

# 2022

## 1-2

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ

 МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

Юбилей		Анализ и методы расчёта	
◇ Международная научно-техническая конференция «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение», посвященная 30-летию независимости республики Узбекистан и 80-ЛЕТИЮ Сайибжана Садиловича Негматова	3	◇ Определение количественного и качественного состава ненасыщенных полиэфирных смол методом ЯМР спектроскопии. <i>М.С. Балашов, К.А. Киришанов, Р.В. Томс, Н.В. Суворов, А.Ю. Гервальд</i>	28
Структура и свойства		◇ Формализованная модель поляризации биополимерного композита в неоднородном температурном поле. <i>Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова</i>	34
◇ Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия <i>И.Д. Симонов-Емельянов, С.И. Шалгунов</i>	5	Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Исследование влияния состава и структуры ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами на его демпфирующие и механические характеристики. <i>В.А. Сагомонова, С.С. Долгополов, В.В. Целикин, А.Е. Сорокин</i>	10	◇ Физико-механические свойства нанокompозитов на основе смеси графита, технического углерода и металлонаполненных полиолефинов. <i>Х.В. Аллахвердиева, Н.Т. Кахраманов, М.И. Абдуллин, Л.Х. Хамедова, С.С. Алиева</i>	37
◇ Исследование технологических свойств смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов. <i>К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик</i>	14	Применение	
◇ Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. <i>А.Д. Бресская, Д.А. Трофимов, С.И. Шалгунов, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	16	◇ Хранение смазочных масел в полиэтиленовых емкостях. <i>Ю.Н. Рыбаков, Д.В. Колотилин, А.В. Дедов, Р.И. Кюннан, В.Г. Назаров</i>	41
Синтез и технология		◇ Применение динамического механического анализа и линейной дилатометрии при исследовании механизмов климатического старения прозрачных термопластов в натуральных условиях. <i>В.П. Руднев</i>	43
◇ Мет(акриловые эфиры бетулина и их сополимеры с гидрофильными метакриловыми эфирами и амидами. <i>А.С. Симагин, К.В. Ширшин, Д.В. Орехов, Д.М. Каморин, О.А. Казанцев, С.А. Ожогин</i>	20	Экономика	
◇ Синтез соединений боросилоксана и изготовление композиций на его основе со свойствами дилатантной жидкости. <i>Н.Н. Ситников, И.А. Залетова, В.И. Мащенко</i>	24	◇ Об эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями в системах распределения природного газа. <i>Д.А. Коробченко, В.В. Захаров, М.С. Доронин</i>	47
		Информация	
		◇ IV Международная научно-техническая конференция. Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии. 14–16 сентября 2022 года.	52

## 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., проф. Э.Р. Бадамшина

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. С.Ю. Хаширова

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 14.03.2022 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «БУКИ ВЕДИ»

115093, г. Москва, Партийный пер., д.1, корп.58, стр. 2

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.

<https://bukivedi.com/>

+7 495 926 63 96 e-mail: [info@bukivedi.com](mailto:info@bukivedi.com)

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

16-17 сентября 2021 года в Ташкенте прошла

*Международная научно-техническая конференция*  
**Композиционные материалы на основе техногенных отходов**  
**и местного сырья: состав, свойства и применение**

посвященная

**30-летию Независимости Республики Узбекистан**  
**и**  
**80-ЛЕТИЮ**

*академика АН РУз, заслуженного деятеля науки РУз,  
 Академика Академии Международной Высшей школы,  
 Почетного доктора наук ИММС им. В.А. Белого НАНБ*

**Сайибжана Садиловича Негматова**



Академик Академии Наук Республики Узбекистан, доктор технических наук, профессор Негматов Сайибжан Садилович родился 16 апреля 1941 года в городе Андижан.

В 1965 году окончил Ташкентский политехнический институт, в 1969 году защитил кандидатскую диссертацию, посвященную вопросам технологии получения полимерных покрытий и их долговечности. В 1980 году на специализированном совете при Институте химической физики АН СССР в г. Москве защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование и разработка полимерных композиционных покрытий и технологических процессов их получения для машин и механизмов уборки и переработки хлопка-сырца». С 1984 года – профессор кафедры «Физика высокопрочных полимерных систем», а с 1986 года – профессор по специальности «Химия и технология композиционных материалов». В 1987 году был избран членом-корреспондентом АН Узбекской ССР, а в 1994 году – академиком АН РУз.

С 1968 по 1978 гг. С.С. Негматов работал доцентом и заведующим кафедрой в ТашПИ и ТАДИ. С 1978 по 1985 гг. работал заместителем министра высшего и среднего специального образования Узбекистана по науке. В 1985–1992 годах был главным директором научно-технического центра «Композит», продолжая работать заведующим научно-исследовательского отдела «Композиционные материалы» при Ташкентском государственном техническом университете (Таш ГТУ). С 1992 года по 2016 гг. работал председателем созданного им Государственного унитарного предприятия «Фан ва тараккиёт». Начиная с 2016 года он является научным руководителем ГУП «Фан ва тараккиёт».

С.С. Негматов является основателем школы химии и технологии композиционных материалов и покрытий на их основе в Узбекистане.

Им разработана и предложена обобщенная донорно-акцепторная (адгезионная) модель механохимического твердофазного взаимодействия неорганических и органических матриц с дисперсными компонентами ионного, ковалентного и смешанного типов, адекватно описывающая степень взаимодействия в зависимости от природы функциональных групп.

С.С. Негматовым установлены закономерности направленного механохимического синтеза композиционных материалов в процессе смешения механического диспергирования минеральных и неорганических соединений.

В области теории упругости, усталостной прочности композитов с дисперсными наполнителями С.С. Негматовым были выработаны рекомендации по демпфированию колебаний конструкций и повышению их вибропрочности, электропроводности и теплоустойчивости, что позволило в дальнейшем разработать ряд высокоэффективных композиционных материалов специального назначения для авиационной и радиотехнической промышленности.

Полученные закономерности и экспериментальные данные позволили сформулировать принципы разработки вибропоглощающих композиционных и полимерных материалов.

Особое место среди работ С.С. Негматова занимают исследования по разработке композитов и методов защиты металлов и их сплавов от коррозии. Им разработаны защитные коррозионно-стойкие композиционные полимерные покрытия, которые нашли

широкое применение в технологических оборудованных золотоизвлекающих, горнообогатительных, нефтедобывающих предприятиях, а также в автомобилестроении.

На основе фундаментальных исследований разработаны перспективные экологически чистые технологии обогащения и активации местного минерального сырья и отходов производств, которые позволяют добиться высокой концентрации и чистоты продукта. Это позволяет снизить расход дефицитных и дорогостоящих материалов, решить задачу рационального использования сырьевых ресурсов и создания практически безотходных технологий и производств товаров технического и бытового назначения.

Отдельный цикл работ посвящен проблемам контактного взаимодействия различных тел, что приведено в монографии С.С. Негматова «Основы контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой».

Особое место занимает разработка под его руководством композиционных химических реагентов на основе местных сырьевых ресурсов и отходов производств для буровых растворов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин, а также организация их промышленного производства при Андижанском масложиркомбинате.

Впервые в мировой практике разработана безотходная энерго- и ресурсосберегающая экологически чистая технология получения меди пирометаллургическим способом на основе многофазных композиционных материалов из техногенных отходов цветной металлургии, позволяющая достичь максимального извлечения меди и существенного обеднения шлаков.

Под научным руководством академика Сайибжана Негматова разработана инновационная технология производства нового флотационного реагента. На основе этой технологии был изобретен новый импортозамещающий реагент. Разработанный композиционный химический флотореагент-вспениватель используется в процессе флотации руд металлургических предприятий для извлечения цветных и благородных металлов.

Под руководством академика С.С. Негматова подготовлено 18 докторов наук и 68 кандидатов наук. Он является автором 24 монографий, более 800 научных статей, 70 изобретений и патентов.

При активном участии С.С. Негматова проведены восемь международных и десять республиканских научных симпозиумов и конференций.

С.С. Негматов является председателем Научного Совета DSc.03/30.12.2019.К/Т.03.01 по присуждению ученой степени доктора наук при Государственном унитарном предприятии «Фан ва тараккиёт» при ТГТУ им. Ислама Каримова, членом Специализированного Совета DSc.02/30.12.2019.К/ФМ/Т.36.01 по присуждению ученой степени доктора наук при Институте химии и физики полимеров АН РУз. Возглавляет редакцию Узбекского научно-технического и производственного журнала «Композиционные материалы», основанного в 1999 году.

Деятельность С.С. Негматова отмечена государственными наградами – орденами «Знак почета», «Мехнат шухрати» и Почетной грамотой Олий Мажлиса Республики Узбекистан, а также ему присуждено звание «Заслуженный деятель науки Республики Узбекистан».

Редакция журнала «Пластические массы» считает целесообразным ознакомить читателей с основными направлениями работ, которые обсуждались на конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение».

В связи с широким спектром научных интересов С.С. Негматова на конференции было представлено 139 докладов по четырём направлениям: композиты, технологии, химия и свойства.

Ниже приводится тематика докладов по каждому из направлений.

#### *Композиты:*

Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение;

Разработка композиционных материалов для особых условий эксплуатации;

Особенности структурообразования полимерных нанокомпозитов и их взаимосвязь с механическими свойствами;

Разработка композиций на основе отходов полиэтилентерефталата, полиэтилена, полипропилена и исследование их свойств;

Наногибридные органоминеральные наполнители и композиционные эластомерные материалы на их основе;

Исследование физико-механических свойств композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе;

Микроскопические исследования структуры композиционных полимерных материалов и отвержденных покрытий на их основе;

Исследование долговечности и износостойкости колков из композиционных полимерных материалов рабочих органов хлопковых машин и механизмов, работающих в условиях трения и износа;

Композиционные пористые порошковые фильтры для очистки различных газов и жидкостей;

Исследование свойств опоксализирующих полиэтиленовых композиционных пленок;

Исследование структуры и вязкоупругих свойств взаимопроникающих систем на основе эпоксициановых полимеров и полиуретана;

Исследование процесса спекания и физико-механические свойства электрокерамических композиций;

Самосмазывающиеся металлополимерные подшипники скольжения;

Физико-механические свойства композитов, внедренных в медные наноструктуры на основе полиэтилена;

Влияние роста наночастиц ZnO нанотетраэдров ZnSe(Te)/ZnO на структурные свойства;

Модифицированные полимерные композиционные покрытия;

Модифицированные эластомерные композиционные материалы;

Разработка агрессивностойких композиционных материалов на основе отходов производства;

Получение композиционных полимерных сорбентов для очистки промышленных стоков на основе местного сырья и изучение их кинетических свойств;

Исследование и разработка технологии крашения текстильных волокон и материалов на их основе водорастворами композиционных материалов;

Исследование механизма формирования полимерной композиции на основе поличетвертичных аммониевых солей и растворов шелка;

Основные свойства полимерных композиционных материалов с волокнистым наполнителем;

Исследование и разработка технологии измельчения стеблей хлопчатника и композиционных плитных материалов на их основе;

Получение и свойства нанокомпозитов на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы и наночастиц селена.

#### *Технологии:*

Образование техногенных отходов в металлургической и энергетической отраслях промышленности и концепция их переработки с получением материалов;

Полупроводниковые приборы на основе природных полимерных волокон;

Технология переработки смешанных полимерсодержащих отходов;

Подшипники скольжения из антифрикционного древесно-полимерного композиционного материала для узлов трения хлопкоочистительных машин и механизмов;

Конструирование подшипников скольжения из антифрикционных древесно-полимерных композиционных материалов для узлов трения рабочих органов хлопковых машин и механизмов;

Способ получения пористых проницаемых материалов (ППМ) методом вибрационного формования;

К вопросу расчета мощности, необходимой для разогрева кромок трубной заготовки до температуры сварки;

Анализ причин возникновения аномально высоких пластических давлений в залежах углеводородов;

Получение обувных клеевых смесей на основе эластоплимерных композиций.

#### *Химия:*

Полимерные загадки химической физики;

Разработка и применение реакционноактивных высокомолекулярных соединений;

Воздействие лазерного излучения на композиционные материалы на основе лавсановых тканей и углерода;

Микрокремнезем и его фазовые превращения при обжиге;

Исследование получения жидкого натрия силикатного стекла с заданным показателем силикатного модуля;

Синтез полимеров 1,1-дихлорэтана с аммиаком и карбамидом;

Влияние фурановых олигомеров на кинетику вулканизации эластомеров;

Ускоритель вулканизации для каучуков общего назначения;

Изучение и анализ применения механохимии в различных производственных процессах;

Синтез нового полимерного антиоксиданта различного функционального назначения;

Разработка полимерного материала для модификации шерстяных волокон.

#### *Свойства:*

Виброакустика трения;

Перенос носителей заряда в гетерогенных материалах, содержащих наночастицы с проводящими включениями;

Исследование долговечности и износостойкости колков из композиционных полимерных материалов рабочих органов хлопковых машин и механизмов, работающих в условиях трения и износа;

Материалы, использованные в исторических памятниках Живы, и вопросы их модернизации;

Методика исследования физико-химических свойств природных песков;

Влияние индивидуальных компонентов нефтяных остатков на битумные композиции;

Консольный метод определения внутренних напряжений в полимерных, эмалевых и лакокрасочных покрытиях;

Исследование структуры и вязкоупругих свойств взаимопроникающих систем на основе эпоксициановых полимеров и полиуретана;

Исследование физико-механических свойств модифицированных эпоксидных композиционных материалов;

Исследование электрофизических свойств саженатолненных композиций в переменном поле;

Исследование влияния надмолекулярной структуры адгезива на адгезионную прочность при формировании покрытий;

Важнейшие показатели терморезистивных полимерных материалов, применяемых при формировании покрытий;

Исследование степени отверждения защитных композиционных полимерных покрытий на основе модифицированной эпоксидной смолы;

Исследование адгезионной прочности на основе модифицированного полиакрилонитрильного композиционного клея;

Термические особенности отечественных марок полиэтилена.

# Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия

## Construction of structures of reinforced polymeric composite materials in generalized and reduced parameters, properties and methods of processing into a product

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ<sup>1</sup>, С. И. ШАЛГУНОВ<sup>2</sup>

I.D. SIMONOV-EMELYANOV<sup>1</sup>, S.I. SHALGUNOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «НПО Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл., Россия

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

<sup>2</sup> NPO Stekloplastic, Andreyevka, Moscow region, Russia

simonov@mitht.ru

Впервые предлагается модель и описание монолитной структуры армированных пластиков в одном направлении (1D-структура) в новых обобщенных и приведенных параметрах ( $\Theta$ ,  $\Theta/B$  и  $\Theta/S_f$ ), которые позволяют рассматривать структурообразование, с одной стороны, с позиции армирующего волокна с учетом его размеров, упаковки, величины поверхности и содержания, а с другой – полимерной матрицы, представляя ее в виде трех функциональных составляющих.

Проведена классификация АрПКМ по структурному принципу на: неармированные, слабоармированные, среднеармированные, армированные, высокоармированные, предельно-армированные и сверхвысокоармированные пластики по обобщенным и приведенным параметрам структуры. Установлены критические значения обобщенных и приведенных параметров переходов АрПКМ от одного типа структуры к другому согласно классификации и показано, что структурный переход сопровождается изменением технологических и эксплуатационных свойств армированных пластиков.

Впервые предложено связать обобщенные и приведенные параметры структуры АрПКМ с давлением формования и методом переработки в изделия.

*Ключевые слова:* армированные пластики, структура, обобщенные параметры структуры, свойства

For the first time, a model and description of the monolithic structure of reinforced plastics in one direction (1D-structure) is proposed in new generalized and reduced parameters ( $\Theta$ ,  $\Theta/B$  and  $\Theta/S_f$ ), which allow to consider structure formation from the side of the reinforcing fiber taking into account its dimensions, packaging, surface size and content, and on the other, a polymer matrix, representing it in the form of three functional components.

RPCM are classified according to the structural principle into: non-reinforced, weakly reinforced, medium-reinforced, reinforced, highly reinforced, extremely reinforced and super-highly reinforced plastics. The critical values of the generalized and reduced parameters of the transitions of RPCM from one type of structure to another are established, according to the classification, and it is shown that the structural transition is accompanied by a change in the technological and operational properties of reinforced plastics.

For the first time, generalized and reduced parameters and type of the structure of reinforced plastics were connected with pressure of moulding and method of plastics processing into products.

*Keywords:* reinforced plastics, structure, generalized structure parameters, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-5-9

### Введение

Армированные пластики – высокопрочные конструкционные полимерные материалы – нашли широкое применение для создания специальных изделий, высоконагруженных деталей и несущих конструкций.

Свойства армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) определяются направленным выбором исходных компонентов (армирующего наполнителя и полимерной матрицы), типом структуры (армированные в одном, двух и трёх направлениях и т.д.), а также ее описанием в терминах обобщенных и приведенных параметров [1–4].

В работе [5] рассмотрены обобщенные ( $a_{ср,f}/d_f$ ,  $a_{ср1,f}/d_f$ ,  $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ) и приведенные ( $\Theta/B$  и  $\Theta/S_f$ ) параметры, которые учитывают построение гетерогенной структуры при введении волокна в полимерную матрицу АрПКМ, что наиболее объективно описывает структуру армированного материала.

*Обобщенные и приведенные параметры структуры армированных полимерных композиционных материалов*

Геометрический обобщенный параметр  $a_{ср,f}$  (среднее расстояние между волокнами в АрПКМ) одновременно учитывает диа-

метр ( $d_f$ ), упаковку ( $\varphi_{m,f}$ ) и содержание волокна ( $\varphi_f$ ) в АрПКМ, и для кубической упаковки ( $\varphi_{m,f} = 0,785$  об.д.) его можно рассчитать по формуле:

$$a_{ср,f} = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 1] = d_f [(0,785/\varphi_f)^{1/2} - 1] \approx d_f/2 [(\pi/\varphi_f)^{1/2} - 1] \quad (1)$$

Второй обобщенный параметр системы – расстояние между волокнами в сечении по диагонали ( $a_{ср1,f}$ ) – можно рассчитать по формуле:

$$a_{ср,f} = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 1] + d_f (\sqrt{2} - 1) = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 1] + d_f (1,4 - 1) = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 0,6] \quad (2)$$

Минимальное значение параметра  $a_{ср1,f}$  при максимальной доле волокна  $\varphi_{m,f}$  в армированной системе возрастает с увеличением диаметра волокна, и его можно рассчитать как:

$$a_{ср,f} = kd_f = 0,4d_f \quad (3)$$

Для исключения влияния диаметра волокон был введен приведенный обобщенный параметр структуры –  $a_{ср,f}/d_f$  ( $a_{ср1,f}/d_f$ ), который ранее был предложен для описания дисперсно-наполненных систем [6, 7] и определяется в основном упаковкой (кубической) и содержанием волокон.

На рис. 1 приведена зависимость  $a_{ср, f}/d_f$  для АрПКМ с волокном диаметром 10 мкм от его содержания.

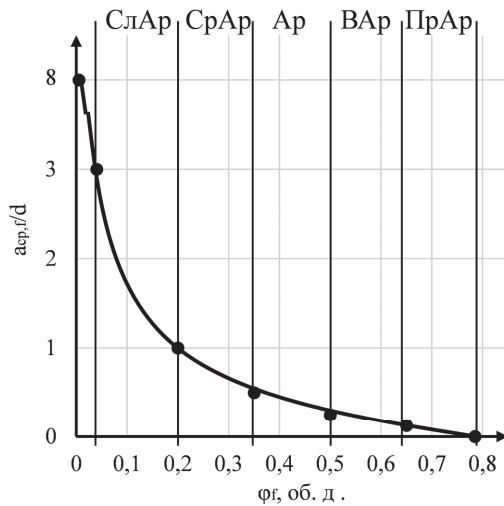


Рис. 1. Зависимость геометрического обобщенного параметра  $a_{ср, f}/d_f$  структуры АрПКМ с волокном диаметром 10 мкм от содержания волокна.

Нелинейность функции  $a_{ср, f}/d_f = f(φ_f)$  позволяет рассматривать изменяющуюся систему на разных этапах формирования ее структуры при введении армирующего наполнителя, что было впервые использовано для структурной классификации армированных пластиков [5].

Обобщенный геометрический параметр  $a_{ср, f}/d_f$  ( $a_{ср1, f}/d_f$ ) отражает вклад только армирующего волокна в построение структуры АрПКМ.

Предложенная классификация АрПКМ по геометрическому приведенному параметру  $a_{ср, f}/d_f$  [5] учитывает характеристики волокнистого наполнителя, его диаметр, упаковку и содержание, однако второй компонент – полимерная матрица, которая формирует монолитный материал – не представлена в параметрах структуры, в результате в полной мере не отражается функциональное построение полимерной матрицы (обобщенные параметры  $Θ$ ,  $B$  и  $M$ ) и армированной структуры в целом с увеличением содержания армирующей фазы.

В модель структуры АрПКМ были введены параметры, отражающие функциональное построение полимерной матрицы (связующего). В этом случае полимерную матрицу ( $φ_n$ ) в АрПКМ можно представить, по аналогии с ДНПКМ, в виде трех функциональных составляющих:

$$φ_n = Θ + B + M \quad (4)$$

где  $Θ$  – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между волокнами;  $B$  – доля полимерной матрицы для заполнения объема между волокнами с прослойками и  $M$  – доля полимерной матрицы в граничных (межфазных) слоях с толщиной ( $δ$ ).

Составляющие полимерной матрицы  $Θ$ ,  $B$  и  $M$  различаются по своей функциональной роли в построении структуры и по вкладу в комплекс технологических и эксплуатационных свойств АрПКМ.

Обобщенный параметр  $Θ$  связан с толщиной формирующихся прослоек полимерной матрицы между волокнами (геометрический обобщенный параметр  $a_{ср, f}/d_f$ ) и определяет подвижность армированной системы, ее технологические и эксплуатационные свойства.

Создание монолитного АрПКМ и заполнение объема между волокнами с полимерными прослойками осуществляется с помощью доли полимерной матрицы  $B$ .

При развитой поверхности волокна необходимо учитывать долю граничного слоя  $M$ . Следует отметить, что для большинства волокнистых наполнителей с диаметром волокна более ~10 мкм доля граничного слоя  $M$  в структуре АрПКМ не превышает ~5 об. %.

Ниже приведены формулы для расчета обобщенных параметров  $Θ$ ,  $B$  и  $M$  структуры АрПКМ:

$$Θ = (φ_{m, f} - f^2 φ_f) / φ_{m, f} \quad (5)$$

$$B = [(1 - φ_{m, f}) / φ_{m, f}] f^2 φ_f \quad (6)$$

$$M = (f^2 - 1) φ_f \quad (7)$$

где  $φ_{m, f}$  – максимальная доля волокна в АрПКМ;  $φ_f$  – содержание волокна в АрПКМ,  $f^2 = (1 + 2δ/d_f)$  – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя ( $δ$ ) к диаметру волокна ( $d_f$ ).

Для армированных пластиков с диаметром волокна более 5 мкм значение коэффициента  $f^2$  можно принять равным единице ( $f^2 = 1$ ), тогда формулы 1–3 существенно упрощаются.

В отличие от дисперсного наполнителя максимальное содержание ( $φ_{m, f}$ ) жестких волокон при кубической упаковке значительно больше и составляет 0,785 об.д., а гексагональной – 0,905 об.д. Для реальных систем иногда используют среднее значение – 0,845 об.д. Параметр  $φ_{m, f}$  существенно зависит от натяжения и укладки волокна, а также от количества армирующих слоев.

Введенный новый приведенный параметр для описания структуры АрПКМ  $Θ/B$  отражает перестроение полимерной матрицы (связующего) с увеличением содержания волокна, что оказывает влияние на технологические и эксплуатационные характеристики системы.

На рис. 2 приведены зависимости обобщенных параметров  $Θ$  и  $B$  от содержания волокна с диаметром 10 мкм при значении параметра  $φ_{m, f} = 0,785$  об.д.

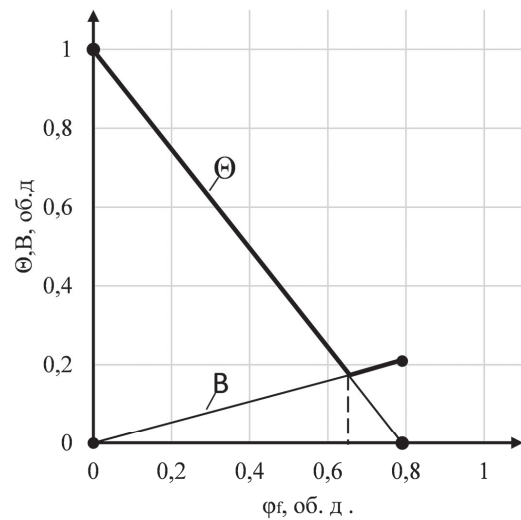


Рис. 2. Зависимость обобщенных параметров  $Θ$  и  $B$  от содержания волокна при  $φ_{m, f} = 0,785$  об. д.

Видно, что до определенного содержания волокна в структуре АрПКМ превалирует доля полимерной матрицы  $Θ$ , заключенной в прослойках между волокнами, а затем начинает возрастать роль объемной доли  $B$ . Это происходит при  $Θ$  и  $B$ , равных ~0,15 об.д., и  $Θ/B ≈ 1$ , что достигается для волокон диаметром 10 мкм при  $φ_{m, f} = 0,785$  об.д. и их содержании ~0,65 об.д. Следует отметить, что для многих реальных АрПКМ при содержании волокна ~65 об. % достигается максимальное значение прочности.

В многочисленных работах по созданию армированных пластиков и анализу их структуры практически не используется параметр  $S_f$  – поверхность волокнистого наполнителя в единице объема АрПКМ, который указывает на протяженность реальной границы раздела фаз и отражает ее участие в построении структуры.

Для учета поверхности наполнителя и ее влияния на свойства АрПКМ для описания армированной структуры нами предложено ввести параметр  $S_f$ , который при условии постоянства сечения элементарного волокна можно рассчитать как:

$$S_f = π φ_f^2 / d φ_{f, m} (π φ_f + 1) \quad (8)$$

Новый приведенный параметр  $Θ/S_f$  для описания структуры АрПКМ позволяет учитывать протяженность границы раздела фаз, а также как полимерную составляющую, так и волокнистый наполнитель.

По полученным зависимостям обобщенного параметра  $Θ$ , введенных параметров  $Θ/B$  и  $Θ/S_f$  от обобщенного геометрического параметра  $a_{ср, f}/d_f$  определены критические точки переходов АрПКМ и проведена классификация армированных пластиков по структурному принципу [5].

В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость обобщенного параметра  $Θ$  от геометрического параметра  $a_{ср, f}/d_f$  с указанием типа структуры АрПКМ согласно классификации [4].

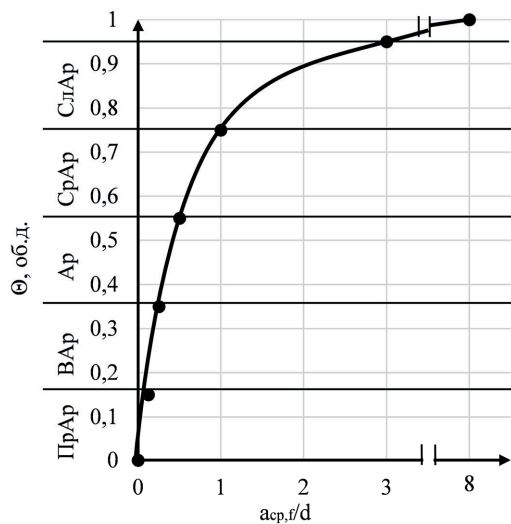


Рис. 3. Зависимость обобщенного параметра  $\Theta$  структуры АрПКМ от геометрического параметра  $a_{cp,f}/d_f$ .

Новый подход к описанию и классификации структуры АрПКМ представляется более полным, так как учитывает не только размеры, упаковку непрерывных волокон, но и функциональное построение полимерной матрицы и реальную площадь поверхности волокон (границу раздела фаз) в материале.

*Классификация армированных полимерных композиционных материалов по структурному принципу*

На основании полученных данных и обобщения большого экспериментального материала можно представить классификацию армированных материалов 1D структуры по типам структур и значению обобщенных и приведенных параметров ( $a_{cp,f}/d_f$ ,  $\Theta$ ,  $\Theta/B$ ,  $\Theta/S_f$ ) при кубической упаковке волокон с  $\varphi_{mf} = 0,785$  об.д. (таблица 1).

Пластики с неармированной структурой с параметрами  $a_{cp,f}/d_f \geq 3,0$  практически не используются и в дальнейшем не рассматриваются.

АрПКМ с параметрами сверхвысокоармированных систем (СВАр) с  $a_{cp,f}/d_f < 0,0$  и пористой структурой также не применяются для получения высокопрочных изделий.

Таблица 1. Обобщенная классификация армированных пластиков 1D-структуры по обобщенным и приведенным параметрам.

Тип структуры	Обобщенные и приведенные параметры структуры АрПКМ			
	$a_{cp,f}/d_f$	$\Theta$ , об. д.	$\Theta/B$	$\Theta/S_f$
Слабоармированные (СлАр)	от 3,0 до 1,0	от 0,95 до 0,75	от 70 до 15	от 1500 до 75
Среднеармированные (СрАр)	от 1,0 до 0,5	от 0,75 до 0,55	от 15 до 5	от 75 до 25
Армированные (Ар)	от 0,5 до 0,25	от 0,55 до 0,35	от 5 до 2,5	от 25 до 10
Высокоармированные (ВАр)	от 0,25 до 0,125	от 0,35 до 0,15	от 2,5 до 1,0	от 10 до 3
Предельно-армированные (ПрАр)	от 0,125 до 0,0	от 0,15 до 0,0	от 1,0 до 0,0	от 3 до 0,0

Таблица 2. Свойства армированных углепластиков на эпоксидной матрице с разной структурой ( $\sigma_f = 3000$  МПа,  $E_f = 450$  ГПа,  $\sigma_{30} = 100$  МПа,  $E_{30} = 3$  ГПа).

Параметры структуры и свойства АрПКМ	Типы структур АрПКМ				
	Слабоармированные СлАр	Среднеармированные СрАр	Армированные Ар	Высокоармированные Ар	Предельно-армированные ПрАр
$a_{cp,f}/d_f$	3,0–1,0	1,0–0,5	0,5–0,25	0,25–0,125	0,125–0,0
$\Theta$ , об. д.	0,95–0,75	0,75–0,55	0,55–0,35	0,35–0,15	0,15–0,0
$\Theta/B$	70–15	15–5,0	5–2,5	2,5–1,0	1,0–0,0
$\Theta/S_f \cdot 10^3$ , мкм <sup>-1</sup>	1500–75	75–25	25–10	10–3,0	3,0–0,0
Содержание волокна, об.%.	5–20	20–35	35–50	50–65	65–78
Прочность при растяжении, МПа	150–600	600–1050	1050–1500	1500–1950	1950–2250
Модуль упругости, ГПа	25–95	95–160	160–225	225–295	295–340

*Структура АрПКМ разных типов и их физико-механические свойства*

В зависимости от структурной организации, согласно классификации, разные типы структур АрПКМ характеризуются различными технологическими и эксплуатационными свойствами, так как структура и ее параметры определяют свойства материалов.

Наибольший интерес представляет получение АрПКМ с максимальной прочностью и модулем упругости. Однако следует отметить, что зависимости физико-механических и других свойств АрПКМ, представленные в координатах свойство–содержание армирующего волокна ( $\varphi_f$ ), не позволяют судить о структуре армированного пластика и ее перестройке с увеличением содержания волокна.

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma_p$ ) однонаправленного стеклопластика на основе эпоксидианового олигомера при использовании жгута марки ЖС-24/4 (кривая 1) и первичной нити (кривая 2) от обобщенного  $\Theta$  (а) и приведенных параметров  $\Theta/B$  (б) и  $\Theta/S_f$  (в).

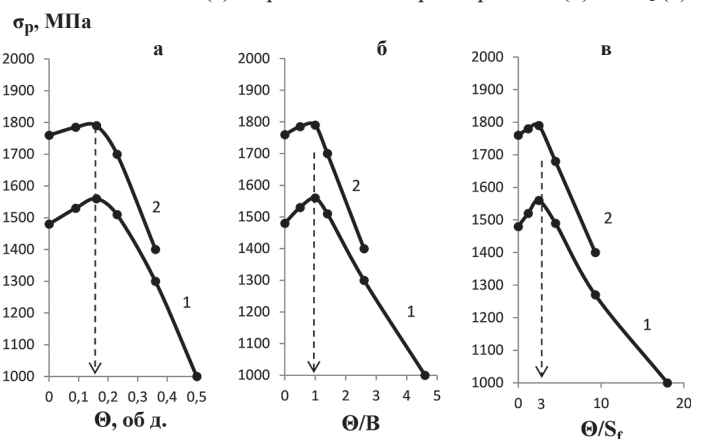


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma_p$ ) однонаправленного эпоксидного стеклопластика на основе жгута (1) и первичной нити (2) от обобщенного параметра  $\Theta$ , приведенных параметров  $\Theta/B$  (а) и  $\Theta/S_f$  (б).

Максимальное значение прочности АрПКМ достигается при ПрАр структуре и значениях обобщенных и приведенных параметров:  $a_{cp,f}/d_f \approx 0,1$ ;  $\Theta \approx 0,15$  об.д.;  $\Theta/B \approx 1,0$  и  $\Theta/S_f \approx 3$ , при этом содержание волокнистого наполнителя составляет  $\sim 65$  об.%. Важно отметить, что максимальная прочность реализуется в АрПКМ при  $\Theta \approx 0,15$  об.д.;  $B \approx 0,15$  об.д. и  $\Theta/B \approx 1,0$  (рис. 1).

В таблице 2 представлены обобщенные и приведенные параметры и физико-механические характеристики углепластиков на эпоксидной матрице с разным типом структуры.

Предложен алгоритм проектирования составов АрПКМ с заданным типом структуры, а, следовательно, с требуемым уровнем технологических, физико-механических и деформационных свойств [5].

В основу расчета составов АрПКМ положено проектирование заданной структуры и значение обобщенных и приведенных параметров структуры при переходе от одного типа структуры в другой. По значениям обобщенных и приведенных параметров для выбранного типа структуры АрПКМ находят содержание армирующего волокнистого наполнителя, которое обеспечивает данный

тип структуры. Например, для армированного типа структуры (Ар) значение обобщенного параметра  $\Theta = 0,40$  об.д., тогда из формулы (1) рассчитываем значение содержания волокнистого наполнителя ( $\varphi_f$ ) при известном параметре  $\varphi_{m,f} = 0,785$  об.д.:  $\varphi_f = \varphi_{m,f} (1 - 0,40)$  и определяем долю полимерной матрицы ( $\varphi_n$ , об.д.) как  $\varphi_n = 1 - \varphi_f$ . Аналогичные данные можно получить при использовании значений приведенных параметров  $\Theta/B$  и  $\Theta/S_f$  для различных типов структур АрПКМ.

*Типы структур АрПКМ и основные методы их переработки в изделия различного назначения*

В настоящее время существует большое многообразие методов переработки АрПКМ в изделия различной формы, конфигурации и типоразмеров.

Практически все методы получения АрПКМ и формования изделий основаны на пропитке армирующих волокнистых структур и каркасов наполнителя полимерным связующим, а также на необратимой деформации армирующего наполнителя. Полимерное связующее и матрица обеспечивают неразрывность среды и связывают в единое целое все элементы структуры АрПКМ.

*Тип структуры АрПКМ и пропитка волокнистых армирующих наполнителей*

Лимитирующей стадией пропитки каркаса армирующего наполнителя разного строения (нить, лента, жгут, ткань, объемный каркас и т.д.) является пропитка нити, состоящей из множества элементарных волокон с диаметром  $d_f$  и плотностью упаковки (~0,785 об.д.), зависящей от натяжения и укладки волокон в технологическом процессе.

Ткани получают ткачеством из нитей, которые состоят из заданного количества элементарных волокон с определенным диаметром. Организация порового пространства в тканях зависит от вида плетения, структуры и распределения волокон в трехмерном пространстве. Для волокнистых каркасов сложного плетения или нетканых систем задача усложняется, так как необходимы параметрические данные по расположению волокон в пространстве.

Распределение порового пространства и его параметры различаются в разных направлениях ориентации ткани (по утку и основе), волокон и армирующих элементов. Все это приводит к зависимости пропитки и заполнения порового пространства различных систем от распределения свободного пространства по пути движения фронта полимерного связующего с заданной скоростью.

Качество пропитки определяется пористостью получаемой заготовки или изделия и зависит от физико-химических характеристик (поверхностное натяжение, статический и динамический углы смачивания), вязкости связующего и параметров капиллярной системы, а также от скорости и полноты заполнения порового пространства по пути движения фронта полимерного связующего [8, 9].

Повышение давления при формовании изделий способствует пропитке пористой структуры или каркаса армирующего наполнителя и расширяет возможности по использованию различных типов структур АрПКМ – СлАр, СрАр, Ар, ВАр, ПрАр для получения изделий и варьирования физико-механических характеристик.

Давление пропитки, согласно уравнению Пуазейля, изменяется обратно пропорционально квадрату диаметра (радиуса) капилляра  $\sim 1/d_k^2$  при постоянной вязкости связующего [8].

Для АрПКМ обобщенные параметры структуры  $a_{cp,f}$  и  $a_{cp1,f}$  (межволоконное расстояние) можно в первом приближении принять равными диаметру капилляра ( $a_{cp,f}$  или  $a_{cp1,f} \approx d_k$ ). Тогда можно показать, что давление пропитки (формования) в этом случае определяется размерами, упаковкой и содержанием армирующего волокна в нити –  $a_{cp,f} = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 1]$  или  $a_{cp1,f} = d_f [(\varphi_{m,f}/\varphi_f)^{1/2} - 0,6]$  в зависимости от направления движения потока жидкого связующего, причем давление возрастает с уменьшением параметра  $a_{cp,f}$  и  $a_{cp1,f}$ .

Обобщенные параметры  $a_{cp,f}$  и  $a_{cp1,f}$  связаны между собой линейной зависимостью, а по приведенному параметру  $a_{cp,f}/d_f$  была проведена классификация АрПКМ по структурному принципу, которую также можно связать с параметром  $a_{cp1,f}/d_f$ .

Каждый тип структуры АрПКМ характеризуется своим комплексом обобщенных и приведенных параметров, причем с увеличением содержания волокнистого наполнителя с заданным диаметром и упаковкой при переходе от СлАр → СрАр → Ар → ВАр → ПрАр обобщенные параметры  $a_{cp,f}$  и  $a_{cp1,f} \approx d_k$  уменьшаются, а следовательно, возрастает давление пропитки (формования). Минимальное значение обобщенного параметра  $a_{cp1,f}$  в АрПКМ со структурой ПрАр ( $a_{cp,f} \approx 0$ ) равно  $a_{cp1,f} \approx 0,4 d_f$ , при этом давление пропитки должно возрастать с уменьшением диаметра волокна.

Аналогичные критические значения параметров структуры АрПКМ можно получить для обобщенного параметра ( $\Theta$ ) и приведенных параметров ( $\Theta/B$  и  $\Theta/S_f$ ).

В настоящее время разработаны модели пропитки волокнистых армирующих систем по различным программам, например, RAM-RTM (ESI Group), в основу которых положено описание и распределение порового пространства в тканях и каркасах в трехмерном измерении [3].

Эти модели достаточно широко используются при моделировании процессов пропитки сложных волокнистых систем, однако основным сдерживающим фактором является определение и описание порового пространства через обобщенные и приведенные параметры структуры тканей и каркасов.

Таким образом, впервые показана связь обобщенных и приведенных параметров и типа структуры АрПКМ с параметрами пропитки, давлением формования, что позволяет научно обосновать выбор методов переработки армированных пластиков с разными типами структур.



Рис. 5. Основные методы формования изделий из АрПКМ.

Таблица 3. Основные методы формования изделий из АрПКМ с различными типами структур.

№ п/п	Метод формования	Давление формования, МПа	Тип структуры АрПКМ	Содержание волокна, об.% ( $\varphi_{m,f} = 0,785$ об. д.)
1	Контактное формование	0,01–2,5	СрАр и Ар	20–50
2	Вакуумное формование	0,06–0,1	и СрАр	20–35
3	Намотка (мокрая)	0,05–1,0	СрАр и Ар	20–50
4	Намотка (сухая)	1,0–3,0	СрАр, Ар, ВАр и ПрАр	20–75
5	Пултрузия	0,2–5,0	СрАр, Ар, ВАр и ПрАр	20–75
6	Роллрузия	1,0–30,0	Ар, ВАр и ПрАр	35–75
7	Термокомпрессионное формование	1,0–100	Ар, ВАр и ПрАр	35–75
8	Прессование в жесткой матрице	0,5–100	Ар, ВАр и ПрАр	35–75
9	Прессование с эластичным пуансоном	0,5–10,0	СрАр, Ар и ВАр	20–65
10	Формование в пресс-камерах	0,1–3,0	СрАр, Ар, ВАр и ПрАр	20–75
11	Автоклавное формование	0,1–1,5	СрАр, Ар	20–50
12	Гидроклавное формование	0,1–5,0	СрАр, Ар, ВАр и ПрАр	20–75
13	Процессы инфузии	0,01–1,0	СрАр	20–35
14	Процессы RTM, RTM-Licht и SQ-RTM	0,1–1,0	СрАр и Ар	20–50
15	Вибрационное формование	0,1–1,0	СрАр и Ар	20–50
16	Магнито-импульсное формование	350–400	Ар, ВАр и ПрАр	35–75

#### Методы формования изделий из АрПКМ с разными типами структур

На основании анализа многочисленных работ, накопленного опыта в области переработки армированных пластиков, используя предложенную классификацию по структурному принципу и значениям обобщенного ( $\Theta$ ) и приведенных параметров ( $\Theta/V$  и  $\Theta/S_f$ ) структуры, можно рекомендовать следующие основные методы формования изделий и их различные модификации из АрПКМ разных типов структур (рис. 5):

- контактное формование;
- прессовое формование;
- пневмо-, гидро-, компрессионное формование;
- трансферное формование;
- электро- и магнитоимпульсное формование.

Представленные основные методы формования до настоящего времени не были связаны с типом, обобщенными и приведенными параметрами структуры АрПКМ, которые определяют технологические свойства и выбор метода переработки в изделия.

Нами впервые представлены данные по типам структур АрПКМ и основным методам их формования в изделия.

Обобщенные данные по методам переработки, типам структуры АрПКМ и давлениям формования, которые реализуются в основных процессах переработки армированных пластиков с различными типами структур в изделия с использованием объемных каркасов или препрегов, приведены в таблице 3.

Таким образом, обобщенные и приведенные параметры, модель структуры и классификация АрПКМ (1D-структура) по структурному принципу полностью отражают процессы структурообразования и изменение свойств с увеличением содержания армирующего волокнистого наполнителя, что подтверждается экспериментальными данными по свойствам и технологией переработки армированных пластиков в изделия различными методами.

#### Литература

1. Головкин Г.С., Бунаков В.А. Армированные пластики. Под ред. проф. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. – М.: МАИ, 1997, – 404 с.
2. Кортен Х.Т. Разрушение армированных пластиков. Под ред. Ю.М. Тарнопольского, пер. с англ. под ред. Т.Я. Кинциса. – М.: Химия, 1967, – С. 92–97.

3. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии., 5-е издание под ред. акад. А. А. Берлина — СПб: Профессия, 2018. – 558 с.
4. Симонов-Емельянов И.Д. / Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пласт. массы – 2016. – №5–6. – С. 3–8.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В., Шалгунов С.И. / Обобщенные параметры структуры армированных пластиков, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии – 2021, – том. 55, №4 – С. 1–13.
6. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пласт. массы – 2015 – №9–10. – С. 29–36.
7. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов – 2019 – №3 – С. 37–46.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И., Трофимов А.Н., Шалгунов С.И., Смотров С.А. / Организация процессов пропитки волокнистых заготовок полимерными связующими при изготовлении конструкций безавтоклавными методами формования // Конструкции из композиционных материалов – 2017 – №4 – С. 7–19.
9. Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И., Трофимов А.Н., Смотров С.А., Шалгунов С. И., Евдокимов Ю.Ю. / Пропитка волокнистых армирующих наполнителей полимерными связующими в динамических режимах формования изделий // Конструкции из композиционных материалов – 2018 – №1 – С. 14–23.

## Исследование влияния состава и структуры ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами на его демпфирующие и механические характеристики

### Investigation of the influence of the composition and structure of PCM with increased vibration absorbing properties on its damping and mechanical characteristics

*В.А. САГОМОНОВА, С.С. ДОЛГОПОЛОВ, В. В. ЦЕЛИКИН, А.Е. СОРОКИН*

*V. A. SAGOMONOVA, S.S. DOLGOPOLOV, V.V. TSELIKIN, A.E. SOROKIN*

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Государственный научный центр Российской Федерации, г. Москва, РФ

Federal state unitary enterprise "All-Russian scientific research institute of aviation material", State research center of the Russian Federation

(FSUE "VIAM")

valerysgm@gmail.com

В статье приведены результаты анализа влияния состава и структуры ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами на его характеристики. Изготовлены экспериментальные образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами различных вариантов состава и исследованы их основные физические, механические и вибропоглощающие свойства. Установлены факторы, влияющие на уровень свойств изготовленных экспериментальных образцов ПКМ. Определен оптимальный вариант состава и структуры ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами.

*Ключевые слова:* полимерный композиционный материал, термоэластопласт, вибропоглощающий материал, коэффициент механических потерь, прочность при изгибе, армированный вибропоглощающий материал

The article presents the results of the analysis of the influence of the composition and structure of polymer composite material (PCM) with enhanced vibration damping properties on its characteristics. Experimental samples of PCM of various composition having enhanced vibration damping properties were made and their main physical, mechanical and vibration-absorbing properties were investigated. Factors affecting the level of properties of manufactured experimental samples were determined. The optimal variant of the composition and structure of PCM with enhanced vibration-absorbing properties has been determined.

*Keywords:* polymer composite material, thermoplastic elastomer, vibration damping material, mechanical loss factor, flexural strength, constrained layer damping material

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-10-13

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) в качестве конструкционных и функциональных материалов широко применяются в производстве различных видов техники [1–3]. Например, пассажирские и транспортные самолеты имеют в общей массе конструкции свыше 50% ПКМ, военные – 25–30%, вертолетная техника – 45–55%.

Зачастую конструктивные элементы, выполненные из ПКМ, испытывают постоянные и значительные вибрации, подвергая материал интенсивным усталостным напряжениям. Это означает, что комплекс технических требований к ПКМ, применяемым в авиационной технике, должен содержать требования максимальных демпфирующих и усталостных характеристик для всех видов нагружения [4–6].

Однако, как показывает практика [7–14], ПКМ имеют низкие, на уровне металлов, вибропоглощающие свойства. Например, коэффициент механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) углепластика ВКУ-39, стеклопластиков ВПС-47, ВПС-48 при  $T = 20^\circ\text{C}$  и частоте 100–1000 Гц составляет 0,001–0,01.

Применение вибропоглощающего покрытия [15, 16] на поверхности ПКМ позволяет существенно повысить коэффициент механических потерь конструкции из ПКМ, однако это приводит к увеличению ее веса, в особенности в случае использования армированных вибропоглощающих материалов.

Например, благодаря применению армированного вибропоглощающего материала марки ВТП-1В-А на поверхности упомянутых выше стекло- и углепластиков удалось повысить их коэффициент механических потерь до значений  $\text{tg}\delta = 0,08\text{--}0,13$  при  $T = 20^\circ\text{C}$  и частоте 100–1000 Гц. При этом масса 1 м<sup>2</sup> ПКМ увеличилась почти на 50%.

Альтернативным решением данной проблемы является создание ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами. Исследования, посвященные их разработке, успешно проводятся за рубежом с начала 2000-х годов [17–18]. Предлагается на стадии формирования внедрять вибропоглощающий слой в структуру ПКМ. Под действием изгибающих нагрузок вибропоглощающий слой будет испытывать сдвиговые деформации относительно слоев ПКМ и за счет происходящих в нем процессов внутреннего трения при деформировании рассеивать вибрационную энергию. При этом отпадает необходимость использования дополнительного армирующего слоя, так как в его качестве будут выступать слои ПКМ.

Целью данной работы является изучение влияния состава и структуры ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами на его физические, механические и вибропоглощающие характеристики и выбор оптимального варианта состава экспериментального образца материала.

#### *Материалы и методы*

Объектом исследования являлись экспериментальные образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами различных вариантов состава, включающие армирующий наполнитель, полимерное связующее и вибропоглощающий слой (рис. 1).

В качестве армирующего наполнителя для конструкционных слоев ПКМ были выбраны две конструкционные стеклоткани, полимерного связующего – эпоксиакучуковая клеевая пленка. Вибропоглощающий слой представлял собой пленку из термопластичного полиуретана (ТПУ) толщиной 0,5 мм и 1,0 мм, в ряде случаев содержащую наполнитель на основе технического углерода.

Таблица 1. Состав и схема расположения слоев экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами.

№ варианта	Количество армирующих слоев		Вибропоглощающий слой, толщина, мм	Количество армирующих слоев		Толщина образца, мм
1	4 (стеклоткань №1)		0,5 мм	6 (стеклоткань №1)		3,80
2	4 (стеклоткань №2)		0,5 мм	6 (стеклоткань №2)		3,80
3	4 (стеклоткань №1)		0,5 мм	4 (стеклоткань №1)		2,98
4	4 (стеклоткань №1)		0,5 мм	4 (стеклоткань №1)		2,98
5	4 (стеклоткань №2)		0,5 мм	4 (стеклоткань №2)		2,80
6	4 (стеклоткань №2)		1,0 мм	4 (стеклоткань №2)		3,20
7	4 (стеклоткань №2)		1,0 мм без сажевого наполнителя	4 (стеклоткань №2)		3,10
8	2 (стеклоткань №2)		0,5 мм	6 (стеклоткань №2)		2,70
9	3 (стеклоткань №2)		0,5 мм	5 (стеклоткань №2)		2,75
10	3 (стеклоткань №2)		1,0 мм	5 (стеклоткань №2)		3,05
11	3 (стеклоткань №2)	Вибропоглощающий слой 0,5 мм	2 (стеклоткань №2)	Вибропоглощающий слой 0,5 мм	3 (стеклоткань №2)	3,40

\* подразумеваются конструкционные слои, угол выкладки  $0^\circ/90^\circ$

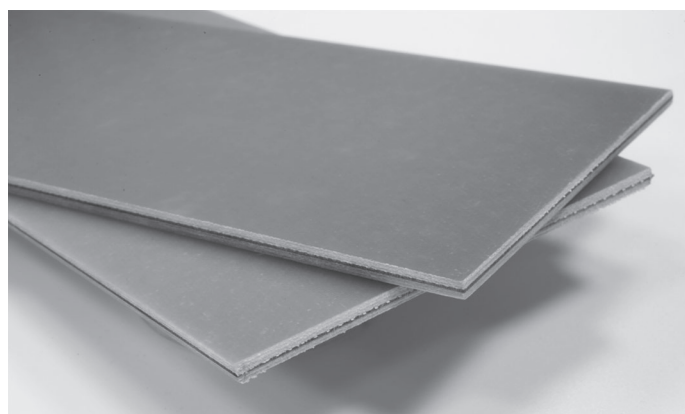


Рис. 1. Внешний вид экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами.

Изготовление экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами осуществлялось посредством прямого контактного горячего прессования при определенных параметрах технологического режима.

Для проведения исследований было изготовлено 11 видов экспериментальных образцов с различными вариантами состава (таблица 1).

Число армирующих слоев материала выбиралось исходя из соответствия толщины и поверхностной плотности готового образца стандартным ПКМ.

Стоит также отметить, что экспериментальные образцы вариантов состава №№1–3 на поверхности имели незначительные вкрапления, предположительно воздушных пузырьков, поэтому в дальнейшем (образцы №№4–11) прессование проводилось при повышенной температуре относительно первых трех вариантов.

Исследование свойств экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами включало следующие показатели: прочность при изгибе при  $20^\circ\text{C}$  ( $\sigma_{\text{изг.}}$ ), коэффициент механических потерь при  $20^\circ\text{C}$  и частоте 100 Гц ( $\text{tg}\delta$ ), поверхностную плотность (масса  $1\text{ м}^2$ ,  $P$ ) и прочность связи между слоями (межслойная адгезия,  $\sigma_{\text{отсл.}}$ ).

Поверхностную плотность определяли по ГОСТ 6943.16, исследование межслойной адгезии проводили по ГОСТ 411, прочности при изгибе – по ГОСТ 4648, коэффициента механических потерь – по ММ 1. 595-11- 428-2011.

#### Результаты и их обсуждение

Очевидно, что поверхностная плотность экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами определяется массой  $1\text{ м}^2$  армирующего наполнителя, связующего и вибропоглощающего слоя (таблицы 1 и 2) и возрастает с увеличением числа слоев или толщины слоя ВТП-1В.

Так, восьмислойные образцы (варианты №№3–11) с внутренним вибропоглощающим слоем толщиной 0,5 мм и 1,0 мм (или двумя слоями толщиной 0,5 мм) имеют поверхностную плотность 4,6–4,9  $\text{кг}/\text{м}^2$  и 5,1–5,3  $\text{кг}/\text{м}^2$  соответственно, в то время как  $1\text{ м}^2$  десятислойных образцов (варианты №№1, 2) весит 6,1 кг.

Таблица 2. Результаты исследования основных свойств экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами.

№ варианта состава	Коэффициент механических потерь при $T = 20^\circ\text{C}$ и частоте 100 Гц	Прочность при изгибе при $T = 20^\circ\text{C}$ , МПа	Поверхностная плотность, $\text{кг}/\text{м}^2$
Вариант 1	0,044	340	6,14
Вариант 2	0,040	350	6,15
Вариант 3	0,039	330	4,88
Вариант 4	0,051	320	4,90
Вариант 5	0,050	375	4,60
Вариант 6	0,029	275	5,15
Вариант 7	0,036	260	5,12
Вариант 8	0,026	360	4,70
Вариант 9	0,039	355	4,73
Вариант 10	0,025	270	5,30
Вариант 11	0,079	225	5,20

Межслойная адгезия характеризует монолитность слоистых материалов. В данной работе исследование прочности связи между вибропоглощающим и армирующими слоями представляло особый интерес, поскольку изучался «гибридный материал», сочетающий слой различной структуры и химической природы.

Таблица 3. Результаты определения прочности связи между вибропоглощающими и армирующими слоями экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами.

Состав вибропоглощающего и армирующих слоев	Прочность связи между слоями, Н/мм
пленка из ТПУ толщиной 0,5 мм + эпоксилаучуковая клеевая пленка и стеклоткань №1	6,4
пленка из ТПУ толщиной 0,5 мм + эпоксилаучуковая клеевая пленка и стеклоткань №2	6,2
пленка из ТПУ толщиной 1,0 мм + эпоксилаучуковая клеевая пленка и стеклоткань №2	8,9
пленка из ТПУ толщиной 1,0 мм (без наполнителя) + эпоксилаучуковая клеевая пленка и стеклоткань №2	9,1

Согласно приведенным в таблице 3 данным, все испытанные экспериментальные образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами имеют высокие значения межслойной адгезии ( $\sigma_{\text{отсл.}} > 6,0\text{ Н}/\text{мм}$ ), независимо от вида используемого замасливателя стеклоткани. При этом с увеличением толщины вибропоглощающего слоя прочность связи между слоями возрастает, а наличие наполнителя на основе технического углерода в составе вибропоглощающего слоя практически не влияет на ее величину.

Основным показателем качества изготовленных экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими

свойствами, характеризующим способность материала к рассеиванию вибрационной энергии, является коэффициент механических потерь.

Из представленных в таблице 3 данных видно, что ярко выраженной зависимостью величины коэффициента механических потерь от количества слоев и, соответственно, толщины ПКМ не наблюдается: так, в ряде случаев десятислойные образцы (варианты №№1 и 2) с  $\text{tg}\delta = 0,040$  и  $0,044$  превосходят восьмислойные (варианты №№3, 6–10), имеющие  $\text{tg}\delta$  в диапазоне от  $0,025$  до  $0,039$ , но при этом значительно уступают некоторым образцам меньших толщин (варианты №№4, 5, 11) с  $\text{tg}\delta = 0,050$ – $0,079$ . Следовательно, на демпфирующие свойства образцов оказывает влияние конфигурация расположения слоев ПКМ.

Симметричные восьмислойные образцы вариантов №№3 и 4 одинакового состава, но изготовленные при различных температурах прессования, существенно отличаются по величине  $\text{tg}\delta$  ( $0,039$  и  $0,051$  соответственно), т.е. повышение температуры переработки положительным образом сказалось не только на внешнем виде образцов ПКМ, но и на их демпфирующих свойствах. Вероятно, это может быть связано со степенью отверждения полимерного связующего (т.е. благодаря более высокой температуре формования образцы более монолитные и прочные), хотя в то же время не находит отражения на межслойной адгезии.

Неожиданно низкие значения коэффициента механических потерь показали результаты испытаний как симметричных образцов №№6 и 7, так и несимметричного №10, имеющих внутренний вибропоглощающий слой толщиной  $1,0$  мм:  $0,029$ ,  $0,036$  и  $0,025$  соответственно. Т.е. в ряде случаев увеличение толщины внутреннего вибропоглощающего слоя приводит к ухудшению демпфирующих свойств образцов ПКМ, содержащих его. При этом образцы с вибропоглощающим слоем, содержащим сажевый наполнитель (вариант №6), уступают аналогичным, его не содержащим (вариант №7). Таким образом, в дальнейшем можно отказаться от использования сажевого наполнителя в составе вибропоглощающего материала, внедряемого в структуру ПКМ.

Из представленных данных также видно, что образцы ПКМ, имеющие симметричное расположение слоев относительно центрального вибропоглощающего слоя, по величине коэффициента механических потерь превосходят несимметричные образцы, причем эта зависимость сохраняется при использовании вибропоглощающего слоя различных толщин (например, варианты образцов №№6 и 10, №№5 и 8, 9). Из сравнения  $\text{tg}\delta$  образцов вариантов №№8 и 9 ( $0,026$  и  $0,039$  соответственно) следует, что увеличение числа слоев ПКМ с одной стороны от центрального вибропоглощающего слоя и уменьшение с другой, т.е. большая «асимметрия» расположения слоев, негативным образом сказывается на демпфирующих свойствах образцов. Вероятно, два чередующихся слоя клеевой пленки и стеклоткани, т.е. два «монослоя» ПКМ уже не выступают в качестве армирующего слоя, вызывающего дополнительные сдвиговые деформации в вибропоглощающем слое ВТП-IV.

Наибольшее значение коэффициента механических потерь ( $\text{tg}\delta = 0,079$ ) имеет симметричный образец варианта состава №11, включающий два вибропоглощающих слоя толщиной  $0,5$  мм – он превосходит как симметричные образцы вариантов №№4 и 5, включающие один слой ТПУ толщиной  $0,5$  мм и имеющие  $\text{tg}\delta = 0,050$  и  $0,051$  соответственно, так и образцы №№6 и 8 с ТПУ толщиной  $1,0$  мм (и  $\text{tg}\delta = 0,029$  и  $0,036$  соответственно). Несмотря на то, что суммарная толщина интегрированных вибропоглощающих слоев данного варианта совпадает с последними вышеупомянутыми образцами, значительное различие в величине коэффициента механических потерь подтверждает влияние числа и конфигурации расположения слоев ПКМ. Можно предположить, что здесь наблюдается эффект демпфирования при помощи двух слоев вибропоглощающего материала, т.е. коэффициент механических потерь складывается из  $\text{tg}\delta$  двух слоев термоэластопласта, но при этом не является аддитивной суммарной величиной.

Как правило, конструкции из ПКМ обладают высокими прочностными характеристиками, однако наличие внутреннего полимерного вибропоглощающего слоя должно вызвать снижение их механических свойств. Результаты исследования прочности при изгибе ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами приведены в таблице 2.

Из представленных в таблице 2 данных следует, что, как и в случае с демпфирующими свойствами, толщина исследованных образцов не оказывает влияния на прочность при изгибе, и образцы больших толщин (варианты №№1, 2, 11) могут как превосходить по этому показателю образцы меньшей толщины (варианты №№3, 4, 6–8), так и уступать им (варианты №№5, 8, 9).

Выявлено влияние толщины внутреннего вибропоглощающего слоя на прочность при изгибе. Как и следовало ожидать, с ее увеличением прочностные свойства образцов ПКМ снижаются (причем независимо от конфигурации расположения слоев), поскольку снижается доля конструктивных слоев ПКМ, способных нести нагрузку. Конфигурация расположения слоев, в отличие от демпфирующих свойств, оказывает незначительное влияние на прочность при изгибе образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем толщиной  $0,5$  мм, при этом наибольшее значение соответствует симметричному восьмислойному образцу варианта состава №5.

Также стоит отметить, что температурный режим прессования в данном случае не оказал значительного влияния на прочность при изгибе (что следует из сравнения образцов вариантов №№3 и 4).

Наименьшим значением прочности при изгибе характеризуется образец №11 – очевидно, что наличие двух вибропоглощающих слоев крайне негативно сказывается на механических свойствах ПКМ.

Исходя из полученных в работе данных, оптимальным сочетанием демпфирующих ( $\text{tg}\delta = 0,050$ ) и механических ( $\sigma_{\text{изг}} = 375$  МПа) свойств обладает образец варианта состава №5, включающий восемь чередующихся слоев стеклоткани №2 и эпоксиакрилатной клеевой пленки, расположенных симметрично относительно центрального вибропоглощающего слоя толщиной  $0,5$  мм.

#### Выводы

Установлено, что на величину коэффициента механических потерь ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами оказывает влияние конфигурация расположения конструктивных слоев ПКМ. Причем симметричное размещение конструктивных слоев относительно центрального вибропоглощающего слоя является более эффективным.

Также на вибропоглощающие свойства исследованных экспериментальных образцов оказывают влияние толщина вибропоглощающего слоя (с ее увеличением демпфирующие свойства понижаются), количество вибропоглощающих слоев (в зависимости от их толщины и конфигурации расположения) и температурный режим прессования образцов.

Показано, что на величину прочности при изгибе ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами оказывает влияние состав конструктивных слоев ПКМ и толщина внутреннего вибропоглощающего слоя (с ее увеличением демпфирующие свойства понижаются). Увеличение количества вибропоглощающих слоев негативно сказывается на прочностных характеристиках ПКМ, а конфигурация расположения конструктивных слоев оказывает на них незначительное влияние.

По результатам проведенных исследований установлено, что оптимальным сочетанием демпфирующих и механических свойств обладает образец варианта состава №5.

В качестве дальнейших направлений исследований интерес представляют исследования механизма снижения прочностных свойств ПКМ с повышенными вибропоглощающими характеристиками, а также изучение влияния эксплуатационных (повышенная температура) и ускоренных климатических (термоциклирование, тепловлажностное старение) факторов на механические и вибропоглощающие свойства исследуемого ПКМ.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С. 7–17. (189)
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разработываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 349–367. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367

4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 344–348. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348
  5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33. (249)
  6. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // *Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002*. М.: МИСИС - ВИАМ, 2002. С. 23–47. (36)
  7. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. ЦОП «Профессия», 2014. С. 548–562.
  8. Multilayer and composition gradient structures with improved damping properties: pat. 8796164 US; publ. 28.06.2012.
  9. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 8450225 US; 28.05.2013.
  10. Polymer composites possessing improved vibration damping: appl. 2012/0313307 US; publ. 13.12.2012.
  11. Composite components and heat-curing resins and elastomers: appl. 2012/0034833 US; publ. 09.02.2012.
  12. Carbon-fiber reinforced plastic composite having improved vibration damping ability: appl. 20120023948 KR; 14.03.2012.
  13. Nagasankar S., Balasivanandha P., Velmurugan R. Influence of the Different Fiber lay-ups on the Damping Characteristics of the Polymer Matrix // *Journal of Applied Sciences*. 2012. V. 12(10). P. 1071–1074.
  14. Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Тюменева Т.Ю., Большаков В.А. Влияние состава вибропоглощающих материалов на коэффициент механических потерь // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №10. ст.10 URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 25.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-10-10.
  15. Сагомонова В.А., Сытый Ю.В. Основные принципы создания вибропоглощающих материалов авиационного назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №11. ст. 03 URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 25.05.2020).
  16. Rao M.D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes // *Journal of Sound and Vibration*. 2003. Vol. 262. P. 457–473.
  17. Systems and methods for reducing noise in aircraft fuselages and other structures: pat. 8,042,768 US; 25.10.2011.
  18. Improved composite materials: appl. 2011/0268945 US; publ. 03.11.2011.
-

## Исследование технологических свойств смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов

### Research of technological properties of mixed compositions based on polyolefin thermoplastic elastomers

*К.В. КРАСНОВ<sup>1</sup>, Н.М. ЧАЛАЯ<sup>2</sup>, В.С. ОСИПЧИК<sup>2</sup>*

*K.V. KRASNOV<sup>1</sup>, N.M. CHALAYA<sup>2</sup>, V.S. OSIPCHIK<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Поликом» Московская область, Россия

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>1</sup> Polikom LLC, Moscow region, Russia

<sup>2</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

tshalaya@yandex.ru

Исследованы технологические свойства – фазовые переходы смесевых композиций на основе полиолефиновых термоэластопластов. Методами ДСК и ДМА определены температура плавления и температура стеклования. Выявлено влияние типа эластомера на температуры плавления и стеклования смесового композиционного материала.

*Ключевые слова:* полипропилен, полиолефиновые термоэластопласты, метод ДСК, метод ДМА, температура плавления, температура стеклования

Technological properties – phase transitions of mixed compositions based on polyolefin thermoplastic elastomers have been studied. The melting point and glass transition temperature of compositions were determined by DSC and DMA methods. The influence of the type of elastomer on the melting and glass transition temperatures of a mixed composite material is revealed.

*Keywords:* polypropylene, polyolefin thermoplastic elastomers, DSC method, DMA method, melting temperature, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-14-15

Исследование полимерных материалов, в особенности смесевых, с целью определения технологических свойств, а именно фазовых переходов, определяющих температурный интервал переработки (температуры стеклования и плавления), представляет значительный интерес для прогнозирования возможности их использования при заданных условиях эксплуатации. Для определения температуры стеклования ( $T_c$ ) в работе использовался метод динамического механического анализа, а для определения температуры плавления ( $T_{пл}$ ) – дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для создания смесевой композиции использовали следующие материалы:

- гомополимер полипропилена (ПП) со средней числовой молекулярной массой 85000, с индексом показателя текучести расплава (ПТР) = 28 г/10 мин и пределом прочности при растяжении 34 МПа;
- полиолефиновые термоэластопласты:
  - этилен-бутеновый сополимер (ЭБС)  $M_w = 120000$ ,  $M_w/M_n = 1,86$ , содержание бутена 34% вес., ПТР = 5 г/10 мин (2,16 кг, 190°C),  $T_c = -53^\circ\text{C}$ ;
  - этилен-октеновый сополимер (ЭОС)  $M_w = 179000$ ,  $M_w/M_n = 1,73$ , содержание октена 38% вес., ПТР = 1,1 г/10 мин (2,16 кг, 190°C),  $T_c = -45^\circ\text{C}$ ;
  - пропилен-этиленовый сополимер (ПЭС)  $M_w = 235000$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ , содержание этилена 16% вес., ПТР = 1,4 г/10 мин (2,16 кг, 190°C),  $T_c = -32^\circ\text{C}$ .
- антипирирующий наполнитель: гидроксид магния – брусит (Бр).

Состав композиций: 6% полипропилена, 34% полиолефинового эластомера и 60% гидроксида магния.

Композиции были получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере PSM30 фирмы Sino-Alloy Machinery Inc. (Тайвань), диаметр шнека 31,2 мм ( $L/D$  40), при температуре по зонам

170–200°C и скорости вращения шнека 400 об/мин. После выхода из формирующего инструмента экструдаты гранулировали, высушивали и использовали для изготовления образцов для испытаний.

Определение динамических механических характеристик материалов проводили на ротационном вискозиметре AR2000ex фирмы TA Instruments (США) в диапазоне температур от  $-120^\circ\text{C}$  до  $+100^\circ\text{C}$ . Скорость нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Частота для образцов, содержащих ЭОС и ПЭС, составляет 1 Гц, для образца с ЭБС – 20 Гц. Заданная деформация для образцов, содержащих ЭОС и ПЭС, составляет 0,03%, ЭБС – 0,01%. ДСК композиций проводилась на калориметре DSC Polyma 214F фирмы Netzsch (Германия). При этом образцы сначала нагревали от комнатной температуры до  $280^\circ\text{C}$ , затем охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Определение температуры плавления и энthalпии проводилось при втором нагревании.

Температурные зависимости динамического модуля упругости, модуля механических потерь и тангенса угла механических потерь приведены на рис. 1 и 2.

На обоих рисунках мы наблюдаем по одному пику, который соответствует температуре стеклования полиолефинового эластомера.

На рис. 3 показаны кривые плавления трех композиций. Отчетливо видны два пика плавления для образцов с ЭОС и ЭБС. Один пик плавления принадлежит орторомбической фазе ПЭ в полимере ЭБС и ЭОС, а другой пик принадлежит моноклинной фазе  $\alpha$ -ПП в полимере, что согласуется с литературными данными [1]. Отсутствие пика для композиции с ПЭС, по-видимому, связано с низким содержанием этиленовых групп в сополимере.

На основании полученных термограмм ДСК и ДМА были рассчитаны температуры стеклования эластомерной фазы (по модулю потерь и по тангенсу угла механических потерь), температуры плавления и степени кристалличности. Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры стеклования эластомерной фазы, температуры плавления и степень кристалличности ПП.

Композиция	$T_C$ эластичного блока, °C		$T_{пл}$ ПП, °C	$\Delta H_{пл}$ смеси, Дж/г	$\Delta H_{пл}$ ПП Дж/г	$\chi_{пп}$ , %
	По модулю потерь, $G''$	По тангенсу угла механических потерь				
ПЭС/ПП/Бр	-24,7	-18,6	163,1	5,4	90	43,1
ЭБС/ПП/Бр	-44,5	-35,7	166,7	3,9	65	31,1
ЭОС/ПП/Бр	-43,0	-35,3	165,4	4,4	73,3	35,1

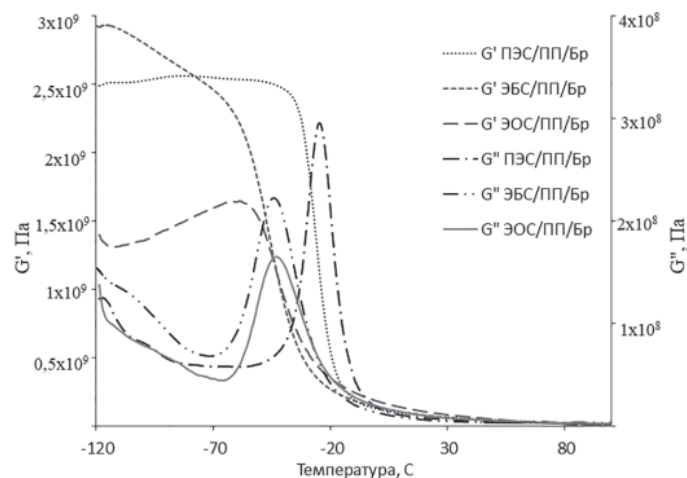


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля упругости и модуля механических потерь от температуры образцов композиций.

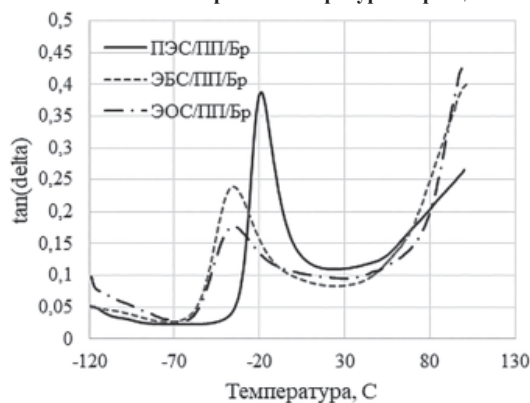


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь образцов композиций.

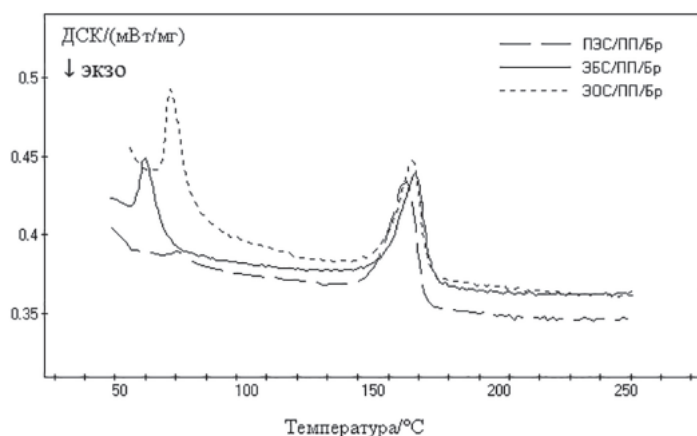


Рис. 3. ДСК диаграммы при втором нагревании образцов композиций.

Из данных таблицы 1 видно, что температуры стеклования композиций заметно выше температур стеклования исходных полиолефиновых эластомеров, что вызвано влиянием полипропилена, имеющего более высокую температуру стеклования. А температуры стеклования двух компонентов в смесях с частичной совместимостью имеют тенденцию сдвигаться друг к другу [2]. Композиции, содержащие ЭБС и ЭОС, имеют примерно одинаковую температуру стеклования, при этом разница температур стеклования исходных компонентов составляет 8°C. По-видимому, можно предположить, что улучшается совместимость ЭБС и ПП.

При этом наименьшая температура плавления – больший сдвиг температуры плавления – зарегистрирована для композиций на основе ПЭС. Для этой же композиции наблюдается и более высокая степень кристалличности, что вызвано, скорее всего, пропиленовой составляющей сополимера. Однако обычно добавление высокого содержания полиолефинового эластомера уменьшает подвижность сегментов цепи ПП и замедляет кристаллизацию ПП из-за сильного межмолекулярного взаимодействия ПП – полиолефиновый эластомер и переплетения цепей [3], что и наблюдалось для композиций с ЭОС и ЭБС.

Таким образом, результаты исследований показали:

- тип полиолефинового эластомера в значительной степени влияет на температуры стеклования и плавления композиционного материала;
- наибольший сдвиг температуры стеклования наблюдается для композиции на основе ПП, содержащей ЭБС;
- наибольший сдвиг температуры плавления и наибольшая степень кристалличности наблюдается для композиции на основе ПП, содержащей ПЭС.

#### Литература

1. X. He, I. Rytöluoto, R. Anyszka, A. Mahtabani, E. Saarimäki, K. Lahti, M. Paajanen, W. Dierkes, and A. Blume. Surface modification of fumed silica by plasma polymerization of acetylene for PP/POE blends dielectric nanocomposites // *Polymers*, vol. 11, no. 12, p. 1957 – 2019.
2. Da Silva A.L.N., Tavares M.I.B., Politano D.P., Coutinho F.M.B., Rocha M.C.G. Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene. // *Journal of Applied Polymer Science*. 66 (1997) 2005 – 2014.
3. J. Ying, S. Liu, F. Guo, X. Zhou, X. Xie. Non-isothermal crystallization and crystalline structure of PP/POE blends // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91 (3), 723–731 – 2008.

## Кинетика усадки при отверждении и оптимизация составов эпоксидных олигомеров с активными разбавителями

### Curing shrinkage kinetics and optimization of epoxy oligomer compositions with active diluents

А.Д. БРЕССКАЯ<sup>1</sup>, Д.А. ТРОФИМОВ<sup>1</sup>, С.И. ШАЛГУНОВ<sup>2</sup>, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ<sup>1</sup>

A.D. BRESSKAYA<sup>1</sup>, D.A. TROFIMOV<sup>1</sup>, S.I. SHALGUNOV<sup>2</sup>, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «НПО Стеклопластик», пос. Андреевка, Московская обл., Россия

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

<sup>2</sup> NPO Stekloplastic, Andreyevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

Приводятся результаты исследования кинетики и уровня усадки при отверждении систем на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с аминным отвердителем и активными разбавителями (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат).

Показано влияние строения, содержания АР и температуры отверждения на кинетику и уровень усадки, а также температуру стеклования эпоксидных систем с АР.

Установлено, что наиболее эффективными АР в системе ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181 и 703, а также лапролат 301 при содержании 0,15 об.д.

Предложены оптимальные составы связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями с низкой усадкой (в ~1,5–2 раза), начальной вязкостью не более ~0,2 Па·с при температуре отверждения 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик армированных пластиков.

*Ключевые слова:* эпоксидный олигомер, активный разбавитель, усадка, состав связующего

The results of a study of the kinetics and level of shrinkage during curing of systems based on the ED-20 epoxy oligomer with an amine hardener and active diluents (AD) of different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolat) are presented.

The effect of the structure, AD content and curing temperature on the kinetics and level of shrinkage, as well as the glass transition temperature of epoxy systems with AD, is shown.

It was found that the most effective AD in the ED-20 + TETA system are laproxides of the E-181 and 703 brands, as well as laprolat 301 with a content of 0.15 vol.

Optimal compositions of binders based on epoxy oligomers with active diluents with low shrinkage (~1.5–2 times), initial viscosity no more than ~0.2 Pa·s at a curing temperature of 60°C, which guarantees high-quality impregnation of fiber fillers and high the level of physical and mechanical characteristics of reinforced plastics.

*Keywords:* epoxy oligomer, active diluent, shrinkage, binder composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-16-19

Процесс пропитки армирующего наполнителя связующим и отверждения олигомерного связующего – основные стадии получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ). От качества пропитки зависят пористость, дефектность, монолитность, прочность и стабильность физико-механических характеристик АрПКМ.

Эпоксидные олигомеры широко применяются в качестве связующих (матриц) для получения армированных пластиков [1, 2].

Для снижения вязкости и улучшения пропитки армирующих наполнителей в эпоксидные связующие вводят как неактивные (ИНР), так и активные растворители (АР) [3].

В работе [1] показано, что желательно применять активные разбавители (растворители), которые встраиваются в химическую структуру эпоксидной матрицы в процессе отверждения (полимеризация, поликонденсация и т.д.), и при этом не нужна стадия сушки препрегов.

В качестве активных разбавителей для снижения вязкости эпоксидных связующих получили распространение моноэпоксидные соединения на основе глицидиловых эфиров – лапроксида (Л) и с концевыми циклокарбонатными группами – лапролаты (ЛТ) [3, 4].

Ранее в работах [4, 5] были изучены физико-химические и реологические свойства как самих лапроксидов (Л) и лапролатов (ЛТ), так и их смесей с эпоксидными олигомерами разных составов при различных температурах.

Для оптимизации составов эпоксидных связующих с АР необходимо продолжить исследования кинетики процесса отверждения и усадки для разных составов при различных температурах, которая приводит к изменению геометрических размеров изделий и возникновению остаточных напряжений в готовых изделиях.

Для изучения влияния активных разбавителей на усадку при отверждении были проведены исследования усадки систем на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с аминным отвердителем и АР.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1087–84, ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», Россия) с молекулярной массой 410 г/моль, эпоксидным числом 21,5, вязкостью 12–25 Па·с при 25°C и плотностью 1166 кг/м<sup>3</sup> при содержании ассоциатов до ~20% об. [1], отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, фирма Dow Chemical, США) и активные разбавители различной природы, строения, функциональности и вязкости следующих марок:

Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 201Б (Л-201Б), Лапроксид 703 (Л-703), Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1) и Лапролат 301 (ЛТ-301) (фирма «МАКРОМЕР», Россия).

В таблице 1 приведены основные характеристики АР.

Кинетику объемной усадки при различных температурах (20, 40, 60 и 80°C) в ходе отверждения эпоксидных связующих с АР изучали dilatометрическим методом, измеряя объем связующего по положению мениска жидкости в капилляре.

Значение объемной усадки в процессе отверждения эпоксидного связующего с АР во времени рассчитывали по формулам:

$$- \text{ текущая усадка во времени } - V_i = (V_n - V_i) / V_n \quad (1)$$

$$- \text{ конечная усадка } - V_k = (V_n - V_k) / V_n \quad (2)$$

где  $V_i$  – усадка связующего за время  $t_i$ , %;  $V_n$  – начальный объем связующего, см<sup>3</sup>;  $V_i$  – объем связующего за время  $t_i$ , см<sup>3</sup>;  $V_k$  – конечный объем связующего после полного отверждения, см<sup>3</sup>.

При отверждении ЭО в присутствии аминного отвердителя и АР формируется трехмерная структура с образованием ковалентных межмолекулярных связей, что сопровождается увеличением плотности и усадкой.

Ранее в работах [4, 5] было установлено, что по комплексу физико-химических характеристик и вязкости наиболее предпочтительным является содержание АР в системе ЭД-20 + ТЭТА – 0,15 об.д. Однако данные по кинетике и уровню усадки, а также напряжений в этих системах практически отсутствуют.

Влияние природы, функциональности, молекулярных характеристик и вязкости АР (лапроксиды и лапролат) на усадку систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР при отверждении изучали при постоянном содержании активного разбавителя – 0,15 об.д.

На рис. 1 приведены кинетические кривые усадки при 20°C для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР различной природы.

Скорость нарастания усадки и значение конечной усадки при отверждении систем на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР существенно зависят от природы и строения активного разбавителя.

Низковязкие лапроксиды Л-201Б и Л-ДЭГ-1 с небольшой молекулярной массой и функциональностью 1–2 приводят к возраста-

нию скорости процесса усадки и увеличению конечной усадки на ~20% по сравнению с системой ЭД-20 + ТЭТА. Вероятно, это связано с большей молекулярной подвижностью таких систем.

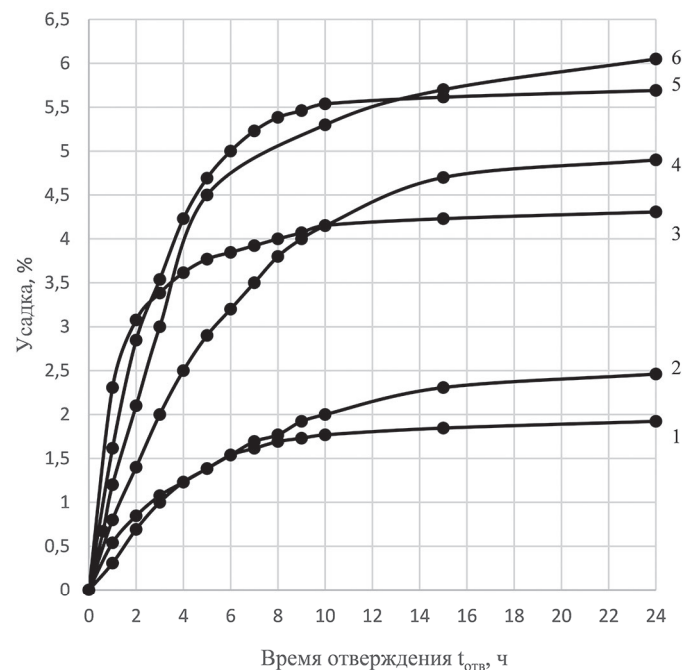


Рис. 1. Зависимость усадки систем ЭД-20 + ТЭТА (А) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при температуре отверждения 20°C с АР различной природы: 1 – Л-Э-181, 2 – ЛТ-301, 3 – Л-703, 5 – Л-201Б, и 6 – Л-ДЭГ-1.

При введении 0,15 об.д. лапроксида Э-181 и лапролата 301 в систему ЭД-20 + ТЭТА скорость нарастания усадки и значение конечной усадки ( $V_k$ ) снижается в ~2–2,5 раза. Замедление процесса усадки наблюдается в результате увеличения объема молекулы АР, молекулярной массы и функциональности от 2 до 3.

Таблица 1. Основные характеристики АР.

Марка	Структурная формула активных разбавителей	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Число функциональных групп, ед.	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость при 20°C, мПа·с
Лапроксид 201 Б (ТУ 2225-037-10488057-2007)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-O-CH2-NC1OC1</chem>	130	1,01	1	не менее 25,0	не более 2,5
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)	<chem>H2C1OC1-CH-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-CH2-O-CH2-NC2OC2</chem>	218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)	<chem>H2C1OC1-CH-CH2-O-[CH(Cl)-CH2-CH2-O]n-CH2-NC2OC2</chem>	222,5	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)	<chem>CH2-CH(O)-CH2-O-[CH(CH3)-CH2-O]n-CH2-CH(O)-CH2</chem> где n – 9–11, или Лапроксид 603, Лапроксид 703: <chem>CH2-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-O-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH(O)-(O-CH2-CH(CH3)-O)n-O-CH2-CH(O)-CH2</chem> <chem>CH2-(O-CH2-CH(CH3)-O)m-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)	<chem>H3C-CH2-CH2-CH2-CH(C2H5)-CH2-O-CH2-CH(O)-CH2</chem>	230	1,04	3	2,5	не более 30,0

Молекула лапроксида Л-703 с большой молекулярной массой, вязкостью и объемом, а также функциональностью, равной 3, и низким содержанием эпоксидных групп (13–16) приводит, с одной стороны, к снижению вязкости, а с другой – конечная усадка составляет ~4,3%, что практически не отличается от системы ЭД-20+ТЭТА (~4,9%).

Анализ кинетики и значений конечной усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР показал, что наиболее эффективными АР для снижения усадки являются лапроксид марки Э-181 и лапролат 301.

На усадку при отверждении системы на основе ЭД-20 + ТЭТА + АР, несомненно, будет оказывать влияние содержание активного разбавителя.

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые усадки системы ЭД-20 + ТЭТА + АР при температуре 20°C с разным содержанием Л-ДЭГ-1.

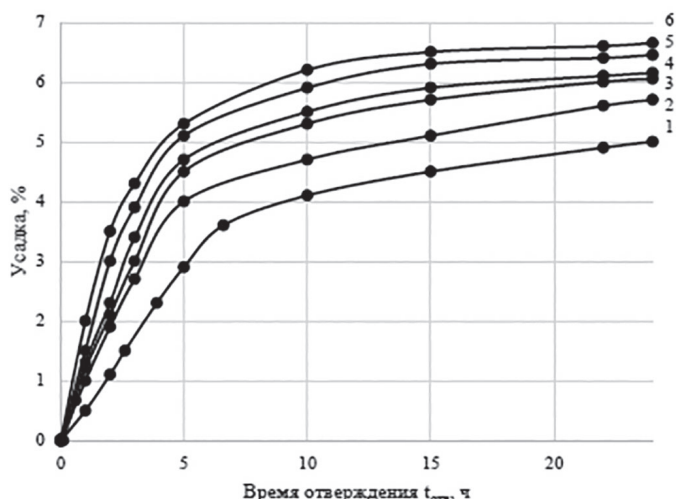


Рис. 2. Зависимость кинетики усадки при 20°C для систем ЭД-20 + ТЭТА (1), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 (2), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 (3), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 (4), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 (5), ЭД-20 + ТЭТА + ЛТ-301 (6) при разном содержании АР (об.д.): 0,1 об.д. (2), 0,15 (3), 0,2 (4), 0,3 (5), 0,4 об.д. (6).

С увеличением содержания АР в эпоксидном олигомере наблюдается рост скорости в кинетической области реакции отверждения, при этом значение  $V_k$  возрастает на ~10–30% относительно системы ЭД-20 + ТЭТА. Оптимальным содержанием АР в системе ЭД-20 + ТЭТА можно считать 0,15 об.д., при этом  $V_k$  возрастает всего на ~10%. Следует отметить, что наиболее эффективными являются АР лапроксид марки Э-181 и лапролат 301.

Введение АР практически сокращает время завершения реакции отверждения для систем ЭД-20+ТЭТА + 0,15 об.д. АР с 24 ч до 15 ч (в ~1,5 раза) и повышает производительность процесса формирования изделий из армированных пластиков на основе эпоксидных олигомеров с АР.

Аналогичные зависимости кинетики усадки были получены для системы ЭД-20 + ТЭТА + Л-ДЭГ-1 при 40 и 60°C (таблица 2).

Таблица 2. Значение  $V_k$  для системы ЭД-20 + ТЭТА + ДЭГ-1 при разных температурах и содержании Л-ДЭГ-1.

Содержание АР, об.д., %	Усадка ( $V_k$ ), % при температуре отверждения, °C		
	20	40	60
Л-ДЭГ-1			
0	4,9	5	5,2
0,1	6,0	7,3	8,0
0,15	6,1	7,6	8,3
0,2	6,2	7,8	8,6
0,3	6,5	8,2	9,1
0,4	6,7	8,5	–

Таблица 3. Значение  $V_k$  для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР при разных температурах.

Температура, °C	Значение $V_k$ для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР, %					
	ЭД-20 + ТЭТА	Л-201Б	Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
20	4,9	5,7	6,1	2,0	4,3	2,5
40	5,0	6,2	7,6	2,3	4,7	3,1
60	5,2	6,9	8,3	3,1	4,8	3,3
80	5,4	7,7	8,9	3,9	5,0	4,3

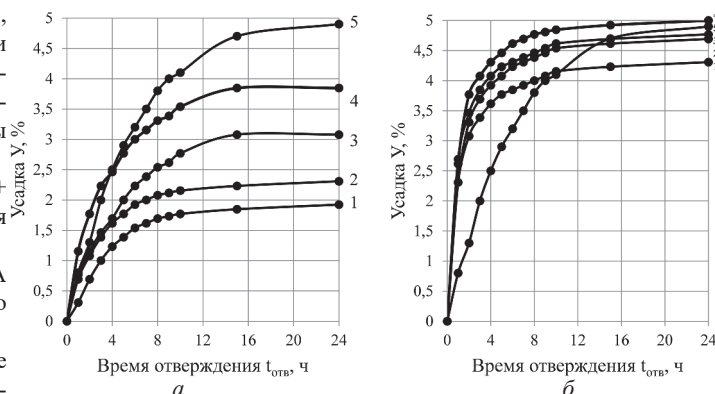


Рис. 3. Зависимость усадки системы ЭД-20 + ТЭТА (5) при 20°C и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-Э-181 (а) и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-703 (б) при температурах отверждения 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

С повышением температуры с 20 до 60°C кинетика реакции достигает высоких значений степени отверждения и происходит возрастание усадки с 4,9–5,2 до ~8,0–9,1% (на ~80%) в зависимости от содержания Л-ДЭГ-1.

Анализ данных по кинетике усадки систем ЭД-20 + ТЭТА + АР при разных температурах отверждения показал, что при содержании АР ~0,15 об.д. значение  $V_k$  возрастает не более, чем на ~20%, а время реакции отверждения сокращается в ~2 раза.

Процесс отверждения и скорость реакции для систем ЭО + ТЭТА в большей степени зависят от температуры. Присутствие АР с различной функциональностью в системе ЭО + ТЭТА должно сопровождаться изменением кинетики усадки в зависимости от температуры.

Кинетику усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + АР изучали при 20, 40, 60 и 80°C (рис. 3).

На рис. 3 в качестве примера были выбраны наиболее эффективные АР и приведены кинетики усадки для систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. Л-Э-181 и ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. ЛТ-301 при разных температурах.

С повышением температуры с 20 до 80°C конечная усадка при введении с систему ЭД-20 + ТЭТА лапроксида Э-181 возрастает в ~2,5 раза (с 2 до 5%).

Для данной системы оптимальной можно считать температуру отверждения 60°C, при которой значение  $V_k$  достигает ~3%, что значительно ниже усадки для системы ЭД-20 + ТЭТА при 20°C (~4,9%).

Введение в систему ЭД-20 + ТЭТА лапроксида 703 приводит к незначительному повышению  $V_k$  – на ~15% практически при всех температурах отверждения (20–80°C).

Аналогичные зависимости были получены и для других АР, а значения конечной усадки систем ЭД-20+ТЭТА+0,15 об.д. АР приведены в таблице 3.

С повышением температуры с 20 до 80°C значение конечной усадки при отверждении возрастают или снижаются в зависимости от природы АР. Так, для составов ЭД-20+ТЭТА + ЭД-20+ТЭТА + 0,15 Л-703 повышение температуры незначительно влияет на процесс отверждения, и усадка изменяется в пределах ~10–15%. Введение лапроксидов марок Л-ДЭГ-1 и Л-201Б сопровождается увеличением усадки на ~30–40% при повышении температуры с 20 до 80°C. Рост усадки в ~2 раза при повышении температуры от 20 до 80°C достигается при введении Л-Э-181 и ЛТ-301 ( $V_k = 2–4\%$ ), однако ее значение существенно меньше, чем для системы ЭД-20 + ТЭТА ( $V_k = 4,9–5,4\%$ ).

Введение эффективных активных разбавителей приводит к улучшению смачивания, снижению вязкости и усадки систем ЭД-20 + ТЭТА + 0,15 об.д. АР, однако наличие низкомолекулярных

с высокой подвижностью АР в структуре эпоксиполимера может приводить к снижению температуры стеклования ( $T_{ст}$ ), что нежелательно.

Температуру стеклования для исследованных систем оптимального состава, отвержденных при 60°C, определяли методом динамического механического анализа (ДМА).

Для системы ЭД-20 + ТЭТА температура стеклования  $T_{ст}$  составила ~ 60°C. По данным эксперимента, введение лапроксида Э-181 приводит к повышению температуры стеклования с 60 до 75°C, а Л-703 – до ~ 65°C. Снижение  $T_{ст}$  на 10°C наблюдается для систем с Л-ДЭГ-1 и ЛТ-301.

Изменение кинетики и уровня усадки при отверждении систем ЭД-20 + ТЭТА + АР должно приводить к формированию полей остаточных напряжений разного уровня, однако это требует дальнейших исследований.

Комплексное исследование процесса усадки в системах ЭД-20 + ТЭТА + АР показало, что при проектировании технологии получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) на основе эпоксидного олигомера (ЭО) с аминными отвердителями и активными разбавителями (АР) рекомендуется использовать оптимальные составы полимерного связующего состава:

- эпоксидный олигомер – 0,75 об.д.

- аминный отвердитель – 0,10 об.д.

- активный разбавитель – 0,15 об.д.

Наиболее эффективными АР для системы ЭД-20 + ТЭТА являются лапроксида марок Э-181 и 703, а также лапролат 301 при содержании 0,15 об.д.

В этом случае значение  $V_k$  снижается в ~1,5 раза, а начальная вязкость системы не превышает ~0,2 Па·с при температуре отверждения 60°C, что гарантирует качественную пропитку волокнистых наполнителей и высокий уровень физико-механических характеристик АрПКМ.

## Литература

1. Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Десорбция неактивного растворителя из эпоксидных компаундов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – №10. – С. 24–31.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Аексимов Н.В., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Хомяков А.К. / Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Тонкие химические технологии. – 2011. – Т. 6. – №4. – С. 89–92.
3. Малкин А.Я. / Реология в процессах образования и превращения полимеров // Учеб. Пособие. М.: Химия, 1985. С. 240.
4. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. / Физико-химические свойства эпоксидных олигомеров с лапроксидами для создания низковязких связующих // Тонкие химические технологии. 2020. том 15. №3 С. 47–57.
5. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И. / Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №7. С. 21–27.

## (Мет)акриловые эфиры бетулина и их сополимеры с гидрофильными метакриловыми эфирами и амидами

### (Meth)acrylic esters of betulin and their copolymers with hydrophilic methacrylic esters and amides

A.C. СИМАГИН<sup>1,2</sup>, К.В. ШИРШИН<sup>1,3</sup>, Д.В. ОРЕХОВ<sup>1</sup>,  
Д.М. КАМОРИН<sup>1,2</sup>, О.А. КАЗАНЦЕВ<sup>1</sup>, С.А. ОЖОГИН<sup>1,2</sup>

A.S. SIMAGIN<sup>1,2</sup>, K.V. SHIRSHIN<sup>1,3</sup>, D.V. OREKHOV<sup>1</sup>,  
D.M. KAMORIN<sup>1,2</sup>, O.A. KAZANTSEV<sup>1</sup>, S.A. OZHOGIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

<sup>1</sup> Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> State University of Nizhny Novgorod n.a. N.I. Lobachevsky, Nizhny Novgorod, Russia

<sup>3</sup> V.A. Kargin Polymer Research Institute with Pilot Plant, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia  
shirshin@mail.ru

С помощью карбодимидного способа синтеза сложных эфиров были получены акрилаты и метакрилаты бетулина с выходом по моноэфиру 55,0% и 70,5%, соответственно. На основе синтезированных (мет)акриловых производных бетулина получены гомополимеры и сополимеры с гидрофильными мономерами: 2-гидроксипропилметакриламидом, N-(3-диметиламинопропил)метакриламидом и метоксиолиго(этиленгликоль)-метакрилатом. Была изучена растворимость полученных полимеров в воде и ряде органических растворителей.

**Ключевые слова:** бетулин, (мет)акрилат бетулина, ди(мет)акрилат бетулина, гидрофобно-модифицированные водорастворимые полимеры, водные растворы, термочувствительные свойства

Using the carbodiimide method for the synthesis of esters, acrylates and methacrylates of betulin were obtained, with a monoester yield of 55.0% and 70.5%, respectively. On the basis of synthesized (meth) acrylic derivatives of betulin, homopolymers and copolymers with hydrophilic monomers: 2-hydroxypropylmethacrylamide, N-(3-dimethylaminopropyl) methacrylamide, and methoxyoligo (ethylene glycol) methacrylate were obtained. The solubility of the obtained polymers in water and a number of organic solvents was studied.

**Keywords:** betulin, betulin (meth)acrylate, betulin di(meth)acrylate, hydrophobically modified water-soluble polymers, aqueous solutions, thermosensitive properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-20-23

#### Введение

Бетулин (луп-20(29)-ен-3,28-диол) – природный тритерпеноид ряда лупана, получаемый из коры березы (рис. 1). Интерес к этому веществу обусловлен широким спектром биологического действия, делающим его перспективной основой для создания фармацевтических препаратов самого разного назначения. К настоящему времени получены сотни производных бетулина, у которых в лабораторных экспериментах обнаружена противовирусная, антибактериальная, противопухоловая, противовоспалительная и другие виды биологической активности [1–5]. Однако практическое применение бетулина и его производных в качестве лекарственных препаратов затруднено ввиду их крайне низкой растворимости в воде [6].

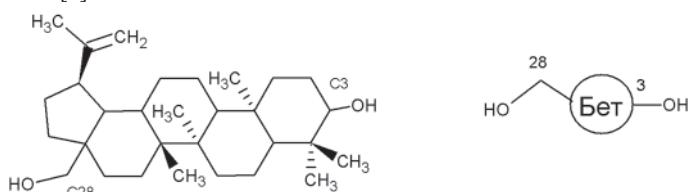


Рис. 1. Структурная формула бетулина и ее обозначение для рис. 2.

Различные виды модификации бетулина с получением низкомолекулярных амфифильных производных, в частности, 3,28-дифос-

фата бетулина, нередко повышают не только его растворимость в водных системах, но и биологическую активность *in vitro* и *in vivo* [2, 7, 8]. У таких сложноэфирных производных, как моно- и ди-ацетат бетулина, дисукцинат бетулина, не только сохраняются противоопухолевые, противовирусные и другие лечебные свойства [2, 9, 10], но и зафиксировано значительное повышение фармакологической активности по сравнению с исходным бетулином.

Для синтеза сложноэфирных производных бетулина могут быть использованы стандартные варианты этерификации как по первичной спиртовой группе в положении С-28, так и по вторичной спиртовой группе в положении С-3. В относительно жестких условиях и при достаточном количестве ацилирующего агента реакция осуществляется по обеим спиртовым группам бетулина [11–13], а в более мягких условиях преимущественно реагирует более реакционноспособная первичная спиртовая группа [14–17].

Перспективным направлением создания терапевтических препаратов на основе бетулиновых производных является их включение в состав полимерных носителей, в том числе в состав водорастворимых полимеров, способных повысить растворимость бетулина, увеличить время пребывания в кровотоке, а также обеспечить доставку препарата в заданный орган или ткань и его контролируемое высвобождение. Работы, в которых предлагается вводить бетулин или его производные в состав полимерсодержащих композиций

для доставки этих биологически активных веществ в организм человека, пока немногочисленны и в первую очередь нацелены на создание противораковых средств (см., например, обзор 2019 г. [18]). В основном предложено ассоциативное связывание бетулиновых производных с предварительно полученным водорастворимым полимером. Так, описано получение конъюгатов бетулиновой кислоты со звездообразным полиэтиленгликолем [19], линейным монометокси-модифицированным полиэтиленгликолем [20], амфифильными полимерами на основе N-(2-гидроксипропил) метакриламида, содержащими холестеринные фрагменты [21].

Ранее не был описан другой вариант получения бетулинсодержащих полимеров – синтез акриловых или метакриловых эфиров бетулина и их последующая радикальная сополимеризация с гидрофильными или амфифильными сомономерами. Такой способ может обеспечить заданные гидрофильно-гидрофобные и другие свойства получаемых полимеров, содержащих биологически активные бетулиновые фрагменты. Целью данной работы было рассмотрение данного варианта синтеза бетулинсодержащих полимеров.

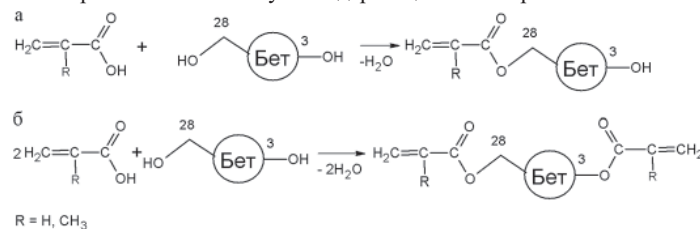


Рис. 2. Реакции этерификации бетулина (мет)акриловой кислотой с получением моно(мет)акрилата бетулина (а) и ди(мет)акрилата бетулина (б).

#### Экспериментальная часть

##### Реактивы

Для синтеза эфиров бетулина использовались промышленные образцы акриловой кислоты (АК), метакриловой кислоты (МАК), бетулина, а также 4-диметиламинопиридин (ДМАП), дициклогексилкарбодимид (ДЦГК) (Sigma-Aldrich). Для получения сополимеров в качестве сомономеров применялись N-(3-диметиламинопропил)метакриламид (ДМАПМА) (Sigma-Aldrich), метоксилиго(этиленгликоль)метакрилат (МОЭГМ) со средней молекулярной массой 300 (Sigma-Aldrich), азобисизобутиронитрил (АИБН) (Sigma-Aldrich). 2-гидроксипропилметакриламид (ГПМА) был синтезирован по методике [21]. В работе использовались растворители квалификации х.ч.: хлороформ, ИПС, ацетон, ацетонитрил, хлористый метилен, толуол, диоксан, гексан, ТГФ.

##### Методика синтеза (мет)акриловых эфиров бетулина

В 8 мл тетрагидрофурана растворялось 4 ммоль бетулина, 6 ммоль дициклогексилкарбодимида и 0,2 ммоль 4-диметиламинопиридина. Раствор охлаждался до  $-20^{\circ}\text{C}$ , и к нему при интенсивном перемешивании в течение 2 часов прикапывался раствор метакриловой (акриловой) кислоты (9 ммоль в 5,3 мл тетрагидрофурана). Далее реакционная смесь выдерживалась 24 часа при комнатной температуре. Для удаления остатка непрореагировавшего дициклогексилкарбодимида к смеси добавлялся избыток метакриловой (акриловой) кислоты. Осадок образовавшейся дициклогексилмочевины удалялся центрифугированием. Затем к реакционной смеси добавлялось 13 мл ацетона, после чего продукт высаждался в 260 мл дистиллированной воды, отделялся центрифугированием, промывался дистиллированной водой на фильтре и высушивался под вакуумом до постоянной массы при температуре  $75^{\circ}\text{C}$ . Выход моноэфира в случае метакрилата бетулина составил 70,5% от теоретического, в случае акрилата бетулина – 55%. Полученные метакрилаты бетулина не растворялись в воде и растворялись в гексане, толуоле, хлороформе, диоксане, ИПС, ацетонитриле. Акрилаты бетулина не растворялись в воде и гексане, растворялись в остальных перечисленных растворителях.

Характерные сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра исходного бетулина (растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  м.д.: м. 4,67–4,68 (1H, C-30), м. 4,57–4,58 (1H, C-30), д.-д. 3,78–3,81, J = 11,0 Гц, J = 1,6 Гц (1 H, C-28), д.-д. 3,31–3,34, J = 11,0 Гц, J = 1,6 Гц (1 H, C-28), д.-д. 3,16–3,20, J = 13,8 Гц, J = 4,8 Гц (1 H, C-3), м. 2,37–2,39 (1H, C-19).

Сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра продукта взаимодействия АК и бетулина (растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  м.д.: м. 6,33–6,45 (1,46 H,  $=\text{CH}_2$

винильной группы), м. 6,05–6,19 (1,41 H,  $=\text{CH}$  винильной группы), м. 5,70–5,83 (1,44 H,  $=\text{CH}_2$  винильной группы), м. 4,67–4,69 (1H, C-30), м. 4,57–4,59 (1H, C-30), д. 4,34, J = 11,2 Гц (1 H, C-28), д. 3,93 J = 9,2 Гц (1 H, C-28), д.-д. 3,15–3,19 J = 11 Гц, J = 4,8 Гц (0,8 H, C-3), м. 2,42–2,49 (1H, C-19).

Сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра продукта взаимодействия МАК и бетулина (растворитель –  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  м. д.: м. 6,33–6,45 (1,09 H,  $=\text{CH}_2$  винильной группы), м. 5,51–5,55 (1,10 H,  $=\text{CH}_2$ , метакр.), м. 4,68–4,69 (1H, C-30), м. 4,58–4,59 (1H, C-30), д. 4,33, J = 11,2 Гц (1 H, C-28), д. 3,90 J = 10,8 Гц (1 H, C-28), м. 3,15–3,20 (0,92 H, C-3), м. 2,43–2,50 (1H, C-19).

##### Методика получения полимеров

Гомо- и сополимеры (мет)акрилатов бетулина были получены радикальной полимеризацией в толуоле или диоксане с использованием АИБН в качестве инициатора. Суммарная концентрация мономеров составляла 10% (масс.), количество инициатора – 1% от массы реакционной смеси. Реакционная смесь до начала реакции в течение 10 мин. продувалась азотом, полимеризация проводилась при  $70^{\circ}\text{C}$  на протяжении 5 часов.

Растворимые в реакционной массе полимеры (№2, 5, 6 табл. 1) высаждались в гексане или ацетонитриле, полимер №1 не растворим в толуоле, он был растворен в ацетоне и высажен в гексан; из выпавших в процессе синтеза в осадок полимеров №3, 4 компоненты реакционной смеси экстрагировались ацетоном, гексаном или ацетонитрилом, далее полимеры сушились под вакуумом.

##### Методы анализа

$^1\text{H}$  ЯМР-спектры исходного бетулина и (мет)акриловых производных были получены при  $25^{\circ}\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$  на ЯМР-спектрометре Agilent DD2 NMR400 WB с резонансной частотой 400 МГц. Для анализа состава мономерных смесей использовалась жидкостная хроматография с применением хроматографической системы Shimadzu Prominence (LC-20) с дифференциальным рефрактометрическим и диодно-матричным детекторами, хроматографической колонкой Kromasil 100 C18 5  $\mu\text{m}$  250 $\times$ 4,6 мм, элюент – ацетонитрил, расход элюента 1,4 мл/мин, температура термостата колонок  $30^{\circ}\text{C}$ .

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись гель-проникающей хроматографией с использованием прибора Хромос ЖК-301 с изократическим насосом Alpha-10, рефрактометрическим детектором Waters 410 и двумя эксклюзионными колонками Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы Phenomenex (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от  $5 \cdot 10^3$  до  $10^6$ ), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применялась калибровка по полистиролу.

Для определения температуры фазового перехода полимеров ( $T_{\text{фп}}$ ), т.е. их нижней критической температуры растворения (НКТР), использовались водные растворы полимеров, нагреваемые со скоростью 0,3 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Значение температуры фазового перехода ( $T_{\text{фп}}$ ) определялось по положению максимума первой производной S-образной зависимости оптического пропускания растворов полимеров от температуры. Оптическое светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП при длине волны 540 нм.

##### Обсуждение результатов

Для определения соотношений моно- и ди(мет)акрилатов бетулина, образующихся в результате проведения реакции в исследуемых условиях, были использованы методы  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и жидкостной хроматографии. Анализ спектра продукта взаимодействия с АК показал сдвиг в сторону слабого поля сигналов протонов при атоме углерода C-28 (при сохранении их интенсивности), что указывает на полное замещение первичной спиртовой группы бетулина на сложноэфирную. Интенсивность исходного сигнала протона при атоме углерода C-3 вторичной спиртовой снизилась на 20%, что говорит о соответствующем замещении гидроксильных групп сложноэфирными. Таким образом, эти результаты, в сочетании с данными по интенсивностям сигналов винильной группы, показывают, что полученный продукт содержит около 80% мол. моноакрилата бетулина (с положением эфирной группы при C-28) и 20% мол. диакрилата бетулина. В случае синтеза метакриловых производных аналогичный подход определил наличие в продукте реакции около 90% мол. монометакрилата бетулина (с положением эфирной группы при C-28) и 10% мол. диметакрилата бетулина.

Таблица 1. Конверсии мономеров и составы полученных сополимеров (исходное мольное соотношение бетулиновых мономеров и сомономеров – 5:95).

№	Бетулиновые мономеры (M <sub>1</sub> )	Сомомеры (M <sub>2</sub> )	Растворитель	Конверсия M <sub>1</sub> , %	Конверсия M <sub>2</sub> , %	Содержание звеньев M <sub>1</sub> в полимере, % мол
1	Акрилаты	ГПМА	диоксан	79,9	98,9	4,03
2	Метакрилаты	ГПМА	диоксан	86,9	98,5	4,38
3	Акрилаты	ДМАПМА	толуол	98,5	93,7	5,26
4	Метакрилаты	ДМАПМА	толуол	94,5	89,3	5,68
5	Акрилаты	МОЭГМ	толуол	90,4	85,8	5,13
6	Метакрилаты	МОЭГМ	толуол	92,5	81,3	5,61

Метод жидкостной хроматографии показал похожие результаты – мольные соотношения моно- и диэфира составили 78,1:21,9 мол. в случае акрилатов и 89,3:10,7 мол. в случае метакрилатов.

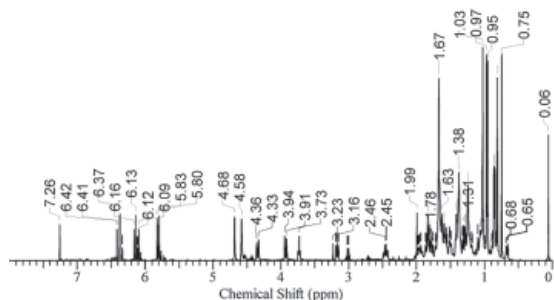


Рис. 3. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр акрилового производного бетулина в CDCl<sub>3</sub>

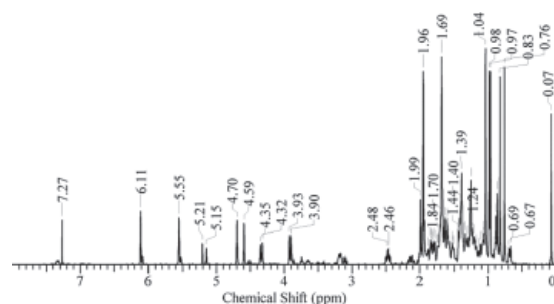


Рис. 4. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр метакрилового производного бетулина в CDCl<sub>3</sub>.

Полученные образцы мономерных продуктов проявили активность в растворяющей радикальной полимеризации и были использованы для синтеза амфифильных полимеров. В качестве гидрофильных сомономеров были использованы метакриловые амиды с аминной (ДМАПМА) или гидроксильной (ГПМА) группой, а также метакриловый эфир с олигоэтиленгликолевым фрагментом (МОЭГМ). На рис. 5 представлено строение гидрофильных звеньев в полученных полимерах, а в табл. 1 – составы исходных смесей и синтезированных полимеров. Следует отметить, что полученные образцы фактически являются терполимерами, в состав которых входят звенья гидрофильного мономера, моно- и диметилметакрилового производного бетулина. Кроме того, участие ди(мет)акрилатов должно приводить к частичной сшивке макромолекул, и степень сшивки неизбежно будет влиять на структуру и свойства получаемых полимеров.

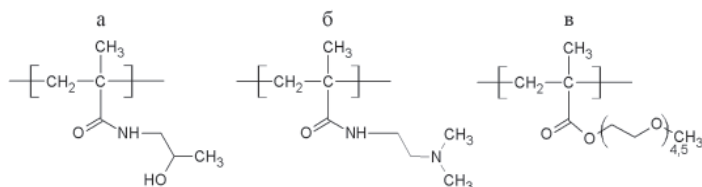


Рис. 5. Структуры звеньев в исследованных полимерах: (а) ГПМА; (б) ДМАПМА; (в) МОЭГМ.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что соотношение звеньев в сополимерах близко к исходному мономерному составу. Это указывает на высокую реакционную способность (мет)акрилатов бетулина, поскольку применяемые сомомеры проявляют высокую активность в радикальной полимеризации [22–24]. При этом активность метакриловых эфиров бетулина несколько выше, чем акриловых, а при сополимеризации с ГПМА оба типа бетулиновых эфиров проявляют меньшую активность, чем в случае двух других сомономеров.

При исследовании влияния состава бетулинсодержащих полимеров на их растворимость были предварительно проведены соот-

ветствующие эксперименты для гомополимеров синтезированных мономерных производных бетулина и их сополимеров с гидрофильными мономерами (ГПМА, ДМАПМА, МОЭГМ). Полимер акриловых бетулинов не растворялся в высокополярных (вода, ацетонитрил) и неполярном (гексан) растворителях, но был растворим в ИПС, диоксане, хлороформе и толуоле. Аналогичный метакриловый бетулинсодержащий полимер растворялся лишь в хлороформе (из всех перечисленных растворителей).

Гомополимеры полярных сомономеров являются гидрофильными и хорошо растворяются в воде. Поскольку бетулинсодержащие звенья являются гидрофобными и вводятся в макромолекулы в небольшом количестве, то получаемые сополимеры можно отнести к классу гидрофобно-модифицированных водорастворимых полимеров. В неполярном растворителе гексане все шесть синтезированных полимеров не растворяются, а в более полярных растворителях их поведение различается. Акриловые и метакриловые сополимеры на основе ГПМА не растворялись в воде, ацетонитриле, ИПС, диоксане, хлороформе, толуоле (вероятно, это связано с повышенной степенью сшивки макромолекул в данном случае), в то время как сополимеры на основе ДМАПМА или МОЭГМ растворялись во всех перечисленных растворителях.

Водорастворимые амфифильные полимеры различного состава, обладающие термочувствительными свойствами, в последние десятилетия широко исследуются и считаются перспективными компонентами фармакологических композиций, в частности, потенциальными носителями адресной доставки и контролируемого выделения токсичных лекарственных веществ к больным органам в организме человека [25, 26]. В определенных интервалах температур в водных растворах термочувствительных полимеров происходят обратимые фазовые переходы (полимеры переходят из растворимого в нерастворимое состояние или обратно), что проявляется в виде прозрачности или мутности растворов. При приближении к температурам фазовых переходов (ТФП) макромолекулы могут изменять свои конформации, в частности, формировать или, напротив, разрушать полимерные мицеллярные структуры.

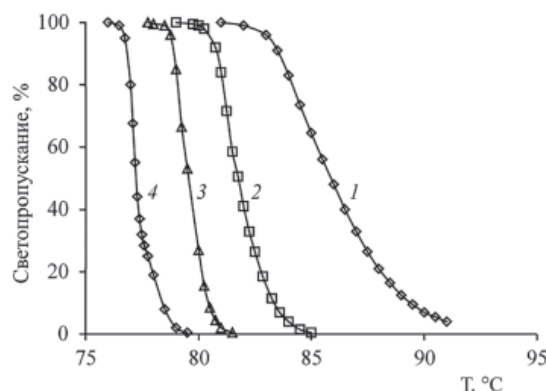


Рис. 6. Зависимость светопропускания водного раствора сополимера ДМАПМА-АБет (95:5) от температуры. Концентрация полимера, % мас.: 1 – 1,00; 2 – 2,33; 3 – 3,67; 4 – 5,00.

Синтезированные амфифильные сополимеры ДМАПМА или МОЭГМ с акрилатами или метакрилатами бетулина в водных растворах проявляют термочувствительные свойства. На рис. 6 в качестве примера представлены кривые зависимости светопропускания от температуры при различных концентрациях сополимера акрилатов бетулина и ДМАПМА. Хорошо видно, что в разбавленных растворах температурный интервал, соответствующий фазовому переходу, является значительно более широким, чем в более концентрированных растворах. В таблице 2 представлены зависи-

мости значений ТФП от концентрации для четырёх синтезированных водорастворимых полимеров.

**Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики и значения ТФП синтезированных водорастворимых бетулинсодержащих полимеров.**

№ образцов из табл. 1	M <sub>n</sub> , Да	M <sub>w</sub> , Да	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ТФП (°С) при различных концентрациях полимеров, % мас.			
				1,00	2,33	3,67	5,00
3	7900	14200	1,80	85,7	81,7	79,5	77,2
4	6400	10200	1,60	63,1	60,4	60,8	59,9
5	6500	11200	1,72	53,5	52,5	51,6	51,0
6	4750	8450	1,78	54,2	53,5	52,7	51,5

Следует также отметить, что в водных растворах высокогидрофильный гомополимер ДМАПМА не проявляет термочувствительных свойств, и введение гидрофобных бетулинсодержащих звеньев в его состав придает полимерам термочувствительные свойства. Известно, что гомополимеры МОЭГМ (имеющие разную длину олигоэтиленгликолевых цепочек) даже без введения гидрофобных звеньев являются термочувствительными. Согласно [27], гомополимер использованного нами МОЭГМ (со средней молекулярной массой 300 и средним содержанием оксиэтильных звеньев 4,5) имеет низшую критическую температуру растворения 64°С. Таким образом, введение гидрофобных бетулинсодержащих звеньев в состав такого полимера приводит к снижению температуры фазового перехода.

Таким образом, предложен и апробирован новый вариант повышения водорастворимости бетулина за счет получения и последующей полимеризации (мет)акриловых производных бетулина. Синтезированные акриловые и метакриловые производные бетулина проявляют высокую реакционную способность в радикальной полимеризации, а сополимеры таких бетулиновых производных с гидрофильными сомономерами ДМАПМА или МОЭГМ проявляют в водных растворах термочувствительные свойства.

#### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-4120.2021.1.3)

#### Литература

- Yogeewari, P. Betulinic Acid and Its Derivatives: A Review on their Biological Properties / Yogeewari, P., Sriram, D. // *Current Medicinal Chemistry*. – 2005. – Vol. 12, N6. P. 657–666.
- Толстикова Г.А. Бетулин и его производные / Толстикова Г.А., Флехтер О.Б., Шульд Э.Э., Балтина Л.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т. 13, №1. – С. 1–30.
- Debnath B. Small Molecule Inhibitors of Signal Transducer and Activator of Transcription 3 (Stat3) Protein / Debnath B., Xu S.L., Neamati N. // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2012. Vol. 55, N15. P. 6645–6668.
- Kindler S. Triterpenes for Well-Balanced Scar Formation in Superficial Wounds / Kindler S., Schuster M., Seebauer C., Rutkowski R., Hauschild A., Podmelle F., Metelmann C., Metelmann B., Muller-Debus C., Metelmann H. R., Metelmann I. // *Molecules*. – 2016. Vol. 21, N9. – P. 11.
- Shanmugam M. K. Targeted inhibition of tumor proliferation, survival, and metastasis by pentacyclic triterpenoids: Potential role in prevention and therapy of cancer / Shanmugam M.K., Nguyen A.H., Kumar A.P., Tan B.K.H., Sethi G. // *Cancer Letters*. – 2012. Vol. 320, N2. P. 158–170.
- Ahmad, F.B.H. Enzymatic synthesis of betulinic acid ester as an anticancer agent: Optimization study / Ahmad, F.B.H., Moghaddam, M.G., Basri, M., Abdul Rahman, M.B. // *Biocatalysis and Biotransformation*. – 2010. – Vol. 28, N3. P. 192–200.
- Thibeault, D. Synthesis and structure–activity relationship study of cytotoxic germanicane- and lupane-type 3β-O-monodesmosidic saponins starting from botulin / Thibeault, D., Gauthier, C., Legault, J., Bouchard, J., Dufour, P., Pichette, A. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2007. – Vol. 15, N18. P. 6144–6157.
- Chrobak E. Betulin Phosphonates; Synthesis, Structure, and Cytotoxic Activity / Chrobak E., Bebenek E., Kadela-Tomanek M., Latocha M., Jelsch C., Wenger E., Boryczka S. // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21, N9. – P. 1123.
- Флехтер, О.Б. Синтез эфиров тритерпеноидов группы лупана и их гепатопротекторная активность / О.Б. Флехтер, Л.Т. Карачурина, В.В. Поройков [и др.] // *Биоорганическая химия*. – 2000. – Т. 26, №3. – С.215–223.
- Pohjala, L. Betulin-derived as inhibitors of alphavirus replication / L. Pohjala, S. Alakurtti, T. Ahola [et al.] // *Journal of Natural Products*. – 2009. – Vol. 72, N11. P. 1917–1926.
- Pinzaru I. Synthesis and Biological Evaluation of Some Pentacyclic Lupane Triterpenoid Esters / Pinzaru I., Trandafirescu C., Szabada Z., Mioc M., Ledeti I., Coricovac D., Ciurlea S., Ghiulai R.M., Crainiceanu Z., Simu G. // *Revista De Chimie*. 2014. Jul. T. 65, №7. C. 848–851. (файл «PINZARUIULIA.pdf714»)
- Ma Z., Jia Y.-G., Zhu X. X. Glycopolymers Bearing Galactose and Betulin: Synthesis, Encapsulation, and Lectin Recognition // *Biomacromolecules*. – 2017. – Vol. 18, N11. – С. 3812–3818.
- Кузнецова С.А. Разработка способа получения диацетата и дипропионата бетулина из коры березы / Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П., Васильева Н.Ю., Скурыдина Е.С., Калачев Г.С. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т. 18, №3. – С. 313–320.
- Горбунова М.Н. Новые полимерные производные бетулина / Горбунова М.Н., Крайнова Г.Ф., Толмачева И.А., Гришко В.В. // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, №7. – С. 1172–1176.
- Мальшакова М. В. Конъюгаты производных хлорофилла а с бетулином / Мальшакова М.В., Белых Д.В., Алексеев И.Н., Витязева О.В., Кучин А.В. // *Макрогетероциклы*. – 2013. – Т. 6, №1. – С. 62–66.
- Tubeck B. Synthesis and Cytotoxic Activity of New Betulin and Betulinic Acid Esters with Conjugated Linoleic Acid (CLA) / Tubeck B., Mitulaa P., Niezgodaa N., Kempnińska K., Wietrzyk J., Wawrzęczyka C. // *Natural Product Communications*. – 2013. – Vol. 8, N1. – P. 4.
- Wang G. Y. Betulin esters with coumarin-3-carboxylic and 3,4,5-trimethoxybenzoic acids / Wang G.Y., Jin L., Piao F.Y., Han R.B. // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27, N1. – P. 93–94.
- Sousa, J.L.C. Recent Developments in the Functionalization of Betulinic Acid and Its Natural Analogues: A Route to New Bioactive Compounds / Sousa, J. L. C., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Silva, A.M.S. // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, N2. – P. 93–94.
- Dai L. Self-assembled targeted folate-conjugated eight-arm-polyethylene glycol-betulinic acid nanoparticles for co-delivery of anticancer drugs / Dai L., Cao X., Liu K.-F., Li C.-X., Zhang G.-F., Deng L.-H., Si C.-L., He J., Lei J.-D. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. Vol. 3, N18. – P. 3754–3766.
- Saneja, A. (2017). Synthesis, characterization and augmented anticancer potential of PEG-betulinic acid conjugate / Saneja, A., Sharma, L., Dubey, R.D., Minto, M.J., Singh, A., Kumar, A., Gupta, P.N. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. Vol. 73. – P. 616–626.
- Ломкова Е.А. Разработка систем доставки противоопухолевых субстанций на основе мицелл сополимеров N-(2-гидроксипропил)-метакриламида: диссертация на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук: 14.04.02 / Екатерина Александровна Ломкова; С.-Петербург. хим.-фарм. акад. – СПб., 2018. – 188 с.
- Каморин, Д.М. Радикальная сополимеризация акриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликольметакрилата в водном растворе / Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, Д.В. Орехов и др. // *Пластические массы*. – 2017. – №1–2. – С. 6–8.
- Каморин Д.М. Концентрационные эффекты при гомополимеризации амини- и амидосодержащих (мет)акриловых мономеров в органических растворителях / Каморин Д.М., Казанцев О.А., Самодурова С.И. // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88. – №6. – С. 937–944.
- Kopeček J. HPMA copolymers: Origins, early developments, present, and future / Kopeček J., Kopečková P. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2010. Vol. 62, N2. – P. 122–149.
- Srivastava A. Polymers in Drug Delivery / Srivastava A., Yadav T., Sharma S., Nayak A., Akanksha Kumari A., Mishra N. // *Journal of Biosciences and Medicines*. – 2016. N73. – P. 69–84.
- El-Say K.M. Polymeric nanoparticles: Promising platform for drug delivery / El-Say K.M., El-Sawy H.S. // *Int J Pharm.* – 2017. Vol. 528, N1–2. – P. 675–691.
- Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials / J.-F. Lutz // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – Vol. 46, N11. – P. 3459–3470.

# Синтез соединений боросилоксана и изготовление композиций на его основе со свойствами дилатантной жидкости

## Synthesis of borosiloxane compounds and production of compositions based on it with the properties of a dilatant liquid

*Н.Н. СИТНИКОВ<sup>1</sup>, И.А. ЗАЛЕТОВА<sup>1</sup>, В.И. МАЩЕНКО<sup>2</sup>*

*N.N. SITNIKOV<sup>1</sup>, I.A. ZALETOVA<sup>1</sup>, V.I. MASHCHENKO<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> АО ГНЦ «Центр Келдыша», Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>1</sup> JSC State Scientific Center "Keldysh Center", Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

nanocentre@kerc.msk.ru

Представлена методика синтеза соединений боросилоксана при реакционном взаимодействии полидиметилсилоксана с борной кислотой при нагревании в реакционной ёмкости цилиндрической формы. Перемешивание реакционных компонентов в рассмотренном способе происходит самопроизвольно за счет возгонки паров борной кислоты и их перемещения естественным способом с нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём полидиметилсилоксана. Методика позволяет синтезировать соединения боросилоксана без использования специального оборудования, повышенных энергозатрат и химических растворителей.

*Ключевые слова:* боросилоксан, полидиметилсилоксан, борная кислота, синтез, неньютоновская жидкость

A procedure for the synthesis of borosiloxane compounds by the reaction of polydimethylsiloxane with boric acid upon heating in a cylindrical reaction vessel is presented. The mixing of the reaction components in the considered method occurs spontaneously due to the sublimation of boric acid vapor and its movement in a natural way from the lower part of the reaction vessel to the upper part through the volume of polydimethylsiloxane. The technique makes it possible to synthesize borosiloxane compounds without the use of special equipment, increased energy consumption, and chemical solvents.

*Keywords:* borosiloxane, polydimethylsiloxane, boric acid, synthesis, non-Newtonian fluid

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-24-27

### Введение

Боросилоксан относится к классу полиборосилоксановых (ПБС) полимерных соединений и представляет собой важную ветвь производных полидиметилсилоксана (ПДМС) [1]. При взаимодействии полиорганосилоксанов с борокислородными соединениями, в зависимости от их вязкости, количества борного ангидрида (борной кислоты) и температурных условий, могут быть получены олигомеры и полимеры самой разнообразной консистенции. При этом их объединяет, в частности, сочетание противоположных свойств – эластичность, подобная эластичности резины, и текучесть, присущая высоковязкой жидкости. При медленном действии постоянной силы материал расплывается (растекается), а при ударном воздействии ниже порога разрушения – проявляет высокую упругость. Например, высота отскока шарика из ПБС после удара о поверхность при свободном падении составляет более 50%. При достаточно резком внешнем механическом воздействии полимер ведет себя как хрупкое тело, растрескивается и разламывается [2]. Таким образом, боросилоксан при нормальных условиях представляет собой неньютоновскую (дилатантную) жидкость, вязкость которой повышается с увеличением скорости приложения напряжения. Поведение дилатантных жидкостей связано со структурными изменениями, происходящими в веществе на различных масштабных уровнях, в том числе на молекулярном уровне. Варьируя исходные компоненты и условия синтеза, можно в широких пределах варьировать свойства получаемых ПБС.

Предполагается, что эти свойства в ПБС обусловлены межмолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями атомов бора и кислорода [1–4]. С точки зрения молекулярной структуры ПБС представляют собой олигомерные или полимерные кремнийорганические соединения (органосилоксаны), содержащие две группировки

–Si–O–B– и –RR'SiO–, где R и R' – углеводородные радикалы [5]. Структуру ПБС условно можно отобразить следующим образом (рис. 1).

Одно из первых упоминаний соединений ПБС было при получении вещества Silly Putty®. В России это вещество известно как силиконовый пластилин или «жвачка для рук». Этот силиконовый пластилин практически не липнет к рукам и обладает пластичностью и эластичностью. Ему легко можно придать любую форму, но это вещество достаточно быстро растекается, теряя свою форму. Шарик из Silly Putty® при ударе о поверхность отскакивает от неё как резиновый мячик. Пластилин растягивается при медленной нагрузке и рвётся, если резко его растянуть, при этом соединённые разорванные части быстро объединяются за счет консолидации разрушенных связей. Silly Putty® используется в основном как игрушка, но у данного вещества есть перспективы более серьёзного применения. Благодаря своим уникальным свойствам ПБС применяют в качестве упругой резины для демпферов железнодорожного подвижного состава и узлов передачи ударных нагрузок [6], в качестве высокотемпературных клеев и растворителя в химии невесомости [3], для инкапсуляции светодиодов в качестве светостойких материалов [7].

Из литературных источников известно несколько способов получения ПБС-соединений низкотемпературным и высокотемпературным синтезом. Низкотемпературный синтез может быть осуществлен путем гидролиза дихлорфенилметилсилана водным раствором тетрабората натрия с последующим нагревом до 80°C в вакууме [1]. Содержащийся в исходном соединении хлор может загрязнять готовый продукт и является коррозионно-активной средой для производственного оборудования. Высокотемпературный синтез осуществляется при температурах более 100°C.

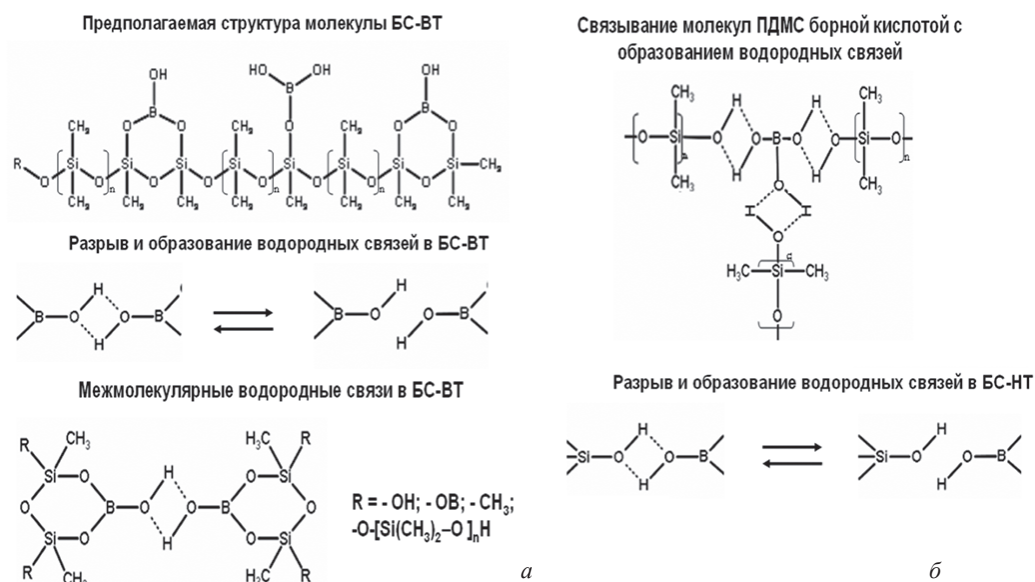


Рис. 1. Схематическое изображение структуры боросилоксана.

В работе [4] ПДС был синтезирован путем смешивания полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами и борной кислоты в толуоле при 120°C. Наиболее близким к рассматриваемому в данной статье способу получения является метод, представленный в работе [3], который заключается во взаимодействии ПДМС с борной кислотой при 200°C с последующей очисткой. Указанные способы осуществлялись с принудительным механическим перемешиванием в процессе синтеза. Процесс синтеза ПДС прерывается через 6 часов после начала, поскольку на этой стадии продукт становится слишком вязким для механического перемешивания. Чтобы удалить непрореагировавшую борную кислоту, другие продукты реакции и возможные загрязнения, получившийся материал растворялся в гексане, несколько раз фильтровался с последующим удалением растворителя.

Такое характерное увеличение вязкости реакционной смеси в процессе синтеза связано с появлением донорно-акцепторных взаимодействий и водородных связей между молекулами БС. В связи с этим перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза требует больших затрат энергии. Авторами разработан и запатентован оригинальный способ получения БС без принудительного механического перемешивания реакционной смеси в процессе синтеза [8].

Целью данной работы является получение соединений боросилоксана и композиций на его основе со свойствами дилатантной жидкости новым эффективным способом.

#### Применяемые материалы и методы

Для получения соединений боросилоксана (БС) проводили реакцию взаимодействия полидиметилсилоксана (ПДМС) с борной кислотой при нагревании в реакционной ёмкости цилиндрической формы. В качестве исходных материалов были взяты следующие вещества:

- ПДМС с концевыми гидроксильными группами марки «СКТН А» (динамическая вязкость 2000 мПа·с, что соответствует молекулярной массе около 20 000 г/моль);
- ортоборная кислота (БК) марки «Б» по ГОСТ 18704-78 (содержание основного вещества 99,9%, массовая доля борного ангидрида 57,1%, средний размер частиц БК 75 мкм).

В качестве пластифицирующих и стабилизирующих добавок применялись:

- стеариновая кислота марки 1842;
- вазелиновое масло фармацевтическое;
- вода дистиллированная.

Для синтеза БС брали массовое соотношение основных компонентов ПДМС и БК 10:1. Массовое соотношение вазелинового масла к стеариновой кислоте в пластифицирующей композиции составляло 9:1. Для пластификации БС использовали 3 массовых % пластифицирующей композиции от массы готового продукта. Дистиллированную воду вводили в количестве 2 массовых % в пластифицированный продукт.

Синтез БС начинают с последовательной загрузки компонентов в реакционный сосуд цилиндрической формы. Для наглядности экс-

перимента был использован химический стакан объемом 1000 мл и высотой 180 мм с соотношением высоты к диаметру основания около 1,9. Реакционный сосуд заполняли компонентами не более чем на 2/3 высоты. Количество исходных веществ рассчитывали, исходя из вместимости реакционного сосуда. Для данного эксперимента навеска борной кислоты составила 60 г, а ПДМС соответственно – 600 г. Борная кислота в виде мелкодисперсного порошка помещалась на дно химического стакана, а сверху помещался слой ПДМС. Синтез осуществлялся при нагреве реакционной емкости снизу без принудительного перемешивания компонентов. Температура реакционной смеси повышалась постепенно в диапазоне от 100 до 220°C.

После завершения реакции между компонентами синтеза, который проходил в течение 15 часов, реакционный сосуд охлаждали при нормальных условиях до температуры около 90°C. Затем в синтезированный БС вводили пластифицирующие компоненты – стеариновую кислоту, растворенную в вазелиновом масле, с перемешиванием до однородной консистенции. Для предотвращения снижения пластических свойств полученной композиции при хранении на воздухе в неё вводилась дистиллированная вода. Далее изготовленная композиция со свойствами дилатантной жидкости разливалась на поднос для остывания, после которого проводилось дополнительное ручное перемешивание для гомогенизации массы.

#### Экспериментальная часть синтеза боросилоксана и изготовление композиций на его основе

Авторами накоплен богатый опыт по получению соединений БС и композиций на его основе [5, 8–10]. В ходе поиска оптимального метода синтеза в качестве исходных веществ были использованы различные кремнийорганические и борсодержащие соединения, а также пластифицирующие компоненты. Соотношение компонентов варьировали в широких диапазонах от 2% до 40% борной кислоты в реакционной композиции. В работе авторов [5] подробно исследовано влияние температуры синтеза БС на вязко-упругие свойства полученных образцов.

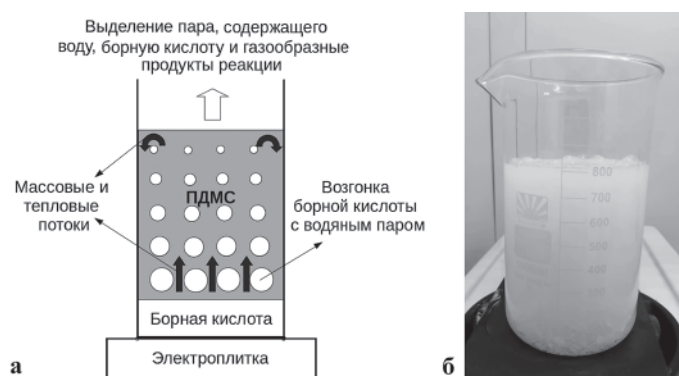
Принципиальной технологической сложностью синтеза БС является значительное увеличение вязкости реакционной смеси в процессе синтеза. Обычно это обстоятельство требует использования мощного оборудования для перемешивания смеси, такого как Z-образные миксеры или резиносмесители типа Вернер-Флайдер.

При получении БС и композиций на его основе представляемым способом выделяются следующие основные этапы синтеза:

- 1) Последовательная загрузка исходных компонентов в цилиндрический реакционный сосуд.
- 2) Синтез БС при постепенном нагревании с повышением температуры до 220°C без принудительного перемешивания. Проверка готовности боросилоксана – с завершением реакции синтеза реакционная масса становится прозрачной без видимых включений, у материала появляются упругие свойства (скатанный шарик при падении отскакивает от поверхности).
- 3) Пластификация, гидратирование и гомогенизация композиции на основе БС.

*Загрузка исходных компонентов и синтез БС  
при нагревании до 220°C.*

Из анализа литературных данных [1–5] было установлено, что реакция получения БС идет с заметной скоростью при температурах свыше 150°C. Борная кислота при таких температурах интенсивно возгоняется с присоединённым водяным паром. Данное явление было использовано для реализации самоперемешивания реакционной смеси за счет перемещения естественным способом паров борной кислоты из нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём ПДМС (рис. 2а). Такой процесс переноса компонентов и перемешивания позволяет избежать использования специального перемешивающего оборудования. Для реализации данного способа сначала на дно химического стакана (или другой цилиндрической реакционной ёмкости) помещают борную кислоту. Затем без перемешивания на неё сверху наливают ПДМС. Нагревание реакционной ёмкости проводят в нижней части с помощью любого нагревательного термостатирующего устройства, например, при помощи электрической плитки.



**Рис. 2.** Схематическое изображение реакционной ёмкости с отображением процессов, протекающих в реакционной смеси (а); изображение процесса синтеза в химическом стакане (б).

Борная кислота, размещенная на дне реакционной ёмкости, при нагревании возгоняется, и ее пары в виде пузырей, проходя через расположенный над ней слой ПДМС, эффективно с ним взаимодействуют. Такие процессы при нагреве только нижней части реакционной ёмкости приводят к появлению интенсивных массовых и тепловых потоков, которые гомогенизируют получающуюся композицию (рис. 2б).

Экспериментально установлено, что соотношение высоты цилиндрической реакционной ёмкости к диаметру её основания должно быть не менее 1,5, но и не более 5, для того, чтобы пузыри возгоняющейся борной кислоты достаточно долго оставались в ПДМС для синтеза БС и обеспечивали массоперенос. Это позволяет достичь максимально полного взаимодействия между компонентами в отсутствие принудительного механического перемешивания, что упрощает технологический процесс получения БС и снижает энергозатраты на него.

Признаками завершения реакции являются:

- 1) Полное израсходование борной кислоты со дна химического стакана.
- 2) Замедление интенсивности бурления и значительное повышение вязкости реакционной смеси.
- 3) Гомогенность и прозрачность реакционной смеси, отсутствие белых вкраплений частиц борной кислоты;
- 4) Отскок скатанного из БС шарика достигает величины не менее 50% от начальной высоты свободного падения.

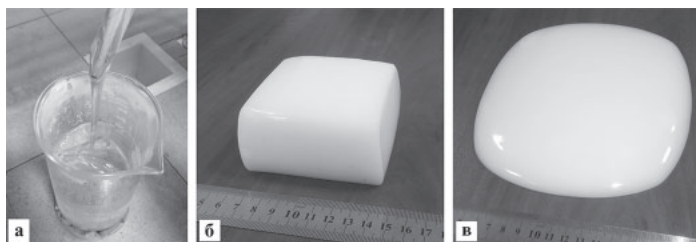
Длительность синтеза в зависимости от интенсивности нагрева и объема ПДМС может составлять от нескольких часов до суток. Скорость нагрева рекомендуется подбирать так, чтобы 1 кг ПДМС переходил в БС за время около 12 часов. Выход готового продукта обычно составляет около 95 масс.% от исходного количества реагентов.

Концентрация борной кислоты влияет на вязкотекучие свойства БС. При содержании от 5 до 15 масс.% БК в реакционной смеси полученные образцы БС представляют собой вязко-эластичную растекающуюся массу, обладают хорошей пластичностью при нормальных условиях. При содержании 2 масс.% БК в реакционной смеси образцы обладают лучшей способностью к растеканию, но менее пластичны. При повышении содержания борной кислоты

более 15 масс.% вязкость повышается так, что боросилоксан постепенно твердеет, и при нормальных условиях со временем в нём выкристаллизовывается борная кислота. При комнатной температуре боросилоксаны с содержанием БК выше 30 масс.% представляют собой твердые стеклообразные тела, сохраняющие форму без заметного растекания. С повышением содержания БК возникает необходимость увеличения времени синтеза для обеспечения полного реагирования борной кислоты.

*Пластификация, гидратирование и гомогенизация  
композиции БС*

Получившийся БС представляет собой однородную прозрачную очень вязкую массу, которая при охлаждении до комнатной температуры практически полностью затвердевает и не является пластичной (рис. 3а). Охлажденные на этой стадии образцы БС обладают хорошей упругостью, растекаются по подложке, но при этом хрупкие. Для повышения пластичности и уменьшения хрупкости в БС вводят различные пластифицирующие добавки. Одним из классических пластификаторов соединений ПБС является олеиновая кислота, однако пластификация этим веществом имеет ряд недостатков, таких как: сложность подбора концентраций (избыток может разрушить вязкоупругие свойства БС), появление липкости к рукам у готового продукта, окисление пластификатора при повышенных температурах. При этом пластификация только вазелиновым маслом не приводит к необходимой пластичности композиции при комнатной температуре. Поэтому авторами разработана пластифицирующая композиция, включающая два компонента пластификатора – стеариновая кислота, растворённая в вазелиновом масле, затем проводится стабилизация смеси дистиллированной водой. Пластификация отдельно стеариновой кислотой приводит к получению композиции с повышенной липкостью.



**Рис. 3.** Изображения синтезированного БС (а) и композиции на его основе после введения пластификаторов и стабилизатора (б, придана форма параллелепипеда) и форма после 15 минут «покоя» (в).

Перед введением пластифицирующей смеси в БС стеариновую кислоту растворяют в вазелиновом масле при температуре около 60°C. Соотношение компонентов в рецептурном составе пластифицирующей композиции может варьироваться для получения необходимых оптимальных свойств композиций дилатантной жидкости на основе БС. При перемешивании БС с пластифицирующей композицией его вязкость значительно понижается. После гомогенизации пластификатора в полученную композицию вводилась добавка воды (2 масс. %), что обеспечивало стабилизацию свойств на воздухе. При взаимодействии с водой БС мутнеет и становится молочно-белым (рис. 3б). Это явление связано с гидролизом БС и с выделением борной кислоты. Подробности взаимодействия БС с водой подробно рассмотрены авторами в работе [5].

Из литературных источников [1, 3, 4] известно, что вязкоупругие свойства боросилоксана зависят от внутренних супрамолекулярных взаимодействий, которые сочетают водородные связи концевых групп Si-O-B(OH)<sub>2</sub> и слабую связь Si-O-B (обратимые физические сшивки). Предполагается, что определенная часть молекул борной кислоты при взаимодействии с ПДМС производит расщепление молекулярных цепей и встраивается в его структуру, а другая часть присоединяется по краям в виде гидроксильных групп. Данное явление объясняет гигроскопичность синтезируемого продукта. При хранении на воздухе может возникать потеря пластичности из-за кристаллизации части борной кислоты в составе структуры боросилоксана. Для предотвращения данного явления готовый продукт стабилизируют введением добавки воды. Также возможна фильтрация растворенного образца (в растворителе – этиловом спирте, толуоле или гексане и др.) с отделением части кристаллизовавшейся борной кислоты и последующей очисткой.

Пластифицированная и стабилизированная композиция на основе БС разливается на термостойкую подложку для остывания до комнатной температуры. После остывания полученный материал дополнительно гомогенизируется при помощи ручного перемешивания.

#### Тестирование полученных свойств композиции на основе БС

В процессе гомогенизации можно испытать основные свойства композиции.

Готовая композиция должна:

- не липнуть к рукам;
- вытягиваться в нити при медленном растягивании;
- обладать упругостью (при свободном падении шарик БС должен отскакивать от твёрдой подложки более чем на 70% от исходной высоты падения);
- кратковременно сохранять форму (рис. 3б, придана форма параллелепипеда) и растекаться по поверхности подложки при приложении нагрузки, так и без неё (рис. 3в, форма после 15 минут «покоя»);
- разрываться при резком растягивании;
- хрупко разрушаться при резком приложении нагрузки.

БС обладают способностью смешиваться с различными твёрдыми компонентами как жидкость, гомогенно распределяя их по всему объёму материала. Данное свойство может быть использовано для придания материалу новых функциональных свойств за счёт введения различных наполнителей, например, волокон, частиц и др., или при пропитывании каркаса, например, губчатых или ячеистых структур, поры которых будут удерживать боросилоксан. В качестве волокон могут быть использованы, например, полиэфирные, полиимидные и другие спутанные волокна, асбестовое, углеродное волокно [8–11].

При смешении полученного БС с различными катализаторами типа К-18, Пента-68 и Юнисил-9628 сшивания молекул в единую пространственную сетку не происходит, но наблюдается снижение пластических свойств и повышается эластичность, данные явления указывают на частичное прохождение вулканизации [10].

Полученные соединения БС в различных композициях с пластификаторами и армирующими наполнителями могут применяться в качестве: ударопоглощающих материалов, например, в демпферах и бронжилетах [3, 6]; изоляционных материалов для электрических проводов [1, 7]; защитных поверхностей и покрытий, а также как самозалечивающиеся компоненты в композиционных материалах [9–12]. Например, в гибком слоистом композите, внутренняя часть которого содержит слои из БС в вязкотекучем состоянии и армированные углеродными волокнами или шитые компаундом Юнисил-9628. Такие самозалечивающиеся слоистые композиты, благодаря внутреннему вязкотекучему слою из боросилоксана, позволяют реализовывать эффект самозалечивания (восстановление герметичности надувных конструкций) отверстий и других сквозных дефектов с характерными размерами менее 2–3 мм за время около нескольких секунд [9–12].

#### Заключение

В работе представлена подробная методика получения пластичной и эластичной композиции на основе БС. Методика позволяет синтезировать БС без использования специального оборудования, повышенных энергозатрат и химических растворителей. Перемешивание реакционных компонентов в процессе синтеза происходит самопроизвольно за счет возгонки паров борной кислоты и их перемещения естественным способом с нижней части реакционной ёмкости в верхнюю часть через объём полидиметилсилоксана.

Выход целевого продукта составляет более 90%. После синтеза не требуется очистка продукта от побочных продуктов реакции. Вязкоупругие свойства полученных композиций БС в исходном состоянии по общим свойствам аналогичны силиконовому пластилину Silly Putty.

Представленный метод синтеза был запатентован – патент RU 2714203 C1 «Способ получения органоборосилоксана» [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18095\18 (мк).

#### Литература

1. Li X., Zhang D., Xiang K. and Huang G. Synthesis of polyborosiloxane and its reversible physical crosslinks // The Royal Society of Chemistry, 2014, № 4, pp. 32894–32901.
2. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. М.: Химия, 1966, с. 544.
3. Liu Z., Picken S.J., Besseling N.A.M. Polyborosiloxanes (PBSs), Synthetic Kinetics, and Characterization // Macromolecules, 2014, №47 (14), pp. 4531–4537.
4. Tang M., Wang W., Xu D., Wang Z. Synthesis of Structure-Controlled Polyborosiloxanes and Investigation on Their Viscoelastic Response to Molecular Mass of Polydimethylsiloxane Triggered by Both Chemical and Physical Interactions // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, №55 (49), pp. 12582–12589.
5. Машенко В.И., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. и др. Влияние борной кислоты на структуру и свойства боросилоксанов. Высокомолекулярные соединения (серия А), 2021, Т. 63, №2, с. 83–91.
6. Zhao Z., Liu F., Yang X., Structure and impact properties of a thermoplastic elastomer silly putty blend // Polymer International, 2021, 364.
7. Wu T., Chen B. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube-Reinforced Polyborosiloxane Nanocomposites with Mechanically Adaptive and Self-Healing Capabilities for Flexible Conductors // ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, №8 (36), pp. 24071–24078.
8. Машенко В.И., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А. Способ получения органоборосилоксана. Патент на изобретение RU 2714203 C1, 13.02.2020. Заявка № 2019128033 от 06.09.2019.
9. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Машенко В.И. и др. Слоистые самозалечивающиеся композиты с внутренним функциональным слоем на основе боросилоксана // Перспективные материалы, 2020, №4, с. 11–23.
10. Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Машенко В.И. и др. Самозалечивающийся композит с внутренним функциональным слоем на основе соединений боросилоксана // В сборнике: Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, ВИАМ, г. Москва, 2020. С. 140–153.
11. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Машенко В.И. и др. Слоистые композиционные материалы с самозалечивающейся полимерной матрицей на основе соединений боросилоксана // В книге: Новые материалы и перспективные технологии. Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, 2019, с. 294–299.
12. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Ризаханов Р.Н. Композиционный слоистый самозалечивающийся материал (варианты). Патент на изобретение RU 2710623 C1, 30.12.2019. Заявка №2019111370 от 16.04.2019.

## Определение количественного и качественного состава ненасыщенных полиэфирных смол методом ЯМР спектроскопии

### Determination of the quantitative and qualitative composition of unsaturated polyester resins by NMR spectroscopy

М.С. БАЛАШОВ, К.А. КИРШАНОВ, Р.В. ТОМС, Н.В. СУВОРОВ, А.Ю. ГЕРВАЛЬД

M.S. BALASHOV, K.A. KIRSHANOV, R.V. TOMS, N.V. SUVOROV, A.YU. GERVALD

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

prokopov@mitht.ru

Методом спектроскопии ЯМР изучен качественный и количественный состав полиэфирной ненасыщенной смолы, полученной по известной рецептуре. Для получения наиболее полной информации о структуре полиэфира были зарегистрированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$  COSY. Было показано, что спектроскопия ЯМР является точным и достоверным методом определения качественного и количественного состава ненасыщенных полиэфирных смол.

**Ключевые слова:** полиэфиры, ненасыщенные полиэфирные смолы, НПЭС, спектроскопия ЯМР

Qualitative and quantitative composition of unsaturated polyester resin derived from known monomers mixture was investigated by means of NMR spectroscopy. To obtain the most comprehensive data of polyester microstructure  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$  COSY NMR spectra were registered. NMR spectroscopy has been proven to be accurate and highly reliable method for composition analysis of unsaturated polyester resins.

**Keywords:** polyesters, unsaturated polyester resins, UPR, NMR spectroscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-28-33

#### Введение

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПЭС) представляют собой сложные полиэфиры, в которых как минимум один из полифункциональных компонентов (поликарбоновая кислота или многоатомный спирт) является олефиново-ненасыщенным и способен вступать в реакцию сополимеризации с мономерными соединениями, такими как стирол, винилтолуол, эфиры акриловой кислоты и другие [1].

Наиболее широко НПЭС применяют как полимерное связующее для получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). Первые патенты о создании ЛКМ на основе НПЭС были заявлены в 30-х годах XX века, однако широкое распространение НПЭС получили лишь с начала 50-х годов XX в. как пленкообразователи в мебельных ЛКМ [1, 2]. Несмотря на то, что в настоящее время НПЭС утратили свое прежнее значение в лакокрасочной промышленности, их используют как связующее при производстве разнообразных шпатлевок и клей-мастик, например, для декоративной склейки и обработки камня.

триметилпропан, пентаэритрита и др.) и поликарбоновые кислоты (фталевая, изофталевая и терефталевая и др.) или их ангидриды. В случае НПЭС используют также непредельные, как правило, кислотные мономеры: малеиновую (фумаровую) кислоту или их ангидрид [1–4]. Типичная для НПЭС структурная формула на примере фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем приведена на рис. 1.

Также в последнее время весьма перспективным сырьем для получения НПЭС можно считать бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ), который получают химической переработкой изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [5–9]. Использование БГЭТ имеет преимущества с точки зрения организации безотходных производств и решения проблем утилизации отходов ПЭТФ.

В большинстве случаев в состав реализуемых на рынке строительных композиций, помимо НПЭС и растворителя, также входят: аминный или кобальтовый ускоритель, позволяющий проводить отверждение смолы уже при комнатной температуре, красители и наполнители. Кроме этого, в композицию также вводят ингибитор полимеризации, что увеличивает продолжительность хранения смолы.

При разработке новых составов НПЭС, а также при контроле качества уже выпускаемого ассортимента НПЭС возникает необходимость исследования как качественного, так и количественного их состава.

Существуют различные методы определения количественного состава НПЭС, суть которых состоит в омылении исходной смолы с последующим разделением продуктов омыления и определением их количества гравиметрическим [10, 11] или хроматографическим способом [11]. Однако такие методы обладают существенным недостатком. Они требуют выполнения множества последовательных этапов, ошибка на любом из которых может серьезно исказить получаемый результат.

В работах [12–14] показано, что для изучения НПЭС возможно использовать спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Проведение спектроскопии ЯМР образца НПЭС состоит лишь из двух операций: его растворения в деитерированном рас-

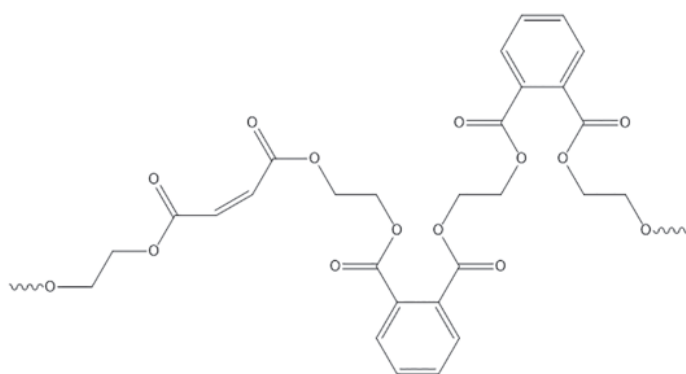


Рис. 1. Фрагмент молекулы НПЭС на основе фталевого и малеинового ангидридов с этиленгликолем.

В качестве сырья для полиэфирных смол используют полиолы (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин,

творителе и регистрации спектра ЯМР. При этом относительная погрешность расчетов по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  составляет от 5 до 10%.

Таким образом, целью работы является разработка точной и достоверной методики определения качественного и количественного состава НПЭС методом спектроскопии ЯМР.

#### Материалы и методы

Хлороформ-d6 (Chemical Line, Россия) и тетрагидрофуран (ч.д.а., Sigma Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

В качестве мономеров использовали фталевый ангидрид (х.ч., Sigma Aldrich) и малеиновый ангидрид (х.ч., Sigma Aldrich), пропиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich), этиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich) и диэтиленгликоль (х.ч., Sigma Aldrich). В качестве катализатора проводимых процессов – дигидрат ацетата цинка (х.ч., Sigma Aldrich). Также использовали о-ксилол (ч.д.а., Sigma Aldrich) в качестве азеотропной добавки.

В работе исследовали полиэфирную смолу UPER-8 (Unsaturated PolyEster Resin), полученную поликонденсацией фталевого ангидрида, малеинового ангидрида, пропиленгликоля, этиленгликоля и диэтиленгликоля. Поликонденсацию проводили в трехгорлой колбе, подключенной к вакуум-линии. В расплав смеси ангидридов при температуре 140°C вводили смесь гликолей с о-ксилолом. Затем систему выдерживали при постоянной температуре в течение 1,5 часов, после чего температуру увеличивали до 190°C и вели реакцию под вакуумом не выше 40 мбар до окончания выделения низкомолекулярных соединений.

Регистрацию спектров ЯМР проводили на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 в хлороформе-d (внутренний стандарт – тетраметилсилан). Значения химических сдвигов приведены в миллионных долях (м.д.).

Молекулярно-массовые характеристики исследовали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Gilson. Анализ проводили при температуре 25°C в тетрагидрофуране ТГФ со скоростью потока 1,0 мл/мин. Для разделения использовали колонку PLgel 3  $\mu\text{m}$  MIXED E. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера не более 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам полистирола (ПС) фирмы Agilent.

#### Результаты и обсуждение

Образец UPER-8 был получен по рецептуре, указанной в табл. 1.

Таблица 1. Рецептура синтеза НПЭС UPER-8.

Содержание в реакционной смеси, % мол.	Кислотные мономеры		Спиртовые мономеры			Коэффициент разбаланса
	ФА	МА	ЭГ	ДЭГ	ПГ	
	32,5	14,3	21,2	5,5	26,5	

Молекулярно-массовое распределение смолы UPER-8 приведено на рис. 2.

$$M_n = 1246 \text{ Да}$$

$$M_w = 2192 \text{ Да}$$

$$PDI = 1.75$$

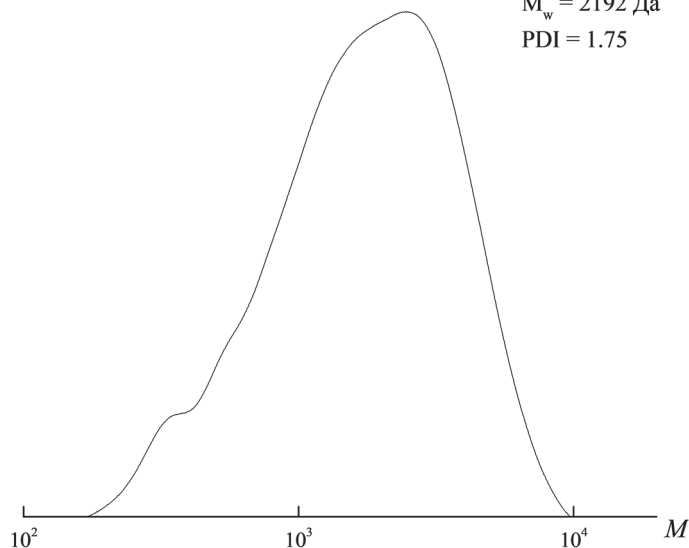


Рис. 2. Дифференциальное молекулярно-массовое распределение образца UPER-8, определенное при помощи ГПХ.

По составу реакционной смеси определили коэффициент разбаланса, его значение составило 0,879. При таком значении коэффициента разбаланса максимальная степень поликонденсации (при конверсии  $\alpha = 1$ ) равна 15,6.

Средняя масса повторяющегося звена с учетом соотношения мономеров в реакционной смеси составляет 91,73 г/моль. Исследования UPER-8 методом ГПХ показали, что среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  полиэфира составляет 1246 Да, что соответствует степени поликонденсации, равной 13,58. Используя уравнение Карозерса, известное значение степени поликонденсации и коэффициент разбаланса, определили конверсию, значение которой составило 99,0%.

В таблице 2 приведены химические сдвиги, которые могут присутствовать в большинстве спектров ЯМР НПЭС, зарегистрированных в ацетоне-d6 [12].

Первоначально был зарегистрирован спектр ЯМР  $^1\text{H}$  смолы UPER-8, приведенный на рис. 3. На спектре можно наблюдать сигнал с химическим сдвигом 1,3 м.д., что указывает на присутствие в смоле метильных групп  $-\text{CH}_3$ , сигнал с химическим сдвигом 3,75 м.д. от протонов метиленовой группы ( $-\text{CH}_2$ ), ближайшей к простой эфирной связи в ДЭГ, набор сигналов с химическим сдвигом 4,2 м.д., который можно отнести к протонам метиленовых групп ( $-\text{CH}_2$ ), ближайшим к сложной эфирной связи, в остатках спиртов, а также к протонам метиновой группы концевой звена ПГ. Наличие сигнала с химическим сдвигом 5,4 м.д. свидетельствует о наличии метиновых групп СН, например, в остатке ПГ. Сигналы с химическим сдвигом 6,85 м.д. соответствуют протонам при двойной связи в звене МА, а сигналы с химическим сдвигом 7,55 и 7,75 м.д. – протонам в бензольном кольце звена ФА.

Кроме сигналов, соответствующих мономерным звеньям смолы, на спектре ЯМР  $^1\text{H}$  образца UPER-8 были также обнаружены: сигнал с химическим сдвигом 2,26 м.д., который принадлежит о-ксилолу, использованному нами в качестве азеотропной добавки для удаления воды из реакционной зоны; группа сигналов с химическими сдвигами 7,93 и 8,04 м.д., соответствующая фталевому ангидриду, не вступившему в реакцию; а также сигнал с химическим сдвигом 6,28 м.д., обусловленный наличием непрореагировавшего малеинового ангидрида, перешедшего в малеиновую кислоту.

Для дополнительного подтверждения присутствия определенных мономерных звеньев в UPER-8 были также зарегистрированы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $\{^1\text{H}; ^1\text{H}\}$  COSY, которые приведены на рис. 4 и 5, соответственно.

На спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследуемого образца видны сигналы с химическим сдвигом 167,0 (углероды карбонильной группы), 131,3 и 129,0 (углероды бензольного кольца) м.д., которые обусловлены наличием в смоле звеньев ФА.

МА звеньям отвечают сигналы с химическими сдвигами 164,4 (углероды карбонильной группы) и 133,5 (углероды при двойной связи) м.д. Сигналы с химическим сдвигом 136,0, 129,6, 125,5 м.д. соответствуют остаточному о-ксилолу.

Сигнал с химическим сдвигом 63,1 м.д. может быть отнесен к углеродам в ЭГ, а сигнал с химическим сдвигом 68,7 м.д. – к ДЭГ. Сигналы на 66,9 (углероды метиленовой группы), 70,7 (углероды в метиновой группе), а также 18,7 и 16,2 (углероды метильной группы) указывают на наличие ПГ.

На спектре  $\{^1\text{H}; ^1\text{H}\}$  COSY присутствуют кросс-пики протонов двух метиленовых групп в ДЭГ: ближней к простой эфирной связи (3,75 м.д.) и ближней к сложной эфирной связи (4,2 м.д.).

Кроме этого, можно отметить наличие кросс-пигов протонов метиленовой группы (4,4 м.д.) и метиновой (5,4 м.д.), а также метиновой и метильной (1,4 м.д.), что характерно для ПГ, в том числе и для концевых ПГ-звеньев: присутствует кросс-пик протонов ближней к  $-\text{OH}$  гидроксильной группе метиновой группы (4,1 м.д.) и метильной группы (1,2 м.д.)

Расчет количественного состава смолы производили по спектру ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3).

Химический сдвиг звена ФА (7,55 м.д.) был принят за эталонный, его интегральная интенсивность была нормирована к 2.

$$I_{7,55} = 2; N_{\text{ФА}} = I_{7,55}/p_{7,55} = 2,002 = 1,00.$$

Мольное отношение между звеньями ( $N_2/N_1$ ) рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей ( $I_{\delta_2}/I_{\delta_1}$ ), с учетом

числа протонов ( $p_\delta$ ), соответствующих сигналу в спектре (таблица 3). Мольное отношение остальных звеньев на 1 звено ФА составило:

$$I_{3,75} = 0,58; N_{ДЭГ}/N_{ФА} = I_{3,75}/p_{3,75} = 0,58/4 = 0,145;$$

$$I_{1,30} = 2,44; N_{(ПГ(общ))}/N_{ФА} = I_{1,30}/p_{1,30} = 2,44/3 = 0,81;$$

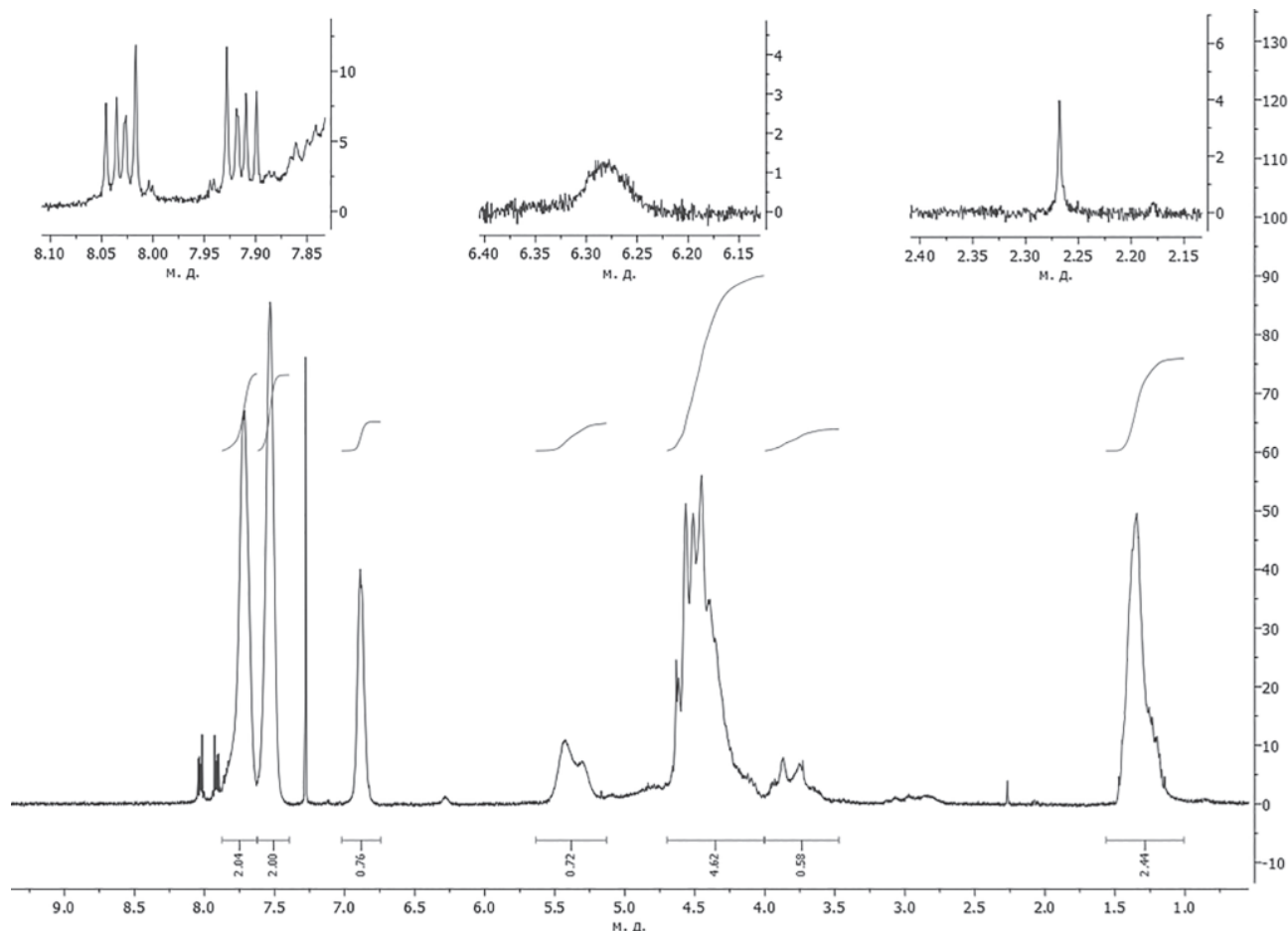
$$I_{5,40} = 0,72; N_{ПГ}/N_{ФА} = I_{5,40}/p_{5,40} = 0,72/1 = 0,72;$$

$$N_{(ПГ(конц.))}/N_{ФА} = (N_{ПГ(общ)} - N_{ПГ})/N_{ФА} = 0,81 - 0,72 = 0,09.$$

$$I_{6,85} = 0,76; N_{МА}/N_{ФА} = I_{6,85}/p_{6,85} = 0,76/2 = 0,38;$$

Таблица 2. Химические сдвиги, наблюдаемые в спектрах ЯМР полиэфирных смол, зарегистрированных в ацетоне-d6 [12].

Мономерное звено	Структурная формула	Химический сдвиг, м.д.	
		<sup>13</sup> C-ЯМР	<sup>1</sup> H-ЯМР
Фталат (ФА)		C-1 166,8 C-2 132,2 C-3 131,0 C-4 129,0	H-3 7,55 H-4 7,75
Малеат (МА)		C-1 164,1 C-2 132,2	H-2 6,85
Этиленгликоль (ЭГ)		CH <sub>2</sub> 62,8	CH <sub>2</sub> 4,6
Диэтиленгликоль (ДЭГ)		C-1 64,2 C-2 68,6	H-1 4,4 H-2 3,75
Пропиленгликоль (ПГ)		CH 70,1 CH <sub>2</sub> 66,9 CH <sub>3</sub> 15,8	CH 5,4 CH <sub>2</sub> 4,4 CH <sub>3</sub> 1,4
Пропиленгликоль (концевое)		CH 70,5 CH <sub>2</sub> 66,8 CH <sub>3</sub> 19,1	CH 4,1 CH <sub>2</sub> 4,4 CH <sub>3</sub> 1,2
Триметилпропан (ТМП)		C-1 66,0 C-1' 64,2 C-2 41,5 или 42,7 C-3 23,5 C-4 7,5	H-1 4,2 H-1' 3,6  H-3 1,6 H-4 1,0
Пентаэритрит (ПЭ)		C-1 63,2 C-1' 61,1 C-2 44,4 или 43,0	H-1 4,2 H-1' 3,7
Триглицерид (ТГ)		C-1 62,2 C-2 69,2	-
Моноглицерид (МГ)		C-1 65,2 C-2 70,5 C-3 63,5	H-2 4,0 H-2 4,2 H-3 3,6

Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  образца UPER-8 (хлороформ-d).Таблица 3. Исходные данные для определения количественного состава НПЭС UPER-8, полученные на основании спектра ЯМР  $^1\text{H}$ .

Химический сдвиг сигнала, $\delta$ , м.д.	Интегральная интенсивность сигнала, $I$	Число протонов, соответствующих сигналу, $p$	Звено
7,55	2,00	2	ФА
6,85	0,76	2	МА
5,40	0,72	1	ПГ
4,20	4,62	1	ПГ (концевые)
		2	ПГ
		4	ЭГ, ДЭГ
3,75	0,58	4	ДЭГ
1,30	2,44	3	ПГ, ПГ (концевые)

В интегральную интенсивность набора сигналов с химическими сдвигами от 4,10 до 4,60 м. д. вносят вклад протоны метиленовых групп всех полифункциональных спиртов, указанных в таблице 3, а также протоны метиновой концевых остатков ПГ, поэтому для нахождения отношения ЭГ к ФА необходимо было предварительно принять во внимание пропорциональный вклад всех остальных спиртов:

$$I_{6,85} = 0,76; N_{\text{МА}}/N_{\text{ФА}} = I_{6,85}/p_{6,85} = 0,76/2 = 0,38;$$

$$I_{3,75} = 0,58; N_{\text{ДЭГ}}/N_{\text{ФА}} = I_{3,75}/p_{3,75} = 0,58/4 = 0,145;$$

$$I_{1,30} = 2,44; N_{\text{ПГ(общ)}}/N_{\text{ФА}} = I_{1,30}/p_{1,30} = 2,44/3 = 0,81;$$

$$I_{5,40} = 0,72; N_{\text{ПГ}}/N_{\text{ФА}} = I_{5,40}/p_{5,40} = 0,72/1 = 0,72;$$

$$N_{\text{ПГ(конц.)}}/N_{\text{ФА}} = (N_{\text{ПГ(общ)}} - N_{\text{ПГ}})/N_{\text{ФА}} = 0,81 - 0,72 = 0,09.$$

Таблица 4. Результаты расчета количественного состава НПЭС UPER-8.

	Содержание звеньев в образце, % мол.					Суммарное содержание кислотных звеньев, % мол.	Суммарное содержание спиртовых звеньев, % мол.	Коэффициент разбаланса
	ФА	МА	ПГ	ДЭГ	ЭГ			
Расчет по спектру ЯМР	34,3	13,0	27,8	5,0	19,9	47,3	52,7	1,11
Исходная рецептура	32,5	14,3	26,5	5,5	21,2	46,8	53,2	1,14
Относительная погрешность	5,5	9,1	5,0	9,6	6,0	1,1	0,9	2,6

В интегральную интенсивность набора сигналов с химическими сдвигами от 4,10 до 4,60 м.д. вносят вклад протоны метиленовых групп всех полифункциональных спиртов, указанных в таблице 3, а также протоны метиновой концевых остатков ПГ, поэтому для нахождения отношения ЭГ к ФА необходимо было предварительно принять во внимание пропорциональный вклад всех остальных спиртов:

$$I_{4,2} = 4,62;$$

$$I_{4,2(\text{ДЭГ})} = I_{3,75} \times (p_{4,2(\text{ДЭГ})}/p_{3,75}) = I_{3,75} = 0,58;$$

$$I_{4,2(\text{ПГ})} = I_{1,30} \times (p_{4,2(\text{ПГ})}/p_{1,30}) + N_{\text{ПГ(конц.)}}/N_{\text{ФА}} = 2,44 \times (2/3) + 0,09 = 1,63 + 0,09 = 1,72.$$

Таким образом, отношение числа звеньев ЭГ к звеньям ФА составляет:

$$N_{\text{ЭГ}}/N_{\text{ФА}} = (I_{4,2} - I_{4,2(\text{ДЭГ})} - I_{4,2(\text{ПГ})})/I_{4,2(\text{ЭГ})} = (4,62 - 0,58 - 1,72)/4 = 2,32/4 = 0,58.$$

Согласно полученным результатам, мольное соотношение ФА : МА : ПГ : ДЭГ : ЭГ составило 1 : 0,38 : 0,81 : 0,145 : 0,58. Рассчитанный исходя из этого соотношения количественный состав смолы UPER-8 приведен в таблице 4.

#### Выводы

Методом спектроскопии ЯМР установлен качественный и количественный состав полиэфира с относительной погрешностью, не превышающей 10%. Показана высокая точность и достоверность метода ЯМР спектроскопии для изучения полиэфирных смол.

Методику расчета, количественного состава полиэфирных смол, предложенную в работе, можно использовать как при разработке новых составов полиэфирных смол, так и при контроле качества уже выпускаемого ассортимента.

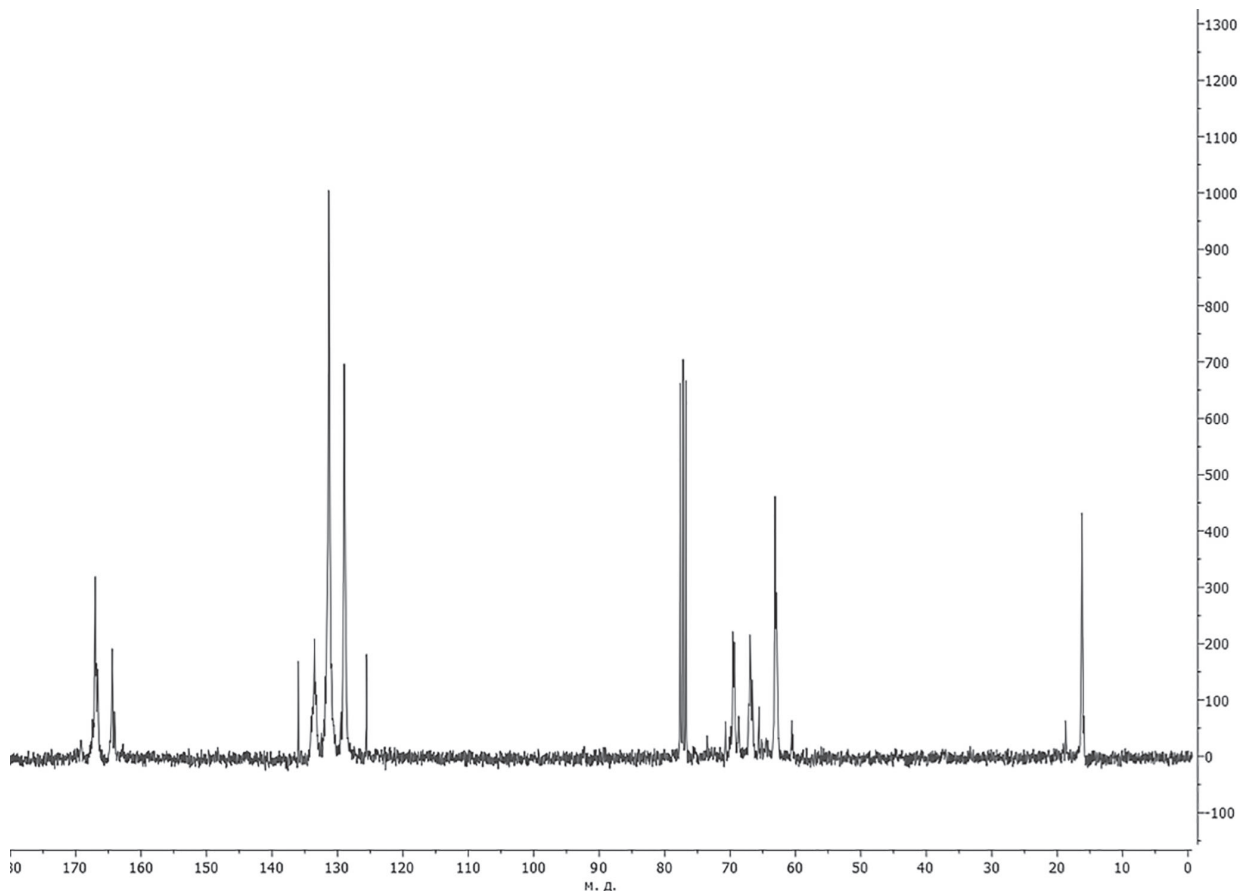


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  образца UPER-8 (хлороформ-d).

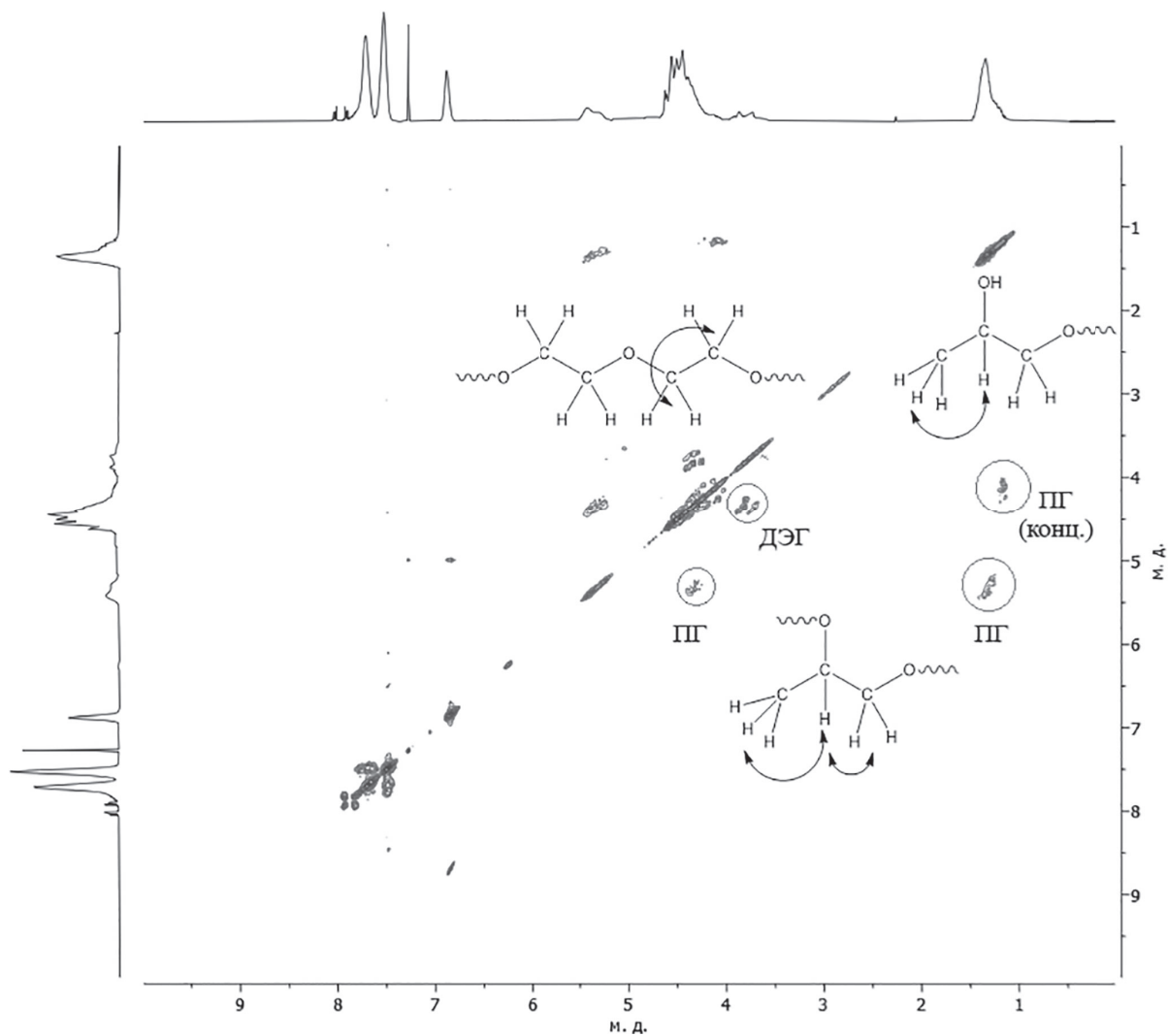


Рис. 5. Спектр ЯМР  $\{^1\text{H};^1\text{H}\}$  COSY образца UPER-8 (хлороформ-d); стрелками показаны взаимодействия протонов.

*Благодарности*

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010)).

Авторы выражают искреннюю благодарность научному сотруднику ЦКП РТУ МИРЭА Ничуговскому Артемию Игоревичу – за регистрацию ЯМР-спектров, консультации по спектроскопии ЯМР и помощь в подготовке статьи к публикации.

*Литература*

1. Пот, У. Полиэфиры и алкидные смолы / У. Пот; пер. с нем. Л.В. Казаковой; науч. ред.: С.С. Жечев, Л.А. Сахарова, О.А. Куликова. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 232 с.
2. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. Дж. Люблина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
3. Бениг, Г. Ненасыщенные полиэфиры / Г. Бениг; пер. с англ. под ред. Л.Н. Седова. – М.: Химия, 1968. – 256 с.
4. Седов, Л.Н. Ненасыщенные полиэфиры / Л.Н. Седов, З.В. Михайлова. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
5. Киршанов К.А. Получение сложных олигоэфиров направленной гликолитической деструкцией отходов полиэтилентерефталата / К.А. Киршанов, А.Ю. Гервальд, Р.В. Томс // Пластические массы. – 2020. – Т. 1. – № 11–12. – С. 51–53.
6. Киршанов К.А. Исследование гликолиза полиэтилентерефталата смесью бис(2-гидроксиэтил) терефталата и его олигомеров / К.А. Киршанов, Р. В. Томс // Пластические массы. – 2021. – № 3–4. – С. 50–52.
7. Chaiechian, S. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from PET Wastes: Effect of a Novel Co-catalytic System on Glycolysis and Polyesterification Reactions / S. Chaiechian, S. Pourmahdian, F. Taromi [et al.] // Designed Monomers and Polymers. – 2008. – V. 11, №2. – P. 187–199.
8. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes / Duque-Ingunza [et al.] // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2013. – V. 15, №3. – P. 256–263.
9. Pačzkowski, P. Green Composites Based on Unsaturated Polyester Resin from Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Wood Flour as Filler – Synthesis, Characterization and Aging Effect / P. Pačzkowski, A. Puszka, B. Gawdzik [et al.] // Polymers. – 2020. – V. 12, №12. – P. 2966.
10. Аналитическая химия полимеров: в 3-х т. Т. 1 / под ред. Г. Клайна; пер. с англ. под ред. А.П. Крешкова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 592 с.
11. Методы анализа лакокрасочных материалов / С.Т. Байбаева [и др.]. – М.: Химия, 1974 – 472 с.
12. Spyros, A. Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy / A. Spyros // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 88, №7. – P. 1881–1888.
13. Spyros, A. Quantitative Determination of the Distribution of Free Hydroxylic and Carboxylic Groups in Unsaturated Polyester and Alkyd Resins by 31P-NMR Spectroscopy / A. Spyros // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 83, №8. – P. 1635–1642.
14. Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy / G. Stamatakis [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2010. – Vol. 398, №7–8. – P. 3202–3214.

## Формализованная модель поляризации биополимерного композита в неоднородном температурном поле

### Formalized model of polarization of a biopolymer composite in an inhomogeneous temperature field

*Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА*

*N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, N.S. KAMALOVA, N.YU. EVSIKOVA*

Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье представлена сформированная в рамках классической термодинамики формализованная модель механизма поляризации в слое древесины в неоднородном температурном поле. Модель является базовой для вычислительного эксперимента по определению параметров кинетики микроструктуры древесины на основе данных измерения разности потенциалов, возникающей в образце в неоднородном температурном поле.

**Ключевые слова:** биополимерный композит, микроструктура, явление поляризации, неоднородное температурное поле, разность потенциалов

The article presents a formalized model built according to classical thermodynamics that describes the polarization mechanism in a layer of wood in an inhomogeneous temperature field. The model provides the basis for a computational experiment to determine the parameters of the kinetics of the wood microstructure based on the measurement data of the potential difference that occurs in a sample in a non-uniform temperature field.

**Keywords:** biopolymer composite, microstructure, polarization phenomenon, inhomogeneous temperature field, potential difference

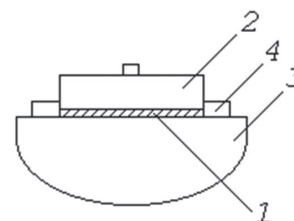
DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-34-36

При создании новых композитов широко используются природные целлюлозосодержащие материалы, например, древесина [1–4]. Для выбора оптимальных решений задач в области конструирования материалов с определенными свойствами на базе природных высокомолекулярных композитов важно понимание динамики изменения их микроструктуры под воздействием внешних факторов. Поэтому, несмотря на то, что компоненты древесины достаточно хорошо изучены, исследования свойств целлюлозы и других составляющих этого природного композита продолжают [5–9]. Среди физико-химических методов структурного анализа, применяемых для изучения надмолекулярной структуры природных и синтетических полимеров, много средств неразрушающего контроля [10–13]. В работах [14–16] было показано, что для исследования надмолекулярной структуры кристаллизующихся полимеров можно использовать явление поляризации в неоднородном температурном поле. Такой метод не только сохраняет уникальную надмолекулярную структуру, но и расширяет наши представления о термополяризации в сложных высокомолекулярных композитах, естественного происхождения в том числе. Изменение температуры – наиболее распространенный фактор воздействия окружающей среды, поэтому разработка фундаментальной концепции механизмов конформации длинных молекул в условиях устойчивого градиента температуры – одна из актуальных проблем современных технологий в области создания материалов с заданными свойствами.

Целью работы является создание формализованной модели для исследования микроструктуры биополимерного композита древесины по отклику на действие температурного градиента. Для достижения поставленной цели в рамках классической термодинамики решается задача по формированию модельных соотношений с параметрами, которые определяются из экспериментальных данных измерения разности потенциалов, возникающей в образце древесины при поляризации в неоднородном температурном поле.

#### Экспериментальная часть

Экспериментально исследовалось явление поляризации в образцах древесины, помещенных в неоднородное температурное поле, методика создания которого описана в работе [17]. Объектами исследования были микротомные срезы древесины березы цилиндрической формы площадью  $s$  и толщиной  $h$  порядка нескольких сотен микрон. В процессе измерения образцы (1) (см. рис. 1) помещались между двумя массивными измерительными электродами (2 и 3), толщина которых значительно превышала толщину слоя  $h$ , причем верхний электрод был снабжен теплоотводом, а боковая поверхность древесины теплоизолирована с помощью специально изготовленного ограничителя (4).



**Рис. 1.** Плоский конденсатор измерительной ячейки: 1 – микросрез древесины; 2 – верхний измерительный электрод; 3 – нижний электрод; 4 – ограничитель.

Нижний электрод нагревался с постоянной скоростью  $\beta$ , его температура менялась с течением времени по линейному закону  $T_1 = T_0 + \beta t$ . Температура верхнего электрода при этом определялась по соотношению [18]:

$$T_2 = T_1 + \frac{2\beta h}{\lambda_0 s} (c_3 m_3 + c_0 m_0), \quad (1)$$

где  $c_3$  – удельная теплоемкость материала электродов;  $m_3$  – масса верхнего электрода;  $\lambda_0$ ,  $c_0$  и  $\rho_0$  – теплопроводность, теплоемкость и плотность образца соответственно. Из-за слабой теплопроводности

вещества древесины в образце формировалось неоднородное температурное поле с градиентом вдоль его толщины:

$$\frac{\Delta T}{h} = \nabla T = \frac{2\beta}{\lambda_0 s} (c_{\Sigma} m_{\Sigma} + c_0 m_0). \quad (2)$$

Соотношение (2) показывает, что формирование градиента температуры  $\nabla T$  вдоль толщины микросреза в эксперименте происходит контролируемо и определяется скоростью нагрева нижнего электрода, материалом и конструкцией измерительной ячейки, теплоемкостью, теплопроводностью и массой микросреза древесины. Если с течением времени отклонение зависимости  $T_1(t)$  от линейного закона минимально (см. рис. 2, где прямая линия построена методом наименьших квадратов при относительном отклонении от данных эксперимента, не превышающем 3%), то величину градиента температуры можно считать постоянной.

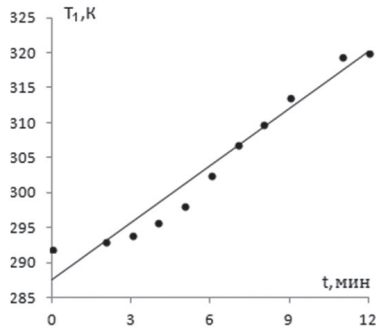


Рис. 2. Динамика изменения температуры нижнего электрода.

При наличии градиента температуры  $\nabla T$  в древесине, в силу значительной величины коэффициента теплового расширения лигнина, стимулируются пьезоэлектрический и пирозэлектрический эффекты в кристаллитах целлюлозы и формируется разность потенциалов, которая, в свою очередь, способствует поляризации боковых групп макромолекул аморфной части целлюлозы [19, 20]. Таким образом, отклик биокompозита на наличие градиента температуры постоянной величины вдоль толщины может быть зарегистрирован путём измерения разности потенциалов. Причем разность потенциалов не является постоянной величиной, а изменяется с течением времени нелинейно, обнаруживая переходный характер (кружки на рис. 3). Понимание кинетики микроструктуры при отклике на действие неоднородного температурного поля во многом способствовало бы развитию технологий в области формирования материалов с определенными свойствами на основе природных композитов.

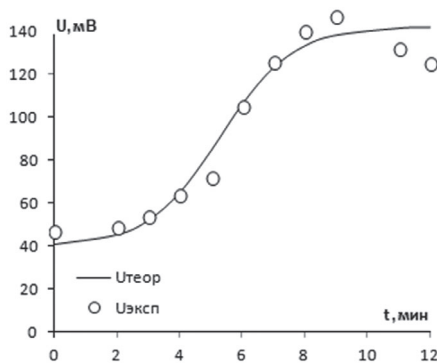


Рис. 3. Сопоставление результатов вычислительного эксперимента с данными измерений.

Формализованное моделирование

Очевидно, что отклик такого высокомолекулярного биокompозита как природная древесина на постоянный перепад температуры носит комплексный характер, и поляризованность образца  $P_{i\sigma}$  определяется как сумма четырех слагаемых, сопоставимых по порядку величины [21]:

$$P_{i\sigma} = - \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} d_{ijk} c_{jklm} \mu_{ml} \alpha dT + \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \gamma_i h dT + \Delta P_{in} + P_{\sigma}, \quad (3)$$

где  $d_{ijk}$  – тензор пьезоэлектрических модулей;  $c_{jklm}$  – константы упругой жесткости;  $\mu_{ml}$  – отношение модуля Юнга лигнина к модулю Юнга целлюлозы;  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения лигнина;  $\gamma_i$  – пирозэлектрический коэффициент целлюлозы;

$\Delta P_{in}$  – изменение ориентационной поляризованности в боковых полярных группах макромолекул аморфной части целлюлозы и гемипцеллюлоз в возникающем электрическом поле;  $P_{\sigma}$  – дипольная ориентационная поляризованность молекул воды в порах древесины.

При стационарном потоке тепла в тонком слое биокompозита можно считать, что коэффициенты  $d_{ijk}$ ,  $c_{jklm}$ ,  $\mu_{ml}$ ,  $\alpha$  и  $\gamma_i$  слабо зависят от температуры, тогда (3) переписывается в виде:

$$P_{i\sigma} = -d_{ijk} c_{jklm} \mu_{ml} \alpha \Delta T + \gamma_i \Delta T + \Delta P_{in} + P_{\sigma}. \quad (4)$$

Изменение ориентационной поляризованности  $\Delta P_{in}$  образца древесины при постоянном перепаде температуры  $\Delta T$  вдоль толщины слоя в среднем прямо пропорционально изменению числа частично свободных боковых групп некристаллической части  $\Delta N$  макромолекул целлюлозы:  $\Delta P_{in} = p_i \Delta N$ , где  $p_i$  – усредненный дипольный момент боковых групп некристаллической части макромолекул целлюлозы.  $\Delta P_{in}$  может быть определен из конформации макромолекулы.

Термодинамическая вероятность поляризации  $W$  также пропорциональна доле относительно свободных боковых групп  $W \sim \Delta N/N$  ( $N$  – число макромолекул, которое предполагается неизменным в отсутствии химических реакций) и определяется по известному соотношению Больцмана для энтропии

$$k_B dW/W = -dS = -dQ/T \quad (5)$$

С учетом низкой теплопроводности древесины  $\lambda$  в приближении стационарности потока при величине неоднородности температурного поля  $\Delta T$  количество теплоты, переносимое через площадь  $s$  образца за элементарный промежуток времени  $dt$ , можно оценить как

$$\delta Q = \lambda s \Delta T dt / h \quad (6)$$

Тогда для относительного изменения числа поляризованных групп получим соотношение

$$d(\Delta N)/\Delta N = - \lambda s \Delta T dt / (hT). \quad (7)$$

Введем в (7) обозначение  $\mu \equiv \lambda s \Delta T / (hT)$ . Поскольку размерность вводимой физической величины  $\mu$  обратно пропорциональна времени, то логично предположить, что она характеризует частоту реализации такого события, как ориентация диполей аморфной части целлюлозы. В таком случае абсолютная величина  $\mu$  будет уменьшаться с увеличением  $\Delta N$ , так как число молекул в образце ограничено. Поэтому с большой долей вероятности можно утверждать, что  $\mu = \mu_0 - \chi \Delta N$ , где  $\mu_0$  – интенсивность ориентационных процессов в аморфной части целлюлозы;  $\chi$  – не зависящий от времени параметр, характеризующий степень уменьшения  $\mu$ . С учетом описанных предположений, из соотношения (7) получаем дифференциальное уравнение:

$$d(\Delta N)/\Delta N = - (\mu_0 - \chi \Delta N) dt, \quad (8)$$

которое решается аналитически с начальными условиями  $t = t_0$  и  $\Delta N = \Delta N_0$ .

Решение уравнения (8) дает возможность оценить  $\Delta P_{in} = p_i \Delta N$ :

$$\Delta P_{in} = \frac{\mu_0 P_0 \exp(-\mu_0(t-t_0))}{\mu_0 + \chi P_0 (\exp(-\mu_0(t-t_0)) - 1) / p_i}, \quad (9)$$

где введено обозначение  $P_0 \equiv p_i \Delta N_0$ .

Тогда формирующаяся в сухом образце с течением времени разность потенциалов в приближении плоского конденсатора будет определяться соотношением:

$$U_s = U_{dp} + \frac{U_0 \exp(-\mu_0(t-t_0))}{1 + \eta (\exp(-\mu_0(t-t_0)) - 1)}, \quad (10)$$

где  $U_{dp}$  – разность потенциалов, формируемая пьезоэлектрическим и пирозэлектрическим откликом кристаллической части целлюлозы;  $U_0$  – зависящая от начальной поляризованности биокompозита разность потенциалов;  $\eta = \chi P_0 / (\mu_0 p_i)$  – безразмерный параметр, который определяется особенностями процессов стабилизации состояния надмолекулярной структуры биокompозита.

Результаты исследования влияния влажности древесины на процессы поляризации в неоднородном температурном поле [22] показали, что разность потенциалов в образце с влажностью  $\phi$  можно моделировать соотношением

$$U = U_s [1 + \phi k / (\epsilon_i (1 - \phi))], \quad (11)$$

где  $k = m_0 p_i^2 N_A / (3 M V k_B T)$  ( $M$  – молярная масса воды,  $m_0$  – масса сухой древесины,  $N_A$  – число Авогадро).

Соотношения (10) и (11) служат основой формализованной модели для оценки параметров микроструктуры сложного биополимерного композита – древесины. Определяемыми в вычислительном эксперименте в рамках предложенного подхода параметрами являются  $U_0$ ,  $\mu_0$ ,  $\eta$  и  $U_{dp}$ . Для древесины березы влажностью 40% эти параметры составили:  $U_0 = 1$  мВ;  $\mu_0 = 0,87$  с<sup>-1</sup>;  $\eta = 0,0098$ ;  $U_{dp} = 40$  мВ. Оценка проводилась методом минимизации среднего отклонения экспериментальных данных от модельной кривой. Сопоставление полученной в результате вычислительного эксперимента модельной зависимости разности потенциалов, возникающей в образце биокompозита в неоднородном температурном поле, от времени с данными экспериментальных измерений представлено на рис. 3.

Таким образом, в работе предложена формализованная модель отклика сложного биополимерного композита – древесины – на действие температурного градиента. Параметры модели имеют конкретный физический смысл. Модель базируется на существующем представлении о составе и надмолекулярной структуре композита, а основные соотношения получены в рамках классической термодинамики впервые. Предложенная модель реализуется путем вычислительного эксперимента по нахождению параметров и может быть использована для систематизации данных о термостимулированной поляризации биокompозитов, имеющих кристаллическую и аморфную фазы.

### Литература

1. Камалова Н.С., Постников В.В. Физические основы модифицирования древесины: монография. Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛУ», 2019. 164 с.
2. Gutiérrez T.J., Alvarez T.J. Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: a revive // *Polymer Bulletin*, 2017, т. 74, №6, с. 2401–2430.
3. Михайлов А.И., Каплун Л.Д., Кузина С.И., Шилова И.А., Кузнецов Е.А., Сажин А.А. Эффективные экологически безопасные процессы химической переработки древесины в волокнистые композиционные материалы // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. XLVIII, №3, с. 70–79.
4. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / Под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. 240 с.
5. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. – 296 с.
6. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
7. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Марченко Т.А., Кочева Л.С., Монаков Ю.Б. Топологическая структура макромолекул природного лигнина березы // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2002, т. 44, №2, с. 233–238.
8. Врублевская В.И., Матусевич В.О., Кузнецова В.В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 2017, №3 (357), с. 152–163.
9. Koide M., Henniges U., Rosenau T., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K. Intrinsic characteristics of cellulose dissolved in an ionic liquid: the shape of a single cellulose molecule in solution // *Cellulose*, 2019, т. 26, №4, с. 2233–2242.
10. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Генъш К.В., Колосов П.В. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
11. Хвилюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – №9–1. – С. 87–90.
12. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: уч. для вузов. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
13. Максимов Э.А., Пашаев Б.Г., Раджабов М.Р. Определение конформации и размеров макромолекул ПЭГ в системах вода-ПЭГ-NaOH методом вискозиметрии // *Журнал физической химии*, 2021, т. 95, №1, с. 57–62.
14. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Саушкин В.В. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы по отклику на воздействие неоднородного температурного поля // *Лесотехнический журнал*, 2014, №4 (16), с. 106–115.
15. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Черных А.С. Оценка флуктуаций параметров микроструктуры целлюлозы в древесине в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*, 2017, №7–8, с. 42–43.
16. Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава // *Физика твердого тела*, 2018, т. 60, вып. 10, с. 1911–1915.
17. Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Янковский А.В. Методика получения неоднородного температурного поля для исследования поляризационных эффектов в кристаллизующихся полимерах. Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2004): материалы 10 Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–27 мая 2004 г. / Отв. ред.: Ю.А. Гороховатский. СПб, 2004, с. 295–297.
18. Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н. Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2007, т. 7, №3, с. 99–102.
19. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. Роль кристаллитов целлюлозы в поляризации биополимерного композита – древесины в неоднородном температурном поле // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, 2013, т. 77, №8, с. 1185.
20. Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Yu., Litvinova Yu.A., Litvinova L.A. The mechanism of the appearance of a potential difference in the natural high-molecular heterostructures by natural temperature changes // *Ferroelectrics*, 2018, vol. 536, issue 1, p. 187–193.
21. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Саушкин В.В. Процесс возникновения разности потенциалов в тонком слое древесины при устойчивом перепаде температуры вдоль его толщины // *Лесотехнический журнал*, 2017, т. 7, №2 (26), с. 19–26.
22. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Контроль влажности биокompозита в неоднородном температурном поле // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения (INTERMATIC-2015)*. М.: МИРЭА, 2015, т. 15, №2, с. 172–174.

## Физико-механические свойства нанокompозитов на основе смеси графита, технического углерода и металлонаполненных полиолефинов

### Physicomechanical properties of nanocomposites based on a mixture of graphite, technical carbon, and metal-filled polyolefins

*X.B. ALLAHVERDIYEVA<sup>1</sup>, N.T. KAKHRAMANOV<sup>1</sup>,  
M.I. ABDULLIN<sup>2</sup>, L.X. XAMEDOVA<sup>1</sup>, S.S. ALIYEVA<sup>1</sup>*

*KH.V. ALLAHVERDIYEVA<sup>1</sup>, N.T. KAKHRAMANOV<sup>1</sup>,  
M.I. ABDULLIN<sup>2</sup>, L.KH. KHAMEDOVA<sup>1</sup>, S.S. ALIYEVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт полимерных материалов национальной академии наук Азербайджана, г. Сумгайыт

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа, Республика Башкортостан

<sup>1</sup> Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgayit

<sup>2</sup> Bashkir State University, Republic of Bashkortostan, Ufa

najaf1946@rambler.ru

В работе представлены результаты исследования влияния концентрации графита, технического углерода, алюминия и меди на физико-механические свойства нанокompозитов на основе полиолефинов. В качестве полиолефина использовали полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности и полипропилен. Для улучшения технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси использовали компатибилизаторы, представляющие собой сополимеры полиэтилена и полипропилена с малеиновым ангидридом.

*Ключевые слова:* полипропилен, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, графит, технический углерод

The paper presents the results of a study of the effect of the concentration of graphite, technical carbon, aluminum and copper on the physicomechanical properties of nanocomposites based on polyolefins. High-density polyethylene, low-density polyethylene and polypropylene were used as polyolefin. To improve the technological compatibility of the mixed components of the mixture, compatibilizers were used, which are copolymers of polyethylene and polypropylene with maleic anhydride.

*Keywords:* polypropylene, high density polyethylene, low density polyethylene, graphite, technical carbon

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-37-40

По мере совершенствования техники и технологии промышленного производства значительно возрос интерес к разработке высококачественных композитных материалов на основе полиолефинов, предназначенных для замены цветных металлов. В связи с этим особую значимость стали приобретать исследования, направленные на получение нанокompозитных полимерных материалов. Преимущество нанокompозитов проявляется в том, что, во-первых, используя минимальное количество наполнителя, можно достигнуть значительного улучшения их эксплуатационных характеристик, во-вторых, наночастицы в большей степени склонны адсорбировать макроцепи на своей развитой поверхности с образованием гетерогенных центров зародышеобразования. Наряду с этим, в литературе приводятся весьма скудные и противоречивые сведения о влиянии смеси наполнителей на свойства полиолефинов. Хотя именно при использовании нескольких наполнителей представляется возможным сочетать в полимерной матрице множество полезных свойств.

В связи с этим основная цель данной работы заключалась в изучении влияния ряда наполнителей на закономерность изменения физико-механических свойств нанокompозитов на основе полиолефинов.

#### *Экспериментальная часть*

ПЭВП характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение 31,3 МПа, прочность на изгиб 34,4 МПа, относительное удлинение 435%, плотность 957 кг/м<sup>3</sup>, теплостойкость по Вика 139°C, температура плавления 145°C, кристалличность 82%, показатель текучести расплава (ПТР) 4,65 г/10 минут.

ПЭНП имеет следующие свойства: разрушающее напряжение 13,1 МПа, прочность на изгиб 16,2 МПа, относительное удлинение 720%, теплостойкость по Вика 85°C, температура плавления 101°C, степень кристалличности 59%, плотность 931 кг/м<sup>3</sup>, ПТР 6,9 г/10 минут при температуре 190°C и нагрузке 5,0 кг.

ППП характеризуется следующими свойствами – разрушающее напряжение 33,0 МПа, прочность на изгиб 35,0 МПа, относительное удлинение 130%, теплостойкость по Вика 160°C, температура плавления 169°C, плотность 903 кг/м<sup>3</sup>, кристалличность 65%, ПТР 3,6 г/10 минут.

Компатибилизатор (ПЭМА) – функционализированный малеиновым ангидридом (МА) полиэтилен высокой плотности – Exxelgor PO1040 (ПЭМА) для всех марок полиэтилена и Exxelgor PO1020 – для полипропилена (ПМА). Степень прививки МА в обоих компатибилизаторах составляет 5–6% масс.

Графит (Гр) – одна из аллотропных модификаций углерода, имеет слоистую структуру. Слои кристаллической решётки, располагаясь относительно друг друга, образуют целый ряд структурных модификаций, с симметрией от гексагональной сингонии до тригональной. Слои слабovolнистые, почти плоские, состоят из шестиугольных слоёв атомов углерода. В качестве объекта исследования использовали графит с размером частиц в пределах 80–110 нм.

Технический углерод (ТУ) марки Printex XE 2B фирмы Orion Engineered Carbons (США) производится в виде наночастиц размером 18–20 нм и представляет собой высокоструктурированную аморфную газовую сажу.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (АП) с размером частиц 80 нм и медь с размером частиц 105 нм.

С целью модификации свойств вышеуказанных полиолефинов в их состав на горячих вальцах при температуре 170°C вводили вначале до 5,0% масс. ПЭМА, а затем в расплавленную полимерную смесь по частям добавляли наночастицы графита, АП, ТУ. Количество графита в составе полиолефинов варьировали в пределах 1,0, 3,0, 5,0, 10, 15, 20, 30% масс.

Размер частиц графита и металлических дисперсных частиц определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz, Германия.

Теплостойкость нанокompозитов определяли по методу Вика.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полиолефинов и их нанокompозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80, прочность на изгиб – по ГОСТ 9550-81.

ПТР полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки CEAST MF50 (Instron, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Температуру плавления оценивали по данным дериватографического анализа системы Паулик, Паулик и Эрдеи.

### Результаты и их обсуждение

В данной работе основное внимание уделяется исследованию влияния графита, ТУ, АП и меди на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе полиолефинов. Выбор полиолефинов и таких наполнителей был обусловлен необходимостью изучения совместного влияния рассматриваемых наполнителей на закономерность изменения свойств нанокompозитов. В качестве полиолефина использовали ПЭВП, ПЭНП и ПП, обладающие достаточно хорошими свойствами и легко перерабатываемые методами экструзии, литья под давлением, вакуум-пневмоформования; позволяющие получить на их основе широкий набор конструктивных изделий. Именно эти преимущественные особенности полиолефинов являются гарантией получения на их основе высококачественных наполненных композитов.

Для получения более подробной информации о характерных особенностях нанокompозитов представлялось интересным перейти к исследованию раздельного и совместного влияния графита, АП и ТУ на физико-механические свойства ПЭВП, ПЭНП и ПП. В таблице 1 представлены результаты исследования влияния различных типов наполнителей на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПЭВП. Исследовали такие свойства, как предел текучести при растяжении, разрушающее напряжение, относительное удлинение, теплостойкость, предел прочности на изгиб. Важно было выяснить, как наполнители в отдельности или в группе с другими компонентами влияют на закономерность изменения свойств нанокompозитов. Однако для достижения поставленной задачи необходимо было решить вопросы, связанные

с совместимостью смешиваемых компонентов смеси. Так, например, анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно заметить, что при введении графита от 1,0 до 5,0% масс. прочностные свойства практически мало отличаются друг от друга. При концентрации 10% масс. наблюдается заметное снижение прочности образцов. Наиболее приемлемыми можно признать образцы с концентрацией графита в пределах 3,0–5,0% масс. Для улучшения совместимости смешиваемых компонентов смеси использовали компатибилизатор (ПЭМА), который, согласно приведенным данным, благоприятно сказывается на улучшении свойств нанокompозитов (образец 5). Второй компонент смеси – алюминиевую пудру – вводили в количестве 5,0% масс. вместе с ПЭМА. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице, можно установить, что введение АП в состав ПЭВП сопровождается некоторым возрастанием прочностных характеристик. При этом происходит закономерное снижение относительного удлинения (образцы 6–9). Аналогичный эффект был достигнут при использовании в качестве второго компонента наночастиц меди. Снижение относительного удлинения в процессе увеличения концентрации наполнителей в объеме полимерной матрицы – это ожидаемое изменение величины этой характеристики. Обусловлено это обстоятельство тем, что в процессе смешения компонентов в режиме расплава происходит формирование гетерогенных центров зародышеобразования с участием наночастиц графита и металлов. По-видимому, при охлаждении рассматриваемых смесей гетерогенные центры зародышеобразования преобладают в центры кристаллизации, которые совместно с гомогенными центрами способствуют формированию мелкосферолитных структурных образований. Именно такая структура в нанокompозитах является основным критерием улучшения комплекса их физико-механических характеристик.

Третьим представителем из числа используемых наполнителей является технический углерод, введение которого в состав ПЭВП приводит к некоторому снижению предела текучести при растяжении, разрушающего напряжения и относительного удлинения. И это вполне объяснимо, поскольку одновременное введение трёх различных типов наполнителей в состав неполярной полимерной матрицы не может обеспечить постоянный рост прочностных показателей. Однако, несмотря на некоторое снижение величины прочностных показателей, их значения в многокомпонентном ПЭВП остаются еще на достаточно высоком уровне.

Введение серы в качестве вулканизирующего компонента приводит к определенному росту прочностных показателей и относительного удлинения. Интерпретируется это обстоятельство тем, что, несмотря на незначительное количество двойных связей в структуре ПЭВП, представляется возможным получение редкосетчатой структуры в полимерной матрице. Улучшение вышеперечисленных свойств является тому подтверждением.

Кроме того, нами были исследованы такие свойства нанокompозитов, как ПТР, теплостойкость и температура плавления. Результаты проведенных исследований показали, что, если у нанокompозитов

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПЭВП, графита (Гр), ТУ, АП, меди и ПЭМА.

№	Состав композита, %масс.	Предел текучести при растяжении МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	ПЭВП + 1 Гр	32,5	31,6	150	140	34,1
2	ПЭВП + 3 Гр	32,9	31,8	85	140	34,4
3	ПЭВП + 5 Гр	32,0	31,5	40	141	35,0
4	ПЭВП + 10 Гр	29,3	28,8	25	141	35,6
5	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр	35,8	34,5	110	140	36,3
6	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 1 АП	36,9	35,7	80	141	37,5
7	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 3 АП	37,6	36,1	65	141	38,6
8	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 АП	37,8	36,5	55	142	39,9
9	ПЭВП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5АП	36,4	35,3	50	142	39,2
10	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 1 Cu	36,4	35,2	80	142	37,3
11	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 3 Cu	37,1	36,8	60	142	39,0
12	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 Cu	36,4	35,2	45	142	40,4
13	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 3 АП + 5 ТУ	34,3	35,8	30	142	40,0
14	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 АП + 5 ТУ	35,0	35,5	30	142	41,3
15	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 3 Cu + 5 ТУ	34,1	35,2	30	142	41,5
16	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 Cu + 5 ТУ	33,0	34,8	25	142	41,5
17	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 АП + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	37,2	36,6	55	144	42,0
18	ПЭВП + 2 ПЭМА + 3 Гр + 5 Cu + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	36,5	35,2	45	144	42,6

С – сера, СЦ – стеарат цинка

(образец 14 и 16) значение ПТР составляло соответственно 2,85 и 2,55 г/10 минут, то после серной вулканизации их значения изменились следующим образом: 2,42 и 2,15 г/10 минут (образцы 17–18). При этом температура плавления нанокомпозитов до сшивки составляла 145°C, а после – 147°C, теплостойкость возросла на 2°C и составила 144°C. Снижение величины ПТР и увеличение температуры плавления на 2°C однозначно свидетельствовали о протекании незначительной сшивки, способствующей увеличению вязкости расплава нанокомпозита и термоустойчивости надмолекулярной структуры.

В таблице 2 представлены результаты исследования физико-механических свойств нанокомпозитов на основе ПЭНП и вышеуказанных наполнителей и модификаторов. Из сопоставительного анализа данных в этой таблице можно заметить, что, как и в случае ПЭВП, введение наполнителей оказывает заметное влияние на физико-механические свойства нанокомпозитов ПЭНП. На примере образцов 1–5 можно заметить, что оптимальная концентрация графита в составе ПЭНП, при которой наблюдаются сравнительно высокие значения прочностных показателей, составляет 10% масс. Увеличиваются предел текучести при растяжении, разрушающее напряжение, теплостойкость, предел прочности на изгиб. Как и следовало ожидать, происходит существенное снижение относительного удлинения. Такое резкое снижение относительного удлинения свидетельствует о плохой совместимости смешиваемых компонентов смеси. Использование компатибилизатора (ПЭМА) позволяет существенным образом повлиять на улучшение прочностных характеристик нанокомпозитов. Это обстоятельство подтверждает сам факт улучшения совместимости полимерной матрицы с наполнителем.

С повышением концентрации АП от 1,0 до 5,0% масс. (образцы 7–9) и меди (образцы 10–12) в составе нанокомпозитов, содержащих 10% масс. графита, наблюдается возрастание предела текучести при растяжении, разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб. При этом относительное удлинение несколько снижается с повышением концентрации металлического наполнителя. Изучение такого последовательного раздельного влияния компонентов смеси на свойства нанокомпозитов позволяет получить достаточно полную информацию о процессах, протекающих в многокомпонентных полимерных системах. Согласно полученным данным, сравнительно лучшими свойствами обладают нанокомпозиты, содержащие в своем составе 10% масс. графита и 5,0% масс. АП, а также 10% масс. графита и 5,0% масс. меди.

Третьим наполнителем нанокомпозитов был ТУ, введение которого в состав полимерной матрицы сопровождается некоторым снижением прочностных показателей. Такое снижение прочностных показателей интерпретируется тем, что три разнородных наполнителя в полимерной матрице создают серьезные стерические препятствия для ориентационных процессов и подвижности «проходных макроцепей», которые, как известно, располагаются преимущественно в межфазной аморфной области.

Рассмотрено влияние серной вулканизации на характер изменения физико-механических свойств. Из сопоставительного анализа данных, представленных в таблице 2, можно установить, что в результате серной вулканизации имеет место некоторое возрастание прочностных показателей и относительного удлинения. Такое существенное влияние серной сшивки на свойства можно интерпретировать так, что в результате разрыва двойных связей в структуре макроцепи ПЭНП происходит формирование редкосетчатой структуры, которая положительно влияет на характер изменения его прочностных характеристик (образцы 17–18). При этом установлено возрастание температуры плавления образцов 14 и 16 нанокомпозитов от 101°C до 103°C после сшивки (образцы 17–18), а теплостойкости – от 87 до 89°C. Согласно полученным данным, установлено, что ПТР образцов 14 и 16, соответственно, снижается следующим образом: от 3,6 и 3,2 г/10 минут до 2,0 и 1,6 г/10 минут (образцы 17–18). Таким образом, повышение температуры плавления, теплостойкости, а также снижение ПТР нанокомпозитов свидетельствуют о протекании в образцах сшивки с образованием редкосетчатой пространственной структуры.

Другим представителем полиолефинов является изотактический ПП, который также широко используется в различных областях техники и машиностроения. В связи с этим представлялось интересным рассмотреть возможность улучшения физико-механических характеристик этой полимерной матрицы путем последовательного введения в её состав приведенных в таблицах 1 и 2 наполнителей. Каждый тип полиолефина по-своему реагирует на введенный в его состав тот или иной минеральный наполнитель, что, как правило, выражается в изменении физико-механических свойств композитов. В таблице 3 приводятся результаты исследования последовательного введения графита, АП, меди и ТУ на свойства композитов на основе ПП. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблице 3, можно заметить, что введение графита способствует появлению максимума прочностных показателей: предела текучести при растяжении и разрушающего напряжения при его содержании 5,0% масс. С увеличением содержания графита от 1,0 до 5,0% масс. относительное удлинение снижается более, чем в 2 раза. Все это свидетельствует в пользу того, что графит плохо совмещается с полиолефинами. Вместе с тем, наблюдается некоторое возрастание ПТР графитсодержащих нанокомпозитов – от 4,1 до 8,2 г/10 минут.

Наряду с этим, для увеличения совместимости графита с ПП в состав последнего вводили компатибилизатор ПМА (сополимер ПП с малеиновым ангидридом), который, согласно полученным данным, способствует существенному улучшению свойств. Представлялось интересным выяснить, как повлияет сам процесс последовательного смешения различных наполнителей на свойства нанокомпозитов. Как видно из таблицы 3, введение 3–5% масс. АП в состав нанокомпозита с 5,0% масс. содержанием графита приводит к тому, что в образцах 8 и 9 наблюдаются сравнительно высокие зна-

Таблица 2. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПЭНП, графита, АП, меди, ТУ и ПЭМА.

№	Состав композита, % масс.	Предел текучести при растяжении МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение %	Теплостойкость по Вика, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	ПЭНП + 1 Гр	12,7	13,9	200	85	16,9
2	ПЭНП + 3 Гр	14,6	14,0	115	85	17,4
3	ПЭНП + 5 Гр	15,1	14,5	60	87	18,0
4	ПЭНП + 10 Гр	15,6	15,0	35	87	19,5
5	ПЭНП + 15 Гр	15,2	14,9	25	87	21,8
6	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр	17,0	16,2	70	87	24,6
7	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 1 АП	17,6	16,7	60	87	24,9
8	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 3 АП	18,2	17,8	55	87	25,8
9	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 АП	19,5	19,0	40	88	26,2
10	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 1 Cu	17,3	16,2	55	87	24,1
11	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 3 Cu	17,9	17,2	50	87	24,6
12	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 Cu	18,0	17,6	35	88	25,5
13	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 3 АП + 5 ТУ	17,4	16,2	30	87	24,6
14	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 АП + 5 ТУ	16,5	16,0	30	87	25,5
15	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 3 Cu + 5 ТУ	16,2	16,1	20	88	25,0
16	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 Cu + 5 ТУ	15,2	15,2	10	88	24,6
17	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 АП + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	18,5	17,6	45	89	27,8
18	ПЭНП + 2 ПЭМА + 10 Гр + 5 Cu + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	18,0	17,2	40	89	28,6

С – сера, СЦ – стеарат цинка.

Таблица 3. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе ПП, графита, АП, меди, ТУ и ПЭМА.

№	Состав композита, % масс.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	ПП + 1 Гр	35,3	33,6	110	160	36,7
2	ПП + 3 Гр	36,6	35,2	75	160	37,4
3	ПП + 5 Гр	38,1	36,5	50	161	38,0
4	ПП + 10 Гр	35,2	34,6	25	163	39,6
5	ПП + 15 Гр	31,5	31,2	15	163	41,4
6	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр	39,7	38,1	60	160	40,8
7	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 1 АП	40,3	38,8	55	160	41,3
8	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 3 АП	41,2	39,8	45	161	42,9
9	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 АП	41,0	40,2	30	161	43,8
10	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 1 Cu	40,7	38,4	60	160	41,6
11	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 3 Cu	41,6	40,5	40	160	42,3
12	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 Cu	40,5	39,9	25	161	43,3
13	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 3 АП + 5 ТУ	38,4	37,6	35	161	41,0
14	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 АП + 5 ТУ	37,6	37,1	25	161	40,6
15	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 3 Cu + 5 ТУ	38,0	37,4	30	161	42,0
16	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 Cu + 5 ТУ	36,7	36,5	15	161	42,4
17	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 АП + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	38,8	38,0	55	163	44,5
18	ПП + 2 ПЭМА + 5 Гр + 5 Cu + 5 ТУ + 5 С + 1 СЦ	37,9	37,1	60	163	44,6

С – сера, СЦ – стеарат цинка

чения предела текучести при растяжении и разрушающего напряжения. Максимальное значение предела прочности на изгиб наблюдался у образца с 5,0% масс. содержанием АП (образец 9). При этом теплостойкость этих образцов оставалась в пределах 160–161°С.

Аналогичный эффект наблюдался в образцах, содержащих медь (образцы 10–12). Анализируя данные, представленные в таблице 3, можно заметить, что у медь- и графитсодержащих нанокомпозитах прочностные свойства сравнительно ниже, чем у образцов, содержащих алюминий (образцы 7–9). Все это свидетельствует о том, что каждый наполнитель вносит свой вклад в процесс формирования надмолекулярной структуры и конечных свойств в нанокомпозитах. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что в рассматриваемых образцах заметных изменений в значении теплостойкости нанокомпозитов не наблюдается.

Независимо от типа используемого металлического наполнителя введение серы в состав нанокомпозитов приводит к определенным изменениям свойств образцов в сторону их увеличения. В частности, наряду с существенным ростом прочностных показателей, наблюдается некоторое повышение теплостойкости и относительного удлинения нанокомпозитов (образцы 17–18). Вместе с тем, при изучении ПТР этих образцов установлено некоторое снижение величины этого показателя – от 3,3 до 2,2 г/10 минут (образец 17) и от 3,9 до 2,9 г/10 минут (образец 18). Установлено повышение теплостойкости нанокомпозитов от 161 до 163°С. Все эти неопровержимые факты свидетельствуют в пользу протекания серной шивки на уровне формирования редкосетчатой пространственной структуры нанокомпозитов.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что разработанные многокомпонентные нанокомпозиты на основе полиолефинов, графита, ТУ, АП и меди в присутствии компатибилизатора обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами, позволяющими получать на их основе конструкционные изделия специального назначения. Наиболее перспективное направление использования вышерассмотренных многокомпонентных нанокомпозитов предполагается в машиностроении (взамен цветных металлов) и в электронной промышленности.

### Литература

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
2. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mamedli U.M., Arzumanova N.B. Nanostructured composites and polymer materials // International Polymer Science and technology, 2017, Vol. 44, No 2, p. 37–47.
3. Старокадомский Д.Л. Физико-механические свойства и микроструктура эпоксидных композитов наполненных, гипсом, мелом и цементом. // Композиты и наноструктуры, 2018, т. 10, №1, с. 39–51.
4. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т. Полимерные нанокомпозиты. Сумгайт: Азери, 2020, 256 с.

5. Terekhina S.M., Malysheva G.V., Ашууров Н.Р., Долгов В.В., Садыков Ш.Г., Усманова М.М. Нанокомпозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами, 2016. Ташкент: Фан. АН Узбекистан. 183 с.
6. Bulanov I.M., Tarasova T.V. Investigation of tribological properties of polymer composite materials based on bismaleimide binder // Polymer Science-Series D. 2011. 4(2), p. 136–137.
7. Kakhramanov N.T., Gasimova G.Sh., Pesetsriy S.S., Kakhramanly Y.N. Physical and mechanical properties of nanocomposites based on block copolymer propylene with ethylene and graphite. // Chemical problems, 2019, №1, с. 72–80.
8. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020, т. 63, вып. 4, с. 81–85.
9. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель. // Материаловедение, 2019, №7, с. 19–22. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-7-19-22
10. Allahverdiyeva X.V., Kakhramanov N.T., Namazly U.V. Thermomechanical properties of composites based on high density polyethylene and aluminum.// Polymer Science, Series D, 2021, v. 14, No.4, p. 598–602.
11. Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Ismayilov I.A. Physicomechanical properties of composites based on various types of polyethylene and aluminum. // Inorganic Materials: Applied Research, 2021, v. 12, No.2, p. 477–481.
12. Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера // Материаловедение, 2019, №1, с. 3–8.
13. Евтушенко Ю.М., Рудакова Т.А., Григорьев Ю.А., Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом. //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №8. с. 12–16. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-8-12-16
14. Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // American Scientific Journal, №4 (4), 2016, p. 60–65.
15. Кахраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В. Механизм и кинетика ступенчатой кристаллизации композитов на основе полиэтилена высокой плотности и алюминия. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020, №12, с. 2–7.
16. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных. //Материаловедение. 2018. №8. с. 23–28. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-8-23-27
17. Майникова Н.Ф., Ярмизина А.Ю., Трофимов Д.В., Костромина Н.В. Исследование влияния углеродных нанонаполнителей на свойства композитов на основе полипропилена // Пластические массы, 2020, №3–4, с. 23–25.

## Хранение смазочных масел в полиэтиленовых емкостях

## Storing lubricants in polyethylene containers

Ю.Н. РЫБАКОВ<sup>1</sup>, Д.В. КОЛОТИЛИН<sup>1</sup>, А.В. ДЕДОВ<sup>1</sup>, Р.И. КЮННАП<sup>1</sup>, В.Г. НАЗАРОВ<sup>2</sup>YU.N. RYBAKOV<sup>1</sup>, D.V. KOLOTILIN<sup>1</sup>, A.V. DEDOV<sup>1</sup>, R.I. KUNNAP<sup>1</sup>, V.G. NAZAROV<sup>2</sup><sup>1</sup> ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва, Россия<sup>2</sup> Московский политехнический университет, Москва, Россия<sup>1</sup> FAU "25 State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of Russia", Moscow, Russia<sup>2</sup> Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследована убыль масел при хранении и транспортировании в емкости на основе саженополненного полиэтилена низкого давления. Установлены ограничения стандартной методики определения диффузионной проницаемости полимеров для оценки убыли масел из емкости. Модель оценки убыли масел при хранении в емкости получена из зависимостей уменьшения массы масел от условного времени, рассчитанного как корень квадратный из времени.

**Ключевые слова:** смазочное масло, полиэтиленовая емкость, убыль

Losses of oils during storage and transportation in containers based on soot-filled low-pressure polyethylene were investigated. The limitations of the standard method for determining the diffusion permeability of polymers for assessing the loss of oils from a container are established. The model for estimating the loss of oils during storage in a container was derived from the dependences of the reduction in the mass of oils on the conditional time, calculated as the square root of the time.

**Keywords:** lubricating oil, polyethylene container, losses

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-41-42

## Введение

По сравнению с металлическими баками применение полимерных емкостей для хранения и транспортирования смазочных масел [1–4] снижает общую массу груза. Кроме того, полимерные материалы позволяют получать емкости относительно небольшого объема, что облегчает манипулирование объемом и формой емкостей и повышает заполнение складских помещений. Недостатком полимерной тары является относительно высокая проницаемость по углеводородам [5–7]. Целью работы является исследование кинетики уменьшения массы смазочных масел при хранении в полиэтиленовой емкости.

## Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы, вырезанные из одной промышленной емкости объемом 500 мл на основе саженополненного полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 711К по ТУ 20.16.59-004-34748903-2017. Емкость предназначена для хранения смазочных масел ЛЗ-240 (ТУ 301-04-010-92), Б-3В (ТУ 38.101295-85) и ЛЗ КТЗ (ТУ 0253-021-56194358-2008).

Проницаемость ПЭНД по маслам определяли по ГОСТ 27896-88 с применением электронных весов с точностью  $\pm 0,0002$  г при температуре 50°C в течение 14 суток выдержки с периодичностью взвешивания 1 сут. При испытаниях масло непосредственно контактировало с поверхностью образца ПЭНД [8]. Ячейку, содержащую 50 мл масла, помещали в термошкаф и обдували воздухом при линейной скорости 0,5 м/с, что обеспечило непрерывное удаление с поверхности образца продиффундировавшего масла и наличие зависимости скорости уменьшения массы масла в ячейке от проницаемости наполненного ПЭНД.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кинетические зависимости уменьшения массы масел в ячейке, рассчитанные на единицу площади образцов ( $Q$ , кг/м<sup>2</sup>) за время эксперимента ( $\tau$ , сут), представлены на рис. 1.

Зависимости  $Q$  от  $\tau$  отличаются от стандартных зависимостей, полученных при обработке экспериментальных результатов уменьшения в ячейке массы индивидуальных жидкостей. Стандартные

зависимости  $Q$  от  $\tau$  отражают двухстадийный перенос жидкости в полимере. На первой стадии скорость уменьшения массы жидкости в ячейке возрастает, на второй стадии – становится постоянной [9–11]. В данном случае зависимости на рис. 1 отражают процесс, в котором уменьшение массы масел в ячейке на первой стадии процесса происходит с постоянной скоростью, а на второй стадии она снижается.

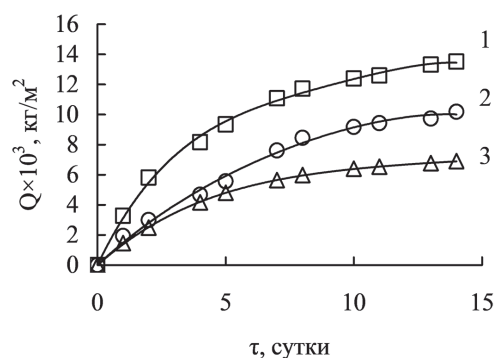


Рис. 1. Кинетические зависимости уменьшения массы масел ЛЗ-240 (1), Б-3В (2) и ЛЗ КТЗ (3) в ячейке при температуре 50°C.

Полученный результат ограничивает применение стандартной методики для оценки времени герметичности емкости, в течение которого масло диффундирует к поверхности емкости. Для моделирования убыли топлив при хранении в полимерных резервуарах был предложен подход, связанный с установлением параметров процесса из зависимостей уменьшения массы топлив в системе координаты условного времени ( $\tau^{0,5}$ , сут<sup>0,5</sup>), которое рассчитывали как корень квадратный из времени эксперимента [8, 12].

Зависимости уменьшения массы масел в ячейках от условного времени эксперимента представлены на рис. 2.

В системе координаты условного времени зависимости сложного вида  $Q$  от  $\tau$  (рис. 1) трансформируются в состоящие из двух линейных отрезков с различными углами наклона. Вид зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0,5}$  отражает двухстадийный процесс уменьшения массы

масел в емкости на основе саженополенного ПЭНД. Для различных масел начальный линейный отрезок зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0,5}$  сохраняется при изменении условного времени от 0 до 3 сут<sup>0,5</sup>. При условном времени от 3 до 3,8 сут<sup>0,5</sup> уменьшение массы масел в ячейке отражается вторым линейным отрезком зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0,5}$  (рис. 2). Уменьшение массы масел на первой стадии процесса происходит с большей скоростью по сравнению со скоростью уменьшения массы масел на второй стадии.

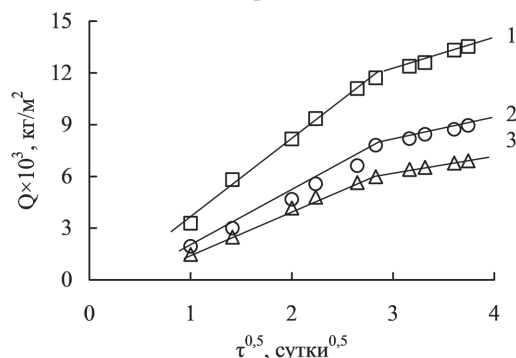


Рис. 2. Кинетические зависимости уменьшения массы масел ЛЗ-240 (1), Б-3В (2) и ЛЗ КТЗ (3) в ячейке при температуре 50°C в координате условного времени.

При условии  $3 \text{ сут}^{0,5} > \tau^{0,5} > \tau_{\Gamma}^{0,5}$  (где  $\tau_{\Gamma}$  — условное время, больше которого выполняется условие  $Q > 0$ , и которое определяется пересечением начального отрезка зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0,5}$  с осью абсцисс) кинетика уменьшения массы масел в ячейке на первой стадии процесса при температуре 50°C с коэффициентом корреляции не менее 0,94 описывается уравнением общего вида:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - \tau_{\Gamma}^{0,5}) \text{ при } 3 \text{ сут}^{0,5} > \tau^{0,5} > \tau_{\Gamma}^{0,5}, \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент приведения, кг/(м<sup>2</sup>×сут<sup>0,5</sup>), который соответствует условной скорости убыли масел в емкости с площадью поверхности 1 м<sup>2</sup>.

Уравнение (1) является основой модели убыли масел в емкости на основе саженополенного ПЭНД, при использовании которой для расчета уменьшения массы масел при хранении необходимо учитывать площадь поверхности емкости. Параметр  $\tau_{\Gamma}^{0,5}$  соответствует условному времени герметичности емкости или времени, в течение которого масло не появляется на внешней поверхности емкости и не начинает улетучиваться в окружающую среду.

Показатели  $k$  и  $\tau_{\Gamma}^{0,5}$  и  $\tau_{\Gamma}$  представлены в таблице.

Таблица. Параметры проницаемости масел ЛЗ-240, Б-3В и ЛЗ КТЗ через стенку емкости площадью 1 м<sup>2</sup> при температуре 50°C.

масло	$Q_3^*$ , кг/м <sup>2</sup>	$\tau_{\Gamma}^{0,5}$ , сут <sup>0,5</sup>	$\tau_{\Gamma}$ , сут (час)	$k$ , кг/(м <sup>2</sup> ×сут <sup>0,5</sup> )
ЛЗ-240	0,0488	0,27	0,07 (1,7)	4,8
Б-3В	0,0209	0,36	0,13 (3,1)	2,9
ЛЗ КТЗ	0,0148	0,48	0,23 (5,5)	2,7

\*  $Q_3$  (кг/м<sup>2</sup>) — уменьшение начальной массы масел при хранении в емкости площадью поверхности 1 м<sup>2</sup> за условное время 3 сут<sup>0,5</sup>, больше которого наблюдается отклонение показателей уменьшения массы масла в ячейке от линейной зависимости;

Из кинетических зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0,5}$  следует, что при температуре 50°C на первой стадии процесса, длительность которой составляет 9 суток, масса масел уменьшается на 2–5%. На второй стадии, которая начинается с 9 суток и продолжается до 14 суток эксперимента, масса масел снижается на относительно небольшую величину (рис. 2).

Основу синтетических масел различных марок составляют сложные эфиры пентаэритрита и жирных кислот с различными присадками. С высокой степенью вероятности можно утверждать, что использованные в работе масла отличаются содержанием низкомолекулярной фракции, скорость диффузии которой в ПЭНД

больше скорости диффузии высокомолекулярных фракций. Состав низкомолекулярных фракций, по-видимому, включает жирные кислоты.

В таком случае за первые 9 суток диффундируют преимущественно низкомолекулярные фракции масел, снижение скорости диффузии после 9 суток хранения отражает диффузию в основном высокомолекулярных фракций. Кроме того, большее снижение массы масла ЛЗ-240 за время хранения от 0 до 14 суток (рис. 2) является следствием относительно большого содержания низкомолекулярной фракции, в то время как масла Б-3В и ЛЗ КТЗ содержат меньшее количество низкомолекулярных фракций.

#### Выводы

- емкость на основе саженополенного ПЭНД может использоваться для хранения и транспортирования масел ЛЗ-240, Б-3В и ЛЗ КТЗ при температуре хранения ниже 50°C в течение 14 суток;
- за первые 9 суток хранения и транспортирования при температуре 50°C происходит, вероятно, изменение состава масел, что является следствием преимущественной диффузии через стенку емкости низкомолекулярных фракций;
- при использовании емкости на основе саженополенного ПЭНД минимальная убыль наблюдается при хранении и транспортировании масел Б-3В и ЛЗ КТЗ.

#### Литература

1. Новиков А.А., Чухарева Н.В. Физико-химические основы процессов транспорта и хранения нефти и газа: Томский политехнический университет. Томск: Изд-во ТПУ 2005. 111 с.
2. Novokshonov V.V., Musin I.N., Kimeľ'blat V.I. Optimization of properties of oil-resistant thermoplastic elastomeric composites// Plast. Massy. 2009. №3. P. 24–26.
3. Иванов А.В. Система обеспечения горючим армии США. М.: Воениздат. 2018. 164 с.
4. Астафьев С.Н., Кугай М.А., Шевчук Т.П., Русакова А.О. Изменение показателей качества смазочных масел при хранении в таре: прикладные исследования по проблемам хранения//Теория и практика длительного хранения. ФГБУ НИИПХ Росрезерва. 2020. Т. 51. №3. С. 17–25.
5. Nazarov, V.G., Volynskii, A.L., Yarysheva, L.M., Stolyarov, V.P., Bakaev, N.F. Transformation of the modified layer of fluorinated polyolefins under stretching//Polymer Science - Series A 2012. V. 54. №9. С. 679–683
6. Рыбаков Ю.Н., Харламова О.Д. Новые подходы к оценке топливостойких полимерных материалов//Научный вестник МГТУ ГА. 2015. №217. С. 5–8.
7. Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Ларионов С.В. Проницаемость полимерных материалов для технических средств хранения нефтепродуктов//Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. Т. 9. №4. С. 440–443.
8. Колотилин Д.В., Дедов А.В., Кюннап Р.И. Методика оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Пласт. массы. 2021. №1–2. С. 46–48.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М.: Химия. 1979. – 168 с.
10. Nazarov, V.G., Stolyarov, V.P., Baranov, V.A., Evlampieva, L.A. Fluorinated rubber with improved tribotechnical properties// Russian Journal of General Chemistry 2009. V.79. №3. С. 565–577.
11. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. 312 с.
12. Колотилин Д.В., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н. Герметичность полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №12. С. 34–37.

## Применение динамического механического анализа и линейной дилатометрии при исследовании механизмов климатического старения прозрачных термопластов в натуральных условиях

### Application of dynamic mechanical analysis and linear dilatometry in the study of the mechanisms of climatic aging of transparent thermoplastics in natural conditions

*В.П. РУДНЕВ*

*V.P. RUDNEV*

Филиал Института природно-технических систем, Сочи, Россия

Branch of Institute of Natural and Technical Systems, Sochi, Russia

stc-sochi@mail.ru

С каждым годом расширяется объем, ассортимент и области применения прозрачных термопластов, в том числе в качестве конструкционных материалов в современных высокотехнологичных изделиях и приборах. В то же время детали изделий, выполненные из данных материалов, являются одними из наиболее чувствительных элементов изделия, подверженных воздействию окружающей среды. Оценка работоспособности материала при воздействии факторов окружающей среды осуществляется путем проведения испытаний в натуральных и лабораторных условиях. Применение физических методов исследования позволяет понять механизм и кинетику процессов старения термопластичных материалов и повысить достоверность прогнозирования работоспособности в натуральных условиях.

Кроме того, использование предлагаемых методов исследования дает возможность более достоверно оценить и в случае необходимости скорректировать методы ускоренных климатических испытаний при сопоставлении механизмов старения в натуральных и искусственных условиях.

*Ключевые слова:* термопласты, динамический механический анализ, линейная дилатометрия, старение, релаксационные процессы, температурные переходы

The volume, assortment and application areas of transparent thermoplastics, including as construction materials in modern high-tech products and devices, are expanding every year. At the same time, parts of products made from these materials are one of the most sensitive elements of the product exposed to the environment. Assessment of material performance under the influence of environmental factors is carried out by conducting tests in full-scale and laboratory conditions. The use of physical research methods makes it possible to understand the mechanism and kinetics of the aging processes of thermoplastic materials and to increase the reliability of predicting performance under natural conditions.

In addition, the use of the proposed research methods makes it possible to more reliably evaluate and, if necessary, correct the methods of accelerated climatic tests when comparing the aging mechanisms in natural and artificial conditions.

*Keywords:* thermoplastics, dynamic mechanical analysis, linear dilatometry, aging, relaxation processes, temperature transitions

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-43-46

#### *Методы исследования климатической стойкости термопластичных материалов*

Исследование климатической стойкости материалов, в том числе прозрачных термопластов, можно разбить на два этапа. Первый этап – проведение испытаний материалов в натуральных условиях при воздействии окружающей среды, как в свободном состоянии, так и в сочетании с имитацией эксплуатационных факторов, или в искусственных условиях с выделением в качестве основного того или иного фактора старения. Второй этап посвящен исследованию остаточных свойств материалов и выявлению закономерностей и механизмов старения после воздействия всего спектра факторов окружающей среды.

Для термопластов на первом этапе исследования используется ряд методик, включающих как общие требования для испытания материалов [1], так и специфические, касающиеся только материалов данного класса [2]. Наиболее простым и доступным методом испытания на атмосферостойкость является свободная экспозиция материала в условиях открытой атмосферной площадки, навеса и склада, проводимая согласно [1, 2]. Эти испытания позволяют оценить атмосферостойкость материала и возможный ресурс его работы в условиях зоны проведения экспозиции с распространением прогноза на зоны эксплуатации материала с менее агрессивными воздействующими факторами. В связи с отличием реальных условий эксплуатации от простой экспозиции в натуральных условиях

встает вопрос о создании таких методик, которые бы наиболее полно отражали эти условия. Использование искусственных методов старения, таких как термическое, световое, вакуумное, влажностное и их сочетаний, помогает полнее уяснить механизм воздействия факторов окружающей среды на материал, но только в том случае, когда механизм и кинетика процессов старения термопластов в искусственных условиях идентичны старению материала в натуральных условиях.

На следующем этапе исследования климатическую стойкость материалов оценивают по изменению физико-механических свойств в процессе старения в конкретных климатических, либо в заданных условиях по существующим в настоящее время стандартам. Количественным показателем старения обычно является коэффициент сохранения свойств  $K = R_t/R_0$ , где  $R_0$  – значение показателя в исходном состоянии,  $R_t$  – значение показателя после старения в течение времени  $t$ . Однако при оценке климатической устойчивости материала не менее важно знать изменение структуры материала (изменение или расход стабилизатора и пластификатора, уменьшение молекулярной массы и др.). Поэтому решение такой довольно сложной задачи, как оценка климатической стойкости и прогнозирование ресурса материалов, может быть достигнуто только на основе комплексного изучения изменения релаксационных, деформационно-прочностных, теплофизических и других свойств, а также структуры материала в различных климатических и эксплу-

атационных условиях. В связи с этим, наряду с традиционными методами оценки механических свойств, требуется использовать методы, позволяющие оценить изменение характеристик материала на молекулярном уровне. Применение таких методов как ИК-спектроскопия, dilatометрия, диэлектрические исследования, динамическая спектроскопия и др. позволяет понять механизм и кинетику процессов старения термопластичных материалов и повысить достоверность прогнозирования работоспособности в натуральных условиях, а также оценить степень корреляции с ускоренными испытаниями и в случае необходимости скорректировать режимы и параметры воздействующих факторов данных испытаний.

Как у нас в стране, так и за рубежом эти методы широко используются для исследования свойств термопластов и полимерных композиционных материалов [3–7], но недостаточно применяются для исследования процессов старения материала в натуральных условиях, что снижает эффективность работ по исследованию климатической устойчивости термопластичных материалов.

В нашем случае рассмотрим применение динамического механического анализа (ДМА) и линейной dilatометрии при исследовании механизмов старения в натуральных условиях такого класса прозрачных термопластов, как органические стекла. Исследования молекулярного движения и релаксационных процессов методом динамического механического анализа (ДМА) осуществлялись на крутильном маятнике, аналогичном [8, 9], на частоте 1 Гц со скоростью нагрева 1 град/мин, а также методом линейной dilatометрии с помощью кварцевого линейного dilatометра [8, 9].

Возможности использования физических методов при исследовании влияния воздействующих факторов внешней среды на свойства прозрачных термопластов оценивались на полиметилметакрилатных (ПММА) органических стеклах с добавкой фенилсалицилата и на фторакрилатных (тепlostойких) стеклах.

*Динамические механические свойства.*

*Dilatометрические характеристики.*

*Релаксационные процессы и температурные переходы.*

В качестве примера возможного применения динамического механического анализа (ДМА) рассмотрим температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$ , тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  и низкочастотной скорости сдвиговых волн  $C_t$  ориентированного органического стекла АО-120 со степенью вытяжки  $\epsilon = 50\%$  [10, 11] и фторакрилатного стекла марки Э-2 [10] (рис. 1, 2).

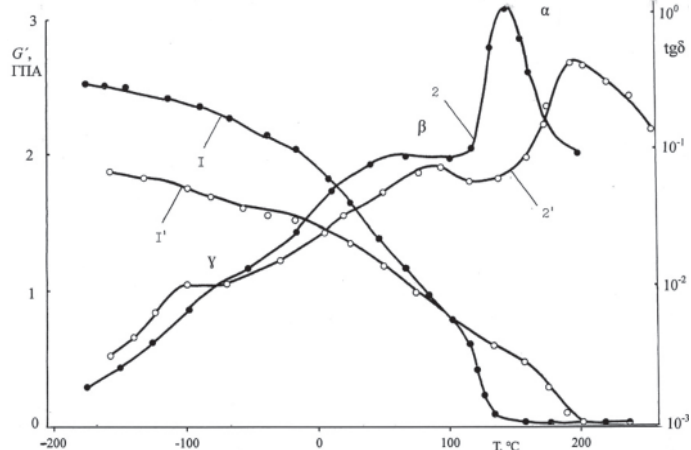


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  (1, 1') и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (2, 2') органических стекол АО-120 (1, 2) и Э-2 (1', 2') в исходном состоянии.

Температурные зависимости  $G'$  и  $\text{tg}\delta$  (рис. 1, кривые 1, 2) стекла АО-120 в исходном состоянии хорошо согласуются с известными литературными данными для чистого ПММА [6]. Уменьшение  $G'$  от 2,5 ГПа при минус 196°C до 1,6 МПа при 147°C определяется тремя основными релаксационными процессами, которым соответствуют максимумы механических потерь на кривой  $\text{tg}\delta(T)$ . Основной релаксационный процесс с  $\alpha$ -пиком при 137°C обусловлен переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое,  $\beta$ -пик  $\text{tg}\delta$  при 55°C, согласно известным представлениям [6, 12], вызван проявлением подвижности боковых эфирных групп, а наиболее низкий температурный  $\gamma$ -максимум при минус

103°C отвечает подвижности метильных групп, непосредственно присоединенных к основной цепи ПММА [6, 12].

Подобный характер изменения можно наблюдать и для тепlostойкого стекла Э-2 (рис. 1, кривые 1', 2'). Высокотемпературный  $\alpha$ -пик в данном случае проявляется при 190°C, что свидетельствует о большей тепlostойкости стекла Э-2 по сравнению с АО-120. Положительные  $\beta$ - и  $\gamma$ -пики по температурной шкале соответствуют 82°C и минус 83°C. Ход кривой  $G'$  носит более пологий характер, а переход в высокоэластическое состояние заканчивается при 192°C.

Дополнительные сведения о релаксационных процессах рассматриваемых материалов можно получить по температурным переходам, определенным по изломам на графике  $C_t(T)$  (рис. 2).

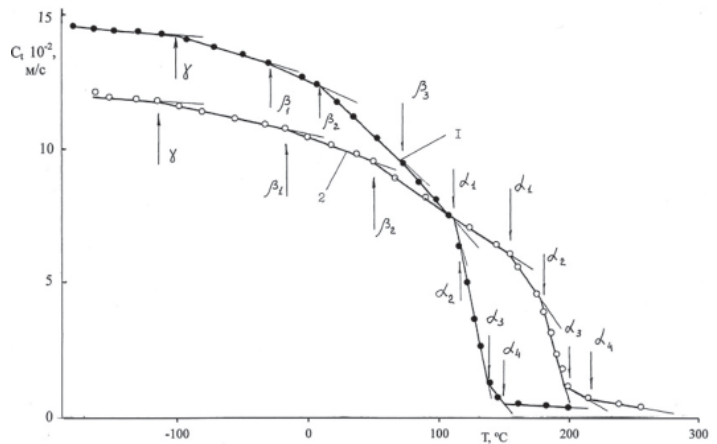


Рис. 2. Температурные зависимости низкочастотной скорости сдвиговых волн  $C_t$  органических стекол АО-120 (1) и Э-2 (2) в исходном состоянии.

С повышением температуры в исходном образце АО-120 (рис. 2, кривая 1) фиксируется семь переходов, положение которых на температурной шкале определяет границы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксационных процессов. Аналогичные переходы были обнаружены ранее в ряде работ [6, 12, 13].

Согласно современным представлениям,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -,  $\beta_3$ - переходы определяют температуры размораживания подвижности боковых эфирных групп и вращательного движения основных цепей относительно их продольных осей [6, 12, 13]. Переходы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  могут быть отнесены к началу размораживания сегментальной подвижности в межкластерных областях и в кластерах линейного аморфного полимера, а переходы  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$ , соответственно, к окончанию этого процесса.

По кривой 2 (рис. 2) для стекла Э-2 также легко обнаруживать подобные температурные переходы. Положение границы  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -переходов на шкале температур зависит от химического строения полимера [6, 12, 13] и служит надежным источником информации о молекулярной подвижности и релаксационных процессах.

Насколько соответствуют данные о молекулярной подвижности и релаксационных процессах, полученные методом линейной dilatометрии, методу ДМА – рассмотрим для тех же материалов. Коэффициенты линейного термического расширения органических стекол (КЛТР)  $\alpha_T$  в исходном состоянии, в  $\beta$ -области и в области, предшествующей  $\alpha$ -релаксации, представленные в табл. 1, рассчитаны по графикам теплового расширения образцов (рис. 3).

Таблица 1. Значения температурных переходов, определенные из динамических и dilatометрических измерений, и КЛТР органических стекол АО-120 и Э-2 в исходном состоянии.

Марка стекла	Температура переходов*, °C								КЛТР 10 <sup>5</sup> , град <sup>-1</sup>
	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\beta_2 \div \beta_3$	
АО-120 $\epsilon = 50\%$	-30 -36	10 -	62 45	94 69	116 -	128 -	-	6,0	10,0
Э-2	-20 -18	57 52	-	150 142	172 163	194 187	210 207	9,7	8,0

\* – в числителе температуры переходов, определенные методом ДМА, в знаменателе – с помощью dilatометрии.

Dilatометрическая кривая оргстекла АО-120 (рис. 3, кривая 1) позволяет зафиксировать четыре перехода, температуры которых с хорошей точностью совпадают с температурами, найденными из

динамических механических измерений (табл. 1). Значения КЛТР остаются неизменными в температурных интервалах, ограниченных температурами переходов (табл. 1), и по абсолютным значениям удовлетворительно согласуются с литературными данными для чистого ПММА [6, 12, 13]. Помимо КЛТР, по дилатометрической кривой можно с достаточной точностью определить для ориентированных материалов температуру усадки  $T_{yc}$  по резкому снижению значения  $\Delta l/l_0$  (рис. 3, кривая 1).

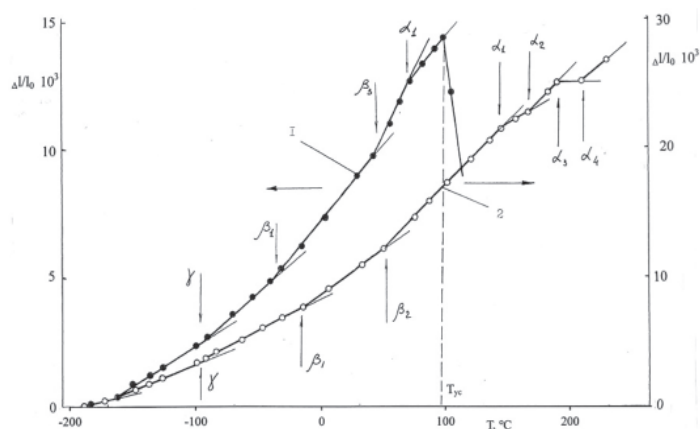


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  исходных образцов органических стекол АО-120 (1) и Э-2 (2).

Измерение теплового расширения стекла Э-2 также дает возможность выявить характеристические температуры, с достаточной точностью совпадающие с температурами, определенными по изломам кривой сдвиговых волн (рис. 3, кривая 2, табл. 1).

Полученные данными методами сведения для материалов в исходном состоянии позволяют оценить влияние различных эксплуатационных условий на механизмы и физико-химические процессы старения, протекающие в органических стеклах.

Информативность представленных методов исследования подтверждается работами [8, 9, 14–16], в которых авторы применили их для понимания физико-химических процессов, происходящих в материалах анализируемого класса при старении под воздействием различных внешних факторов и сред.

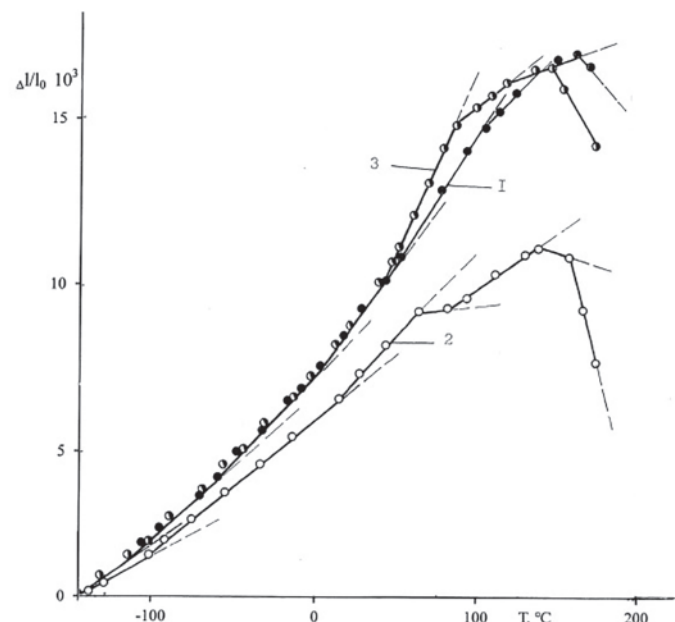


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  органического стекла СО-200 ( $\epsilon=40\%$ ) в исходном состоянии (1) и после 18 месяцев атмосферного старения в теплом влажном климате (2, 3): образец из облучаемой поверхности (2), образец из необлучаемой поверхности (3).

*Старение в натуральных климатических условиях*

Применение данных методов позволило авторам работ [14] подтвердить высокую климатическую стойкость органического стекла АО-120 при длительных атмосферных испытаниях при свободной экспозиции в условиях теплого влажного климата, при которых

динамические механические свойства и дилатометрические показатели изменяются незначительно или сохраняются на исходном уровне. При длительных испытаниях (18 лет экспозиции) авторы [14] отмечают лишь рост динамического модуля сдвига при низких температурах, некоторое падение КЛТР в области, предшествующей температуре стеклования, и снижение температуры усадки в поверхностных слоях образца.

Одним из доказательств неоднородности старения [17], развивающейся достаточно быстро в теплостойких органических стеклах, послужили данные, которые были получены с помощью дилатометрических исследований органического стекла СО-200 ( $\epsilon = 40\%$ ) [10]. Уже после 18 месяцев старения наблюдаются значительные различия в ходе дилатометрических кривых, определенных в поверхностном (облучаемом) и внутреннем (необлучаемом) слоях материала (рис. 4).

Такое поведение материала следует учитывать при прогнозировании длительных сроков эксплуатации материала и более внимательно подходить к выбору параметров воздействующих факторов ускоренных лабораторных испытаний.

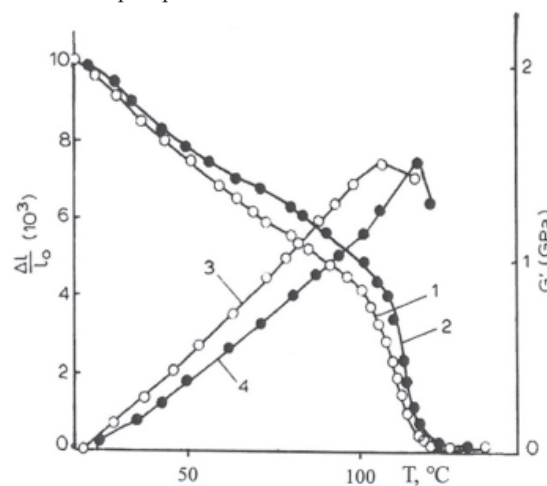


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  (1, 2) и относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  (3, 4) для органического стекла СО-120 в исходном состоянии (1, 3) и после сушки при 80°C (2, 4). Количество десорбированной влаги  $W = 1,2\%$  [9].

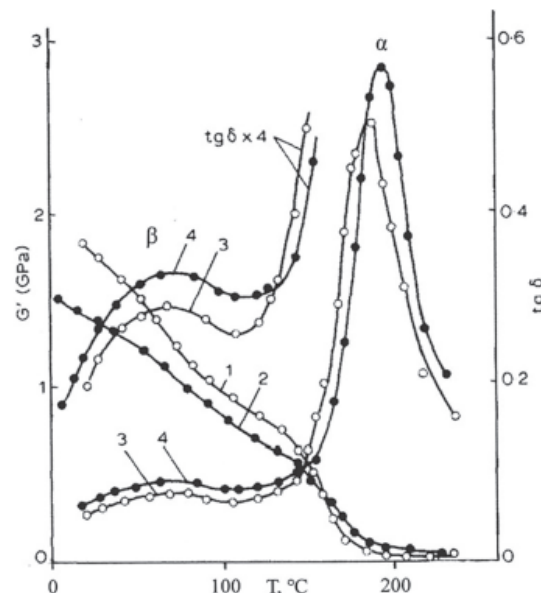


Рис. 6. Температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  (1, 2) и тангенса угла механических потерь  $tg\delta$  (3, 4) для органического стекла Э-2 (ориентированное) в исходном состоянии (1, 3) и после влагонасыщения (2, 4). Количество сорбированной влаги  $W = 0,5\%$  [9].

*Влияние влаги на физические показатели в исходном состоянии и после старения в условиях теплого влажного климата.*

Исследованиями [9] органического стекла марок СО-120 и Э-2 (в ориентированном состоянии) [10], выполненными методами ДМА и линейной дилатометрии, доказано, что сорбированная влага как в исходных образцах, так и после старения в натуральных усло-

виях пластифицирует органическое стекло, увеличивая коэффициент линейного термического расширения  $\alpha_T$ , высоту  $\beta$ -максимума  $\text{tg}\delta$  и уменьшая  $G'$  и температуры стеклования в неупорядоченных и упорядоченных областях полимера (рис. 5, 6). Показано [9], что как в исходном состоянии, так и после старения сорбирующая влага вызывает обратимое пластифицирующее воздействие.

Как отмечают авторы [9], чувствительность  $\alpha_T$  к влагосодержанию дает возможность учитывать влияние сезонности на свойства органического стекла для нестационарных климатических условий, и, следовательно, повысить достоверность прогнозирования свойств в условиях климатического старения. Кроме того, в работе [9] показано, что по критерию  $\alpha_T$  обратимые и необратимые процессы, происходящие в органическом стекле, легко разделяются.

#### Влияние природных факторов открытого космоса

Для получения сведений и возможности применения органического стекла в космической технике авторы [15] успешно провели исследования влияние длительного экспонирования стекла СО-120 (ПММА с добавкой фенилсалицилата) [10] в условиях открытого космоса на орбитальной космической станции, как в незащищенном виде, так и с экранированием пленкой фторопласт-4 (ПТФЭ). Были изучены и подробно описаны механизмы физико-химических процессов, протекающих в материале под воздействием факторов космического пространства (ФКП), в том числе с помощью ДМА и линейной dilatометрии.

Так, например, убедительным доказательством протекания реакции второго типа является снижение высоты  $\beta$ -максимума  $\text{tg}\delta$  при увеличении времени экспонирования (рис. 7) вследствие уменьшения количества релаксирующих элементов [15]. О чем свидетельствуют и данные, полученные с помощью линейной dilatометрии.

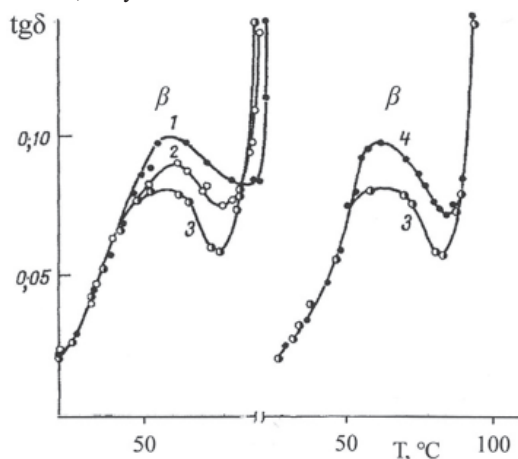


Рис. 7. Влияние продолжительности и условий натурной экспозиции в открытом космическом пространстве на  $\beta$ -максимум механических потерь в СО-120 исходный образец (1), образцы экспонировались 102 суток (2), 456 суток без (3) и с экранированием пленкой фторопласт-4 (ПТФЭ) (4) [15].

Глубокие исследования и полученные в работе [15] данные могут служить реперными точками для корректировки наземных лабораторных испытаний других марок термопластов и полимерных материалов при использовании образцов СО-120 в качестве контрольных, для отслеживания механизмов физико-химических процессов старения при проведении испытаний, имитирующих натурные факторы космического пространства.

Таким образом, использование предлагаемых методов исследования успешно помогает раскрывать сущность старения термопластов в самых разнообразных условиях эксплуатации. Полученные данные представляют значительный интерес, в первую очередь, для исследователей, специализирующихся на проведении ускоренных лабораторных испытаний. Для данного вида испытаний достоверные заключения о степени их корреляции с натурными испытаниями возможны только при идентичности механизмов старения, которые возможно установить, в том числе и при использовании проанализированных методов исследования.

#### Литература

- ГОСТ 9.906-83 ЕСЗКС Станции климатические испытательные. Общие требования. М.: Стандартинформ. 2018.
- ГОСТ 9.708-83 ЕСЗКС Пластмассы. Методы испытания на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов. М.: Изд-во стандартов. 1984.
- Вус Я.М., Щерба Н.Д., Тынный А.Н. Спектроскопические исследования фотодеструкции полиметилметакрилата // Физико-химическая механика материалов. 1970. №4. С. 114–116.
- Gilbert A.S., Pethric H.A., Phillips D.W. Acoustic relaxation and infrared spectroscopic measurements of the plasticization of poly (methyl methacrylate) by water // J. of Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 319–330.
- Aras H., Baysal B.M. Dielectric relaxation studies of some linear crosslinked and branched polymers // J of Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 1453–1460.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия. 1973. 295 с.
- Старцев В.О., Молоков М.В., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Динамический механический и термомеханический анализ обратимой пластификации влагой системы эпоксидная диановая смола–диаминодифенилсульфон // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. №5. С. 420–429.
- Старцев О.В., Руднев В.П. Аномальное влияние атмосферного старения на сорбцию воды полиметилметакрилатом // Высокомолекулярные соединения. Краткие сообщения. 1988. Т. 30. №1. С. 18–20.
- Starsev O.V., Rudnev V.P., Perov B.V. Reversible moisture effects in the climatic ageing of organic glass // Polymer Degradation and Stability. 1993. V.39. P. 331–338.
- Авиационные материалы. Справочник. Т. 8 Термопластичные, декоративно-отделочные материалы и пенопласты. Под ред. Каблова Е.Н. / М.: изд. ФГУП «ВИАМ». 2002. 140 с.
- Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Орлова И.В. Авиационные ориентированные органические стекла АО-120 и АО-120А // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 60–62.
- Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия. 1978. 312 с.
- Белоусов В.Н., Коцев Б.Х., Микитаев А.К. Двухстадийность процесса стеклования аморфных полимеров // Доклады АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140–1143.
- Руднев В.П., Старцев О.В., Куклина Л.С., Абелиев Я.А., Сентюрин Е.Г. Физические свойства органического стекла АО-120 при длительном климатическом старении // Авиационная промышленность. 1990. № 10. С. 63–64.
- Старцев О.В., Руднев В.П., Ивонин Ю.Н., Никишин Е.Ф., Барбашов Е.А., Богатов В.А., Перов Б.В. Влияние натурной экспозиции в космосе на некоторые физические свойства органического стекла // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2577–2584.
- Старцев О.В. Экспериментальное обоснование методики прогнозирования вязкоупругих свойств органического стекла Э-2 при тепловом и тепловакуумном старении // В кн.: Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках. М.: ОНТИ ВИАМ. 1983 С. 57–65.
- Старцев О.В., Лебедев М.П., Славин А.В., Ноев И.И. Механика разрушения неоднородно стареющих полимерных материалов // Доклады академии наук. 2018. Т. 483. № 5. С. 522–527.

## Об эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями в системах распределения природного газа

### On the effectiveness of the use of polyethylene pipes with coextrusion layers in natural gas distribution systems

*Д.А. КОРОБЧЕНКО, В.В. ЗАХАРОВ, М.С. ДОРОНИН*

*D.A. KOROBCHENKO, V.V. ZAKHAROV, M.S. DORONIN*

АО «Гипрониигаз», г. Саратов, Россия

Giproniigaz JSC, Saratov, Russia

Liegg@niigaz.ru

В статье выполнен анализ факторов эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы в системах распределения природного газа. Отмечается, что факторы эффективности проявляются на стадии строительства и позволяют снизить капитальные вложения в сооружение сетей газораспределения. Сформулированы предложения по внесению изменений в действующую нормативную документацию, регламентирующую требования к конструкции, техническим характеристикам, особенностям применения, проектирования и монтажа полиэтиленовых труб на сетях газораспределения, представлены особенности применения полиэтиленовых труб из ПЭ100-RC. Выполнена оценка показателей экономической эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы на сетях газораспределения.

*Ключевые слова:* полиэтиленовые трубы, соэкструзионные слои, особенности применения, нормативные документы, эффективность инвестиций

The article analyzes the efficiency factors of the use of polyethylene pipes with coextrusion layers of PE100-RC on the outer and / or inner surface of the pipe in the natural gas distribution systems. It is noted that efficiency factors are manifested at the construction stage and allow reducing capital investments in the construction of gas distribution networks. The proposals for amendments to the current regulatory documentation specifying the requirements to the design, technical characteristics, application, design and installation of polyethylene pipes in gas distribution networks are formulated, the features of the application of PE100-RC polyethylene pipes are presented. An assessment of the economic efficiency of the use of polyethylene pipes with PE100-RC co-extruded layers on the outer and/or inner surface of the pipe in gas distribution networks was carried out.

*Keywords:* polyethylene pipes, coextrusion layers, application features, regulatory documents, investment efficiency

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-47-51

#### *Факторы эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы*

Применение полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы – одно из перспективных направлений в отечественных системах распределения природного газа.

Факторами эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC являются:

- укладка их непосредственно на выровненное без использования песка дно траншеи, в том числе в районах с многолетнемерзлыми грунтами и резко отличающимися между собой свойствами грунта вдоль трассы;
- уменьшение ширины траншеи вплоть до диаметра укладываемой трубы;
- использование для засыпки траншеи грунта, извлеченного при ее прокладке (обратная засыпка);
- использование методов бестраншейной прокладки без применения футляров в техногенных несвязных и гравийных грунтах, в скальных и полускальных грунтах, а также при их протяжке внутри изношенных стальных газопроводов.

При этом следует отметить следующее:

- не во всех случаях имеется возможность выравнивания дна траншеи, например, если выравнивание дна возможно только путем проведения взрывных работ в условиях, при которых проведение данных работ недопустимо;

- использование методов бестраншейной прокладки без применения футляров не всегда возможно, т.к. в соответствии с пунктом 5.5.2\* СП 62.13330.2011 [1]: «Подземные газопроводы всех давлений в местах пересечений с железнодорожными и трамвайными путями, линиями и сооружениями метрополитена, автомобильными дорогами категорий I–IV, а также с магистральными улицами и дорогами следует прокладывать в футлярах...», независимо от материала труб.

Анализ факторов эффективности показывает, что они проявляются на стадии строительства объектов систем газораспределения и выражаются в следующем:

- исключается использование песка для выравнивания дна траншеи и ее засыпки;
- уменьшается объем земляных работ (включая вывоз грунта) в результате уменьшения ширины траншеи;
- снижается стоимость бестраншейной прокладки вследствие ее выполнения без использования футляров.

Таким образом, применение полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы может снизить капитальные вложения в строительство сетей газораспределения.

Следует отметить, что применение полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы не оказывает влияния на трудоемкость последующей эксплуатации газопроводов, сооруженных с использованием указанных труб.

*Результаты анализа нормативных документов, устанавливающих требования к проектированию и строительству газопроводов в системах распределения природного газа*

Анализ нормативных документов Российской Федерации, регламентирующих требования к конструктивным особенностям и техническим характеристикам, особенностям проектирования, способам и технологиям монтажа, допустимым условиям эксплуатации полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC? не выявил существенных нормативных ограничений для их практического применения.

Исключением является отсутствие в нормативной документации четких указаний о том, в каких случаях при применении полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC возможно исключение футляра при прокладке газопроводов на переходах через естественные и искусственные преграды. Как было указано выше, пунктом 5.5.2\* СП 62.13330.2011 [1] предусмотрены случаи, при которых прокладка газопроводов без футляра не допускается. Аналогичные требования предусмотрены в ГОСТ 34715.0-2021 [4].

С целью исключения нормативных препятствий для использования полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC в действующую нормативную документацию, регламентирующую требования к конструкции, техническим характеристикам, особенностям применения, проектирования и монтажа полиэти-

леновых труб на сетях газораспределения, целесообразно внести следующие изменения.

В ряде пунктов СП 62.13330.2011 [1] (например, 5.4.3; 5.5.5\*; 5.6.6, 5.7.1) рекомендуется разъяснить условия предпочтительного применения труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC или труб из ПЭ100 с удаляемым слоем, а также исключить возможность применения труб из ПЭ80.

В ГОСТ Р 58121.1-2018 [2] рекомендуется предусмотреть дополнительные методы испытаний сырья для полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC (по аналогии с PAS 1075:2009-04 [5]), обосновывающие преимущества их применения при альтернативных способах прокладки и в особых природных и грунтовых условиях.

*Оценка показателей экономической эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы*

Эффективность инвестиций характеризуется системой показателей [6], отражающих соотношение денежных поступлений и платежей, осуществляемых в ходе реализации инвестиционного проекта, применительно к интересам его участников.

При оценке эффективности инвестиций в полиэтиленовые трубы с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC используются следующие основные принципы [6]:

- проект рассматривается на протяжении инвестиционного периода;

**Таблица 1. Сметная стоимость прокладки газопровода длиной 300 м в ценах на январь 2021 г. без учета НДС, тыс. руб.**

Диаметр газопровода, мм	Однослойная труба из полиэтилена ПЭ100						Труба с соэкструзионным слоем ПЭ100-RC					
	Способ прокладки						Способ прокладки					
	траншейный с песчаным основанием			ГНБ, ННБ в футляре			траншейный без песчаного основания			ГНБ, ННБ без футляра		
	СМР и расходные материалы	Труба	Итого	СМР и расходные материалы	Труба и ПЭ футляр	Итого	СМР и расходные материалы	Труба	Итого	СМР и расходные материалы	Труба	Итого
160	234,6	396,0	630,6	7112,7	2781,7	9894,3	114,2	450,4	564,6	2657,6	450,4	3107,9
250	262,6	961,8	1224,4	7573,0	4034,3	11607,3	126,1	1093,9	1220,1	2686,3	1093,9	3780,2
400	396,5	2458,0	2854,5	11963,5	8393,3	20356,8	240,7	2795,5	3036,2	7151,7	2795,5	9947,2

**Примечания:**

1. Индекс перевода цен на СМР на 1 кв. 2021 г. для Московской области Инд = 9,66.

2. Для траншейного метода расчеты сделаны при одинаковой ширине траншеи (1,0 м) для применения труб ПЭ100 и ПЭ100-RC, т.к. на практике уменьшение ширины траншеи при использовании труб ПЭ100-RC, как правило, не применяется. Это обусловлено тем, что:

- уменьшение ширины траншеи затрудняет процесс выравнивания ее дна, необходимость которого предусмотрена нормативными документами;
- при уменьшении ширины траншеи сварочные работы, а также приемочный контроль качества сварных соединений труб должны выполняться на бровке траншеи, что не всегда возможно;
- ширина траншеи не может быть меньше ширины ковша экскаватора, которая, как правило, более 0,8 м.

**Таблица 2. Сметная стоимость прокладки газопроводов на примере реальных проектов в ценах 2001 года, тыс. руб.**

Объект	Однослойная труба из полиэтилена ПЭ100			Труба с соэкструзионным слоем ПЭ100-RC			Труба с удаляемым слоем (реальный объект)		
	СМР и расходные материалы	Труба	Итого	СМР и расходные материалы	Труба	Итого	СМР и расходные материалы	Труба	Итого
Распределительные газопроводы в Северо-Западном федеральном округе (внутрипоселковый газопровод, DN 63 – 110 общая протяженность 1100 м, ННБ отсутствуют)	263,41	67,86	331,265	242,28	80,86	323,14	263,41	132,54	395,95
Газопровод в Дальневосточном федеральном округе (межпоселковый газопровод, DN 225, общая протяженность 3246 м (из них 280 м методом ННБ))	1823,99	1019,70	2843,7	1623,10	1206,80	2829,90	1823,99	2492,56	4316,55

**Примечания:**

1. Стоимость труб из ПЭ100-RC определялась усреднено по прайс-листам трёх поставщиков с переводом в цены 2001 года.

2. Стоимость труб с удаляемым слоем определена по прайс-листам одного поставщика на 2021 год с переводом в цены 2001 года.

3. В реальных проектах при применении труб с удаляемым слоем предусмотрено песчаное основание и присыпка газопровода песком.

- при расчете денежных потоков учитываются только капитальные вложения в новое строительство;
- расчет эффекта (результатирующего сальдо денежного потока) в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC выполняется сопоставлением ситуаций «без проекта» и «с проектом».

В соответствии с [6] при сравнении двух альтернативных вариантов сооружения газопровода из труб разных типов определение эффективности инвестиций рекомендуется выполнять путем сопоставления следующих сценариев:

- «без проекта» – когда строительство газопровода выполняется без применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы (применяются трубы из ПЭ100);
- «с проектом» – когда строительство выполняется с применением полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы.

В ситуации «без проекта» определяется денежный поток в виде инвестиций в строительство газопроводов без применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы (применяются трубы из ПЭ100).

В ситуации «с проектом» определяется денежный поток в виде инвестиций в строительство газопроводов с применением полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы.

Эффект в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы определяется путем вычитания из денежного потока в ситуации «без проекта» денежного потока в ситуации «с проектом».

Продолжительность расчетного периода (период строительства) в настоящей работе принята равной 1 году.



Рис. 1. Зависимость эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 от диаметра газопровода при прокладке траншейным методом в тыс.руб.

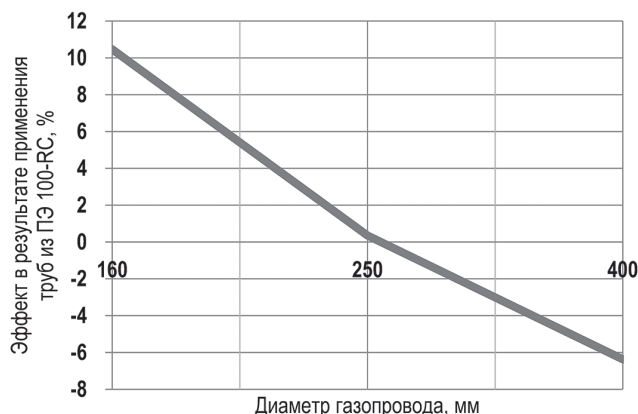


Рис. 2. Зависимость эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 от диаметра газопровода при прокладке траншейным методом в процентах.

Для иллюстрации эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы выполнено определение сметной стоимости прокладки газопроводов для следующих вариантов использования труб разных типов:

- проекты условных газопроводов длиной 300 м и DN 160, 250 и 400, проложенных траншейным методом с песчаным основанием (без песчаного основания) и методом ГНБ, ННБ в футляре (без футляра) трубами ПЭ100 и ПЭ100-RC соответственно;
- реальный проект внутрипоселкового распределительного газопровода в Северо-Западном федеральном округе (DN 63–110 SDR 11 общая протяженность 1100 м, ННБ отсутствуют), прокладка трубами ПЭ100, ПЭ100-RC и трубами с удаляемым слоем;
- реальный проект межпоселкового газопровода (лупинга) в Дальневосточном федеральном округе (DN 225 SDR 11, общая протяженность 3246 м, из них 280 м методом ННБ), прокладка трубами ПЭ100, ПЭ100-RC и трубами с удаляемым слоем.

Сведения о величине общей сметной стоимости прокладки газопроводов по каждому варианту и при использовании труб разных типов представлены в таблицах 1 и 2.

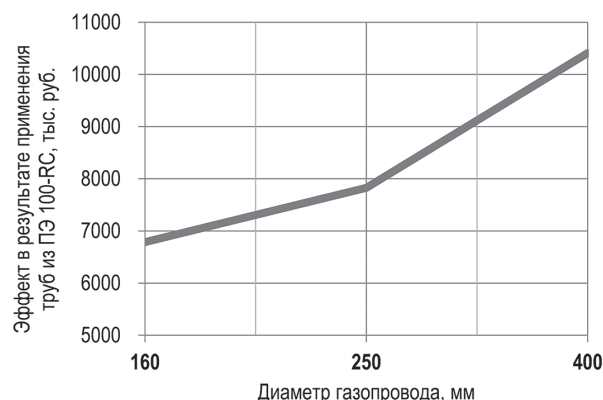


Рис. 3. Зависимость эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 от диаметра газопровода при прокладке методами ГНБ и ННБ в тыс.руб.

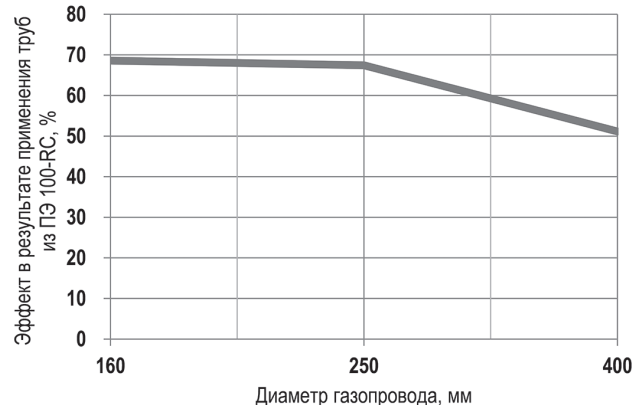


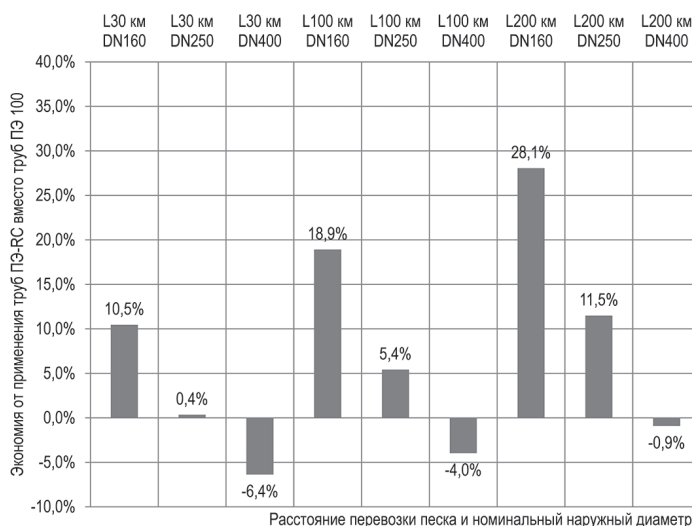
Рис. 4. Зависимость эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 от диаметра газопровода при прокладке методами ГНБ и ННБ в процентах.

Результаты расчета эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 и трубами с удаляемым слоем представлены в таблицах 3 и 4. На рис. 1–4 показана зависимость эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 от диаметра газопровода для различных способов прокладки.

На рис. 5 показано увеличение эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC вместо труб из ПЭ100 при траншейном способе прокладки при увеличении расстояния перевозки песка для устройства песчаного основания в случае применения труб из ПЭ100.

**Таблица 3. Эффект в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC при прокладке условного газопровода длиной 300 м, тыс. руб.**

Диаметр газопровода, мм	Способ прокладки			
	траншейный		ГНБ, ННБ	
	тыс. руб.	в % от варианта с ПЭ100	тыс. руб.	в % от варианта с ПЭ100
160	66,0	10,5	6786,4	68,6
250	4,3	0,4	7827,1	67,4
400	-181,8	-6,4	10409,6	51,1



**Рис. 5. Увеличение эффекта в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC вместо труб из ПЭ100 при траншейном способе прокладки при увеличении расстояния перевозки песка для устройства песчаного основания в случае применения труб из ПЭ100.**

Результаты анализа сведений об эффекте в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы (таблицы 3 и 4) показывают следующее.

1. Прокладка условного газопровода длиной 300 м диаметрами 160, 250 и 400 мм, способы прокладки: траншейный метод с песчаным основанием (без песчаного основания) и метод ГНБ и ННБ в футляре (без футляра) – таблица 3.

*Траншейный метод прокладки.* Применение полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 эффективно при использовании труб диаметрами 250 мм и менее. В стоимостном выражении эффект составляет от 4,3 до 66,0 тыс. руб. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб ПЭ100 эффект составляет от 0,4 до 10,5%. Использование труб диаметрами более 250 мм не эффективно в связи с более высокой стоимостью таких труб по сравнению с трубами ПЭ100 без покрытия.

Увеличение стоимостного эффекта от применения труб из ПЭ100-RC вместо труб из ПЭ100 возможно в случае увеличения

расстояния перевозки песка при траншейном способе прокладки труб из ПЭ100. Так, для труб с диаметром более 250 мм положительный эффект может быть получен при расстоянии перевозки более или равном 300 км (см. рис. 5).

Следует отметить, что нормативными документами не предъявляются специальные требования к марке (составу, размеру фракций и т.д.) песка, за исключением того, что для устройства постели газопровода при прокладке в скальных и полускальных грунтах применяется крупно- или среднезернистый песок (см. пункт 9.3.17 ГОСТ 34715.0-2021 [3]). В связи с этим в расчетах применяется расценка на песок в соответствии со сметными нормативами ФССЦ-02.3.01.02-0016 (утв. Приказом Минстроя России от 26.12.2019 №876/пр) «Песок природный для строительных работ средней с крупностью зерен размером свыше 5 мм – до 5% по массе».

*Метод прокладки с использованием ГНБ и ННБ.* Применение полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами ПЭ100 эффективно при использовании труб всех рассмотренных диаметров. При увеличении диаметра эффект в результате применения таких труб нарастает, так как увеличивается стоимость материалов (в том числе футляров) при прокладке газопровода с трубами ПЭ100 без покрытия. В стоимостном выражении эффект составляет от 6786,4 до 10409,6 тыс. руб. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб ПЭ100 эффект составляет от 51,1% до 68,6%.

2. Реальный проект внутрипоселкового распределительного газопровода в Северо-Западном федеральном округе (DN 63–110 SDR 11, общая протяженность 1100 м, ННБ отсутствуют), прокладка трубами ПЭ100, ПЭ100-RC и трубами с удаляемым слоем – таблица 4.

Сопоставление сметной стоимости сооружения газопроводов при использовании труб из ПЭ100, ПЭ100-RC и труб с удаляемым слоем показывает положительный эффект от 8,12 до 72,8 тыс. руб. в результате использования труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами из ПЭ100 и трубами с удаляемым слоем. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб ПЭ100 эффект составляет 2,45%. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб с удаляемым слоем эффект составляет 18,4%.

3. Реальный проект межпоселкового газопровода в Дальневосточном федеральном округе (DN 225, общая протяженность 3246 м, из них 280 м методом ННБ) – таблица 4.

Сопоставление сметной стоимости сооружения газопроводов при использовании труб из ПЭ100, ПЭ100-RC и трубы с удаляемым слоем показывает положительный эффект от 13,8 до 1486,7 тыс. руб. в результате использования труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC на внешней и/или внутренней поверхности трубы по сравнению с трубами из ПЭ100 и трубами с удаляемым слоем. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб ПЭ100 эффект составляет 0,49%. По отношению к стоимости газопровода с использованием труб с удаляемым слоем эффект составляет 34,4%.

Таким образом, результатами технико-экономических расчетов обоснованы факторы эффективности применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC.

**Таблица 4. Эффект в результате применения полиэтиленовых труб с соэкструзионными слоями из ПЭ100-RC для реальных проектов, тыс. руб.**

Объект	Сопоставление ПЭ100 и ПЭ100-RC		Сопоставление с трубами с удаляемым слоем и ПЭ100-RC	
	тыс. руб.	в % от варианта с ПЭ100	тыс. руб.	в % от варианта с трубами с удаляемым слоем
Распределительные газопроводы в Северо-Западном федеральном округе (внутрипоселковый газопровод, DN 63–110 общая протяженность 1100 м, ННБ отсутствуют)	8,12	2,45	72,8	18,4
Газопровод в Дальневосточном федеральном округе (межпоселковый газопровод, DN 225, общая протяженность 3246 м (из них 280 м методом ННБ))	13,80	0,49	1486,7	34,4

---

**Литература**

1. СП 62.13330.2011\*. Свод правил. Газораспределительные системы. Актуализированная редакция СНиП 42-01-2002 (утв. Приказом Минрегиона России от 27.12.2010 N 780) (ред. от 20.11.2019) // М.: Минрегион России, 2011.
  2. ГОСТ Р 58121.1-2018 (ИСО 4437-1:2014). Национальный стандарт Российской Федерации. Пластмассовые трубопроводы для транспортирования газообразного топлива. Полиэтилен (ПЭ). Часть 1. Общие положения (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 31.05.2018 N 296-ст) // М.: Стандартинформ, 2018.
  3. ГОСТ 34715.0-2021. Межгосударственный стандарт. Системы газораспределительные. Проектирование, строительство и ликвидация сетей газораспределения природного газа. Часть 0. Общие требования (введен в действие Приказом Росстандарта от 16.03.2021 N 142-ст) // М.: Стандартинформ, 2021.
  4. ГОСТ 34715.1-2021. Межгосударственный стандарт. Системы газораспределительные. Проектирование, строительство и ликвидация сетей газораспределения природного газа. Часть 1. Полиэтиленовые газопроводы (введен в действие Приказом Росстандарта от 16.03.2021 N 143-ст) // М.: Стандартинформ, 2021.
  5. PAS 1075:2009-04 Pipes made from Polyethylene for alternative installation Techniques – Dimensions, technical requirements and testing (DIN Немецкий Институт Стандартизации Инновации и Стандартизация 6 апреля 2009 г.). URL: <https://egeplast.ie/wp-content/uploads/2019/10/PAS-1075.pdf>.
  6. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (утв. Минэкономки РФ, Минфином РФ, Госстроем РФ 21.06.1999 N ВК 477). М.: изд «Экономика», 2000.
- 
-

**IV Международная научно-техническая конференция****СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ: МАТЕРИАЛЫ, СЫРЬЁ, ТЕХНОЛОГИИ****14–16 сентября 2022 года****НИИ химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина, Дзержинск Нижегородской области**

Приглашаем принять участие в работе IV Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии».

Цель проведения конференции – предоставить участникам уникальную возможность обменяться информацией о новейших научно-технических достижениях в области разработки, исследований свойств и применения клеевых и уплотняющих материалов.

В программу будут включены пленарные доклады ведущих ученых и специалистов, устные и стендовые доклады по актуальным научным проблемам.

В рамках конференции будут обсуждаться следующие вопросы:

- современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых и герметизирующих материалов на основе эпоксидных, уретановых, акриловых и др. соединений;
- новое в технологии получения и применения адгезионных материалов;
- исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для адгезивов;
- синтез и модификация свойств отвердителей, наполнителей, пластификаторов и других модифицирующих добавок для получения клеев и герметиков, перспективы их производства, в т.ч. на российском сырьё;
- современные приборы и методы исследований полимерных материалов.

В рамках конференции планируется проведение Круглого стола «Отраслевая нормативно-техническая база – задачи, проблемы и пути решения», организатором и модератором которого будет Ассоциация производителей клеев и герметиков (АПКГ). Ассоциация производителей клеев и герметиков – уникальная площадка, объединяющая интересы прикладной и практической науки, производства, потребителей, представителей государственных и коммерческих структур химической отрасли.

По итогам конференции будет издан сборник докладов и тезисов конференции, индексируемый в РИНЦ.

Рабочие языки конференции – русский и английский.

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

Приглашаем к информационному сотрудничеству в рамках конференции специализированные издания, а также медиа-ресурсы, связанные с тематикой конференции. Предлагаем следующий пакет для информационных партнёров:

Предоставление статуса официального информационного спонсора конференции.

Размещение информации об информационном спонсорстве в информационных письмах и сборнике трудов конференции.

Предоставление материалов конференции для пресс-релиза в издании информационного спонсора.

**УСЛОВИЯ ДЛЯ СПОНСОРОВ КОНФЕРЕНЦИИ**

Приглашаем к сотрудничеству организации, заинтересованные в развитии исследований, разработок и промышленного производства клеевых и герметизирующих материалов, а также в рекламе собственной продукции и технологий. Предлагаем спонсорские пакеты, содержание и стоимость которых могут быть скорректированы под требования конкретных организаций:

**Генеральный спонсор (200 тыс. руб.):**

Предоставление статуса генерального спонсора конференции.

Размещение информации о спонсорстве в информационных письмах.

Предоставление места для установки стенда спонсора во время работы конференции.

Предоставление возможности выступления с 15-минутным пленарным докладом в первый день работы конференции.

Бесплатное участие в конференции до 5 специалистов компании-спонсора.

Раздача рекламных буклетов и другой печатной информации спонсора участникам конференции при регистрации (в отдельном пакете спонсора или в пакете раздаточных материалов конференции).

Размещение рекламной информации (до двух страниц формата А5) и тезисов доклада спонсора в сборнике трудов конференции.

**Спонсор конференции (100 тыс. руб.):**

Предоставление статуса официального спонсора конференции.

Размещение информации о спонсорстве в информационных письмах.

Предоставление места для установки стенда спонсора во время работы конференции.

Предоставление возможности выступления с 15-минутным пленарным докладом во второй день работы конференции.

Бесплатное участие в конференции до 3 специалистов компании-спонсора.

Раздача рекламных буклетов и другой печатной информации спонсора участникам конференции при регистрации (в отдельном пакете спонсора или в пакете раздаточных материалов конференции).

Размещение рекламной информации (1 страница) и тезисов доклада спонсора в сборнике трудов конференции.

**Спонсор секции / Круглого стола (50 тыс. руб.):**

Предоставление статуса официального спонсора конференции.

Предоставление места для установки стенда спонсора во время работы конференции.

Предоставление возможности выступления с 10-минутным секционным докладом во второй или третий день работы конференции.

Раздача рекламных буклетов и другой печатной информации спонсора участникам конференции при регистрации (в отдельном пакете спонсора или в пакете раздаточных материалов конференции).

Размещение рекламной информации (1 страница) спонсора в сборнике трудов конференции.

**Спонсор Круглого стола (25 тыс. руб.):**

Предоставление статуса официального спонсора конференции.

Раздача рекламных буклетов и другой печатной информации спонсора участникам конференции при регистрации (в отдельном пакете спонсора или в пакете раздаточных материалов конференции).

Размещение рекламной информации (1/2 страницы) спонсора в сборнике трудов конференции.