобальта и гидроксид марганца.

Термомеханические испытания образцов указывают на высокую термостойкость материалов, 10% деформация была достигнута при температурах 180–220°C. Полученные материалы обладают высоким содержанием гелевой фракции (78–84%), являются жесткими и не дают усадки при отверждении [19].

#### Отвердители эпоксидных смол, модифицированные продуктами деструкции вторичного ПЭТ

Ранее было установлено, что модификация различных олигомерных связующих продуктами химического рециклинга ПЭТ приводит к повышению физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Было принято решение опробовать разработанные олигоэфирные продукты для регулирования свойств заливочных эпоксидных вспенивающихся композиций холодного отверждения. Однако в этом случае положительных результатов добиться не удалось: введение низковязких ОЭМ на основе ПЭТ приводило к нарушению макромолекулярной структуры получаемых пенопластов и низкой степени сшивки, а высоковязкие ОЭМ нарушали процесс образования пены. Как следствие, образцы имели пониженные прочностные характеристики, а кажущаяся плотность не поддавалась прогнозированию.

Было решено пойти по пути внедрения фрагментов ПЭТ непосредственно в сетку отверждающейся эпоксидной смолы. Исследования привели к развитию ещё одного направления работ кафедры: химическому рециклингу полиэтилентерефталата методом аминлиза.

В качестве основы для синтеза отвердителя был выбран промышленный сшивающий агент ПЭПА, представляющий собой смесь линейных алифатических аминов. Получаемые продукты представляют собой вязкие жидкости светло-коричневого цвета [20].

При совмещении ПЭПА с ПЭТ протекает реакция аминлиза, в результате которой, предположительно, происходит встраивание

фрагментов деструктированного полимера в цепи полиаминного отвердителя – ПА-Т. Содержание ПЭТ в синтезированном продукте составляет 25 мас.%. Структура полученных соединений устанавливалась методом ИК-спектроскопии и представлена на рис. 5.

В качестве эпоксидной смолы, на которой оценивалось влияние продуктов аминолита ПЭТ, выступала эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20, ввиду ее доступности, хороших свойств и подходящей для заливочных компаундов вязкости.

Пенопласты получали путём смешения трёх компонентов: ЭД-20, вспенивателя и отвердителя ПА-Т.

Физико-механические испытания пеноматериалов показали перспективность использования разработанных отвердителей с применением продуктов аминолита ПЭТ. Получаемые пеноэпоксиды отличаются повышенной пластичностью, в сравнении с немодифицированными материалами, и повышенными показателями прочности при сжатии и содержанием гель-фракции – 4,7 МПа и 91,9% соответственно [21].

#### Заключение

Работы, проводимые на кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) в области химического рециклинга полиэтилентерефталата, показывают перспективность и высокую практическую значимость выбранного направления исследований. С одной стороны, использование вторичного ПЭТ для модификации существующих полимерных материалов позволяет решать глобальную проблему переработки бытовых отходов, что ведет к снижению экологической нагрузки, экономии дорогостоящих сырьевых ресурсов. С другой стороны, позволяет получать новые продукты и материалы с целым комплексом полезных свойств и улучшенных физико-механических и эксплуатационных характеристик. По результатам исследований в области модификации полимеров продуктами химической деструкции ПЭТ было получено два патента РФ на изобретение [10, 18] и находится в рассмотрении одна заявка [20].

#### Литература

- European Union. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union. – 2008.
- Российская Федерация. Распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 N 84-р «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года». – Москва, 2018. – 59 с.
- Волкова, А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров / А.В. Волкова. – Москва. Центр развития НИУ ВШЭ, 2020. – 74 с.
- Ла Мантя, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантя. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
- Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
- Дворко, И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата / И.М. Дворко, Д.А. Панфилов // Естественные и технические науки. – М.: Спутник+, 2014. – № 5 (73). – С. 179–183.
- Дворко, И.М. Свойства пенопластов Тилен-А и области их применения / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева // В сб. Новые пластмассы и эластомеры: Мат-лы науч.-техн. семинара. – Санкт-Петербург: МЦЭНТ, 1996. – С. 14–16.
- Дворко, И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных сложными олигоэфирами / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева, М.В. Мохов // Пластические массы. – 2004. – №3. – С. 40–41.
- Дворко, И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирами / И.М. Дворко, Л.В. Щемелева, М.В. Мохов // Пластические массы. – 2011. – №9. – С. 33–35.
- Пат. 2496805 Российская Федерация, МПК С 08 J 11/04. Способ получения полимерных композиций с использованием стадии переработки отходов полиэтилентерефталата / Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А. и др.; заявитель и патентообладатель Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А. и др. – 2011143206/05; заявл. 25.10.11; опубл. 27.10.13.
- Панфилов Д.А. Композиции и пеноматериалы конструкционного назначения, модифицированные олигомерами на основе вторичного полиэтилентерефталата: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Д. А. Панфилов; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2015. – 157 с.
- Панфилов, Д.А. Дифференциальный термический анализ порошковых композиций на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров и продуктов деструкции полиэтилентерефталата / Д.А. Панфилов, В.К. Кретьяновский, И.М. Дворко // Естественные и технические науки. – М.: Спутник+, 2013. – № 3(65). – С. 314–319.
- Панфилов, Д.А. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами / Д.А. Панфилов, И.М. Дворко // Пластические массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
- Панфилов, Д.А. Регулирование свойств терморезистивных пенопластов вторичным полиэтилентерефталатом / Д.А. Панфилов, Р.Я. Дебердеев, И.М. Дворко // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2014 – Т.17, №9 – С. 123–125.
- Панфилов, Д.А. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения / Д.А. Панфилов, И.М. Дворко, М.Б. Аликин, Г.Э. Литосов // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2016. – №10. – С. 34–37.
- Panfilov, D.A. The Effect of Oligoethers Based on Secondary Polyethylene Terephthalate and Oligopropylene Diol on the Properties of Novolac Compounds / D.A. Panfilov, I.M. Dvorko // Polymer Science, Series D, 2018, Vol. 11, No. 2, pp. 169–173.
- Получение и исследование эпоксидно-новолачно-полиэфирных блок-сополимеров / В.В. Цой, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, Е.В. Москалев // Актуальные вопросы современной науки: Материалы международной научной конференции. – СПб.: Открытие, 2012. – С. 45–47.
- Пат. 2573012 Российская Федерация, МПК С 08 J 11/24, С 08 L 95/00. Полимерно-битумное вяжущее / Сыроежко А.М., Дворко И. М., Панфилов Д. А., и др.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СПбГТИ(ТУ). – 2015101201/05; заявл. 19.01.15; опубл. 20.01.16. Бюл. № 2.
- Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Н.А. Лавров // Пластические массы. – 2019. – № 9–10. – С. 20.
- Заявка 2019129956 Российская Федерация, С 08 G 11/04. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата для конструкционных материалов / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Г.Э. Литосов и др.; – 2019. заявл. 23.09.2019. 21.
- Влияние динамической вязкости эпоксидной композиции на свойства пеноматериалов, получаемых на ее основе / Д.А. Панфилов, М.Б. Аликин, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Г.Э. Литосов, Ю.В. Полякова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №6. – С. 5–9.

## Потенциал и практическая реализация биоактивных производных поливинилсукцинатов

### Potential and practical implementation of bioactive polyvinylsuccinate derivatives

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

L.I. SHAL'NOVA, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Представлен обзор работ, отражающих исследования авторов по синтезу и изучению физико-химических свойств полимерных биологически активных веществ (БАВ). Результаты исследований проанализированы во взаимосвязи со специфической биологической активностью полимеров с целью установления возможности прогнозирования их пролонгированного действия на основании значений констант образования, устойчивости, диссоциации и других характеристик комплексов ионогенных полимеров и БАВ с привлечением методов потенциометрического титрования, кондуктометрии, вискозиметрии, термических методов анализа, равновесного диализа, биологических испытаний.

**Ключевые слова:** Полимерные биоактивные вещества, пролонгированное действие лекарственных веществ, прогнозирование биологической активности, ионогенные полимеры, межмолекулярные комплексы, константы образования, константы устойчивости, константы диссоциации, биологические свойства полимеров

A review of the works reflecting the authors' research on the synthesis and study of the physico-chemical properties of polymer biologically active substances (BAS) is presented. The research results are analyzed in relation to the specific biological activity of polymers in order to establish the possibility of predicting their prolonged bioactive effect based on the values of the constants of formation, stability, dissociation and other characteristics of complexes of ionogenic polymers and BAS using methods of potentiometric titration, conductometry, viscometry, thermal analysis methods, equilibrium dialysis, biological tests.

**Keywords:** Polymer bioactive substances, prolonged action of medicinal substances, prediction of biological activity, ionogenic polymers, intermolecular complexes, formation constants, stability constants, dissociation constants, biological properties of polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-31-34

Основные научные положения одного из перспективных направлений полимерной науки – создания полимерных биоактивных веществ пролонгированного действия – были сформулированы членом-корреспондентом АН СССР, доктором технических наук, профессором Сергеем Николаевичем Ушаковым. Основой разработки биоактивных полимеров пролонгированного действия является возможность низкомолекулярных биологически активных веществ (БАВ) при их включении в структуру полимера сохранять свою специфическую фармакологическую активность и проявлять её длительное время в результате постепенного дозированного высвобождения БАВ. Основанное С.Н. Ушаковым научное направление развивалось в исследованиях заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора химических наук, профессора Анатолия Федоровича Николаева и продолжается его учениками.

Использование того или иного полимера-носителя определяется особенностью поставленной фармакологической и фармацевтической задачи в создании нового полимерного производного лекарственного вещества. В связи с особенностями и закономерностями процессов получения полимерных соединений необходимым является изучение реакционной способности (со)мономеров в реакциях (со)полимеризации, функциональных групп (со)полимеров в реакциях их полимераналогичных превращений, микроструктуры, конформационного состояния макромолекулярных цепей и других физико-химических свойств.

Целью проводимых исследований было определение взаимосвязи химического состава и строения гидрофильных и гелеобразующих функциональных полимеров-носителей и их производных с биологической активностью, установление методов оценки возможности образования полимерных БАВ и физико-химических свойств, обуславливающих пролонгирование их биологического действия. Для оценки такой возможности использовались методы вискозиметрического и потенциометрического титрования, кон-

дуктометрии, диализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии.

В работах [1–4] детально рассмотрены особенности (со)полимеризации N-винилсукцинимида (ВСИ), N-винилпирролидона (ВП), винилацетата (ВА), акриловой кислоты (АК), малеинового ангидрида (МА) и получения их полимераналогов в различных условиях, определяющих возможность образования полимеров заданного строения, а также предложены и апробированы на примере синтезированных объектов физико-химические методы, позволяющие моделировать и прогнозировать пролонгацию биологически активного действия полимерных соединений.

При проведении сополимеризации мономеров, сильно отличающихся по активности (табл. 1), был применен компенсационный метод, заключающийся в поддержании постоянного, рассчитанного для конкретного процесса, концентрационного соотношения сомономеров в реакционной среде.

Постоянство соотношения мономеров в составе сополимеров достигается путем непрерывного дозирования более активного мономера в среду реакции. Расчет скорости дозирования базируется на продолжительности реакции сополимеризации, заданном количестве сомономеров и образующегося в итоге сополимера, на количественном составе сополимера и значениях относительной активности сомономеров [1, 4]. Для заданного соотношения мономеров в составе сополимера, исходя из уравнения состава сополимеров, определяется количество более активного сомономера в исходной смеси мономеров, загружаемое перед началом синтеза, и количество мономера для дозирования. Эффективность метода подтверждается на примере свойств сополимеров винилацетата (ВА) или N-винилпирролидона (ВП) с более активным мономером N-винилсукцинимидом (ВСИ) в широком диапазоне заданных для сополимеров составов  $(VA)_m - (VSI)_n$  и  $(VP)_m - (VSI)_n$ , где значения  $m$  и  $n$ , мол. %, могут быть в диапазоне  $n = 1 \div 99$  и  $m = 100 - n$ .

Таблица 1. Константы сополимеризации ( $r$ ) ВСИ с ВА и ВСИ с ВП в разных средах [1].

Сомомеры $M_1-M_2$	Условия проведения реакции			$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
	Среда	Инициатор	Температура, °С			
ВСИ-ВА	В массе	ПБ	65	5,10	0,17	0,87
ВСИ-ВА	Этанол	ПБ	70	5,62	0,17	0,96
ВСИ-ВА	Вода	ПА-СН	25	1,16	0,02	0,023
ВСИ-ВА	ДМСО*	ДАК	70	2,78	0,04	0,11
ВСИ-ВП	В массе	ДАК	45	1,3	0,41	0,53
ВСИ-ВП	Этанол	ДАК	60	1,5	0,40	0,60
ВСИ-ВП	Вода	ДАК	60	1,05	0,66	0,69
ВСИ-ВП	Дихлорэтан	ДАК	60	1,54	0,30	0,46

Примечание: ПБ – пероксид бензоила; ДАК – динитрил азобисизомаляной кислоты; ПА-СН – редокс система персульфат аммония-сульфит натрия; ДМСО – диметилсульфоксид; \* – при соотношении ВСИ:ДМСО = 1:3.

Однородность структуры сополимеров ВА-ВСИ и ВП-ВСИ, равномерность чередования звеньев сомономеров, которые подтверждены на основании результатов ИК- и ПМР-спектроскопии, важны для реакций полимераналогичных превращений. Полнота протекания реакций в цепях полимеров и свойства образующихся продуктов, в том числе характеристики токсичности сополимеров винилового спирта с N-винилсукцинаминовой кислотой (ВС-ВСАК) и N-винилпирролидона с N-винилсукцинаминовой кислотой (ВП-ВСАК), использованных и пригодных в качестве модификаторов полимеров – носителей биоактивных веществ, в значительной степени определяются микроструктурой полимерного носителя-модификатора [1–4].

Исследования вискозиметрических параметров, гидродинамических, конформационных характеристик водорастворимых (со)полимеров – модификаторов биологически активных лекарственных веществ актуальны для оценки состояния и биодоступности в условиях среды организма синтезируемых полимерных биоактивных соединений. Изучение характера поведения полиэлектролитов проведено на основе сополимеров ВС-ВСАК, ВП-ВСАК, ВП-МК и ВСИ-МК (N-винилпирролидона или N-винилсукцинимид и малеиновой кислоты). Сополимеры N-винилпирролидона или N-винилсукцинимид с малеиновой кислотой были получены путем гидролиза сополимеров ВП или ВСИ с малеиновым ангидридом (МА) регулярного строения, в котором соотношение звеньев сомономеров составляет 1:1 и определяется образованием мономерного комплекса ВП-МА или ВСИ-МА с последующей его гомополимеризацией.

Характер поведения сополимеров-полиэлектролитов изучали в зависимости от степени их ионизации, pH среды и природы противоиона, в том числе биоактивного соединения, с применением метода вискозиметрического титрования [5]. Результаты показали, что увеличение вязкости водных растворов сополимеров и, соответственно, разбухание макромолекулярного клубка зависит от природы, строения, состава ионного сополимера, а также от строения ионизирующего противоиона. Связывание объемных гидрофобных частиц противоионов, например, тетрабутиламмония или адамантиламина и других БАВ, происходит в меньшей степени, чем ионов натрия, и определяет наиболее вероятную развернутую конформацию заряженного полииона, удерживающего в то же время органический противоион в зоне своего электростатического действия. Такое взаимодействие обеспечивает возможность диссоциации полимерного комплекса солевого типа, постепенный выход, высвобождение связанного фрагмента БАВ из полимерной структуры.

Таблица 2. Константы образования ( $\beta_n$ ) и устойчивости ( $K_{уст}$ ) полимерных комплексов АА, АЭА, НЭА [2].

Сополимер	$pK_a$	АА		АЭА		НЭА	
		$\lg\beta_n$	$\lg K_{уст}$	$\lg\beta_n$	$\lg K_{уст}$	$\lg\beta_n$	$\lg K_{уст}$
ВС-ВСАК-11	4,95	-1,58	3,37	–	–	-1,65	3,35
ВС-ВСАК-27	5,00	-1,65	3,35	-1,69	3,31	-1,75	3,40
ВС-ВСАК-56	5,15	-1,70	3,45	-1,80	3,35	–	–
ВП-ВСАК-10	4,95	-1,62	3,33	–	–	–	–
ВП-ВСАК-27	5,00	-1,65	3,35	–	–	–	–
ВП-ВСАК-43	5,05	-1,74	3,31	–	–	–	–
ПВСАК	5,50	-2,40	3,10	-2,66	2,84	-2,76	2,74
ВСИ-МК(перв)	4,40	-1,40	3,00	–	–	–	–
ВСИ-МК(втор)	10,40	-6,49	3,91	–	–	–	–

Примечание: ВСИ-МК(перв) – I степень диссоциации –COOH групп, ВС-МК(втор) – II степень диссоциации соседних –COOH групп.

Информативными методами изучения диссоциации полимерных солей, полимерных ионогенных соединений БАВ, способных к пролонгированному выделению связанного БАВ, являются потенциометрическое титрование и кондуктометрия. Эффективность действия биоактивных веществ, включенных в структуру полимера в результате их комплексообразования и образования ионогенных связей, зависит от устойчивости таких ионогенных комплексов и их способности диссоциировать. Основной термодинамической функцией, характеризующей комплексы в растворе, является константа устойчивости. В рассматриваемых случаях изучаемых объектов в процессе комплексообразования участвуют поликислота и молекулы биоактивного аминосоединения в роли комплексообразователя.

С целью установления влияния состава, строения полимера и биоактивного аминосоединения (адамантиламина (АА), 1-адамантилэтиламина (АЭА), 1-норборнилэтиламина (НЭА)) на устойчивость их комплексов в водном растворе были определены константы образования ( $\beta_n$ ) и устойчивости ( $K_{уст}$ ) с использованием пригодных для полиэлектролитов методов Бьеррума, Грегора, Мандела, Лойта и на основании результатов потенциометрического титрования [2].

Анализ величин констант образования и устойчивости полимерных комплексов солевого типа показывает, что с увеличением количества карбоксилсодержащих звеньев в сополимере одной природы константа образования комплекса уменьшается (табл. 2). Это свидетельствует о затруднении процесса комплексообразования, что находится в соответствии с величинами констант ионизации (констант диссоциации  $K_a$ ). В то же время устойчивость комплексов мало зависит от состава сополимера в рассматриваемом диапазоне.

Для комплексов сополимеров ВС-ВСАК и ВП-ВСАК с одинаковым содержанием звеньев ВСАК константы образования и устойчивости имеют одинаковую величину. Отличия констант образования и устойчивости комплексов поли-N-винилсукцинаминовой кислоты (ПВСАК) и сополимера ВСИ-МК могут быть результатом более плотного расположения карбоксильных групп и особенностями конформации макромолекул поликислоты в растворе [5]. Уменьшение диссоциации поликислоты, с одной стороны, затрудняет образование комплексов, а с другой – повышает их устойчивость.

Для изучения электропроводности синтезированных полимерных комплексов солевого типа и интерпретации результатов применен метод Латтея-Качальского [6].

Анализ величин констант диссоциации полимерных солей показывает, что с увеличением количества карбоксильных групп в (со)полимере одной природы диссоциация его солей уменьшается

(табл. 3). Заметное отличие величин  $K_d$  солей сополимера ВС-ВСАК-11 может быть обусловлено малой величиной связывания противоионов, что приводит к их большей подвижности и к увеличению электропроводности растворов солей.

Заметное уменьшение диссоциации полимерных солей по сравнению с гидрохлоридами биологически активных аминокислотных соединений вполне вероятно и обуславливает их пролонгированное действие.

Метод потенциометрического титрования был применен также для идентификации взаимодействия поликислотного полимера с биоактивным соединением основного характера. Для многих исследованных БАВ, которые нерастворимы в воде, взаимодействие с водорастворимым полимером приводит к образованию водорастворимого соединения. В ряде случаев образующиеся соединения полимерных кислот и органических оснований:

- (10-(3-диэтиламинопропионил)-2-(этоксикарбониламино)-фенотиазин) – этацизин;

- (хинуклидил-3-дифенилкарбинол) – фенкарбол;

- (3-(4-метил-1-пиперазинил-иминометил)-рифампицин SV) – рифампицин и другие [7] были малорастворимы в воде, но свидетельством взаимодействия реагентов с образованием их полимерной соли являются изменения электропотенциала и pH среды при постепенном дозированном введении рассчитанного количества аминокислотного соединения в виде тонкодисперсного порошка («сухое титрование»). Результаты ИК- и ПМР-спектроскопии выделенных продуктов подтверждают ионогенный характер связи полимер-БАВ [4, 8].

Тенденции в результатах исследований карбоксилсодержащих полимеров с применением физико-химических методов идентификации образования полимерных производных БАВ и их свойств воспроизводятся и в случае ионогенного полимера-носителя основного характера, например, сополимера винилового спирта и гид-

ризида N-винилсукцинаминовой кислоты (ВС-ГВСАК), использованного для модификации БАВ кислотного характера [9].

Модификация полимеров N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот в результате присоединения к ним рассчитанного количества люминесцирующего вещества (9-аминоакридина) использована для определения характера распределения и длительности выведения полимерных препаратов из организма животных [10].

С использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и с целью расширения ряда физико-химических свойств БАВ, характеризующих их способность к пролонгированному действию, определены условия термической диссоциации полимерных соединений – аналогов адамантиламина (АА), 1-(1-адамантил)этиламина (ремантадина (АЭА)), 3,5-диметиладамантиламина (мемантина (ДМААМ)), адапромина, а также 2,4,6-триметиланилида диэтиламиноуксусной кислоты (тримекаина) [7], полимерных солей лития и натрия, синтезированных на основе (со)полимеров N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот. Установлено выраженное смещение эффекта диссоциации полимерных соединений в сравнении с положением эндоэффекта диссоциации низкомолекулярных аналогов – сукцинатов, карбонатов, гидрохлоридов БАВ. Такое отличие может быть обусловлено эффектом кооперативного связывания БАВ в структуре полиэлектролита, определяющим пролонгированное выделение и действие БАВ [11, 12].

Применение для испытаний полимерных соединений БАВ метода диализа равновесного или при смещении равновесия, моделирующих в водной среде условия живого организма, в сочетании с испытаниями специфической биологической активности и токсичности полимерных БАВ на животных, показало возможность прогнозирования пролонгации биоактивного действия БАВ, включенных в структуру ионогенных полимеров.

Таблица 3. Константы диссоциации полимерных солей аминокислотных соединений АА, АЭА, НЭА [2, 6].

Кислотный компонент соли	Свойства полимерных солей указанных аминокислотных оснований								
	АА			АЭА			НЭА		
	$\alpha$	$pK_d$	$[\eta]$ , дл·г <sup>-1</sup>	$\alpha$	$pK_d$	$[\eta]$ , дл·г <sup>-1</sup>	$\alpha$	$pK_d$	$[\eta]$ , дл·г <sup>-1</sup>
ВС-ВСАК-11	0,8	2,65	0,18	–	–	–	–	–	–
ВС-ВСАК-27	0,55	3,05	0,26	0,59	2,92	0,26	0,466	3,78	0,22
ВС-ВСАК-56	0,53	3,15	0,27	0,56	3,07	0,28	0,434	3,80	0,24
ПВСАК	0,57*	3,20	0,5**	–	–	–	0,460*	3,76	0,41**
ВП-ВСАК-27	0,58	2,96	0,21	–	–	–	–	–	–
HCl	–	0,42	–	–	0,35	–	–	0,178	–

Примечание:  $\alpha$  – степень диссоциации полимерной соли определена при концентрации  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;

\* – степень диссоциации полимерной соли при концентрации  $0,625 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>;

$[\eta]$  – характеристическая вязкость определена в водном растворе  $c(\text{NaCl}) = 0,5$  моль·л<sup>-1</sup>;

\*\* – характеристическая вязкость определена в водном растворе  $c(\text{HCl}) = 0,01$  моль·л<sup>-1</sup>.

Таблица 4. Динамика выделения БАВ в условиях диализа полимерных соединений и уровень их специфического действия в соответствующий период времени.

Полимерное соединение	Количество высвободившегося БАВ (%) и уровень биоактивного действия (%) полимерного соединения в указанный период (ч)				Кратность снижения токсичности ***
	24		72		
	высвободившееся БАВ	индекс ** защиты полимера	высвободившееся БАВ	индекс ** защиты полимера	
ВС-ВСАК-11-АА	34,7	70	48,4	55	2,0–2,4
ВС-ВСАК-27-АА	24,5	80	40,5	76	2,0–2,4
ВС-ВСАК-56-АА	25,6	80	42,0	78	2,0–2,3
ПВСАК-АА	30,8	82	40,1	70	2,1–2,4
ВП-ВСАК-27-АА	22,8	79	40,8	75	2,0–2,5
ВС-ВСАК-27-АЭА	22,5	82	40,1	78	2,2–2,5
ВС-ВСАК-27-НЭА	22,0	79	40,0	76	1,9–2,4
ВС-ВСАК-27-ДМАА	22,0	54	41,5	48	1,5–2,0
ВП-ВСАК-27-ДМАА	22,2	55	41,0	45	1,5–2,0
ПВСАК-ДМАА	25,1	55	50,0	50	1,5–1,9
ПАК-АА-25	31,0	75	51,0	65	2,0–2,2
ПАК-ДМАА-27	28,0	40	50,8	30	1,5–1,8
АА-ГХ	50*	38	–	–	1
АЭА-ГХ	50*	48	–	–	1
НЭА-ГХ	50*	38	–	–	1
ДМАА-ГХ	50*	28	–	–	1

Примечание: \* – концентрация препарата при равновесном содержании в обеих диализных ячейках через 8–12 ч;

\*\* – индекс защиты при профилактическом введении противовирусного препарата;

\*\*\* – определено на белых мышах и крысах.

Для ряда исследованных полимерных производных БАВ сопоставление длительности высвобождения БАВ из полимерной структуры и выведение через мембрану диализной ячейки в количестве, обеспечивающем эффективное специфическое действие, коррелирует с длительностью проявления соответствующего биологического действия (табл. 4).

Количество аминосоединений, прошедших через диализную мембрану, определяли в водной среде с использованием УФ-спектра при конкретной специфической для этих соединений длине волны [2–4].

Постепенное высвобождение и дозированное поступление БАВ в зону его действия обуславливает снижение токсичности полимерного соединения по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Токсичность полимерного препарата этагизина относительно его гидрохлорида снижалась в 1,5 раза, а для полимерного препарата тримекаина – в 2–2,5 раза в зависимости от способа введения.

С учетом установленных факторов, влияющих на способность полимерных систем к пролонгации действия биоактивных лекарственных веществ, в том числе их гидродинамических характеристик в водных средах, синтезированы и исследованы гелеобразующие композиции на основе неиноногенных полимеров и ионогенных полимерных соединений БАВ. На основе ряда эфиров целлюлозы и соединений (со)полимеров ВСАК с 1-(1-адамантил)этиламино или 2,4,6-триметиланилидом диэтиламиноуксусной кислоты получены гелеобразующие противовоспалительные, противовирусные, обезболивающие, регенерирующие препараты пролонгированного действия, пригодные для применения на слизистые и кожные покровы [13, 14].

Разработанные структурированные глутаровым альдегидом гелеобразующие композиции на основе взаимопроникающих полимерных цепей поливинилового спирта (ПВС) и поли-N-винилсукциаминовой кислоты, синтезированной в присутствии ПВС, показали возможность сорбционного и электростатического взаимодействия с неиноногенными (диоксидин) и ионогенными (тримекаин) биоактивными веществами, пролонгирования их выведения из полимерной композиции, установленного в результате проведения диализа, и специфического биологического действия, сопоставимого с длительностью проявляемой водорастворимыми соединениями БАВ с (со)полимерами ВС-ВСАК [4, 13, 15].

Возможность пролонгированного выделения БАВ, включенного в структуру полимера, была подтверждена на примере тримекаина с привлечением метода диализа со смещением равновесия для гелеобразующих сополимеров ВСАК и акриловой кислоты, привитых на крахмал [16, 17]. Такие привитые сополимеры обладают высоким уровнем влагопоглощения, способны связывать БАВ с последующим пролонгированным высвобождением, что определяет перспективность использования полимерных систем в качестве фармацевтических сорбентов и тампонажных средств.

#### Заключение

Определены физико-химические свойства и константы образования, устойчивости, диссоциации комплексов ионогенных полимеров и биоактивных веществ на основании результатов исследований с привлечением методов потенциометрического титрования, кондуктометрии, вискозиметрии, равновесного диализа, биологических испытаний.

Установлена взаимосвязь уровня физико-химических характеристик полимерных соединений биоактивных веществ с возможностью прогнозирования пролонгированного действия БАВ, связанных в структуре полимера.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

#### Литература

- Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Особенности получения полимеров – носителей физиологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимид // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – № 9. – С. 18–21.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О возможности прогнозирования пролонгации фармакологического действия полимерных биологически активных веществ // Пластические массы – 2011. – № 9. – С. 6–11.
- Шальнова Л.И., Сельков С.А., Платонов В.Г., Антонова Г.М., Лавров Н.А., Машина Л.С. О перспективах применения карбоксилсодержащих (со)полимеров регулируемого строения // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – №3. – С. 14–19.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №19(45). – С. 55–60.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Особенности конформации (со)полимеров N-винилсукциаминовой и малеиновой кислот // Пластические массы. – 2014. – №1–2. – С. 31–34.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Свойства полиэлектролитов на основе (со)полимеров N-винилсукциаминовой и кротоновой кислот как носителей биогенных веществ // Пластические массы. – 2015. – №1–2. – С. 21–27.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд. – М.: Новая волна, издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.
- Шальнова Л.И., Антонова Г.М., Андреева Е.Д., Машина Л.С., Иванова Т.В., Тихомирова Г.Г., Платонов В.Г., Лавров Н.А. Синтез полимерных физиологически активных соединений на основе сополимеров N-винилсукциаминовой и акриловой кислот // Пластмассы со специальными свойствами: Сб. науч. тр. / Под общ. ред. Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – С. 199–201.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Получение и перспективы применения сополимеров гидразида N-винилсукциаминовой кислоты как носителя биофункциональных веществ направленного действия. // Пластические массы. – 2019. – №9–10. – С. 8–10.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Моделирование пролонгации действия полимерных биоактивных препаратов с применением люминесцентной метки // Материалы науч. конф. «Традиции и инновации», посвящённой 188-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического университета). – СПб.: Изд. СПбГТИ(ТУ). – 2016. – С. 147.
- Шальнова Л.И., Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Лавров Н.А. О перспективах применения метода ДСК для прогнозирования пролонгированного биологического действия полимерных соединений / Материалы науч. конф. «Традиции и Инновации», посвящённой 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического университета). – СПб.: Изд. СПбГТИ(ТУ). – 2018. – С. 128.
- Аликин М.Б., Шальнова Л.И. Возможности прогнозирования пролонгации биоактивного действия полимерных ионогенных соединений во взаимосвязи с их физико-химическими свойствами / Материалы науч. конф. «Традиции и Инновации», посвящённой 191-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического университета) и работе в нем Дмитрия Ивановича Менделеева. – СПб.: Изд. СПбГТИ(ТУ) – 2019. – С. 133.
- Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под ред. Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Композиционные гидрогели на основе N-винилсукциаминовой кислоты и эфиров целлюлозы. // Материалы науч. конф. «Традиции и Инновации», посвящённой 189-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического университета). – СПб.: Изд. СПбГТИ(ТУ). – 2017. – С. 128.
- Shal'nova L.I., Lavrov N.A. Gel-Forming Compounds on the Basis of Derivatives of (Co)Polymers of N-Vinyl Succinimide and Poly(Vinyl Alcohol) as Biofunctional Sorbents // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, №1. – P. 96–99.
- Шальнова Л.И. Гелеобразующие ионогенные сополимеры на основе крахмала, акриловой кислоты, N-винилсукцинимид и их производных / Материалы науч. конф. «Традиции и Инновации», посвящённой 191-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического университета) и работе в нем Дмитрия Ивановича Менделеева. – СПб.: Изд. СПбГТИ(ТУ) – 2019. – С. 163.
- Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Ионогенные гелеобразующие привитые на крахмал (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукциаминовой и акриловой кислот // Пластические массы. – 2020. – №7–8. – С. 8–11.

# Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики

## Rheological properties of dispersed-filled polymer composite materials based on polyethylene containing glass microbeads

*К.З. ФАМ, П.В. СУРИКОВ*

*Q.D. PHAM, P.V. SURUKOV*

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)  
MIREA Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)  
plastmassy@mitht.ru

В настоящей статье представлены результаты исследования реологических свойств полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, содержащего стеклянные микрошарики. Методом капиллярной вискозиметрии получены кривые течения композиций. Построены простые математические модели, которые позволяют по заданному содержанию наполнителя оценивать значения вязкости расплавов композиций.

*Ключевые слова:* полиэтилен, стеклянные микрошарики, полимерные композиционные материалы, реологические свойства

This article presents the results of a study of the effect of the filler content on the rheological properties of polymer composite materials based on high density polyethylene containing glass microbeads. The flow curves of the compositions were obtained by the method of capillary viscosimetry. Simple mathematical models have been constructed that allow estimating the viscosity of the compositions' melts based on a given filler content.

*Keywords:* polyethylene, glass microbeads, polymer composite materials, rheological properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-35-38

Полимерные материалы, содержащие различные дисперсные наполнители, в настоящее время широко применяют для изготовления изделий технического или иного назначения. Одним из важнейших технологических показателей расплавов перерабатываемых композиций являются реологические свойства, в частности, коэффициент эффективной вязкости. Необходимо оценить величину и выявить закономерности его изменения, связанные с введением дисперсного наполнителя, делает данную проблему достаточно актуальной. Для установления основных закономерностей были выбраны в качестве дисперсного наполнителя стеклянные микрошарики. Дисперсный наполнитель подобного типа применяют для расширения спектра эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Микрошарики имеют высокую твердость, гладкую поверхность и хорошо распределяются в полимерных матрицах. ПКМ, содержащие стеклянные микрошарики, обладают высокой твердостью, прочностью и технологичностью, имеют низкую величину усадки. Полимеры характеризуются неньютоновским реологическим поведением, введение же в них дисперсного наполнителя приводит к усложнению особенностей течения композиций на их основе. Для описания реологических свойств в этом случае привлекают представления о структурировании дисперсных систем [1]. Сферическая форма частиц наполнителя является упрощающим фактором, позволяющим установить влияние содержания наполнителя на реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных материалов. Соответственно, композиционные материалы подобного типа представляют значительный интерес для исследователей [2].

Известно, что реологические свойства ПКМ связаны с их структурой, которую можно рассматривать с позиции решетчатых моделей и характеризовать такими параметрами, как форма и размер частиц, плотность их упаковки, координационное число частиц (количество касания одной частицы с другими) и размеры граничного слоя. Кроме того, существует обобщенный параметр, называемый долей полимерной фазы-матрицы ( $\theta$ ), которая образует прослойку между частицами наполнителя [3]. Этот параметр рассчитывают через объемную долю наполнителя ( $\varphi$ ) и объем-

ную долю ( $\varphi_m$ ), которая соответствует его плотной упаковке. По  $\theta$  ПКМ классифицируют на пять групп: разбавленные системы ( $1,0 \geq \theta \geq 0,9$ ), низконаполненные системы ( $0,9 \geq \theta \geq 0,75$ ), средненаполненные системы ( $0,75 \geq \theta \geq 0,2$ ), высоконаполненные системы ( $0,2 \geq \theta \geq 0$ ) и сверхнаполненные системы ( $\theta < 0$ ) [3]. В представленной работе были исследованы реологические свойства ПКМ, соответствующих первым трем группам классификации.

### *Объекты исследования*

В качестве полимерной матрицы была выбрана литьевая марка полиэтилена высокой плотности (плотность  $0,955 \text{ кг/м}^3$ ) BorPure MB6561, которая выпускается компанией Borealis AG, Австрия. Показатель текучести расплава данной марки, измеренный при температуре  $190^\circ\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг, составил 1,5 г/10 мин.

В качестве наполнителя были использованы стеклянные микрошарики марки ШСО-30, выпускаемые в РФ по ТУ 5951-015-00204949-97. Этот наполнитель представляет собой твердые частицы сферической формы со средним диаметром 30 мкм, истинной плотностью (ГОСТ 18995.1-73)  $2400 \text{ кг/м}^3$  и насыпной плотностью (ГОСТ 11035.1-93)  $1370 \text{ кг/м}^3$ . Максимальная объемная доля наполнителя, определяемая при его уплотнении, составила 0,63 об.д.

### *Приготовление композиций*

Композиции на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными микрошариками получали на пластографе BRABENDER с рабочей камерой объемом  $52 \text{ см}^3$  при температуре  $210^\circ\text{C}$ . После полного плавления загруженных в нагретую камеру полиэтиленовых гранул к ним постепенно добавляли микрошарики. Вращающиеся фигурные роторы перемешивали компоненты и за счет большой реализуемой величины сдвига внутри камеры формировали ПКМ с высокой гомогенностью. Время смешения составляло 10 минут.

### *Методы исследования*

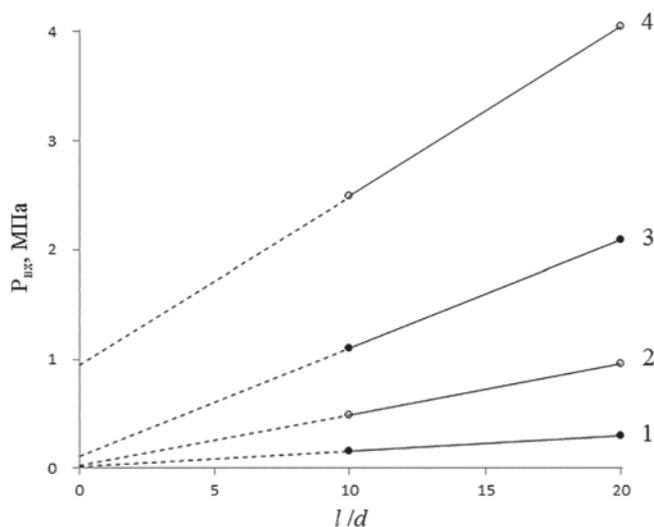
Реологическое поведение полиэтилена марки BorPure MB6561 и стеклонаполненных ПКМ на его основе исследовали на капиллярных вискозиметрах MB-3M и DYNISCO LCR-7001. Прибор MB-3M позволял определить скорость течения расплава при

малых нагрузках, а DYNISCO LCR-7001 обеспечивал измерения при постоянных высоких скоростях течения. Применение указанных приборов позволило получить более полные данные о реологических свойствах расплавов исследованных материалов при температуре 210°C. Для измерения применяли капилляры диаметром 1 мм и 2 мм с отношением длины к диаметру отверстия  $l/d = 10$  и 20 с целью учета входного эффекта.

*Результаты и их обсуждение*

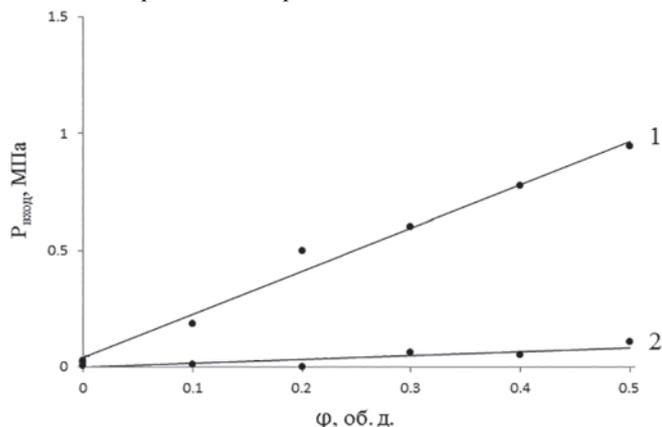
**Входные потери**

Для корректного построения экспериментально получаемых кривых течения необходимо определить входные потери давления, которые появляются при течении расплава ПКМ на входе в капилляры [4]. Графики для расчета входных потерь представляют собой зависимость давления на входе ( $P_{вх}$ ) в капилляры с одинаковым диаметром от отношения их длины к диаметру при постоянных значениях объемного расхода ( $Q$ ). На рис. 1 приведены зависимости  $P_{вх} - l/d$  для полиэтилена и композиции с содержанием микрошариков 0,5 об.д., полученные на капиллярах диаметром 1 и 2 мм при  $Q = 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$ . Значение потерь давления  $\Delta P_{пот}$  определяется точкой пересечения оси  $P_{вх}$  и графика зависимости  $P_{вх}$  от  $l/d$  при  $l/d$ , стремящемся к 0.



**Рис. 1.** Зависимость  $P_{вх} - l/d$  полиэтилена и его композиций. 1, 2 –  $\phi = 0$  об.д.; 3, 4 –  $\phi = 0,5$  об.д.; 1, 3 –  $d = 2$  мм; 2, 4 –  $d = 1$  мм

На рис. 2 представлены значения потерь давления на входе в капилляры при объемном расходе расплава  $Q = 6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$  в зависимости от содержания дисперсного наполнителя.

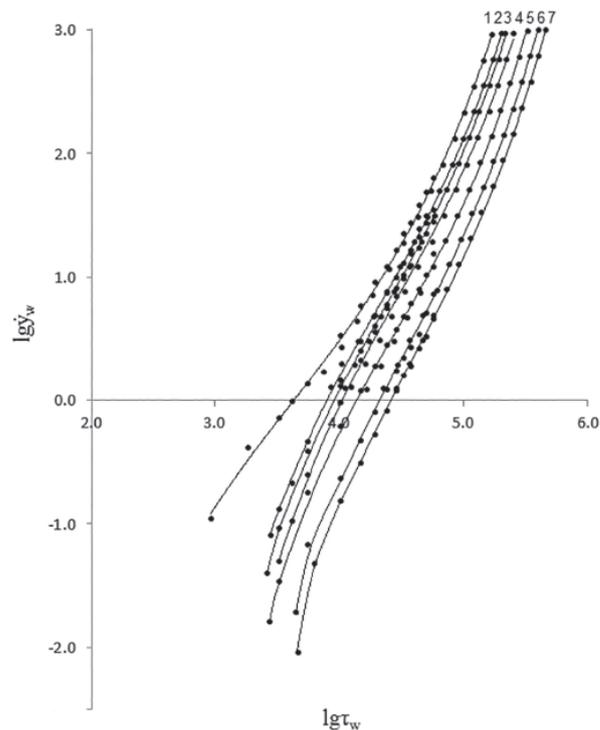


**Рис. 2.** Зависимость потерь давления на входе в капилляр от содержания микрошариков в композициях; 1 –  $d = 1$  мм; 2 –  $d = 2$  мм.

Как видно из рис. 2, у капилляров с диаметром 1 мм потери давления составили 0,02–0,95 МПа, что соответствует 2,5–25% от общего перепада давления, а у капилляров с диаметром 2 мм потери давления составили 0,0–0,1 МПа (0–7% от общего давления). При более высоких расходах расплава ( $Q = 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$  и  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ ) входные потери для капилляров с диаметром 2 мм также находятся в указанном интервале. Т.е. на входе в капилляр с меньшим диаметром для расплава материалов требуются большие затраты энергии для перестройки профиля скоростей потока, чем для ка-

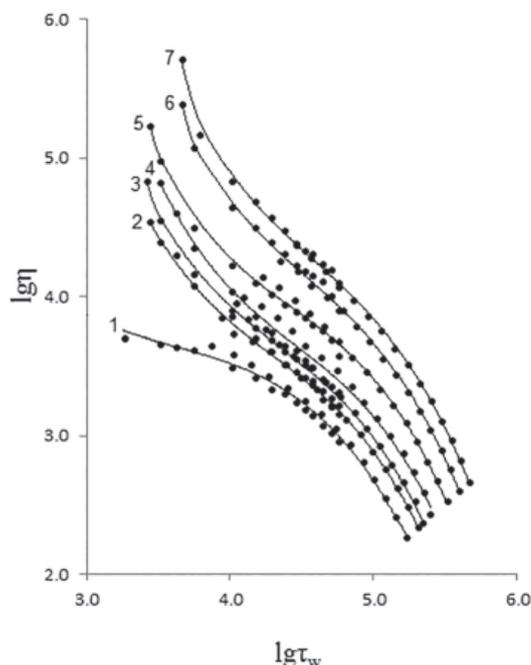
пилляра с большим диаметром. В случае течения в капиллярах с диаметром 2 мм потерями давления можно пренебречь.

Поскольку используемые в данной работе материалы являются неньютоновскими жидкостями, то для построения кривых течения была применена поправка Рабиновича-Муни [4]. На рис. 3 представлены кривые течения материалов, полученные на капиллярах с диаметром 2 мм при температуре 210°C. Вид зависимостей, полученных для наполненных композиций, отличается от соответствующей зависимости для полиэтилена без наполнителя. При относительно небольших напряжениях сдвига они явно изгибаются в сторону низких скоростей сдвига.



**Рис. 3.** Кривые течения полиэтилена и стеклонаполненных ПКМ на его основе. 1 –  $\phi = 0$  об.д.; 2 –  $\phi = 0,05$  об.д.; 3 –  $\phi = 0,1$  об.д.; 4 –  $\phi = 0,2$  об.д.; 5 –  $\phi = 0,3$  об.д.; 6 –  $\phi = 0,4$  об.д.; 7 –  $\phi = 0,5$  об.д.

Соответственно, на зависимостях коэффициента эффективной вязкости от напряжения сдвига, представленных на рис. 4, явно наблюдается его возрастание при небольших величинах напряжения сдвига.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента вязкости от напряжения сдвига полиэтилена и стеклонаполненных ПКМ на его основе. 1 –  $\phi = 0$  об.д.; 2 –  $\phi = 0,05$  об.д.; 3 –  $\phi = 0,1$  об.д.; 4 –  $\phi = 0,2$  об.д.; 5 –  $\phi = 0,3$  об.д.; 6 –  $\phi = 0,4$  об.д.; 7 –  $\phi = 0,5$  об.д.

Подобное поведение соответствует появлению у композиций свойств бингамовских (или нелинейно вязкопластичных) жидкостей, и в этом случае в качестве реологического показателя необходимо ввести предел текучести.

**Предел текучести**

Предел текучести материалов проявляется при низких значениях напряжения сдвига. Вискозиметр МВ-3М, который является прибором, обеспечивающим постоянное давление в рабочем цилиндре, и, соответственно, создающим постоянное сдвиговое напряжение, позволяет получить соответствующие режимы измерения. Оценить величину предела текучести можно помощью уравнения Кэссона [1]:

$$\tau^{0,5} = (\tau_{тек})^{0,5} + (\eta \cdot \dot{\gamma})^{0,5} \tag{1}$$

где  $\tau, \dot{\gamma}$  – напряжение и скорость сдвига;  $\tau_{тек}$  – предел текучести;  $\eta$  – коэффициент вязкости.

На рис. 5 представлены зависимости  $\tau_w^{0,5} - \dot{\gamma}_w^{0,5}$ , где  $\tau_w$  и  $\dot{\gamma}_w$  – напряжение и скорость сдвига на стенке капилляров, в диапазоне минимальных сдвиговых напряжений.

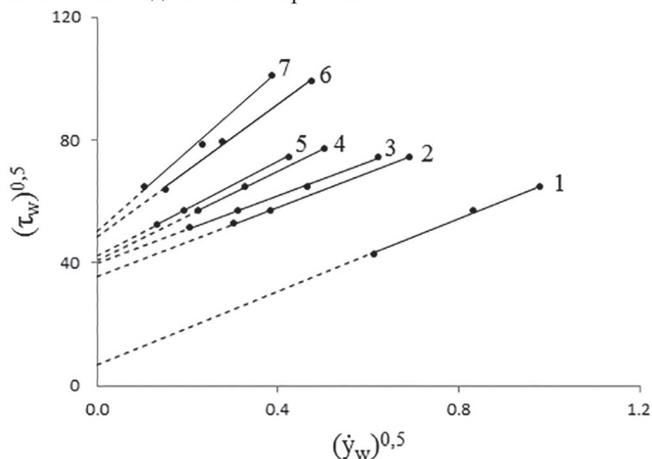


Рис. 5. Зависимость  $\tau_w^{0,5} - \dot{\gamma}_w^{0,5}$  полиэтилена и ПКМ на его основе. 1 –  $\phi = 0$  об.д.; 2 –  $\phi = 0,05$  об.д.; 3 –  $\phi = 0,1$  об.д.; 4 –  $\phi = 0,2$  об.д.; 5 –  $\phi = 0,3$  об.д.; 6 –  $\phi = 0,4$  об.д.; 7 –  $\phi = 0,5$  об.д.

Экстраполяция данных зависимостей на ось ординат позволяет определить значения предела текучести материалов. На рис. 6 показана зависимость величины предела текучести от содержания микрошариков в ПКМ.

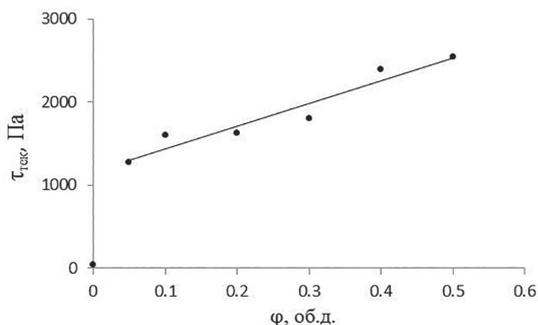


Рис. 6. Зависимость предела текучести от содержания микрошариков в ПКМ.

Расплав полиэтилена, не содержащего наполнитель, не демонстрирует наличие предела текучести. Введение в полиэтилен уже небольшого количества микрошариков (разбавленная система) приводит к появлению предела текучести, который возрастает с увеличением содержания наполнителя.

*Описание реологических свойств*

Для описания зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига композиций была применена степенная модель (2), что позволило определить зависимость коэффициента вязкости от условий течения.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

где  $k$  – коэффициент консистентности,  $n$  – индекс течения или индекс псевдопластичности.

Уравнение степенного закона (или уравнение Оствальда-Де Вилла) является наиболее простой и популярной моделью при описании

реологических свойств неньютоновских жидкостей. Для большинства полимерных материалов логарифмическую зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига можно представить в виде линейной функции в довольно широком диапазоне скоростей сдвига. Коэффициенты уравнения, описывающего прямолинейную аппроксимацию зависимости  $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ , могут быть определены методом наименьших квадратов. Они характеризуют реологические свойства материала в вискозиметрическом режиме течения.

При значениях сдвигового напряжения, превышающих предел текучести, кривые течения материалов хорошо аппроксимируются прямыми, и их можно описать степенным законом в диапазоне напряжений сдвига  $4 \leq \lg \tau \leq 5$  с индексом течения  $n = 0,49 - 0,55$ .

Аналогичные результаты получены по данным экспериментов на капиллярах диаметром 1 мм. При учете входного эффекта и предела текучести, а также внесения поправки Рабиновича-Муни, кривые течения хорошо согласуются.

Для описания реологических свойств исследованных материалов был проведен анализ влияния объемной доли наполнителя на зависимости коэффициента эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига. Установлено, что для случая, когда относительная вязкость ( $\eta_{отн}$ ) определяется при постоянном напряжении сдвига, адекватно описывающей экспериментальные данные является простая модель Аррениуса [5]:

$$\eta_{отн} = e^{K \cdot \phi} \tag{3}$$

где  $K$  является тангенсом угла наклона линейной аппроксимации зависимости  $\ln \eta_{отн} - \phi$ .

На рис. 7 приведен график зависимости натурального логарифма относительной вязкости материалов от содержания микрошариков при постоянных напряжениях сдвига, находящихся в диапазоне  $6,3 \div 100$  кПа. Как видно из данных рис. 7, в указанном интервале напряжений сдвига эта зависимость описывается прямой линией с тангенсом угла наклона  $K = 5,45$ . Данное значение достаточно близко к величинам, приведенным в работе [5].

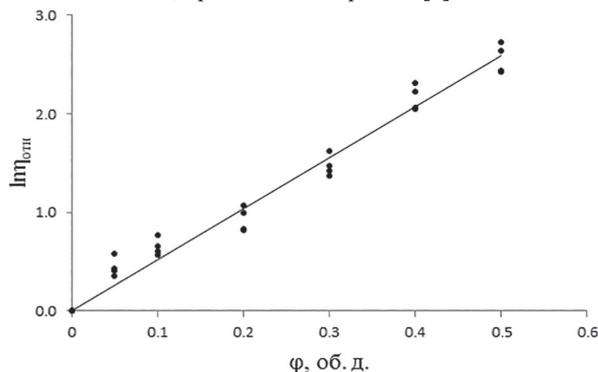


Рис. 7. Зависимость относительной вязкости композиций от содержания микрошариков при постоянных  $\tau_w$ .

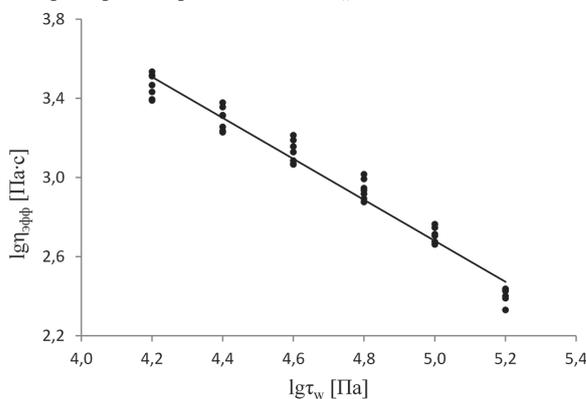


Рис. 8. Зависимость эффективной вязкости композиций от напряжения сдвига.

Таким образом, для описания зависимости эффективной вязкости композиций может быть применена функция (4):

$$\lg \eta_{комп.} = \lg \eta_{пэ} + K \cdot \phi \tag{4}$$

где  $\eta_{пэ}$  – коэффициент эффективной вязкости полиэтилена при заданном напряжении сдвига,  $K$  – коэффициент модели Аррениуса, с учетом логарифмического масштаба ( $K/\ln 10$ ).

Результат расчета дает одну обобщенную кривую для всех композиций (рис. 8).

#### *Выводы*

Исследование реологических свойств расплавов композиционных материалов на основе полиэтилена низкого давления, наполненного стеклянными микрошариками, методом капиллярной вискозиметрии позволило построить обобщенную зависимость эффективной вязкости композиций от напряжения сдвига и содержания наполнителя.

Показано, что зависимость относительной вязкости разбавленных, низконаполненных и средненаполненных ПКМ на основе полиэтилена высокой плотности со стеклянными микрошариками от содержания наполнителя хорошо описывается моделью Аррениуса.

Определена зависимость предела текучести исследованных композиций от содержания дисперсного наполнителя.

Показано, что потери давления на входе в капилляр при течении исследованных композиций зависят от диаметра капилляра и возрастают с его уменьшением. Увеличение содержания дисперсного наполнителя в композиции приводит к росту величины потерь давления на входе в капилляр.

#### **Литература**

1. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384 с.
2. Ji-Zhao Liang, R. K. Y. Li. Rheological properties of glass bead-filled low-density polyethylene composite melts in capillary extrusion // Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol. 73, №6, P. 1451–1456.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов / Пластические массы. – 2015, №9–10. – С. 29–36.
4. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ. / под ред. Виноградова Г.В. и Фридмана М.Л. – М.: Химия. – 1979. – 368 с.
5. Дж. Хаппель. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. Пер. с англ. – М.: Мир. – 1976. – 537 с.

## К вопросу технического диагностирования полиэтиленовых газопроводов

### On the issue of technical diagnostics of polyethylene gas pipelines

*А.В. КУЗНЕЦОВ, Г.И. ЗУБАЙЛОВ*

*A.V. KUZNETSOV, G.I. ZUBAILOV*

АО «Гипрониигаз», г. Саратов, Россия  
Giproniigaz JSC, Saratov, Russia  
kargin.vl64@yandex.ru

В статье приведены сравнительные характеристики полиэтиленовых труб после 50-летнего периода эксплуатации, перечислены факторы, влияющие на физико-механические свойства труб и требующие учета при проведении исследований. Рассмотрены практические возможности оценки технического состояния длительно эксплуатируемых полиэтиленовых газопроводов и подходы к продлению их срока службы.

*Ключевые слова:* трубы из полиэтилена, техническое диагностирование, требования безопасности, критерии оценки технического состояния, надежность сварных соединений, остаточный срок службы

The article presents the comparative characteristics of polyethylene pipes after a 50-year period of operation, lists the factors affecting the physical and mechanical properties of pipes and requiring consideration when conducting research. Practical possibilities of assessing the technical condition of long-term operating polyethylene gas pipelines and approaches to extending their service life are considered.

*Keywords:* polyethylene pipes, technical diagnostics, safety requirements, technical condition assessment criteria, reliability of welded joints, remaining service life

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-39-47

Начало использования для строительства газораспределительных сетей полиэтиленовых труб датируется 1961 годом, когда в Москве по Донской улице был проложен небольшой участок подземного газопровода длиной 32 м. В 1963–1964 гг. в Москве были построены еще два аналогичных подземных газопровода. Далее география использования полиэтиленовых труб стала расширяться: в 1964 г. введен в эксплуатацию газопровод в г. Тамбове, в 1965 г. – в Уфе и Ленинграде (Санкт-Петербурге), в 1966 г. – в Саратовской области (пос. Степное и пос. Индустриальный). В период 1967–1970 гг. построено еще несколько газопроводов диаметром 110–225 мм общей протяженностью более 150 км. Некоторые из этих первых экспериментальных газопроводов постепенно были выведены из эксплуатации, но многие продолжают успешно эксплуатироваться до настоящего времени, т.е. более 50 лет. Соответственно, оценка фактического технического состояния таких газопроводов и определение возможности и допустимого срока их дальнейшей безопасной эксплуатации является на сегодняшний момент актуальной задачей.

Занимаясь техническим диагностированием объектов газоснабжения, АО «Гипрониигаз» в 2020 г. столкнулся с необходимостью выполнить такие работы в отношении одного из первых полиэтиленовых газопроводов, начавших появляться в Саратовской области с конца 1960-х – начала 1970 гг. Небольшой по протяженности газопровод был проложен к пос. Совхозный (в то время – совхоз «Ключевский») Красноармейского р-на Саратовской области. Данный газопровод проходит от ГРП, расположенного на северной окраине г. Красноармейска, до группы жилых домов, образующих пос. Совхозный, с дальнейшим переходом на надземную прокладку. Давление при эксплуатации – до 0,005 МПа. Протяженность подземной части газопровода составила 626,3 м, из них 12,3 м приходилось на стальные вставки. В дальнейшем протяженность была сокращена до 278 м за счет отключения недействующего участка.

Для строительства газопровода использовались трубы общего назначения из линейного полиэтилена высокой плотности (ПВП), изготовленные в 1966 году Тамбовским машиностроительным заводом по межреспубликанским техническим условиям МРТУ 6-05-917-67 «Трубы напорные из полиэтилена высокой плотности».

Номинальный наружный диаметр труб 140 мм (с допуском +2,4 мм), номинальная толщина стенки 8,0 мм (с допуском +1,4 мм).

По принятой в те годы классификации трубы относились к типу «С» (средний), рассчитанному на максимальное давление транспортируемой среды 0,6 МПа. После принятой позже классификации полиэтилена по значению минимальной длительной прочности (MRS) трубы из унимодального ПВП стали классифицироваться как ПЭ 63, а тип «С» стал соответствовать значению SDR 17,6. В то же время, проводить полную аналогию характеристикам ПВП марок П4004ТЧК и П4007ТЧК, которые в конце 1960-х годов шли на изготовление напорных труб, с характеристиками более поздних марок класса ПЭ 63 (273-79 по ГОСТ 16338-85, 289-136 и 289-137 по ТУ 6-03-1983-87), было бы не совсем корректно. Трубные марки сырья П4004ТЧК и П4007ТЧК имели несколько большие показатели кратковременной прочности, но меньшую стойкость к растрескиванию.

В те годы выпуск полиэтиленовых труб велся всего на двух отечественных заводах: Тамбовском и Вильнюсском. Трубы изготавливались методом непрерывной шнековой экструзии в основном из отечественных тепло- и светостабилизированных марок сырья на итальянских экструзионных линиях. Показатель текучести расплава полиэтилена трубных марок ПВП, определяемый при температуре 190°C и нагрузке 0,05 кН, находился в пределах 0,40±0,08 г/10 мин (у сырья марки П4007ТЧК этот показатель мог достигать 0,6–0,8 г/10 мин), плотность – 0,95±0,01 г/см<sup>3</sup>, кристалличность – 76±8%, температура плавления – 131±2°C, модуль упругости при растяжении для +20°C – 1·10<sup>3</sup> МПа. Следует отметить, что в то время технологический процесс производства исходного сырья (гранулированных композиций полиэтилена) находился в стадии освоения. Не все заводы, готовящие композиции, справлялись с требованиями по качеству, которые предъявляются к ним в зависимости от вида изделия, что, естественно, сказывалось на качестве выпускаемых труб. На предприятиях-изготовителях труб имело место несоблюдение технологического режима, пересортица гранул разных марок, их засорение посторонними включениями, плохая организация хранения сырья [1]. В отличие от сегодняшнего дня, трубам не хватало стабильности физико-

механических характеристик, что особенно хорошо заметно по показателю относительного удлинения при разрыве, отличающегося в 2–3 раза в пределах даже одного трубного образца (см. табл. 1).

Исследуемый газопровод (во всяком случае, его полиэтиленовая часть) был сварен и уложен в траншею к маю 1967 г., но принят в эксплуатацию много позже – в октябре 1970 г. Глубина заложения труб составляла от 1,0 до 1,2 м до верхней образующей трубы. Укладка осуществлялась на песчаную подушку с присыпкой песком. Полиэтиленовые трубы соединялись между собой контактной сваркой в раструб по технологии, разработанной институтом «Гипроннигаз». Считалось, что раструбные соединения обладают большей прочностью по сравнению со сваркой встык или сваркой с использованием подвижной муфты (рис. 1).



Рис. 1. Сварные соединения, используемые на первых полиэтиленовых газопроводах: с отформованным раструбом (а) и с литевой подвижной муфтой (б) (фото из архива АО «Гипроннигаз»).

На одном конце труб в базовых условиях формовался цилиндрический раструб, в который для предотвращения усадочных деформаций вставлялся распор из отрезка трубы. Далее, уже в трассовых условиях, концы свариваемых труб закреплялись в зажимах рычажного сварочного устройства и оплавливались профилированным нагревательным инструментом, предварительно нагретым до температуры 320–330°C. При этом гладкий конец трубы оплавливали на 20–25 с дольше по сравнению с раструбным концом. В результате валик расплавленного полиэтилена (сварочный грат) при стыковании труб образовывался по большей части с наружной поверхности раструбного соединения.

Чрезмерно высокая, с позиций современных технологий сварки, температура нагревательного инструмента, приводила к перегреву и температурной деформации краев раструбов (рис. 2) и, скорее всего, к деструкции контактировавшего с нагревателем слоя полиэтилена. Несмотря на это, кратковременная прочность сварных соединений полностью обеспечивалась. Сохранившиеся протоколы механических испытаний свидетельствуют, что в процессе строительства газопровода были отобраны три контрольных сварных соединения, из которых были вырезаны образцы-лопатки с увеличенной базой, испытанные на осевое растяжение (всего 18 образцов-лопаток). Все образцы разрушились по материалу трубы в околораструбной зоне при напряжении от 21,7 до 27,0 МПа.

К сожалению, на тему определения остаточного ресурса эксплуатируемых полиэтиленовых трубопроводов доступно лишь небольшое количество публикаций [2–6], что говорит о малом объеме исследований по данному вопросу. Тем не менее, отдельные результаты исследований, проведенных на трубах из полиэтилена первого поколения после 32 и более лет эксплуатации, показали, что в отсутствие дефектов от сосредоточенных нагрузок они могут оставаться пригодными для использования гораздо дольше ожидаемых 50 лет [6]. Целью настоящей работы являлось исследование состояния полиэтиленовых труб из первых отечественных марок сырья и их сварных соединений после 50-летнего периода эксплуатации и выполнение прогнозирования остаточного ресурса на основе полученных экспериментальных данных.



Рис. 2. Образец раструбного сварного соединения, вырезанного из газопровода к пос. «Совхозный» и подготовленного к проведению гидравлических испытаний.

В целях выполнения работ по определению фактических прочностных характеристик полиэтиленовых труб из газопровода был вырезан фрагмент длиной 3,1 м, состоящий из двух участков труб с расположенным между ними сварным раструбным соединением. По результатам визуально-измерительного контроля поверхность труб была гладкой, матово-черной, шероховатой, с отдельными редкими забоинами глубиной до 1,0 мм, возникшими, скорее всего, в процессе извлечения труб из земли. Каких-либо трещиноподобных поверхностных дефектов или повреждений, способных вызвать разгерметизацию газопровода или привести к снижению его ресурса, не обнаружено. Толщина стенки исследуемых труб составила 8,3–9,1 мм, средний наружный диаметр – 141,0 мм, что находится в пределах, установленных МРТУ 6-05-917-67.

Исходя из анализа представленной эксплуатационной документации, за все время эксплуатации газопровода аварий и инцидентов не зафиксировано. Оценка фактического технического состояния, выполненная по методике [7], основанной на расчёте величины риска отказов, показала соответствие технического состояния газопровода категории «работоспособное».

Одновременно с этим оценка фактического технического состояния велась по следующим критериям:

- овализации (эллипсности) труб;
- характеру разрушения образцов труб при осевом растяжении;
- качеству сварного раструбного соединения;
- ремонтпригодности труб.

Каждый из этих критериев предусматривал исследование характеристик труб и оценку их влияния на возможность дальнейшей эксплуатации.

Контроль овализации ( $\epsilon$ ) поперечного сечения труб газопровода (укорочения наружного диаметра), определяемой как разница между максимальным ( $D_e^{\max}$ ) и минимальным ( $D_e^{\min}$ ) диаметрами одного поперечного сечения, выполнялся по формуле:

$$\epsilon = 2 \cdot \frac{(D_e^{\max} - D_e^{\min})}{(D_e^{\max} + D_e^{\min})} \cdot 100\% \leq [\epsilon], \quad (1)$$

где  $[\epsilon]$  – предельно допустимая величина овализации, %, принимаемая для полиэтилена равной 5,0% [8].

Овализация исследованных образцов не превышала 1,0%, что свидетельствовало об отсутствии недопустимого сплющивания от воздействия земляной массы и других внешних сил. Сохранение кольцевой формы поперечного сечения труб при продолжении эксплуатации сомнений не вызвала.

Характер разрушения образцов труб определялся по результатам механических испытаний, проводимых по [9, 10] на образцах-лопатках. Результаты испытаний сравнивались с результатами аналогичных испытаний образцов-лопаток из двух труб, выполненных в 1970 г. перед приемкой газопровода в эксплуатацию (табл. 1). Для корректности сравнения образцы изготавливались методом выдавливания при помощи пуансона, аналогично технологии, принятой на рубеже 1960–1970 гг.

Как видно из приведенных в таблице 1 данных, тенденции перехода от пластического характера разрушения к хрупкому, присущей, как это принято считать, линейному гомополимеру класса ПЭ 63 при длительной эксплуатации, не наблюдается. Все образцы имели выраженный пластический характер разрушения, при котором до разрыва образцов имела место деформация текучести с образованием шейки, видимая без увеличительных приборов. В зонах разрыва образцов-лопаток не отмечено участков, которые претерпели бы хрупкое разрушение, свидетельствующее о деструкции молекулярных цепей полимера.

Можно также констатировать, что за прошедшие 50 лет заметных изменений характеристик материала труб по показателям предела текучести  $\sigma_T$  и относительного удлинения  $\epsilon_R$  не произошло – материал показал хорошую стабильность свойств. Отмечено даже несколько лучшее (на 11,5%) усредненное значение относительного удлинения при разрыве, характеризующего эластичность полиэтиленовых труб. Коэффициент вариации показателей относительного удлинения, полученный в 1970 и 2020 гг., составляет, соответственно, 37,63% и 31,39%. Т.е. совокупность результатов испытаний 2020 г. является более однородной по сравнению с результатами испытаний 1970 г., имеющими несколько большую изменчивость.

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов п.э. труб 140 мм ПВХ тип «С» по МРТУ 6-05-917-67.

№ обр.	Предел текучести, МПа*		Предел текучести, МПа**		Относ. удлинение, %*		Относ. удлинение, %**	
	Дата испытаний: октябрь 1970		Дата испытаний: август 2020		Дата испытаний: октябрь 1970		Дата испытаний: август 2020	
	Образца	Средний	Образца	Средний	Образца	Средний	Образца	Средний
Труба № 1								
1	23,50	23,90	23,28	23,18	374	460	448	387
2	22,80		22,25		484		512	
3	23,00		23,41		727		404	
4	24,20		23,80		410		150	
5	24,60		23,13		434		564	
6	24,00		23,79		607		160	
7	23,70		23,00		384		520	
8	24,00		22,86		400		340	
9	24,40		23,80		507		220	
10	24,60		22,46		276		550	
Труба № 2								
1	24,30	24,40	22,71	23,25	300	294	420	463
2	24,60		23,51		324		468	
3	24,40		23,13		167		470	
4	24,50		23,39		320		486	
5	24,30		23,59		486		430	
6	24,40		23,40		210		634	
7	24,50		24,08		414		600	
8	24,30		21,94		280		372	
9	24,70		22,78		284		364	
10	24,30		23,97		153		384	

*Примечание.* \* Температура воздуха при испытаниях 22°C, скорость деформирования образцов – 50 мм/мин.  
\*\* Температура воздуха при испытаниях 25°C, скорость деформирования образцов – 50 мм/мин.



Рис. 3. Характер разрушения образцов-лопаток после проведения механических испытаний на осевое растяжение.

Предел текучести материала испытанных труб ( $\sigma_{\text{пр}}$ ) если и изменился, то весьма условно: с 24,15 МПа (усредненное значение по всем показателям) до 23,22 МПа, т.е. снизился на 3,85%. Это также свидетельствует в пользу отсутствия заметных усталостных явлений.



Рис. 4. Характер разрушения раструбного соединения под действием внутреннего давления.

Зафиксированные изменения, возможно, могут быть связаны с незначительным воздействием на материал труб в процессе эксплуатации газового конденсата, при котором происходит некоторое снижение предела текучести и улучшение эластичности.

То, что эластические свойства труб сохранились на достаточно высоком уровне, а кратковременная прочность не изменилась, показывает, что в отсутствие воздействия повышенных температур и солнечного света, а также умеренного контакта с кислородом почвенного воздуха, процесс физического старения полиэтилена, обусловленный изменением его молекулярной структуры, протекает с очень небольшими скоростями и не сопровождается резким ухудшением механических свойств. Дополнительным фактором, послужившим причиной незаметных темпов накопления необратимых изменений в полиэтилене, являлась весьма небольшая величина кольцевых напряжений в стенках труб от воздействия внутреннего давления (не более 0,04 МПа), при котором эксплуатируется данный газопровод. Вклад этого напряжения, являющегося ускорителем деградиционных процессов, в сочетании эксплуатационных нагрузок был достаточно условным.

Качество сварного раструбного соединения оценивалось по результатам визуального контроля и разрушающих испытаний внутренним давлением. По визуальной оценке в околораструбной зоне и на самом раструбе кольцевые трещины отсутствуют. Наружный сварочный грат неравномерный, на 2/3 периметра овальной формы, двойной, шириной валика до 5,0 мм, по кромке бугристый, с изменением цвета от черного матового до глянцево-сажевого и заметными на поверхности порами умеренной концентрации. На оставшейся части сварного соединения грат чешуйчатый, местами слабо выраженный.

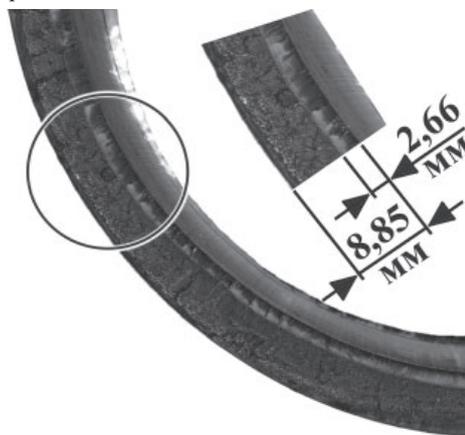


Рис. 5. Размеры кольцевой трещины в подгратовой зоне сварного шва.

Сварное соединение было испытано на стойкость к постоянному внутреннему давлению при +20°C, создающему напряжение в стенке трубы  $\sigma_{\text{к}} = 6,3$  МПа, в течение контрольных 100 часов (испытания были прекращены через 105 ч), которые не выявили разгерметизации соединения. Затем это же раструбное соединение подверглось испытанию на прочность разрушающим внутренним давлением. Нарастания давления происходило постепенно, в течение около 7 минут. Разрушение произошло при достижении величины внутреннего давления 2,62 МПа. Зафиксирован хрупкий характер разрушения материала трубы в виде опоясывающего разлома, проходящего строго по границе перехода конической части раструба к цилиндрической, рис. 4. При этом разрушение шло со стороны внутренней поверхности, где обнаружена кольцевая трещина глубиной ( $s_{\text{тр}}$ ) до 2,66 мм, совпадающая с подгратовой зоной сварного шва, которая являлась концентратором напряжений, рис. 5.

Наружный диаметр раструба в зоне разлома  $d_e = 147,5$  мм. Кольцевые напряжения в стенке раструбной зоны труб ( $\sigma_{\text{к св.ш.}}$ ) составили 20,52 МПа, кольцевые напряжения в вершине обнаруженной трещины ( $\sigma_{\text{к деф.}}$ ) – 29,8 МПа, продольные напряжения в вершине трещины ( $\sigma_{\text{пр деф.}}$ ) – 12,81 МПа. Трещина затронула около 30%

толщины стенки труб. Коэффициент прочности сварного шва ( $K_{сш}$ ) составил 0,55 (снижение прочностных свойств можно оценить в 0,9% в год), средняя скорость распространения трещины – 0,053 мм/год. Для оценки относительной прочности сварного шва с учетом обнаруженного дефекта использовалась формула:

$$K_{сш} = \frac{\sigma_{пр}^{деф.}}{\sigma_{рт}} \cdot 100\% = \frac{12,81}{23,22} \cdot 100\% = 55,2\%.$$

где:  $\sigma_{пр}^{деф.}$  – продольное разрушающее напряжение сварного шва, МПа;  $\sigma_{рт}$  – предел текучести материала труб при осевом растяжении, МПа.

Средняя скорость распространения трещины  $w_{ср}$  определялась по формуле:

$$w_{ср} = \frac{c_{тр}}{t_{экс}} = 0,053 \text{ мм/год.}$$

Следует отметить, что хрупкий характер разрушения сварного соединения был заранее прогнозируемым. Такие разрушения, происходящие, как правило, в зоне термического влияния по границе сварного шва, отмечались еще на первых полиэтиленовых газопроводах после нескольких лет эксплуатации и даже во время пневматических испытаний при сдаче в эксплуатацию. Было установлено [11], что в местах сопряжения сварочного грата с материалом трубы имеются микродефекты в виде трещин (единичных или веерообразных), в основном со стороны внутренней поверхности, где преобладает крупнокристаллическая структура полимера. Прорастание и развитие микротрещин в этих дефектных зонах является причиной хрупкого разрушения под действием напряжений длительного действия. Испытания образцов в условиях ускоренного старения подтвердили наличие наиболее опасных зон со стороны внутренней части сварных раструбных соединений, рис. 6.

В итоге раструбные сварные соединения являются наиболее слабым местом в газопроводе. Их длительная прочность может быть в два и более раз ниже длительной прочности самих труб.

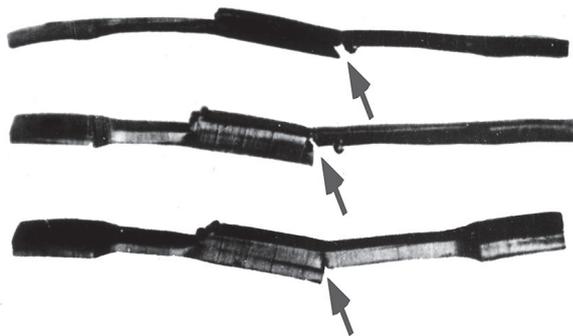


Рис. 6. Хрупкое разрушение образцов сварных соединений в силу растрескивания по переходной зоне (фото из архива АО «Гипронингаз»).

Выводы по ремонтпригодности труб делались путем оценки возможности сварки поступивших на исследования труб с новыми трубами из полиэтилена класса ПЭ 100. Контрольная сварка трубных образцов проводилась встык при температуре окружающего воздуха +25°C и не вызвала никаких сложностей. Температура нагревателя составляла 220°C, время нагрева: 80–85 с, как это рекомендовано СП 42-103-2003 [8] и ранее действовавшим СП 42-101-96 [12].

По визуальной оценке сварной шов удовлетворял современным требованиям. Сварочный грат двойной, равномерный, не измененного матового цвета, соответствующего цвету труб. Размерные характеристики грата (высота  $2,7 \pm 0,3$  мм, ширина  $8,6 \pm 0,5$  мм) соответствуют критериям хорошего качества, изложенным в [8]. По верхней кромке грата трубы ПЭ 63 имеются многочисленные поперечные каверны овальной формы, что свидетельствует о термодеструкции контактировавшего с нагревателем слоя полиэтилена с интенсивным выделением газообразных составляющих. В то же время, отсутствие каверн на участке грата вблизи линии раздела указывает на то, что в результате перемещения макрообъемов в зоне сопрягаемых поверхностей образовавшаяся пористая прослойка деструктированного материала была вытеснена на периферию.

Качество сварных стыковых соединений труб оценивалось путем определения стойкости образцов-лопаток к осевому растяже-

нию в соответствии с [13] и испытаниями на стойкость к постоянному внутреннему давлению. Испытания на осевое растяжение проводились до разрушения образцов: пластичный характер – результат удовлетворительный, хрупкий – неудовлетворительный. Все образцы имели пластичный характер разрушения после достижения предела текучести и формирования шейки с одной из сторон. Результаты испытаний на стойкость к постоянному внутреннему давлению при +20, +40 и +80°C также продемонстрировали хорошие прочностные показатели сварных соединений (всего испытывалось 10 стыков) – произошло разрушение тела труб вне зоны расположения сварных соединений.



Рис. 7. Валики грата сварного шва, полученного путем сварки труб из ПЭ 100 (слева) и ПЭ 63 (справа).

До начала сварочных работ проверялись термоокислительная стабильность материала труб после 50-летней эксплуатации и показатель текучести расплава (ПТР). Образцы для оценки термостабильности отбирались из центра стенки труб, а также с их внутренней и наружной сторон. Результаты приведены в таблице 2.

Низкие показатели термостабильности свидетельствуют о произошедших, скорее всего на стадии экструзии труб, деструкционных изменениях свойств исходного сырья. При этом результаты со срезов, снятых с поверхностных слоев, мало отличались от промежуточного слоя – и там и там индукционный период в условиях ускоренного окисления составлял около одной минуты. Отсутствие значимых отличий в полученных показателях термостабильности показывает, что эксплуатация не привела к дальнейшему ухудшению этой характеристики. Как видно из результатов исследования, ресурс антиоксидантов ни во внешнем слое полиэтилена, непосредственно контактирующим с кислородом почвенного воздуха, ни во внутренних слоях, где возможно вымывание антиоксиданта потоком газа, полностью не исчерпан, и процесс выраженного термоокислительного старения материала не имеет явного проявления. Таким образом, нет видимых оснований ожидать лавинообразного изменения прочностных характеристик труб и их разрушения по причине разрыва химических связей.

Показатель текучести расплава (ПТР) материала труб определялся при нагрузке 50 Н и температуре расплава 190°C (табл. 3). Определение ПТР проводилось на предварительно просушенных образцах (60°C в течение 24 часов), и образцах без просушивания. Масса образцов после сушки изменилась очень незначительно – не более чем на 0,08% в сторону уменьшения, скорее всего, в результате удаления компонентов природного газа, диффундировавших в полиэтилен в процессе эксплуатации.

Полученные показатели ПТР дают возможность предположить, что для изготовления труб использовалась марка светостабилизированного канальной сажки сырья П4007ТЧК, последние три цифры в шифре которого обозначали десятикратное усредненное значение индекса расплава (0,70 г/10 мин).

В целом результаты испытаний, приведенные выше, подтвердили соответствие технического состояния газопровода категории «работоспособное». Дефектов труб, влияющих на работоспособность газопровода и создающих предпосылки к возникновению аварийных ситуаций, обнаружено не было. Исключение составляют сварные раструбные соединения, наличие кольцевых трещин

Таблица 2. Результаты оценки термостабильности образцов труб 140 мм ПВП тип «С» по МРТУ 6-05-917-67.

№ обр.	Термостабильность, мин. (трубный обр. №1)			Термостабильность, мин. (трубный обр. №2)		
	Внутренняя поверхность	Средний слой	Наружная поверхность	Внутренняя поверхность	Средний слой	Наружная поверхность
1	0,97	0,98	1,42	1,13	1,42	1,02
2	0,94	1,18	1,15	1,37	0,95	1,35
3	0,92	0,92	0,88	1,52	1,08	0,83
Сред.	0,94	1,08	1,28	1,34	1,15	1,07

в которых снижает их работоспособность за счет ослабления рабочего сечения, создает концентрацию напряжений в околошовной зоне и объемность напряженного состояния. В связи с этим следует считаться с вероятностью непредсказуемого разрушения сварных раструбных соединений газопровода.

Таблица 3. Показатель текучести расплава материала труб 140 мм ПВП тип «С» по МРТУ 6-05-917-67.

Номер образца	Режим подготовки образцов	
	Кондиционирование без предварительной просушки	Кондиционирование с предварительным просушиванием
1	0,698 г / 10 мин	0,789 г / 10 мин
2	0,674 г / 10 мин	0,772 г / 10 мин
Сред.	0,686 г / 10 мин	0,781 г / 10 мин

Наибольшая сложность процесса технического диагностирования была связана с количественной оценкой остаточного ресурса (срока службы) полиэтиленового газопровода. В современной нормативно-правовой базе отсутствует единая методика, позволяющая на основании объективных данных строить прогноз о сроке безопасной эксплуатации. Такую методику еще только предстоит создать. На текущий момент диагностирование полиэтиленовых труб, включая прогнозирование технического состояния, вынужденно приходится проводить по индивидуальным программам, сообразуясь с имеющимися теоретическими и практическими наработками в данной области и взглядами специалистов на пути решения этой задачи.

Расчет остаточного ресурса допустимо выполнять как по одному, так и по нескольким критериям. Методики оценки должны учитывать специфические свойства полимерных трубопроводов: при длительном воздействии нагрузок они разрушаются при напряжениях, величина которых значительно меньше, чем при быстром воздействии тех же нагрузок. Кратковременное разрушающее давление, возрастающее с постоянной скоростью, не может использоваться в качестве основного критерия для определения эксплуатационных параметров. Предел текучести материала труб, определяемый при статическом растяжении образцов, также малоинформативен и не является показателем, на основании которого можно делать какие-либо расчеты. Данные по длительной прочности полиэтилена как однозначной связи времени до разрушения с кольцевым напряжением при установившейся температуре могут быть получены только в режиме постоянно действующей нагрузки, какой является внутреннее гидростатическое давление.

Оценивая возможности современных средств и методов, можно констатировать, что только метод определения длительной гидростатической прочности трубных образцов, положенный в основу классификации трубных марок полиэтилена и идентификации изготовленных из них труб, позволяет получить наиболее достоверный результат о текущем состоянии материала труб и построить более или менее долгосрочный прогноз на будущее. При этом нет необходимости подвергать трубные образцы выдержке в несколько тысяч часов, как это предписывается стандартом [14] для установления принадлежности трубных марок полиэтилена к определенному классу (ПЭ 63, ПЭ 80 или ПЭ 100). Необходимый результат можно получить, проводя относительно кратковременные испытания труб на стойкость к постоянному внутреннему давлению.

Считается, что реакция трубы на приложенное внутреннее гидростатическое давление стабилизируется через 100 часов, и дальнейшее изменение прочностных свойств в пределах сохранения материалом своих пластических свойств идет по определенной экспоненциальной зависимости, которая в логарифмических координатах кольцевого напряжения и времени имеет вид прямой

линии (рис. 8). Уравнение длительной прочности пластической ветви с учетом температурного фактора воздействия записывается как [14]:

$$\log(t) = A + B/T - C \cdot \log(\sigma), \quad (2)$$

где:

A, B, C – расчетные коэффициенты уравнения, определяющие прочность материала; T – температура испытаний, °K;  $\sigma$  – напряжение в стенке трубы, МПа; t – время эксплуатации, ч.

Конечное обобщенное уравнение длительной прочности, используемое для наиболее близких к трубам из линейного ПВП маркам полиэтилена класса ПЭ 63, имеет вид:

$$\log(t) = -41,417 + 22008,572/T - 35,099 \cdot \log(\sigma). \quad (3)$$

Данное уравнение позволяет рассчитать минимально допустимое напряжение в стенке трубы, которое соответствует истекшему на момент диагностирования сроку эксплуатации, и которое является отправной точкой для определения параметров испытаний и дальнейшего сравнительного анализа.

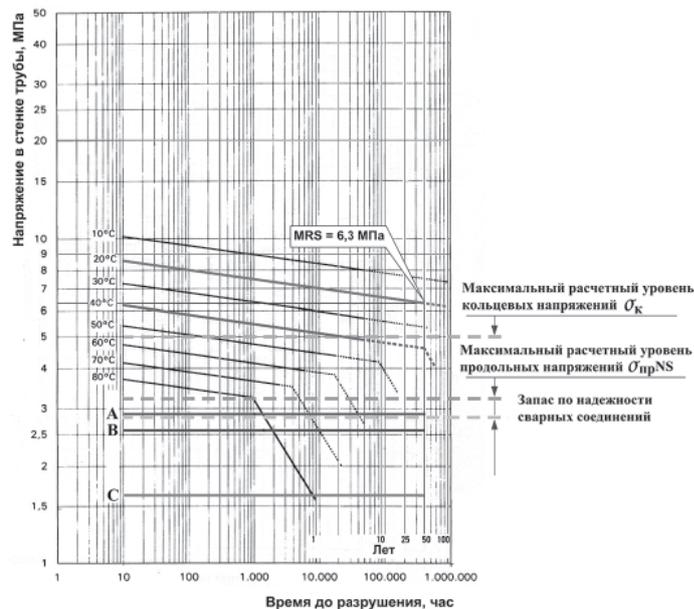


Рис. 8. Эталонные кривые допустимой длительной прочности труб из ПЭ 63. А – Расчетные продольные осевые напряжения  $\sigma_{прNS}$  в стенке труб SDR 11 при давлении 0,6 МПа. В, С – Расчетные продольные осевые напряжения  $\sigma_{прNS}$  в стенке труб SDR 17,6 при давлении, соответственно, 0,3 и 0,005 МПа.

Точка перелома линий графика длительной прочности в температурном интервале от +40 до +80°C соответствует ожидаемому переходу от вязкого характера разрушения с образованием больших пластических зон сначала к квазихрупкому, а затем хрупкому, при котором разрушение происходит по образующей трубного образца без образования пластической области. Хрупкое разрушение вызывает внезапный отказ полимерной конструкции в условиях эксплуатации. Оно не сопровождается существенной деформацией и считается наиболее опасным, т.к. происходит при напряжениях ниже расчетных и протекает с большой скоростью.

Небольшое количество имеющихся в наличии трубных образцов (5 шт.) предопределило необходимость как можно целесообразнее распределить для них режимы испытаний. В связи с этим было принято решение о проведении контрольных испытаний при двух температурах:  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  (опорная температура) и  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ . Испытания призваны определить величину разрушающего напряжения ( $\sigma_{LHTS}$ ), подтвердить, насколько динамика изменения прочностных характеристик труб соответствует уравнению

Таблица 4. Результаты испытания образцов труб 140 мм ПВП тип «С» по МРТУ 6-05-917-67 на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению при  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ .

Испытательное напряжение в стенке труб, МПа	Испытательное давление, МПа	Время испытания ( $t$ ), ч	
		Трубный образец №1	Трубный образец №2
Температура испытаний ( $T_1$ ) + 20°C			
$\sigma_1 = 6,30$	0,82	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_2 = 6,93$	0,91	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_3 = 7,62$	1,00	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_4 = 8,39$	1,10	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_5 = 9,22$	1,21	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_6 = 10,15$	1,33	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_7 = 11,16$	1,46	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_8 = 12,28$	1,60	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_9 = 13,51$	1,77	13 (квазихрупкое разрушение)	69 (квазихрупкое разрушение)
Максимальное расчетное значение $\sigma_{LHTS}$ ( $T = 20^\circ\text{C}$ )		12,45	13,17
Температура испытаний ( $T_2$ ) + 40°C			
$\sigma_1 = 4,59$	0,60	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_2 = 5,05$	0,66	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_3 = 5,55$	0,73	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_4 = 6,11$	0,80	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_5 = 6,72$	0,88	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_6 = 7,39$	0,97	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_7 = 8,13$	1,06	100+ (не разрушился)	100+ (не разрушился)
$\sigma_8 = 8,94$	1,17	100+ (не разрушился)	61 (хрупкое разрушение)
$\sigma_9 = 9,83$	1,28	08 (хрупкое разрушение)	–
Максимальное расчетное значение $\sigma_{LHTS}$ ( $T = 40^\circ\text{C}$ )		9,01	8,64

Таблица 5. Результаты статистической обработки экспериментальных данных разрушающего напряжения.

Общее число измерений $n$	Значение $i$ -го измерения, $X_i$ , МПа	Среднее арифметическое $n$ измерений, $\bar{u}$ ( $\sigma_{LHTS}$ ), МПа	Квантиль распределения Стьюдента $t_{0,95}$	$t_{0,95}/\sqrt{n}$	Односторонний доверительный интервал, $m$ ( $\sigma_{LCL}$ ), МПа
Температура испытаний ( $T_1$ ) + 20°C					
2	12,45	12,81	6,314	4,465	10,54
	13,17				
Температура испытаний ( $T_2$ ) + 40°C					
2	9,01	8,83	6,314	4,465	7,66
	8,64				

(3), а также понять, насколько материал сохранил свои пластические свойства или, другими словами, достигнут ли предел, после которого начинается быстрое «охрупчивание» полимера.

Для труб из ПЭ 63 при температуре +20°C и сроке эксплуатации 50 лет (438 000 ч) минимальная длительная прочность, рассчитанная по формуле 3, составляет 6,3 МПа; при температуре +40°C и аналогичном сроке – 4,59 МПа. Испытания при температурах более +40°C проводить нецелесообразно. В качестве принятого допущения можно считать, что прочностные свойства материала труб претерпели серьезные изменения, поэтому нулевая точка отсчета для определения параметров испытаний по графикам длительной прочности совпадает с 50-летним сроком службы. В целях подтверждения этого допущения один контрольный образец испытывался при температуре +80°C и напряжении 3,5 МПа.

Для проведения комплексных гидравлических испытаний были подготовлены патрубки длиной по 0,6 м. В качестве заглушек использовались стандартные литые полиэтиленовые заглушки из ПЭ 100, привариваемые встык. В процессе испытаний определялась величина  $\sigma_{LHTS}$ , при котором произошла разгерметизация трубного образца. При этом образцы труб доводили до разрушения, ступенчато поднимая в них величину внутреннего испытательного давления с выдержкой по 100 ч на каждом из этапов. Режим испытаний «по ступеням» дает возможность получить более достоверные результаты, чем в режиме непрерывно возрастающей нагрузки, как это предлагается в некоторых исследованиях [3], и тем самым оценить текущие прочностные характеристики полиэтиленовых труб. Результаты испытаний приведены в таблице 4 и показаны на рис. 8.

В той же таблице приведены расчетные значения максимального значения  $\sigma_{LHTS}$ , при котором ожидаемое время разрушения составило бы не менее контрольных 100 ч. Определение значения  $\sigma_{LHTS}$  велось по формуле:

$$\sigma_{LHTS} = \frac{t_p \cdot (\sigma_p - \sigma_n)}{100} \cdot k_y + \sigma_n \quad (4)$$

где:  $\sigma_p$ ,  $\sigma_n$  – соответственно, кольцевое напряжение, МПа, при котором произошло разрушение трубного образца и ближайшее к нему напряжение, при котором разрушение в течение контрольного времени 100 ч не наблюдалось;  $t_p$  – время, ч, в течение которого произошло разрушение трубного образца при напряжении  $\sigma_p$ ;

$k_y = \sqrt[3]{1 + \frac{\sigma_p - \sigma_n}{n}}$  – эмпирический коэффициент корреляции, учитывающий усталость образцов от ступенчатого характера нагружения;  $n$  – число циклов нагружения.

Разгерметизация трубных образцов, испытываемых при +20°C, ожидалась в виде очагового разрушения с образованием больших зон пластических деформаций, вызванных разрушением надмолекулярной структуры. Но, вопреки ожиданиям, разрушение пошло по механизму квазихрупкого разрушения с очень небольшим проявлением области вязкого выпучивания полимера в верхней части поверхности разрыва, характерным для пластической деформации. Возможно, это можно объяснить склонностью структуры линейного (без боковых ответвлений) ПВП к упаковке в кристаллическую форму, изначально достаточно большой степенью кристалличности первых трубных марок полиэтилена (70% и выше) с соответствующим высоким значением модуля упругости, а также ростом размеров кристаллов в процессе эксплуатации.

Трубные образцы, испытываемые при +40°C, разрушились по хрупкому варианту с образованием относительно небольшой трещины длиной около 10 мм, с практически незаметными пластическими деформациями в вершине трещины. Такие разрушения обусловлены разрывом химических связей на уровне макромолекул.

При допущении, что исследуемая величина имеет наиболее распространенный нормальный закон распределения, полученные значения разрушающего кольцевого напряжения  $\sigma_{LHTS}$  позволили

определить нижний доверительный предел прогнозируемой длительной гидростатической прочности ( $\sigma_{LCL}$ , МПа), необходимый для прогнозирования остаточного ресурса. В классическом виде  $\sigma_{LCL}$  является величиной с размерностью напряжения, определяющей свойства материала, и представляющей собой 97,5%-ный нижний доверительный предел прогнозируемой длительной гидростатической прочности при температуре  $T$  и времени  $t$ . Однако при определении значения  $\sigma_{LCL}$  для целей технического диагностирования следует считаться с ограниченным количеством трубных образцов, доступных для испытаний, и, соответственно, количеством полученных результатов: не более двух или трех. При стандартной 97,5% вероятности «коридор» граничных значений доверительного интервала становится неоправданно широким. В связи с этим представляется правильным пересмотреть значение доверительной вероятности в сторону уменьшения, приняв ее равной 0,95 [15], т.е. на одну ступень меньше.

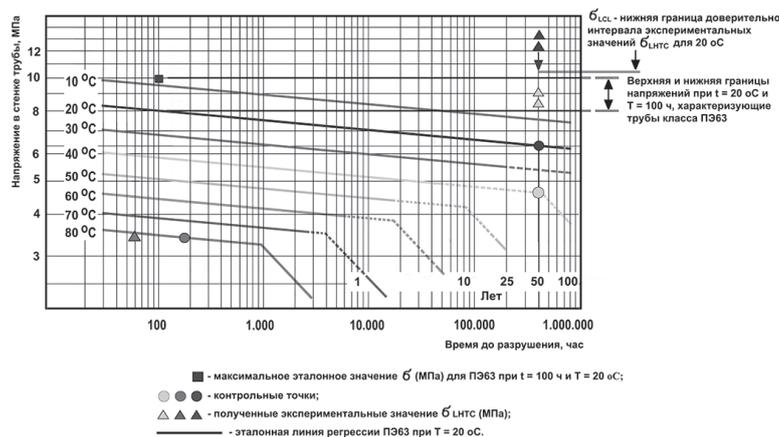


Рис. 9. Полученные экспериментальные значения  $\sigma_{LHTS}$  и расчетные значения  $\sigma_{LCL}$ .

Полученные экспериментальные значения разрушающего напряжения  $\sigma_{LHTS}$ , полученные при +20°C, были обработаны статистическими методами [15] для получения нижнего доверительного интервала гидростатической прочности с вероятностью 95% ( $\sigma_{LCL}$ ). Результаты расчетов приведены в таблице 5. В таблице 5 для сравнения также приведены аналогичные результаты обработки экспериментальных данных разрушающего напряжения, полученного при +40°C. Рассчитанная нижняя граница доверительного интервала показана на рис. 9.

Проведенные испытания показали, что прочностные характеристики исследуемых труб, изготовленных из ПВП, выпускавшегося в конце 1960-х гг., превышают аналогичные показатели ПЭ 63. Как видно из полученных результатов (рис. 9), экспериментальные значения  $\sigma_{LHTS}$  и нижний доверительный предел прогнозируемой длительной гидростатической прочности ( $\sigma_{LCL}$ ) лежат не только над расчетными кривыми долговечности ПВП класса ПЭ63, но и выше интервала доверительного предела  $\sigma_{LCL}$  ( $6,3 \leq \sigma_{LCL} \leq 7,99$  МПа). Этого вполне достаточно для обеспечения необходимого нормированного запаса прочности для продолжения эксплуатации. Данный вывод совпадает с результатами исследований, приведенными в работе [6], согласно которым полученное значение  $\sigma_{LCL}$  длительно эксплуатирующихся труб из ПВП первого поколения превышает соответствующий класс MRS.

Материал исследуемых труб сохранил способность к пластическим деформациям. В то же время, при длительном воздействии напряжений подтверждена склонность перехода ПВП от пластичного разрушения к хрупкому, что следует учитывать при построении дальнейших прогнозов. При этом оценка пластичности труб путем испытаний образцов-лопаток на осевое растяжение плохо коррелируется с результатами испытаний трубных образцов на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению. Образцы в виде лопаток и полноразмерные трубные образцы ведут себя по-разному в части характеристик пластичности.

Испытания трубного образца на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению при +80°C и напряжении в стенке трубы 3,5 МПа подтвердили тенденцию перехода от пластичного разрушения к хрупкому. Разрушение в виде точечного, практически не-

заметного невооруженным взглядом отверстия произошло по истечении 49,24 часа при минимально необходимом (для новых труб ПЭ 63) времени 165 часов (рис. 9).

Полученные характеристики труб по критерию длительной гидростатической прочности при нормальной и повышенной температуре не вписываются в эталонные прочностные зависимости труб ПЭ 63. Таким образом, использовать линии регрессии ПЭ 63 для возможности проведения экстраполяции на допустимый срок продления ресурса не представляется возможным. Прогнозируемая точка изменения характера разрушения от квазихрупкого к выработано-хрупкому также является неизвестной. В связи с этим интерпретация результатов в отношении ресурсной характеристики материала труб затруднена.

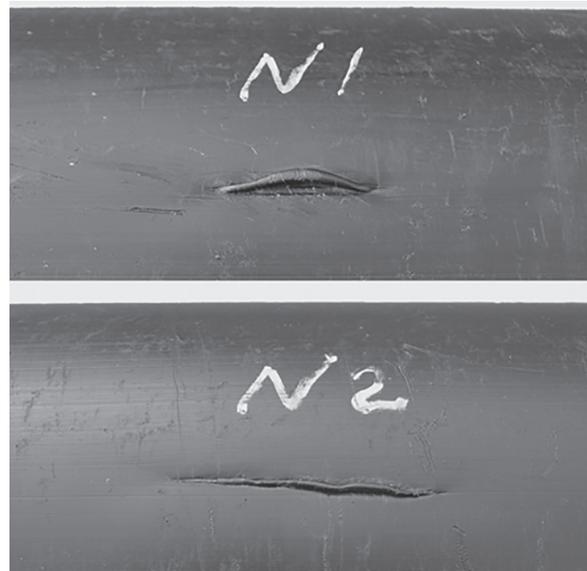


Рис. 10. Характер разрушения трубных образцов №1 (длина трещины 28 мм) и №2 (длина трещины 44 мм) в результате испытаний на стойкость к постоянному внутреннему давлению при +20°C.

В то же время, результаты испытаний на осевое растяжение показывают, что по прошествии 50-летнего срока эксплуатации трубы не потеряли своих пластических свойств, и соответственно, способны и далее выполнять требуемые функции. Поскольку трубы изначально эксплуатировались в щадящих условиях и при напряжениях, значительно меньших, чем те, на которые они рассчитаны, их ресурс не исчерпан.

Безусловной возможностью продления срока дальнейшей безопасной эксплуатации является выполнение условия:

$$\frac{\sigma_{LCL}}{MRS} > 1,0. \tag{5}$$

В этом случае можно считать, что ресурс материала труб по значению MRS не исчерпан и дальнейшая эксплуатация возможна без ограничений. При невыполнении данного условия оценку технического состояния можно выполнить исходя из ограничительных условий, предписанных СП 42-103-2003 [11] при расчете полиэтиленовых газопроводов на прочность при совместном действии всех нагрузок силового и деформационного нагружений:

$$\sigma_{пр}NS \leq 0,5MRS \cdot \gamma_c; \tag{6}$$

где:  $\sigma_{пр}NS$  – продольные осевые напряжения в стенке труб от действия нагрузок силового и деформационного воздействия, МПа, вычисляемые по формуле:

$$\sigma_{пр}NS = |\sigma_t \cdot \mu \cdot \gamma_p - \alpha \cdot E_{(te)} \cdot \Delta t \cdot \gamma_t| + \sigma_c \cdot \gamma_c; \tag{7}$$

$\sigma_t$  – кольцевые напряжения в стенке трубы от внутреннего давления в газопроводе, МПа, определяемые формулой:

$$\sigma_t = P \cdot \frac{d_e - e}{2e}; \tag{8}$$

где  $P$  – максимальное рабочее давление в газопроводе, МПа;  $d_e$  – наружный диаметр труб газопровода, мм;  $e$  – толщина стенки трубы, мм;  $\sigma_c$  – дополнительные напряжения в стенке трубы, МПа, обусловленные его прокладкой в сейсмических районах;  $\mu$  – коэффициент Пуассона, принимаемый равным 0,43;  $\alpha$  – коэффициент температурного расширения полиэтилена, принимаемый равным  $2,2 \cdot 10^{-4} (^\circ C)^{-1}$ ;  $E_{(te)}$  – модуль ползучести полиэтилена, МПа, при-

нимаемый по [11] в зависимости от  $\sigma_t$  и температуры эксплуатации ( $t_{\text{экс}}$ );  $\Delta t$  – расчетный перепад температур в материале труб при эксплуатации, °C;  $\gamma_p, \gamma_c$  – коэффициенты надежности, соответственно, от внутреннего давления транспортируемой среды и напряжения в стенке труб от сейсмических воздействий ( $\gamma_p = \gamma_c = 1,0$ );  $\gamma_t$  – коэффициент надежности от температурного перепада в стенке труб газопровода ( $\gamma_t = 1,1$ );  $\gamma_{\text{п}}$  – коэффициент надежности сварных соединений (по [16] для раструбных соединений  $\gamma_{\text{п}} = 0,85-0,9$ ).

Приняв для оцениваемых труб  $MRS = \sigma_{LCL}$  и проведя несложное преобразование, условие работоспособного состояния труб газопровода можно выразить соотношением:

$$\frac{0,5 \cdot \sigma_{LCL} \cdot \gamma_n}{\sigma_{\text{пр}} NS} \geq 1,0. \quad (9)$$

Предложенное соотношение предполагает возможность продолжения эксплуатации газопровода при значении  $\sigma_{LCL}$  ниже  $MRS$  в том случае, если результаты расчета на прочность по продольным осевым напряжениям, принятым с соответствующими коэффициентами надежности, позволяют это сделать. Введение такого соотношения особенно актуально для газопроводов низкого давления, имеющих большой запас прочности по сравнению с газопроводами более высоких категорий давления. Продление срока эксплуатации будет зависеть от полученного коэффициента запаса прочности. При результате, близком к единице, можно говорить об ограниченно-работоспособном состоянии газопровода, при котором эксплуатация возможна при контроле (мониторинге) технического состояния.

Предельное состояние газопровода, при котором необходимо принять решение о его выводе из эксплуатации, определяется условием:

$$\frac{0,5 \cdot \sigma_{LCL} \cdot \gamma_n}{\sigma_{\text{пр}} NS} < 1,0. \quad (10)$$

Расчет газопровода по [11] на прочность по продольным фибровым напряжениям ( $\sigma_{\text{пр}} S$ ) от совместного действия нагрузок силового и деформационного воздействий выполнять нецелесообразно, поскольку учитываемые в этом расчете напряжения от упругого изгиба труб практически исчезли в процессе релаксации за счет перехода части упругой деформации в пластическую.

Расчет, выполненный по формуле (9) для диагностируемого газопровода, показывает, что продольные осевые напряжения в стенке труб SDR 17,6, эксплуатируемых при низком давлении газа, не превышают 25% от значения минимальной длительной прочности ПЭ 63 (см. рис. 7) и укладываются в ограничения, налагаемые формулой (6):

$$\sigma_{\text{пр}} NS = 0,003 \cdot \frac{141 - 8,5}{2 \cdot 8,5} \cdot 0,43 \cdot 1,0 + 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 405 \cdot 17 \cdot 1,1 = 1,68 \text{ МПа.}$$

$$1,68 \text{ МПа} < 0,5 \cdot 10,54 \cdot 0,85 = 4,48 \text{ МПа.}$$

Значения  $\Delta t = 17^\circ\text{C}$  и  $E_{(t_e)} = 405 \text{ МПа}$  приняты для рассматриваемого газопровода по данным [11] и [17] исходя из минимальной ( $t_{\text{экс}}^{\text{мин}} = \text{минус } 1^\circ\text{C}$ ) и максимальной ( $t_{\text{экс}}^{\text{макс}} = 16^\circ\text{C}$ ) температур суглинистого грунта на глубине 1,0 м до верха трубы.

Условие по формуле (9) также выполняется с большим запасом:

$$\frac{0,5 \cdot \sigma_{LCL} \cdot \gamma_n}{\sigma_{\text{пр}} NS} = \frac{0,5 \cdot 10,54 \cdot 0,85}{1,68} = 2,67 > 1,0.$$

Таким образом, ресурс рассматриваемого газопровода до его отказа будут определять не прочностные и деформационные свойства материала, а эволюционный рост трещин, обнаруженных в сварных соединениях, причиной появления которых стали небольшие начальные дефекты. Эксплуатация объектов, имеющих выявленные места концентрации напряжений, какими являются трещины, резко меняет ситуацию и несет в себе дополнительный риск. Поэтому учет влияния повреждений на надежность конструкции будет строиться на решении задачи предсказания, как будет развиваться дефект при данных режимах эксплуатации и каким будет его критический размер.

Время до отказа зависит от толщины стенки трубы, глубины трещины, интенсивности напряжений в вершине трещины и сопротивляемости самого материала медленному распространению

трещин. Весьма небольшой уровень напряженного состояния, характерный для газопроводов низкого давления, теоретически позволяет использовать трубы со значением SDR 41. При диаметре 140 мм они имели бы толщину стенки 3,5 мм. Этого более чем достаточно для соблюдения ограничительных условий по формуле (8). При наблюдении этих условий продольные напряжения не будут превышать 50% от предела текучести, после достижения которого медленный рост трещин меняется на более быстрый. В отсутствие иных критериев данная толщина стенки может выступать в качестве допустимой остаточной толщины ( $e_{\text{доп}}$ ), т.е. той предельной величины, до которой возможно утонение стенки трубы от трещиноподобных внутренних дефектов. В конструкциях, работающих на статическую нагрузку, даже крупные непровары не оказывают существенного влияния на эксплуатационную надежность.

Как было сказано выше, причиной появления трещин стало наличие дефектных зон, образовавшихся в процессе изготовления раструбных сварных соединений. Соответственно, этап начала эксплуатации газопровода можно отождествлять с началом роста трещин. Тогда прогнозируемый остаточный ресурс ( $T_{\text{пр}}$ ) по критерию утонения стенок труб можно определить, используя инструкцию [18] по формуле (11) с введением коэффициента запаса по критической длине трещины  $C = 2,0$ :

$$T_{\text{пр}} \leq \frac{(e_{\text{min}} - e_{\text{доп}}) - c_{\text{тр}}}{w_{\text{ср}} \cdot C} = \frac{(8,3 - 3,5) - 2,66}{0,053 \cdot C} = 20 \text{ лет.} \quad (11)$$

Однако этот результат, основанный на стабильной скорости роста трещины, нельзя считать надежным. Такой подход возможен только при условии сохранения материалом своих пластических свойств и релаксации напряжений у вершины дефекта. В условиях неопределенности, с которой приходится иметь дело в части темпов старения полиэтилена с более низкими эксплуатационными характеристиками по сравнению с современными марками ПЭ, и повышения чувствительности сварного соединения к дефектам, необходим выбор ситуации с наименьшим уровнем риска.

Известно, что скорость роста трещин нелинейна и возрастает по мере их удлинения [19]. Кроме того, неизбежное охрупчивание материала будет еще больше стимулировать рост усталостных трещиноподобных дефектов, и темп их развития пойдет с ускоряющейся прогрессией. Расчет роста усталостных трещин достаточно сложен и обычно основывается на экспериментальном изучении закономерностей развития трещин при различных вариантах чередования нагрузок. Вопрос создания простых моделей механизма роста трещин в полимерах и более точных методов расчета требует специального изучения и в данной статье не затрагивается.

Суммируя все полученные результаты испытаний, можно прийти к следующим выводам.

Газопроводы из труб ПВП (ПЭ63), эксплуатируемые при низком давлении газа в обычных температурных и грунтовых условиях, с большой степенью вероятности будут иметь необходимый запас прочности, позволяющий продлить срок их дальнейшей безопасной эксплуатации сверх первоначально принятых 50 лет. При этом следует иметь в виду, что потенциальная долговечность полиэтиленовых труб может быть реализована на стадии технического диагностирования в дальнейшее продление ресурса лишь при условии безаварийной эксплуатации газопровода в предшествующие периоды.

В условиях малых напряжений, которыми нагружен полиэтилен при низком давлении газа, и достаточных прочностных характеристик самих труб, продолжительность работы газопровода будет ограничена параметрами надежности сварных соединений, технология получения которых до середины 1970-х годов еще не была отработана и стандартизирована, а используемые сварочные установки весьма примитивны. Трещиноподобные дефекты в стыковых и раструбных сварных соединениях потенциально опасны для труб из ПВП (ПЭ 63) и могут привести к непредсказуемому выходу газопровода из строя.

Прогнозирование ресурса трубопроводов из ПВП на основе стандартного метода экстраполяции, предписанного [14], не представляется возможным ввиду значимых различий характеристик трубных марок полиэтилена классов ПВП и ПЭ 63, а также небольшим количеством доступных для испытаний трубных образцов.

Пластичный характер разрушения малоразмерных образцов при одноосном растяжении не является подтверждением аналогичного характера разрушения трубных образцов при гидравлических испытаниях. Вырезка трубных образцов в настоящее время является необходимым условием для получения достоверных данных о состоянии материала труб. Оценивая текущие возможности иных методов испытаний на образцах малых объемов, можно констатировать, что пока они дают очень мало возможностей для оценки длительной прочности полимерных труб, поэтому противопоставить испытаниям на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению нечего. В интересах обеспечения корректных результатов оценки остаточного рабочего ресурса выполнение этого условия, хотя и представляет известные сложности, является на сегодняшний день единственно верным.

Значение показателя термоокислительной стабильности не может являться браковочным показателем, учитывая, во-первых, неотреботанность технологического процесса экструзии на начальной стадии освоения производства труб, а во-вторых, отсутствие в нормативных документах вплоть до начала 1990-х годов критерия оценки качества труб по данному показателю. При выполнении визуальной оценки труб по критерию свариваемости наличие на сварочном грате каверн должно быть исключено из браковочных показателей.

Ремонт газопроводов возможно проводить с использованием сварки нагретым инструментом встык, используя технологические параметры, применяемые при сварке труб из ПЭ 100.

Авторы надеются, что опубликованные материалы проведенных исследований будут полезны при разработке методик технического диагностирования полиэтиленовых газопроводов.

#### Литература

1. Кайгородов Г.К., Логинов В.С. Полиэтиленовые газовые сети. Л.: Недра. 1991 г.
2. Тарасов В.В., Ребраков В.С., Клименко В.А, Гельман А.В., Шпара И.А. и др. Возможность технического диагностирования полиэтиленовых газопроводов, эксплуатирующихся более 40 лет. Газ России, №4, 2015.
3. Красников М.А. Методика прогнозирования остаточного ресурса газопроводов из полиэтиленовых труб. Газ России, №4, 2010.
4. Шарафиев Р.Г., Виноградов Д.А., Крюков Н.И., Кускильдин Р.А. Оценка срока остаточного ресурса пластмассового трубопровода. Ростехнадзор. Наш регион, №11, 2009.
5. Andreas Frank, Isabelle J. Berger, Florian Arbeiter, Pavel Hutař, Gerald Pinter. Lifetime prediction of PE100 and PE100-rc pipes based on slow crack growth resistance. In: Proceedings of Plastic Pipes XVIII (Berlin, 12.–14.09.2016). 11 pages.
6. Frans Scholten, Ernst van der Stok. Predicting the lifetime of PE50 gas pipes under point loading. In: Proceedings of Plastic Pipes XVIII (Berlin, 12.–14.09.2016). 11 pages.
7. Методика оценки технического состояния стальных и полиэтиленовых газопроводов. Рекомендации Р Газпром Газораспределение 2.11-2016. Утверждены и введены в действие Распоряжением ООО «Газпром межрегионгаз» от 09.03.2016 г. № 81-Р/08.
8. СП 42-103-2003 «Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов». Одобрен постановлением Госстроя России от 26 ноября 2003 г. N 195.
9. ГОСТ Р 53652.1-2009 (ИСО 6259-1:1997) Трубы из термопластов. Метод определения свойств при растяжении. Часть 1. Общие требования (ИСО 6259-1:1993 «Трубы из термопластов. Метод определения свойств при растяжении. Часть 1. Общий метод испытания»).
10. ГОСТ Р 53652.3-2009 (ИСО 6259-3:1997) Трубы из термопластов. Метод определения свойств при растяжении. Часть 3. Трубы из полиолефинов (ИСО 6259-3:1997 «Трубы из термопластов. Определение свойств при растяжении. Часть 3. Трубы из полиолефинов»).
11. Кашковская Е.А., Кайгородов Г.К. «Очаги разрушения сварных соединений полиэтиленовых трубопроводов». Автоматическая сварка, №8 – 1975.
12. СП 42-101-96 Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб диаметром до 300 мм. Одобрен Минстроем России, письмо № 13/213 от 09.02.1996.
13. ГОСТ Р 55142-2012 Испытания сварных соединений листов и труб из термопластов. Методы испытаний.
14. ГОСТ Р 54866-2011 (ИСО 9080:2003) Трубы из термопластичных материалов. Определение длительной гидростатической прочности на образцах труб методом экстраполяции.
15. ГОСТ Р 50779.22-2005 (ИСО 2602:1980) Статистические методы. Статистическое представление данных. Точечная оценка и доверительный интервал для среднего.
16. Шурайц А.Л., Каргин В.Ю., Вольнов Ю.Н. Газопроводы из полимерных материалов. Саратов. Журнал «Волга – XXI век», 2007.
17. Волков М.М., Михеев А.Л., Конев К.А. Справочник работника газовой промышленности. Москва, Недра, 1989.
18. Руководство по безопасности «Инструкция по техническому диагностированию подземных стальных газопроводов». Утверждено приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 06.02.2017 г., №47.
19. Парис П., Си Дж. Анализ напряженного состояния около трещин // Прикладные вопросы вязкости разрушения. М.: Мир, 1968. с. 64–142.

## Механизм и кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе бентонита и полимерных смесей рандом полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком

### Mechanism and kinetic regularities of crystallization of nanocomposites based on bentonite and polymer mixtures of random polypropylene with butadiene nitrile rubber

*Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Г. ГУЛИЕВ, Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА, Г.Д. ГЕЙДАРОВА*

*N.T. KAKHRAMANOV, A.G. GULIYEV, KH.V. ALLAHVERDIYEVA, G.D. HEYDAROVA*

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, Сумгайыт  
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit city

najaf1946@rambler.ru

В работе приводятся результаты исследования дилатометрических свойств нанокompозитов термоэластопластов на основе смесей рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука, компатибилизатора – сополимера полипропилена с малеиновым ангидридом. В качестве наполнителя использовали наноразмерные частицы бентонита. Концентрацию наночастиц бентонита варьировали в пределах 1,0–20% масс. Определены значения свободного и занятого удельного объемов нанокompозитов в зависимости от температуры и концентрации бентонита. Установлены механизм и кинетические закономерности процесса кристаллизации нанокompозитов.

*Ключевые слова:* нанокompозиты, кристаллизация, термоэластопласты, бентонит, компатибилизатор

The paper presents the results of a study of the dilatometric properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on mixtures of random polypropylene, nitrile butadiene rubber, a compatibilizer – copolymer of polypropylene with maleic anhydride. Nanosized bentonite particles were used as a filler. The concentration of bentonite nanoparticles was varied in the range of 1.0–20 wt %. The values of the free and occupied specific volumes of nanocomposites were determined depending on the temperature and concentration of bentonite. The mechanism and kinetic regularities of the crystallization process of nanocomposites are established.

*Keywords:* nanocomposites, crystallization, thermoplastic elastomers, bentonite, compatibilizer

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-48-50

По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства в таких отраслях промышленности, как машиностроение, электроника, судостроение, военная и космическая техника, авиация и т.д., все больше внимания стало уделяться разработке и использованию новых высококачественных полимерных конструкционных материалов. Потребность в таких полимерных материалах обусловлена, прежде всего, тем, что они отвечают высоким технико-экономическим и эксплуатационным требованиям, что не всегда представляется возможным достигнуть в изделиях на основе цветных и черных металлов [1, 2]. Преимущество пластмассовых изделий заключается в устойчивости к действию агрессивных сред, высоких физико-механических свойствах, легкости, низкой стоимости, высокой производительности оборудования по производству пластмассовых конструкционных изделий [3, 4]. Проблема заключается не только в экономии цветных и черных металлов, но и в замене резино-технических изделий на пластмассовые. И в данном случае необходимость проведения исследований в этом направлении связана с низкой производительностью оборудования по производству резино-технических изделий и невозможностью их вторичной переработки в ряде случаев [5, 6]. В связи с этим наибольший интерес представляют термоэластопласты (ТЭП), которые обладают свойствами резин, но перерабатываются на высокопроизводительном оборудовании для переработки пластмасс [2, 5, 6].

В данной работе целью проводимых исследований являлось изучение механизма и закономерностей кристаллизации нанокompозитов ТЭП на основе неполярного рандом полипропилена (РПП) и полярного бутадиен-нитрильного каучука (СКН). Дилатометрические исследования по оценке кинетических закономерностей процесса являются информативным методом оценки процесса кристаллизации полимерных материалов, что имеет

немаловажное значение при подборе оптимальных условий охлаждения изделий в пресс-форме.

#### *Экспериментальная часть*

Рандом полипропилен (РПП) или термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400 характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 28,5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 1,78 г/10 мин., плотность – 0,904 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 146°C.

СКН-40 – бутадиен-нитрильный каучук с 40% масс. содержанием нитрила акриловой кислоты.

Бентонит – представляет собой смесь природных алюмосиликатных минералов, основу которых составляет монтмориллонит  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$  (60–70%). В результате естественного замещения атомов кремния в кристаллической решетке бентонитов магнием, железом или ионами других металлов в их составе содержится сапонит –  $Al_2O_3[MgO]4SiO_2 \cdot nH_2O$ , нонтронит –  $Al_2O_3[Fe_2O_3]4SiO_2 \cdot nH_2O$ , бейделит –  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$  и пирофиллит –  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ . В бентонитах присутствуют каолинит и другие минералы.

Наночастицы бентонита получали на аналитической мельнице А-11 с максимальной скоростью вращения ротора 28000 об/мин.

Размер наночастиц бентонита определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия, он составлял 80–100 нм.

Компатибилизатор марки Eххелор PO1200 представляет собой сополимер полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА). Предназначен для использования в качестве связующего агента с целью улучшения взаимной совместимости разнополярных полимерных материалов. ППМА также обеспечивает возможность усиления адгезионного взаимодействия с неорганическими наполнителями.

Компатибилизатор в промышленных условиях получают в процессе реакционной экструзии путем привитой сополимеризации полипропилена с малеиновым ангидридом. Концентрация МА в компатибилизаторе составляет 3,0–5,0% масс.

Смешение компонентов смеси осуществляли на вальцах при температуре 170°C. Сначала расплавляли РПП, затем вводили 3,0% масс. ППМА, далее вводили крошки СКН-40 и тщательно перемешивали в течение 7–8 минут. После смешения полимерных компонентов в смесь вводили наночастицы бентонита.

Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5,3 кг и в температурном диапазоне от 210°C до комнатной температуры.

#### Результаты и их обсуждение

Исследования по разработке нанокompозитов ТЭП на основе разнополярных полимеров и, как правило, несовместимых полимерных смесей всегда привлекали внимание ученых и специалистов. Связано это с тем, что именно такие полимерные смеси позволяют получать материалы, сочетающие в себе свойства совершенно различных по своей природе полимеров [6]. Но проблема заключается в том, что при их смешении компоненты плохо взаимно диспергируются и способны к расслаиванию, что естественным образом приводит к резкому ухудшению их основных физико-механических свойств. Использование компатибилизаторов позволяет в значительной степени улучшить смешиваемость и технологическую совместимость компонентов смеси [6, 7]. Это обстоятельство открывает перспективную возможность получения нанокompозитов на основе ТЭП, что делает их еще более востребованными для производства высококачественных конструкционных изделий.

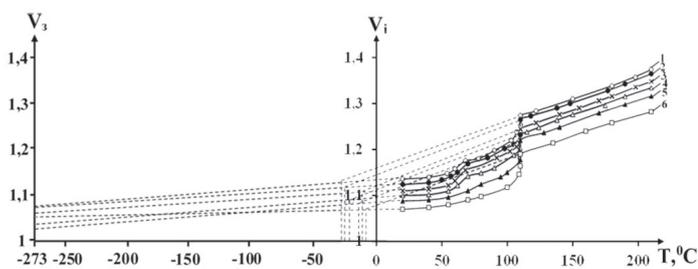


Рис. 1. Влияние концентрации бентонита на закономерность кристаллизации нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (1); 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20% масс. бентонита.

На рис. 1 приведены закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА с различным содержанием наноразмерных частиц бентонита. Анализируя кривые на этом рисунке, можно установить, что в процессе ступенчатого охлаждения происходит закономерное снижение удельного объема нанокompозитов. Если для исходной композиции характерно появление «горба» в температурной области 50–80°C, то по мере увеличения степени наполнения размеры «горба» уменьшаются, вплоть до полного исчезновения при содержании бентонита 20% масс. Это обстоятельство можно объяснить тем, что, во-первых, по мере увеличения доли бентонита в составе нанокompозита наблюдается снижение доли каучукового компонента в смеси. Во-вторых, введение наноразмерных частиц бентонита способствует дополнительному формированию гетерогенных центров зародышеобразования. Таким образом, образуются два центра зародышеобразования: гомогенный и гетерогенный. Если гомогенные центры образуются в основном за счет взаимной ориентации сегментов макроцепей, то гетерогенные центры зародышеобразования – это результат ориентации макроцепей на развитой поверхности частиц бентонита. Устойчивость гетерогенных центров зародышеобразования к термофлуктуационному распаду значительно выше, чем у гомогенных [7, 8]. По-видимому, это обстоятельство связано с появлением на поверхности наночастиц адгезионных сил с участием полярных групп макроцепи полимерной матрицы и неорганического субстрата (бентонита). Если обратить внимание на дилатометрические кривые, приведенные на рис. 1, то можно заметить, что для всех образцов характерно скачкообразное изменение удельного объема в области фазового перехода первого рода при 110°C. И если для нанокompозитов с содержанием бентонита 1,0–5,0% масс. дилатометрические кривые близки друг к другу,

то при более высоких концентрациях бентонита эти зависимости изменяются при более низких значениях удельного объема. Последнее обстоятельство свидетельствует о возрастании плотности нанокompозитов с ростом содержания бентонита.

Метод дилатометрических измерений позволяет произвести приближенную оценку фазового перехода второго рода, характеризующую температуру стеклования нанокompозитов по месту пересечения верхней и нижней ветви дилатометрической кривой. Так, например, если для исходной полимерной композиции (РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА) величина этого показателя равна –25°C, то для нанокompозитов с содержанием бентонита 1,0–20% масс. она изменяется в пределах от –7,0 до –22°C. Самое низкое значение температуры стеклования (–7,0°C) приходится на долю нанокompозита с содержанием бентонита 20% масс.

Согласно графическим данным, приведенным на рис. 1, можно в результате экстраполяции нижней ветви дилатометрической кривой к температуре абсолютного нуля (–273°C) определить «занятый удельный объем» ( $V_3$ ). Это такое состояние надмолекулярной структуры, когда в полимерном объеме отсутствует свободный объем «дырки». Если из удельного объема при определенной температуре отнять занятый объем, то можно определить «свободный» удельный объем ( $V_c$ ).

Для всесторонней интерпретации обнаруженных закономерностей представлялось интересным исследовать температурную зависимость «свободного» удельного объема, которая представлена на рис. 2. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно заметить, что по мере снижения температуры наблюдается закономерное уменьшение свободного удельного объема нанокompозитов. В области фазового перехода первого рода при 110°C также наблюдается скачкообразное изменение свободного удельного объема. Полученные данные позволяют утверждать, что процесс кристаллизации и роста кристаллических образований приводит к уплотнению материала и, как следствие, уменьшению свободного удельного объема. Анализируя кривые на рис. 2, можно заметить, что с ростом концентрации наночастиц бентонита происходит снижение свободного удельного объема. Особенно отчетливо это можно обнаружить у образцов с содержанием бентонита 20% масс. Результаты исследований подтверждают сам факт того, что наночастицы бентонита в процессе охлаждения и кристаллизации нанокompозитов встраиваются преимущественно в аморфную область, где по известным причинам содержание свободного объема во много раз больше, чем в кристаллической фазе.

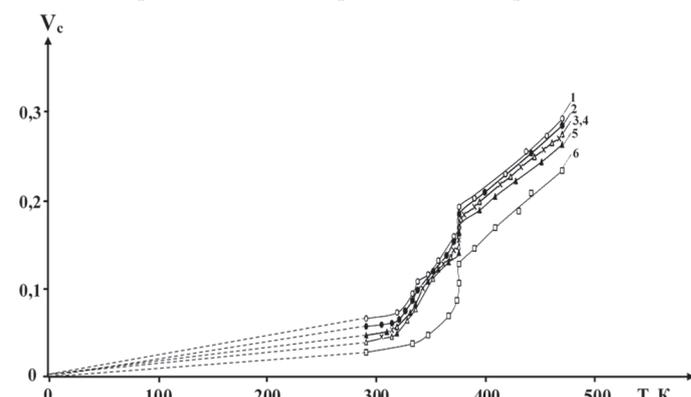


Рис. 2. Температурная зависимость свободного удельного объема нанокompозитов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (1) и бентонита, % масс.: 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20.

Исследование механизма и кинетических закономерностей процесса кристаллизации нанокompозитов представляет определенный научный и практический интерес. Объясняется это тем, что рассмотрение кинетики процесса кристаллизации в координатах Авраами позволяет сделать предположительную оценку скорости охлаждения полимерного изделия в пресс-форме. Последнее обстоятельство позволяет осуществить оптимальный выбор условий для охлаждения изделия в пресс-форме литьевой машины или калибрующей насадке экструзионного агрегата. Скорость охлаждения пластмассового изделия в пресс-форме влияет на механизм формирования кристаллических образований и, в конечном счете, на основные эксплуатационные характеристики.

В области фазового перехода первого рода изучение кинетики процесса кристаллизации проводили согласно модели Колмогорова-Авраами, которая неоднократно подтверждалась применимостью этой теории для композитных материалов [9, 10]. На основании этой модели процесс кристаллизации протекает в соответствии с выражением:

$$\varphi = e^{-Kt^n}, \quad (1)$$

где  $\varphi$  – характеризует часть полимера, которая еще не претерпела превращение в кристаллическую фазу;  $K$  – обобщенная константа зародышеобразования и роста кристаллических образований;  $n$  – несет информацию о механизме процесса кристаллизации (величина этого показателя изменяется в пределах 1–4 и зависит от формы растущих кристаллов [9]).

Двойное логарифмирование уравнения Колмогорова-Авраами позволяет получить следующее выражение:

$$\lg(-\ln\varphi) = \lg K + n \lg t \quad (2)$$

Анализируя это уравнение, можно заметить, что двойное логарифмирование позволяет получить зависимость, представляющую собой прямую линию в координатах  $\lg(-\ln\varphi)$  от  $\lg t$ . В результате обработки полученных экспериментальных данных было доказано, что эта зависимость может быть применима для изучения механизма кристаллизации нанокompозитов на основе термоэластопластов.

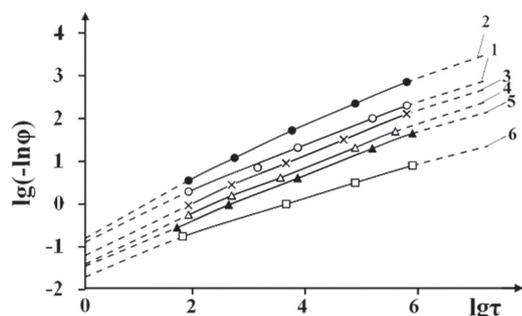


Рис. 3. Кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов термоэластопластов на основе РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА (I) в зависимости от содержания бентонита, % масс. 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0; 5 – 10; 6 – 20.

Так, например, на рис. 3 представлены кинетические закономерности нанокompозитов в зависимости от содержания наночастиц бентонита. Как видно из этого рисунка, введение бентонита в состав термоэластопласта РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА приводит к незначительному уменьшению скорости процесса кристаллизации, что можно установить по наклону кинетических кривых. Сравнительно ощутимое влияние на скорость процесса кристаллизации отмечается при введении 20% масс. бентонита. Ранее нами было показано, что концентрация наполнителя оказывает сильное влияние на снижение скорости кристаллизации термопластичных полиолефинов. И это можно было объяснить тем, что в процессе роста кристаллов в кристаллических полиолефинах частицы наполнителя вытесняются преимущественно в межферолитную область, оказывая заметное влияние на снижение скорости кристаллизации. В данном случае в качестве объекта исследования используется термоэластопласт с 40% масс. содержанием каучукового компонента – СКН-40, в котором, согласно рис. 3(1), изначально скорость кристаллизации мала. Большое содержание каучукового компонента в ТЭП увеличивает степень аморфности композиции. Поэтому дополнительное введение бентонита в меньшей степени влияет на снижение скорости кристаллизации нанокompозитов на основе ТЭП. Так, например, если для исходной полимерной матрицы РПП + 40% масс. СКН-40 + 2,0% масс. ППМА значение  $n$  равно 0,53, то после введения 1,0–10% масс. бентонита значение  $n$  изменяется незначительно и становится равным 0,50. При введении 20% масс. бентонита значение  $n$  становится равным 0,46. Когда значение  $n$  изменяется в пределах 0,46–0,53, это соответствует росту стержневидных кристаллических образований из мгновенно образующихся зародышей кристаллизации.

Сам факт снижения скорости кристаллизации нанокompозитов ТЭП в определенной степени будет влиять на процесс охлаждения изделия в пресс-форме. Есть основание полагать, что низкая скорость кристаллизации рассматриваемых нанокompозитов будет способствовать увеличению времени выдержки под давлением и тем самым некоторому снижению производительности оборудования по переработке пластмасс. Обычно в таких случаях используют многоместные пресс-формы, в результате чего представляется возможность в определенной мере компенсировать временные затраты на формирование одного изделия.

Таким образом, можно прийти к выводу, что метод дилатометрических исследований позволяет с высокой точностью зафиксировать температуру фазового перехода первого и второго рода и определить приближенные значения температуры стеклования нанокompозитов.

Найдены значения занятого и свободного удельного объемов нанокompозитов. По уравнению Колмогорова-Авраами исследованы кинетические закономерности нанокompозитов ТЭП в зависимости от содержания бентонита, установлен механизм кристаллизации, согласно которому значение  $n = 0,46–0,53$ , что соответствует формированию стержневидных кристаллических образований при непрерывном образовании гомогенных и гетерогенных центров зародышеобразования.

### Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 2009. 240 с.
2. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства / С.И. Вольфсон // М.: Наука, 2004. – 170 с.
3. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы, 2007, №10, с. 32–41.
4. Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалеев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена, // Вестник Казанского технологического университета, 2016, т. 19, №17, с. 39–43.
5. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А., Вахитов И.И., Дементьев А.Д. Способы получения термопластичных вулканизатов на основе смеси каучуков и полипропилена // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т.18, №14, с. 90–92.
6. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Осипчик В.С. Динамически вулканизованные эластопласты на основе технологически совместимого рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. // Пластические массы, 2019, №11–12, с. 30–33.
7. Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера. // Материаловедение, 2019, №1, с. 3–5.
8. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей ПЭ и металлоценового этилен-пропиленового сополимера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с.12–16.
9. Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Мамедли У.М. Кинетические закономерности кристаллизации нанокompозитов на основе термозолы бытовых отходов и полиэтилена высокой плотности. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019, №10, с.14–20.
10. Липатов Ю.С., Привалко В.П. О связи свободного объема с молекулярными параметрами линейных полимеров. // Высокомолек.соед., 1973, 15, №7А, с.1517–1522.

## XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.»

### XVII International Scientific and Practical Conference “New polymer composite materials. Mikitaev's readings.”



Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова ежегодно проводит международную научно-практическую конференцию «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», которая связана с именем выдающегося российского ученого в области синтеза и создания полимерных материалов с уникальным комплексом свойств профессора Абдуллаха Касбулатовича Микитаева.

В рамках объявленного президентом Российской Федерации Владимиром Путиным «Года науки и технологий» 5–10 июля 2021 г. в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова состоялась XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения».

В качестве организаторов научно-практической конференции выступили: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Ивановский государственный политехнический университет, Всероссийское общество изобретателей и рационализаторов, Российский дом международного научно-технического сотрудничества и Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева.

В состав оргкомитета Конференции вошли ведущие ученые и специалисты в области полимерной химии и полимерных композиционных материалов – академики РАН Алдошин С.М., Цивадзе А.Ю., Хохлов А.Р., Музафаров А.М., академик НАН Азербайджана Рустамов М.Н., академик АН Узбекистана Джалилов А.Т., а также члены-корреспонденты РАН и профессора ведущих институтов.

Работу организационного комитета Конференции возглавили: председатель – д.ф.-м.н. профессор КБГУ Альтудов Ю.К., зам. председателя – к.х.н. Долбин И.В. и сопредседатели – профессоры Хаширова С.Ю., Бадамшина Э.Р. и Койфман О.И. Программный комитет возглавила д.х.н., профессор КБГУ Хаширова С.Ю.

Основная задача Конференции – укрепление связей, ознакомление прогрессивной научной полимерной общественности с последними достижениями в области синтеза новых полимеров, создания инновационных полимерных материалов и композитов с уникальными свойствами, а также с наиболее прогрессивными технологиями их переработки в изделия, что позволяет уже сегодня успешно реализовать инновационные программы обороны и развития страны.

К началу работы Конференции был издан сборник материалов докладов и сообщений на русском языке общим объемом 280 стр., что позволило участникам конференции ознакомиться со всем спектром представленной научно-технической информации и обсудить наиболее интересные результаты исследований в области полимерных композиционных материалов.

На Конференцию было представлено 182 доклада российских и зарубежных ученых из 372 научно-исследовательских институтов, научно-технических организаций и ВУЗов России, а также с участием Китая, Польши, Вьетнама, Казахстана, Азербайджана, Туркменистана, Узбекистана и Таиланда. Это позволило практически охватить большинство промышленно развитых регионов страны и ряд зарубежных стран, что будет способствовать дальнейшему прогрессу в полимерной отрасли.

По результатам Конференции в журнале Key engineering materials, индексируемом в Scopus, были опубликованы научные

статьи на английском языке общим объемом 788 стр., что, несомненно, является достижением организаторов Микитаевских чтений.

Работу пленарной сессии Конференции с докладом «Институт проблем химической физики РАН: взгляд в будущее» открыл академик Алдошин С.М.

В ходе работы конференции были заслушаны и обсуждены 10 пленарных, 113 устных докладов и 58 стендовых сообщений. Общее количество участников достигло 386, из которых 250 человек приняли очное участие.

Как пленарные, так и секционные доклады были встречены с большим интересом и сопровождались оживленной дискуссией. Лучшие доклады отмечены дипломами и ценными призами.

Следует отметить успешную работу организационного комитета и секретариата Конференции, которым удалось пригласить не только маститых ученых и организаторов отечественной промышленности, но и собрать многочисленную плеяду молодых талантливых ученых-исследователей. Более половины участников конференции составили молодые ученые, аспиранты, специалисты и студенты в возрасте до 35 лет.

В ходе проведения Конференции молодые ученые не только продемонстрировали результаты своих научных работ, но и ознакомились с последними достижениями в области химии и технологии полимерных и композиционных материалов, обменялись опытом, получили консультации, экспертные мнения и оценки ведущих ученых по различным вопросам в области полимеров и полимерных композиционных материалов. Среди молодых ученых был проведен конкурс устных и стендовых докладов, победители получили дипломы и ценные подарки.

Общий уровень Конференции можно считать достаточно высоким. Содержание докладов отражает современный уровень исследований в области синтеза полимеров, разработки новых полимерных композиционных материалов и полученных на их основе прикладных результатов. Проведенная Конференция подтвердила высокий уровень научных результатов, выявила общие взгляды, идеи и интересы, которые способны в будущем объединить ученых и привести их к тесному сотрудничеству.

В рамках работы Конференции были заключены два соглашения о научно-техническом сотрудничестве между организациями – участниками конференции.

Важнейшими положительными итогами XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» следует считать:

- активное участие молодых ученых, аспирантов, студентов и формирование у них широкой научной эрудиции, развитие творческих связей между исследователями, конструктивный обмен мнениями о перспективах развития полимерной отрасли, полимерных композиционных материалов нового поколения, в том числе для реализации передовых, инновационных технологий в России и мире;
- увеличение количества докладов, посвященных созданию материалов нового поколения для перспективных промышленных технологий, построенных на принципе единства системы материал-технология-конструкция;
- несомненный интерес участников к прогрессивным аддитивным полимерным технологиям и созданию материалов с комплексом требуемых свойств;
- заключение соглашений о научно-техническом сотрудничестве между участниками конференции.

По итогам работы Конференции приняты решения, направленные на дальнейшее развитие и совершенствование научно-исследовательских и прикладных работ:

- рекомендовать расширить участие в Конференции зарубежных организаций, институтов РАН, предприятий отрасли синтеза и переработки полимерных и композиционных материалов, реального сектора экономики;
- организовать в 2022 году в рамках Конференции проведение регулярных школ для молодых ученых по полимерной химии и полимерным композиционным материалам с привлечением ведущих отечественных и зарубежных ученых с целью более широкого привлечения студентов, аспирантов, молодых ученых и сотрудников к проблемам полимерной науки и технологии;
- увеличить число конкурсов для молодых ученых в рамках Конференции и провести в 2022 г. конкурс «Лучший устный доклад» среди студентов и аспирантов;
- расширить научно-прикладную тематику Конференции по созданию суперпрочных полимерных композиционных армированных материалов и конструкций;

- провести в рамках последующих Конференций круглый стол «Полимерные композиционные материалы в экономике страны» с приглашением представителей реального сектора экономики с целью практической реализации результатов научных исследований и повышения их значимости.

Принято решение внести изменения в название Конференции – «Новые полимерные композиционные материалы и технологии. Микитаевские чтения».

Высокий уровень организации и проведения XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», несомненно, будет способствовать дальнейшему прогрессу в области отечественного полимерного материаловедения и развития технологической индустрии в стране.

