

# 2023

## 1-2

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

# ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

### Структура и свойства

- ◇ Формирование структуры и свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов с деформирующимся дисперсным наполнителем. **Ч.Н. Нгуен, А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов** 3
- ◇ Подходы к стабилизации термостойких полимеров на примере полифениленсульфида и полимерных композиционных материалов на его основе. **В.В. Битт, Е.В. Калугина, М.Л. Кацевман, А.В. Саморядов** 7
- ◇ Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона. **Е.Ю. Ляшенко, К.А. Яковлева, Т.И. Андреева, Т.Н. Прудскова, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова, Н.Г. Давидьянц** 11
- ◇ Исследование комплекса функциональных свойств фенопластовых композитов с использованием дисперсно-волокнутого наполнителя. **Е.В. Гусев, Н.А. Набойщикова, Т.А. Агеева** 14

### Синтез и технология

- ◇ Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил(С8-С12)-фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и полиаминов методом ИК-спектроскопии. **Н.Р. Абдуллаева, М.Н. Амирасланова, С.Ф. Ахмедбекова, Л.И. Алиева, Р.А. Рустамов, Ш.Р. Алиева, П.Э. Исаева, Э.И. Азизбейли, Ф.А. Мамедзаде** 17
- ◇ Сополимеризация N-[3-диалкиламинопропил]-метакриламидов с акриловыми амидами и эфирами в органических растворителях. **А. Ю. Садиков, О. А. Казанцев, Д. М. Каморин, А. С. Симагин, И. Р. Арифиллин, Д. В. Орехов** 21
- ◇ Сополимеризация бутилметакрилата с циклопропилстиролом и его хлорпроизводными. **С.Б. Мамедли** 27

### Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Влияние добавки органоглины на физико-механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ. **Т.А. Борукаев, А.Х. Маламатов, А.Х. Саламов** 31
- ◇ Исследование механических свойств пленок из смеси ПЭВП с ЛПЭНП с добавлением концентрата мела. **О.И. Абрамушкина, Е.А. Ромахова, И.Н. Цапенко** 35

### Анализ и методы расчетов

- ◇ Исследование физико-механических характеристик модифицированных эпоксидных матриц и армированных пластиков с использованием современных вычислительных комплексов для расчетов. **Д.А. Трофимов, С.И. Шалгунов, И.Д. Симонов-Емельянов** 39
- ◇ Течение вязкой реагирующей жидкости через пористый наполнитель в плоском канале. **А.В. Баранов** 42

- ◇ Абразивный износ материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида. **А.А. Колесников, Е.С. Бокова, А.В. Дедов, В.Г. Назаров** 44

### Применение

- ◇ Влияние защитного диффузионного газового потока на свойства полиэтиленовых газопроводов. **А.Г. Дементьева, В.В. Коврига** 47

### Экология

- ◇ Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей. **А.В. Горбачев, И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, А.В. Канарский, И.В. Захаров, Ю.М. Казаков** 48

## 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

Согласно новым требованиям ВАК аспирантам по биологическим, географическим, физико-математическим и химическим отраслям науки нужно опубликовать не менее двух статей, одну из которых — в изданиях категории K1 или K2 либо в RSCI.

**Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI**

### 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

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Гориловский

д.т.н., проф. Т.Р. 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 15.03.2023 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

117105, г.Москва, Варшавское шоссе, д.28а, этаж 4, офис 414 В

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://www.a1print.ru/>

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 171

## Формирование структуры и свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов с деформирующимся дисперсным наполнителем

### Formation of the structure and properties of highly filled polymer composite materials with a deformable disperse filler

Ч.Н. НГУЕН, А.А. ПЫХТИН, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

TH.N. NGUYEN, A.A. PIHTIN, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia  
nanocntpolimer@gmail.com

В работе рассматриваются основные закономерности структурообразования и получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе деформирующегося дисперсного наполнителя из рисовой соломы (отходы сельскохозяйственного производства) и дисперсии поливинилацетата (ПВА) в воде.

Установлено, что при использовании деформируемого наполнителя порошка рисовой соломы можно получать под высоким давлением (до ~230 МПа) прессования ДНПКМ с типом структуры ВНС и содержанием дисперсного наполнителя до ~90% по объему и с достаточно высоким уровнем физико-механических характеристик – прочность при сжатии ~104 МПа и модуль упругости ~ 3,0 ГПа, что открывает возможности для его широкого применения и получения изделий различного назначения из материалов «зеленой химии».

**Ключевые слова:** дисперсный наполнитель, композиционные полимерные материалы, поливинилацетат, физико-механические свойства

The paper discusses the main patterns of structure formation and the production of highly filled polymer composite materials based on a deformable particulate filler from rice straw (agricultural waste) and a dispersion of polyvinyl acetate (PVA) in water.

It has been established that when using a deformable filler of rice straw powder, it is possible to obtain under high pressure (up to ~230 MPa) pressing DFPCM with the highly-filled type of structure and the content of dispersed filler up to ~90% by volume. Such PCM has a sufficiently high level of physical and mechanical characteristics - compressive strength ~104 MPa and elastic modulus ~ 3.0 GPa, which opens up opportunities for its wide application and production of products for various purposes from "green chemistry" materials.

**Keywords:** dispersed filler, composite polymer materials, polyvinyl acetate, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-3-6

Отходы сельскохозяйственной деятельности в виде рисовой соломы можно с успехом использовать для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с ценным комплексом свойств.

Для решения экологической проблемы необходимо создавать дисперсно-наполненные ПКМ (ДНПКМ) с максимально возможным содержанием дисперсного наполнителя, полученного, например, из рисовой соломы [1–6]. Высоконаполненные полимерные композиционные материалы широко применяются, например, в строительстве – для тепло-, электро-, звукоизоляции и т.д. [7–10].

В основу создания ДНПКМ положены основные закономерности формирования различных типов дисперсных структур, которые согласно классификации можно разделить на: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные (СНС, до предела текучести – СНС-1, с пределом текучести – СНС-2) и высоконаполненные (ВНС) структуры [11].

Максимальную упаковку (параметр  $\varphi_m$ ) порошка рисовой соломы (ПРС) с разным размером частиц определяли по кривой уплотнения порошка под давлением [1].

С увеличением давления от 25 до 475 МПа значение параметра  $\varphi_m$  возрастает с 0,45 до 0,98 об.д., так как частицы ПРС под давлением деформируются и перепрофилируются (рис. 1). Установлено, что частицы ПРС характеризуются внутренней пористостью ( $P_{вн}$ ), которую можно оценить по данным уплотнения под давлением (точка А на рис. 1) – ~20–22%. Внутренняя пористость ПРС до давления формования ~100 МПа практически

не изменяется, остается постоянной и равной 20–22%. При увеличении давления от 100 до 475 МПа внутренняя пористость ПРС снижается с 20 до 2% в результате деформации частиц, что следует учитывать при создании ДНПКМ.

В результате уплотнения и деформирования ПРС под давлением формируются высоконаполненные системы (ВНС), структура и содержание наполнителя в которых зависит от давления формования (от 0,45 до 0,95 об.д.).

Таким образом, параметр  $\varphi_m$  и упаковка частиц ПРС отражает не только процесс перестройки структуры в результате перемещения и уплотнения пористых частиц, а также их деформирование и уменьшение внутренней пористости под давлением.

Анализ кривой уплотнения ПРС показывает, что для создания ДНПКМ с использованием ПРС можно применить два принципиально разных способа их получения. Первый, традиционный, способ заключается в создании полимерного композита, в котором частицы ПРС практически не деформируются, и параметр  $\varphi_m$  достигает ~0,45 об.д. при давлении 0–25 МПа и  $P_{вн} = 20–22\%$ . Алгоритм создания и получения таких ДНПКМ подробно рассмотрен в работе [1].

В настоящей работе рассматривается способ формирования высоконаполненной структуры (ВНС) при достаточно высоких давлениях формования (прессования), при которых частицы ПРС уплотняются и деформируются, а доля наполнителя возрастает с 0,45 до 0,90 об.д. при давлениях от 25 до 230 МПа с уменьшением  $P_{вн}$ .

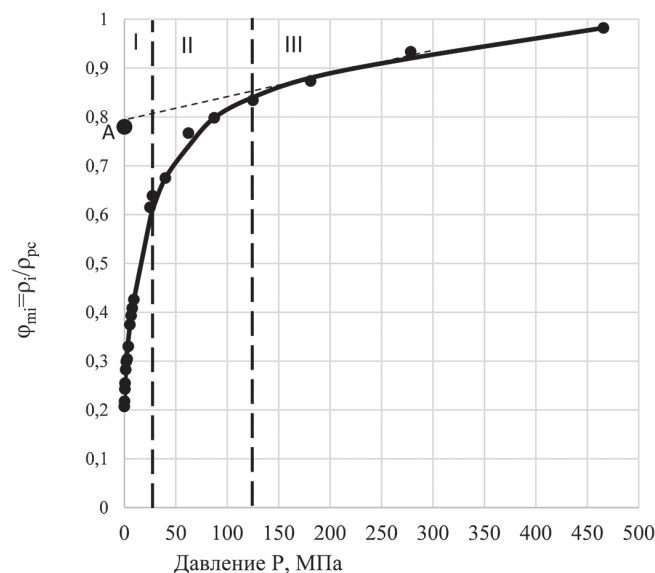


Рис. 1. Зависимость параметра  $\phi_{mf}$  для ПРС исходной фракции со средним диаметром частиц  $d_{ср} = 250$  мкм от давления уплотнения.

Представляло интерес изучить основные закономерности формирования структуры типа ВНС с разным содержанием деформирующегося наполнителя (ПРС) и оценить комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ.

В этом случае формируется структура типа ВНС с параметром  $\phi_m$  от 0,45 до 0,90 об.д., а монолитность и пористость ДНПКМ будет зависеть от величины давления, которое создается в процессе переработки и формования изделия различными методами. Учитывая высокие значения необходимого давления (от 25 до 230 МПа) для формования (рис. 1), можно предположить, что основными методами переработки таких ДНПКМ являются прессование под давлением, штранг-прессование, пресс-литье и плунжерная экструзия [7].

Особый интерес приобретает проектирование составов ДНПКМ с деформируемыми частицами наполнителей под давлением, у которых параметр  $\phi_m$  в технологическом процессе получения и переработки под давлением может существенно меняться при увеличении давления, возрастая до предельных значений  $\sim 0,90\text{--}0,98$  об.д.

Содержание наполнителя ПРС с разными типами структур ДНПКМ рассчитывали, как:

$$\phi_n = (1 - \theta)\phi_m, \text{ об.д.} \quad (1)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $\phi_n = f(\theta)$  для дисперсных систем с параметром  $\phi_m = f(P)$ .

Построение структуры в ДНПКМ с деформирующимся наполнителем ПРС происходит по двум разным механизмам: механизм 1 – до значения параметра  $\phi_m \approx 0,45$  об.д. (область 1), при котором он практически не зависит от давления и обобщенный параметр  $\theta$  уменьшается до  $\rightarrow 0$ ; механизм 2 – параметр  $\phi_m$  является функцией давления и возрастает с 0,45 до 0,90 об.д. при  $P = 25\text{--}230$  МПа (область 2) согласно кривой уплотнения, при этом параметр  $\theta$  равен нулю и уплотнение системы происходит в результате уменьшения значения обобщенного параметра  $B_{\max} = 0,55$  (недоступная доля полимерной части для заполнения объема между частицами при  $\theta = 0$  об.д. и  $\phi_n = 0,5$  об.д.) от 0,55 об.д. до  $\approx 0,10$  об.д. (рис. 2) и снижения  $P_{вн}$  с 22 до 10%.

Таблица 1. Составы монолитных ДНПКМ с типом структуры ВНС и разным содержанием деформирующегося наполнителя ПРС, рассчитанные для разных давлений формования.

№ п/п	Давление формования, МПа	Содержание компонентов, об. д.			Содержание компонентов после удаления $H_2O$ , об.д.		Плотность, г/см <sup>3</sup>		Пористость ДНПКМ, %
		ПРС	ПВА	$H_2O$	ПРС	ПВА	$\rho_{км}$	$\rho_{экс}$	
1	25	0,35	0,23	0,42	0,60	0,40	1,41	1,38	2,35
2	50	0,45	0,19	0,35	0,70	0,30	1,45	1,42	1,90
3	60	0,52	0,17	0,31	0,75	0,25	1,46	1,44	1,70
4	90	0,60	0,15	0,25	0,80	0,20	1,48	1,46	1,35
5	150	0,67	0,12	0,21	0,85	0,15	1,50	1,49	0,95
6	230	0,76	0,08	0,15	0,90	0,10	1,52	1,51	0,66

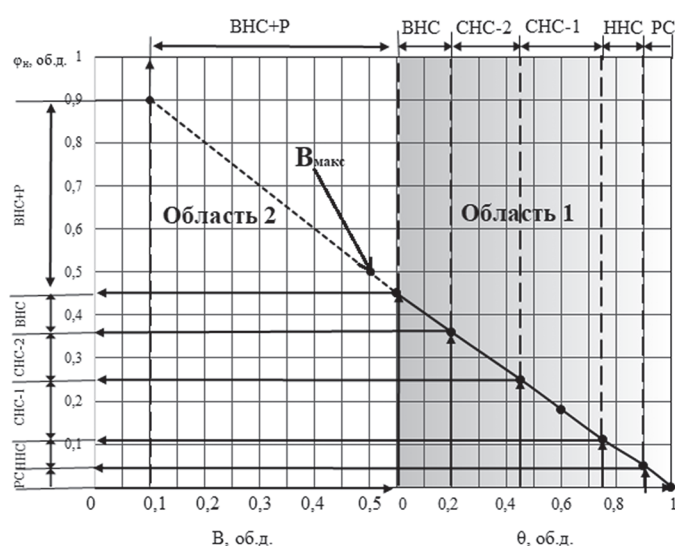


Рис. 2. Зависимость содержания деформирующегося под давлением ПРС в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра  $B$  и  $\theta$  при  $\phi_n \approx f(P)$ .

По механизму 1 можно получать ДНПКМ различных типов структур (РС, ННВ, СНС-1, СНС-2 и ВНС) по традиционной технологии с использованием процесса смешения исходных компонентов (полимер и деформирующийся наполнитель) и переработки различными методами (экструзия, литье под давлением, каландрование и т. д.).

По механизму 2 можно получить высоконаполненные системы (ВНС), содержание деформирующегося наполнителя и монолитность которых зависит от давления формования ( $P$ ), согласно кривой уплотнения под давлением. Такие ДНПКМ практически не текут, и их получают в основном методами прессования под давлением, штранг-прессования и т.д.

Частицы ПРС, как установлено экспериментально, обладают внутренней пористостью ( $P_{вн}$ )  $\sim 22\%$ , а их начальная плотность составляет  $1,21$  г/см<sup>3</sup> (до  $P \leq 100$  МПа). Начиная с давления  $\sim 125$  МПа частицы уплотняются и значение  $P_{вн}$  снижается до  $\sim 10\%$  с повышением давления до  $P \approx 230$  МПа. Дальнейшее повышение давления до  $\sim 500$  МПа приводит к уменьшению внутренней пористости до  $P_{вн} \rightarrow 0$ , и плотность частиц ПРС достигает своего максимума –  $1,55$  г/см<sup>3</sup> (истинная плотность вещества).

При проектировании составов ДНПКМ и режимов их переработки необходимо учитывать, что внутренние поры частицы ( $P_{вн}$ ) могут полностью или частично заполняться или не заполняться полимерным связующим (матрицей), и процесс пропитки зависит от давления получения материала или формования изделия.

Задача значительно упрощается при применении непористых частиц деформирующихся наполнителей, у которых  $P_{вн} \approx 0$ .

Необходимо также отметить, что при деформировании частиц накапливается упругая энергия, и снятие давления приводит к обратимой деформации, расширению системы и частичному восстановлению формы частиц, как, например, это наблюдается у резиновой крошки [12].

В качестве дисперсного наполнителя для создания ДНПКМ использовали исходную фракцию порошка рисовой соломы с диаметром частиц  $d_{ср} \approx 250$  мкм и  $P_{вн} = 22\%$ , которые получали по разработанной ранее технологии смешения [1]. Для получения ДНПКМ применяли низковязкое полимерное связующее на



основе водной дисперсии винилацетата в воде, которое хорошо смачивает поверхность целлюлозы и может заполнять внутренние поры частиц ПРС.

По данным уплотнения частиц ПРС под давлением (рис. 1) были рассчитаны составы ДНПКМ с типом структуры ВНС и разным содержанием дисперсного наполнителя, которое можно достичь при различных давлениях формования.

Для проведения исследований использовали шесть различных составов ВНС с разным содержанием ПРС, которые достигаются при различных давлениях формования (таблица 1). Основные характеристики ПВА, используемые в работе: плотность  $\rho_{\text{ПВА}} = 1,20 \text{ г/см}^3$ , температура стеклования  $T_{\text{ст}} = 28^\circ\text{C}$ , температура плавления  $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$ , температура деструкции  $T_{\text{д}} = 170^\circ\text{C}$  [13], модуль упругости при растяжении  $E_{\text{ПВА}} = 300 \text{ МПа}$  [14]. Плотность ПРС  $\rho_{\text{ПРС}} = 1,21 \text{ г/см}^3$  (с учетом внутренней пористости), непористого ПРС –  $\rho_{\text{ист.}} = 1,55 \text{ г/см}^3$  [1].

По кривой уплотнения (рис. 1) при  $\phi_n \leq 0,8$  об.д. ( $P \leq 90 \text{ МПа}$ ) внутренняя пористость ПРС  $P_{\text{вн}} \approx 22\%$ , тогда  $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n \leq 0,8) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,21 \text{ г/см}^3$ ; при  $\phi_n = 0,85$  об.д. ( $P = 150 \text{ МПа}$ ) внутренняя пористость ПРС составит  $P_{\text{вн}} \approx 15\%$ , тогда  $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n = 0,85) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,32 \text{ г/см}^3$ ; при  $\phi_n = 0,90$  об.д. ( $P = 230 \text{ МПа}$ ) внутренняя пористость ПРС  $P_{\text{вн}} \approx 10 \text{ об.}\%$ , тогда  $\rho_{\text{ПРС}} (\phi_n = 0,90) = \rho_{\text{ист.}} (1 - P_{\text{вн}}) = 1,4 \text{ г/см}^3$ .

ПРС вводили в водную дисперсию ПВА и тщательно перемешивали. Для удаления воды из состава связующего и получения порошка ПРС + ПВА полученные системы сушили в термощкафу при  $T = 110^\circ\text{C}$  в течение двух часов до полного удаления влаги (до постоянной массы). Для распределения ПВА в наполненной системе проводили дополнительное смешение в смесителе типа Brabender при  $T = 110^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

После дополнительного смешения получали порошок и для всех составов ДНПКМ определяли плотность и пористость. При расчете пористости ДНПКМ были получены отрицательные значения, что указывает на заполнение внутренних открытых пор ПРС расплавом ПВА при высоких температурах и давлениях формования ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ).

Образцы ДНПКМ из порошка ПРС+ПВА для определения прочности при сжатии по ГОСТ 4651-2014 получали в закрытой форме методом прессования при  $100^\circ\text{C}$  и давлениях: 25, 50, 60, 90, 150 и 230 МПа. Выбор давления прессования для разных составов ДНПКМ осуществляли согласно кривой уплотнения ПРС. Данные значения давлений являются необходимыми для получения монолитных составов ДНПКМ с минимальной пористостью (рис. 1). Охлаждение образцов до температуры  $20^\circ\text{C}$  проводили в глухой металлической форме под давлением.

Учитывая эффект заполнения пор расплавом ПВА, при расчете составов ДНПКМ можно не учитывать внутреннюю пористость частиц ПРС и их плотность принять равной  $\sim 1,55 \text{ г/см}^3$ . В таблице 1 приведены составы ДНПКМ с типом структуры ВНС при условии полного заполнения внутренних пор расплавом ПВА.

По завершении процесса изготовления таблетки и снятия давления происходит процесс обратимой деформации образца ДНПКМ, сопровождающийся увеличением высоты от 1,8 до 7% (при давлении прессования от 25 до 230 МПа соответственно).

Изменение высоты таблетки ( $\Delta h$ , %) после снятия давления и извлечения ее из формы рассчитывали, как:

$$\Delta h = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \cdot 100\%$$

где:  $h_1$  – высота таблетки под давлением, мм;  $h_2$  – высота таблетки после снятия давления, мм

Однако обратимые деформации не оказывают существенного влияния на изменение структуры и конечную пористость образцов ДНПКМ.

Результаты исследований показали, что ПВА при температуре формования  $T = 100^\circ\text{C}$  и при давлении 230 МПа практически полностью заполняет расплавом пространство внутренней пористости частиц ПРС.

Прочность при сжатии образцов ВНС с разным содержанием ПРС, полученных при заданных давлениях формования, определяли по ГОСТ 4651-2014 на универсальной испытательной машине ИИ140М «ТОЧПРИБОР-КБ» (Россия).

Результаты исследования комплекса физико-механических характеристик для образцов на основе ПВА + ПРС приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Характеристики ДНПКМ на основе ПВА + ПРС.**

№ п/п	Состав, об.д.		Давление формования, МПа	$P$ , %	$\sigma_{\text{сж}}$ , МПа	$E_{\text{сж}}$ , ГПа	$\epsilon_{\text{сж}}$ , %
	ПРС	ПВА					
1	0,60	0,40	25	2,35	48,75	1,83	18,82
2	0,70	0,30	50	1,94	64,76	2,29	14,72
3	0,75	0,25	60	1,54	70,87	2,56	12,35
4	0,80	0,20	90	1,35	82,74	2,8	10,96
5	0,85	0,15	150	0,83	94,29	2,87	10,46
6	0,90	0,10	230	0,66	103,7	3,05	10,16

Следует отметить, что с увеличением содержания дисперсного наполнителя (ПРС) в составе ДНПКМ с 0,60 до 0,90 об.д. наблюдается заметный рост физико-механических характеристик. Так, при увеличении давления с 25 до 230 МПа пористость ДНПКМ снижается с 2,35 до 0,66% при этом прочность при сжатии возрастает с 49 до 104 МПа, т.е. практически в  $\sim 2$  раза, а модуль упругости – с 1,8 до 3,0 ГПа. Деформация ДНПКМ на основе ПРС + ПВА с типом структуры ВНС изменяется в пределах от 10 до 19%.

Таким образом, получены ДНПКМ на основе деформирующегося дисперсного наполнителя (ПРС) под высоким давлением формования с высокой прочностью и модулем упругости, в которых содержание дисперсной фазы может достигать  $\sim 80$ – $90\%$  по объему, что, несомненно, важно для утилизации отходов сельскохозяйственного производства.

Экологически чистые ДНПКМ на основе ПВА + ПРС отвечают всем параметрам «зеленой химии», биodeградируют и не загрязняют окружающую среду.

По своим физико-механическим характеристикам предлагаемые материалы могут с успехом заменить широко используемые полимерные термопласты.

### Заключение

Впервые получены данные о влиянии состава и давления прессования на структуру, пористость и физико-механические характеристики ДНПКМ на основе термопластичного полимера ПВА и деформирующегося под давлением дисперсного наполнителя – порошка рисовой соломы (ПРС) из отходов сельского хозяйства.

Разработана технология создания ДНПКМ с деформирующимися частицами дисперсной фазы, характеризующейся внутренней пористостью частиц.

Показано, что при использовании деформируемого наполнителя ПРС можно получать под высоким давлением (до  $\sim 230 \text{ МПа}$ ) прессования ДНПКМ с типом структуры ВНС, содержанием дисперсного наполнителя от 45 до  $\sim 90\%$  по объему и высоким уровнем физико-механических характеристик – прочность при сжатии  $\sim 104 \text{ МПа}$  и модуль упругости  $\sim 3,0 \text{ ГПа}$ , что открывает широкие возможности для применения и получения изделий различного назначения.

### Литература

1. Нгуен Ч.Н., Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. / Дисперсные деформирующиеся частицы, расчет составов и технология получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов. // Пластические массы. 2022. №5–6, С. 39–44.
2. Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Производство термопластичных композиционных материалов на основе растительных отходов АПК // Инновационные технологии и оборудование. 2015. №1. С. 26–29.
3. Руденко Б.Д., Плотников С.М. Математическая модель прессования плит на основе измельченной соломы и термопласта // Вестник КрасГАУ. 2012. №5. С. 71–75.
4. Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Котина Е.А. Модификация термопластичных композитов с растительным наполнителем – минеральными тонкодисперсными частицами // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №2. С. 74–77.

5. Кузьмин А.М., Водяков В.Н. Влияние ориентации на физико-механические свойства термопластичных композитов с растительным наполнителем // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №13. С. 58–60.
  6. Меняйло-Басистая И.А. Изучение процесса получения целлюлозосодержащих полуфабрикатов из тресты льна масличного // Вестник БГТУ. 2013. №2 (25). С. 37–41.
  7. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
  8. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Использование резиновой крошки в качестве наполнителя термопластов (обзор) // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1 (253). С. 37–44.
  9. Старокадомский Д.С., Решетник М.Ю. Возможности самореставрации кариозных, воспалительных и травматических повреждений зубных и околозубных тканей, посредством порошковых композиций на основе диспергированных растительных фрагментов в смеси с нано-кремнезёмом и минеральными микро- и наночастицами, а также высоконаполненных эпоксидных полимерных композиций // Кронос: естественные и технические науки. 2022. №1 (39). С. 3–16.
  10. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Оценка эксплуатационной совместимости композиций на основе модельных смесей резиновая крошка – пластик // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. №1 (253). С. 48–53.
  11. Polymer Science – Series D Volume 13, Issue 3, 1 July 2020, Pages 265–269. Classification of Disperse-Filled Polymer Composite Materials on the Basis of Lattice Type and Structure Principle (Article). Simonov-Emel'yanov, I.D. MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454, Russian Federation.
  12. Yang M, Guo Z, Zhang W, Chen G and Zhang L (2020) Static and Dynamic Compressive Stress-Strain Behavior of Recycled Tire Crumb Rubber Mortar. Front. Mater. 7:552043. doi: 10.3389/fmats.2020.552043.
  13. Клей ПВА. <https://inlnk.ru/DB65Rd>. [дата обращения 26/06/2022].
  14. Geisari, N; Kalnins, M (2016). Poly (vinyl alcohol) – poly (vinyl acetate) composite films from water systems: formation, strength-deformation characteristics, fracture. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 111, 012009–. doi:10.1088/1757-899X/111/1/012009.
-

# Подходы к стабилизации термостойких полимеров на примере полифениленсульфида и полимерных композиционных материалов на его основе

## Approaches to stabilization of heat-resistant polymers by the example of polyphenylene sulfide and polymer composite materials based on it

*B.B. БИТТ<sup>1</sup>, Е.В. КАЛУГИНА<sup>1</sup>, М.Л. КАЦЕВМАН<sup>2</sup>, А.В. САМОЯДОВ<sup>3</sup>*

*V.V. BITT<sup>1</sup>, E.V. KALUGINA<sup>1</sup>, M.L. KATSEVMAN<sup>2</sup>, A.V. SAMORYADOV<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «НПП «ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН), Москва, Россия

<sup>1</sup> POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

<sup>2</sup> R&P POLYPLASTIC, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
Kalugina@polyplastic.ru

В статье проанализированы общие закономерности термоокислительной деструкции термостойких полимеров в температурно-временном интервале переработки и эксплуатации полимерных композиционных материалов на их основе и предложены оптимальные подходы к стабилизации.

**Ключевые слова:** полисульфоны, полиимиды, полифталамиды, полиэфиркетоны, полифениленсульфид, жидкокристаллические полимеры

The article analyzes the general patterns of thermooxidative destruction of heat-resistant polymers in the temperature-time interval of processing and operation of polymer composite materials based on them and suggests optimal approaches to their stabilization.

**Keywords:** polysulfones, polyimides, polyphthalamides, polyetherketones, polyphenylene sulfide, liquid crystal polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-7-10

Процессы деструкции, происходящие в температурно-временном интервале переработки, определяют потерю эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов. Особенно это относится к термостойким полимерам (ТП) с интервалом переработки вблизи 300°C и выше.

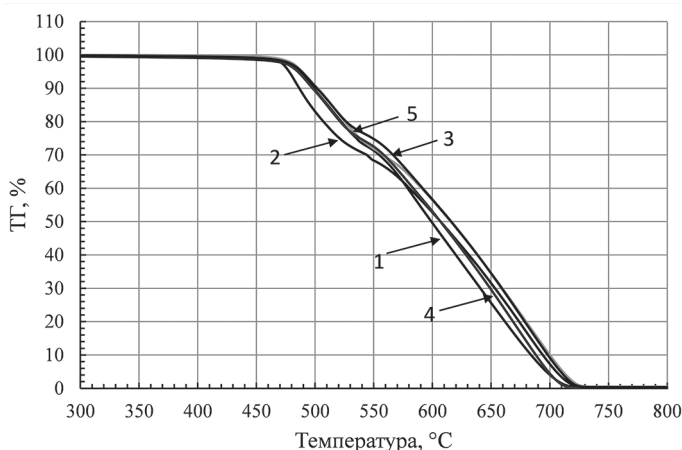


Рис. 1. Термограммы динамического ТГА на воздухе при скорости нагрева 5°C/мин образцов ПФС, различающихся молекулярной массой: 1 – ПТР 750 г/10 мин, 2 – ПТР 160 г/10 мин, 3 – ПТР 30 г/10 мин, 4 – ПТР 145 г/10 мин, 5 – ПТР 250 г/10 мин (значения указаны при T = 320°C, нагрузка 5 кг).

Первое важное сходство в деструкционном поведении всех исследованных ТП (полиимидов – ПИ и ПАИ, полисульфонов – ПСФ, полиэфиркетонов – ПЭК, жидкокристаллических полимеров – ЖКП и др.) [1, 2] – полимеры поглощают кислород уже при относительно низких температурах (150°C). При температурах, когда становится возможным в реальном времени проследить кинетику поглощения кислорода (200°C и выше), полимеры

вне зависимости от температуры испытания демонстрируют одинаковый кинетический тип окисления – двухстадийный процесс по ТГА (рис. 1, 2), последовательно следующий законам первого и нулевого порядков. Судя по имеющимся литературным данным [1, 2], кинетика твердофазного окисления включает еще одну стадию, связанную с автоускорением процесса.

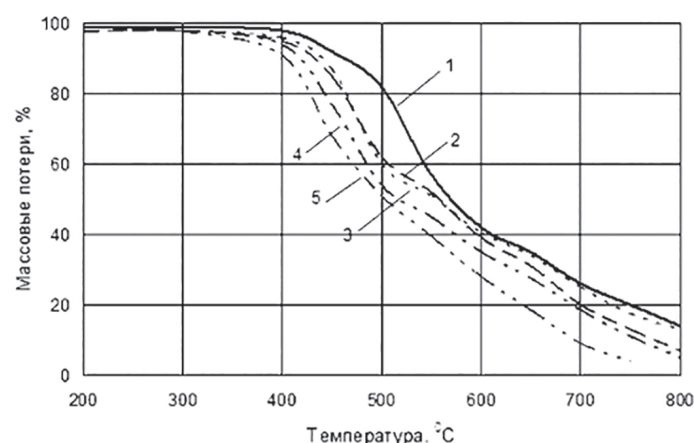


Рис. 2. ТГА на воздухе со скоростью нагрева 5°C/мин. жидкокристаллических сополиэфиров на основе п-оксибензойной, тере- и изофталевой кислот, различающихся содержанием изофталевой кислоты: 1 – КИ 0, 2 – КИ 25, 3 – КИ 50, 4 – КИ 75, 5 – КИ 100

Особый интерес вызывает начальный этап старения, на котором поглощение кислорода и выделение газообразных продуктов следует кинетическому закону 1-го порядка. На этом этапе отмечены заметные изменения химической структуры (формирование кислородсодержащих фрагментов) и, как следствие, изменение физико-механических характеристик. Быстрое развитие и завершение этого этапа наводит на мысль о возможных аномалиях в

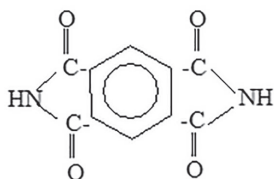
структуре полимеров. Если первая стадия старения ТП является артефактом, и определенными методическими приемами ее можно снять, то кинетика процесса приводит к довольно распространенному кинетическому типу термоокисления, при котором первоначально медленно развивающееся окисление с индукционным периодом переходит в автоускоренный режим. Однако для всех исследованных термостойких гетероцепных полимеров налицо все признаки радикально-цепного разветвленного процесса окисления – сигмоидальный характер поглощения кислорода практически без индукционного периода. Отнесение первой стадии окисления за счет неадекватности структуры полимеров, с которыми проводились эксперименты, невозможно, поскольку противоречит экспериментальным данным. Рассмотрим эти противоречия подробнее.

В первой стадии термоокисления в виде оксидов углерода удаляется около 10% углерода. Если отнести этот процент к содержанию в полимерах аномальных структур, окажется, что разноразность слишком высока, намного выше чувствительности спектральных методов. Между тем, предварительные анализы исследованных ТП, например, показали их соответствие постулируемым формулам, т.е. ПСФ отвечает структуре полисульфона на основе бисфенола А, ПАИ – жирноароматическому полиимиду на основе пиромеллитового диангидрида (ПДА) и додекамтилендиамина и т.д.

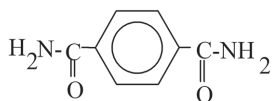
Хотя считается, что примеси оказывают негативное воздействие на скорость термических превращений, это влияние несопоставимо с мощностью проявления первой стадии старения ТП за счет окисления (особенно при высоких температурах переработки).

Кроме того, хотя каждая стадия старения отличается кинетикой процесса, состав продуктов деструкции практически одинаков. Мы не наблюдали характерных продуктов термических превращений растворителей, использованных в синтезах соответствующих полимеров, практически отсутствуют олигомерные продукты, выделения которых следовало бы ожидать, если принять версию о статистическом нарушении регулярной структуры аномальными термически лабильными группировками. Зато при высокотемпературном термоокислении наблюдается целый набор тяжелых олигомерных продуктов: в ПАИ – практически все гомологи, в ПСФ, ПФС, ПЭИ, полифталамидах (ПФА) и ЖКП и др. – набор фрагментов структуры.

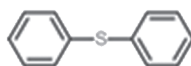
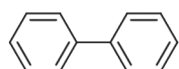
Согласно [3], дефектные участки, разрушаясь в первую очередь, инициируют распад основной структуры полимера. Практически не остается альтернативы положению о том, что первая стадия старения ТП связана с особенностями их химического строения. Подобный кинетический тип окисления демонстрируют также ПИ, полифенил- и сополиимидофенилхиноксалины [2]. Второе важное сходство в деструкционном поведении ТП – образование сходного типа (с учетом строения элементарного звена) продукта деструкции, а именно, в ПАИ и ПИ это ПДИ.



В ПФА – это амид ТФК



В ПФС – дифенил сульфид, дифенил



Факт образования этих продуктов в результате термоокисления соответствующих полимеров ранее мало описан в литературе, дает новую информацию к пониманию механизма старения ТП. Для

выделения подобных фрагментов необходимо произвести «удар» и «вырвать» эти структуры из макромолекулы.

Если первичная атака кислорода происходит по закону случая, то в развитии окисления проявляется определенная тенденция к активации.

ПДИ, амид-ТФК, ДФС – продукты исключительно термоокисления. В отсутствие кислорода они не образуются. Поэтому роль кислорода не может быть сведена лишь к окислению продуктов термораспада.

Общим для всех ТП является межмолекулярное сшивание, приводящее к полной потере растворимости полимеров в тех растворителях, в которых они растворялись до термоокисления. При относительно низких температурах сшивание либо не происходит, либо происходит гораздо медленнее. В условиях высокотемпературного окисления кислород активирует процесс сшивания и разветвления. Вероятно, это еще одно доказательство активирующего действия кислорода в одном месте макромолекулы, а затем вдоль полимерной цепи. Только так можно объяснить образование продуктов (амида ТФК, ПДИ) в соответствующих полимерах. Здесь хорошо работает известная гипотеза об образовании молекулярных комплексов макромолекулы с кислородом.

При анализе внешних проявлений термостарения ТП напрашивается вывод об их общих закономерностях:

- кинетические особенности процессов окисления сходны;
- сходен с учетом структуры элементарного звена, и набор продуктов термоокисления;
- одинакова тенденция к разветвлению и сшиванию макроцепей.

Таким образом, механизмы термоокисления изученных полимеров близки. Различия в термическом поведении носят в основном количественный характер.

Рассмотрим процесс термоокисления при высоких температурах переработки.

Прочность связи О–О в этой молекуле  $O_2$  равна 493 кДж/моль. При деструкции ТП образуются продукты, содержащие половину молекулы  $O_2$  – CO,  $H_2O$ , хиноны, т.е. в ходе окисления происходит деление молекулы  $O_2$ . В теории окислительных процессов, включая теорию горения, деление  $O_2$  возможно по энергетическим соображениям лишь через образование пероксидов или пероксирадикалов. Учеными ИХФ РАН открыто явление изотопного обогащения по кислороду в реакциях окисления углеводородов и углеводородных полимеров [4, 5]. Теория объясняет это явление спиновыми эффектами при квадратичной рекомбинации пероксидных радикалов и макрорадикалов. В какой-то степени само по себе явление можно расценить как косвенное доказательство участия пероксидных радикалов в термоокислительном процессе.

Реакция инициирования окисления в жестких структурах  $RH + O_2 = R\cdot + HO_2\cdot$  требует энергетических затрат, равных прочности связи ( $E_{R-H} - 196$  кДж/моль, а для ароматических структур – 251–263 кДж/моль). Таким образом, перевод макромолекулы в активное состояние через электронно-возбужденное почти на 40 кДж/моль энергетически более выгоден, чем по обычной (для алифатических полимеров) реакции Р–Н-связи с молекулярным кислородом. Вклады электронного возбуждения обсуждались в работах Белякова и сотр. еще в середине прошлого века, отмечались световые вспышки при термоокислении [5].

Кислород легко присоединяется к ароматической системе, находящейся в триплетном состоянии, по существу, через бирадикал. Образуется внутренний пероксид или эндопероксид. С помощью квантово-химических расчетов доказана возможность этого акта инициирования [2, 7]. При образовании эндопероксида на ароматическом ядре происходит изменение исходной  $\pi$ -системы соединения, отвечающее локализации двух  $\pi$ -электронов ядра. Соответствующее изменение  $\pi$ -электронной энергии можно рассматривать как энергию локализации ( $\alpha_d$ ) [8]. Распад эндопероксидов приводит к появлению кислородсодержащих структур в фениленовой структуре. Акты электронного возбуждения, образования и распада эндопероксидов составляют начальный этап окисления.

Проведенные исследования показали, что примеси, содержащиеся в исследованных ПФС, не оказывают существенного влияния



на термостабильность. Целесообразно было оценить влияние этих примесей на технологические свойства базового полимера.

В температурном интервале переработки 290–340°C, судя по результатам хромато-масс-спектрометрии, идентифицированы осколки макромолекулы ПФС длиной  $[-S-Ph-]_{1-6}$ , а также окисленные структурные фрагменты типа эндопероксидов ( $m/z$  270) и п-дихлорфенил-сульфоксид ( $m/z$  270).

Идентифицированные в составе продуктов деструкции ПФС эндопероксиды являются первичными продуктами окисления ПФС – типичного представителя полигетероариленов [9]. При плавлении ПФС на воздухе или даже в инертной среде с небольшими примесями кислорода (например, при вакуум-экструзии) наблюдается интенсивное поглощение кислорода. На рис. 3 представлены термограммы динамического ДСК в воздушной среде для нестабилизированного ПФС и с добавкой 1 мас.% фенольного АО.

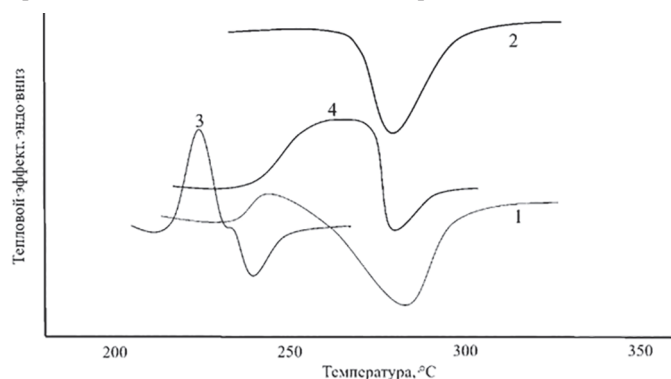


Рис. 3. Термограммы ДСК в воздушной среде: 1 – композиция ПФС без антиоксиданта, 2 – композиция ПФС с добавлением фенольного АО; 3 – нестабилизированный ПБТ, 4 – нестабилизированный ПЭТФ.

Следует отметить, что в диапазоне 230–250°C в нестабилизированном образце наблюдается экзотермический эффект, связанный с поглощением кислорода. Эндотермический пик плавления в нестабилизированном и стабилизированном образцах обнаруживается в диапазоне температур 260–290°C. Аналогичная картина характерна для большинства термостойких полимеров, но особенно выражена в алифатико-ароматических структурах, например, в ПЭТФ и ПБТ (рис. 3).

При экструзии нестабилизированного ПФС визуально наблюдается интенсивное пожелтение расплава при выходе из сопла.

Классическое ингибирование окислительных процессов основывается на обрыве кинетических цепей окисления и дезактивации разветвляющихся промежуточных продуктов. В случае ТП цепной характер процесса не представляется очевидным. Обрыв цепи на химических добавках предполагает инертность оставшегося радикала ингибитора. При температурах выше 200°C эти радикалы активны. Поэтому классические антиоксиданты неэффективны при высоких температурах.

Термостабилизацию ТП следует осуществлять в направлении снижения перехода структур в электронно-возбужденное состояние (тушения этих состояний), предотвращения образования комплексов с переносом зарядов (взаимодействия или комплексообразования  $O_2$  с ароматическими фрагментами) для снижения их реакционной способности и, наконец, дезактивации свободных радикалов.

Высокие температуры плавления (285°C) и переработки (290–340°C) ПФС не позволяют использовать все классические термостабилизаторы ввиду их низкой термостойкости при этих температурах [10, 11], за исключением, пожалуй, соединений металлов переменной валентности. Но соединения переходных металлов не всегда применимы для стабилизации полимеров для изделий спецтехники, в частности, электроники [2, 11].

Для проведения исследований по стабилизации технологических характеристик ПФС в расплаве и сохранности его свойств в твердой фазе были использованы антиоксиданты следующих химических классов:

- стерически затрудненные фенолы (СЗФ) – первичные антиоксиданты – ингибиторы свободных радикалов;
- стерически затрудненные фосфиты (СФ) – вторичные антиоксиданты – ингибиторы гидропероксидов;

– стерически затрудненные амины HALS – тушители/гасители свободных радикалов, образованных в результате электронно-возбужденных состояний.

СЗФ – наиболее часто используемые антиоксиданты, высокоэффективные в широком спектре применений. Они подходят для высокотемпературной стабилизации при переработке и эксплуатации конструкционных полимеров на базе полиамидов, полибутилентерефталата и др. инженерных термопластов. Также часто используются синергические смеси СЗФ с СФ. Опробование стерически затрудненных аминов HALS обусловлено их высокой эффективностью, как показано в работе [12], в качестве стабилизаторов при переработке термостойких полимеров.

Исследуемые стабилизаторы вводили в ПФС в количествах от 0,1 до 1,0 масс. %. Наиболее эффективным из фенольных антиоксидантов оказался аминфенол, среди фосфитов – дифосфиты на основе пентаэритрита, а также HALS.

Так, технологическая термостабильность при 290°C по соотношению  $PTP_5 \text{ мин} / PTP_{20 \text{ мин}}$  с добавкой 1 масс.% HALS = 2,0, а смеси аминфенол/дифосфит (0,5/0,5) = 2,3 против 3 для исходной модифицированной композиции. Важно отметить, что цвет стабилизированной композиции ПФС более светлый, что фактически наглядно демонстрирует эффективность термоокислительной стабилизации в расплаве.

На рис. 4 представлены данные для композиций с антиоксидантами, наиболее эффективными при переработке.

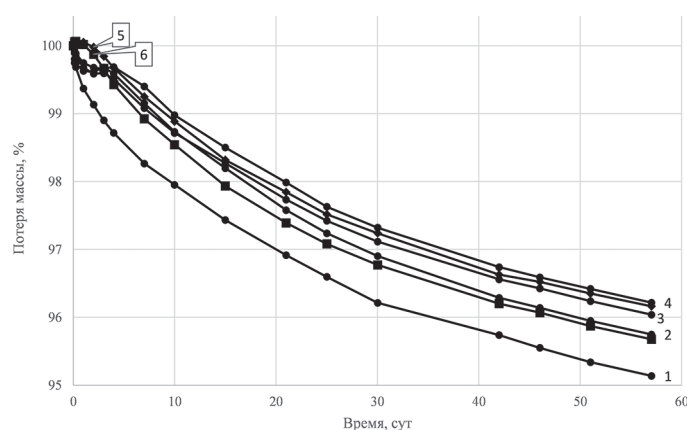


Рис. 4. Потери массы нестабилизированной и стабилизированной композициями ПФС при твердофазном старении на воздухе в течение 57 дней при 200°C: 1 – композиция без АО, 2 – рецептура 1, 3 – рецептура 2, 4 – рецептура 3, 5 – рецептура 4, 6 – рецептура 5.

Из данных рис. 4 видно, что наибольшая потеря массы наблюдается у нестабилизированного образца. Образцы, стабилизированные HALS и фосфитом, в течение первых 72 часов проявляют тенденцию к прибавлению массы, что связано с поглощением кислорода – образованием и накоплением в макромолекуле кислородсодержащих структур – эндопероксидов. Механизм действия этих добавок направлен на ингибирование пероксидных и гидропероксидных радикалов, вероятно, поэтому на начальных стадиях термоокисления (до образования и накопления  $PhO^* PhOO^*$ ) мы наблюдаем прирост на кривой массовых потерь. Композиция, стабилизированная фенольным АО – ингибитором свободных радикалов, практически не теряет массу на ранних стадиях термоокисления, однако уже спустя 100 и более часов старения, судя по характеру кривой, скорость реакции во всех композициях одинакова. Стабилизирующий эффект проявляется в величине массовых потерь при каждой конкретной экспозиции в стабилизированных образцах и нестабилизированном образце.

Закономерности термоокисления, выявленные при изучении базовых полимеров, необходимо учитывать при стабилизации полимерных композиционных материалов на их основе.

## Литература

1. Калугина Е.В., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Полиалканимиды. СПб: Научные основы и технологии, 2008. – 262 с.
2. Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Thermal stability of engineering heterochain thermoresistant polymers. – Boston, 2004. – 279 p.

3. Праведников А.Н. Термическая деструкция полимеров с циклами в цепи. Сообщение на 5-й полимерной школе, посвященной методам синтеза и исследования термостойких полимеров. – Гомель, 1972, 12 с.
  4. Бучаченко А.Л., Галимов Э.М., Ершов В.В., Никифоров Г.А., Першин А.Д. Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях. – Докл. АН СССР, 1976 – т. 228, №2, с. 379–381.
  5. Бучаченко А.Л., Ясина Л.Л., Махов С.В., Галимов Э.М. Магнитный изотопный эффект и обогащение  $^{17}\text{O}$  при окислении полипропилена. – Докл. АН СССР, 1981 – т. 260, №5, с.1143–1145.
  6. Беликов В.К., Белякова И.В., Козлова М.В., Окунев П.А., Тараканов О.Г. Влияние химического строения полигетероариленов на устойчивость к термоокислению. – Высокомол. соедин., 1973 – т. А15 – №12, с.2635–2642.
  7. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М.: Химия, 1979.
  8. Базилевский М.Б. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул. – М.: Химия, 1969. – 303 с.
  9. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. – М.: Наука, 1969. – 414 с.
  10. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1986. – 252 с.
  11. Калугина Е.В. Термические превращения и стабилизация некоторых термостойких гетероцепных полимеров. Дис. док. хим. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2003. – 342 с.
  12. Андреева М.Б. Термические превращения и стабилизация алифатико-ароматических полиамидов и смесей на их основе: Дис. канд. техн. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2002. – 182 с.
- 
-

**Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона****Composite materials based on polyetheretherketone**

*Е.Ю. ЛЯШЕНКО<sup>1</sup>, К.А. ЯКОВЛЕВА<sup>2</sup>, Т.И. АНДРЕЕВА<sup>1</sup>, Т.Н. ПРУДСКОВА<sup>1</sup>,  
Т.П. КРАВЧЕНКО<sup>2</sup>, И.Ю. ГОРБУНОВА<sup>2</sup>, Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ<sup>2</sup>*

*E.Y. LYASHENKO<sup>1</sup>, K.A. YAKOVLEVA<sup>2</sup>, T.I. ANDREEVA<sup>1</sup>, T.N. PRUDSKOVA<sup>1</sup>,  
T.P. KRAVCHENKO<sup>2</sup>, I.YU. GORBUNOVA<sup>2</sup>, N.G. DAVIDYANTS<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

<sup>1</sup> Joint-stock company "G.S. Petrov Institute of Plastics", Moscow, Russia

<sup>2</sup> Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education "Mendeleev University of Chemical Technology of Russia" (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia  
e.lyashenko@instplast.ru, kravchenkopolimer@gmail.com

Работа посвящена изучению физико-механических процессов, происходящих при переработке модифицированного и наполненного полиэфирэфиркетона, и разработке композиционного материала с высокими эксплуатационными свойствами. Показано влияние сополиарилэфиркетона и стекло-, углеволокон на свойства полиэфирэфиркетона. Рассчитана критическая длина армирующих волокон. Выявлено влияние процесса термоотжига на свойства полученных композиций различного состава.

**Ключевые слова:** полиэфирэфиркетон, сополиарилэфиркетон, стеклянные и углеродные волокна, критическая длина, термоотжиг

The work is devoted to the study of physical and mechanical processes occurring during the processing of modified and filled etheretherketone, and the development of a composite material with high performance properties. The effect of co-polyaryletherketone and glass and carbon fibers on the properties of polyetheretherketone is shown. The critical length of reinforcing fibers is calculated. The effect of the heat annealing process on the properties of the obtained compositions of different compositions has been revealed.

**Keywords:** polyetheretherketone, copolyarylesterketone, glass and carbon fibers, critical length, thermal ignition

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13

ПОСВЯЩАЕТСЯ НАШЕМУ УЧИТЕЛЮ АКУТИНУ М.С. (1913–1993)

Современное развитие науки и промышленности требует постоянного совершенствования технологии производства и функциональных свойств полимерных материалов. В настоящее время наиболее быстро развивается область, включающая в себя создание высокотермостойких полимеров, обладающих комплексом ценных свойств. Важное место среди таких полимеров занимают полиарилэфиркетоны (ПАЭК) [1]. Интерес к данному классу обусловлен уникальными физико-механическими характеристиками ПАЭК, стойкостью к атмосферным, температурным и механическим воздействиям, а также хорошими диэлектрическими свойствами. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является важнейшим представителем класса ПАЭК [2]. Так как ПЭЭК является полукристаллическим полимером, эксплуатационные свойства изделий на его основе существенно зависят от условий его переработки, которая, в свою очередь, достаточно специфична и предъявляет особые требования к оборудованию и условиям процесса. Высокие значения температур плавления и кристаллизации полимера обуславливают жесткие требования к температурному режиму переработки. В то же время оборудование, способное обеспечить необходимые условия процесса, является дорогостоящим. В связи с этим актуальной задачей является изучение процесса модификации ПЭЭК для облегчения переработки материала и сохранения эксплуатационных свойств [1–3].

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический конструкционный материал с температурой эксплуатации 250°C и выше. Композиционные материалы на основе ПЭЭК могут работать при температурах вплоть до 330°C. Интерес к этому материалу в Рос-

сийской Федерации в последние годы неуклонно растет. В АО «Институт пластмасс» запущено опытно-промышленное производство ПЭЭК различной вязкости по запатентованной технологии [4].

Целью работы является изучение физико-механических процессов, происходящих при переработке полиэфирэфиркетона, а также при его модификации и наполнении, для разработки композиционных материалов на его основе с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Введение второго полимерного компонента способно не только стабилизировать кристаллизацию ПЭЭК, не ухудшая его физико-механические свойства, но и повысить эластичность материала [1].

Задача исследования состоит в разработке композиций на основе кристаллического ПЭЭК с улучшенными физико-механическими характеристиками, повышенной эластичностью и высоким качеством поверхности создаваемых изделий.

Композиции были получены методом смешения ПЭЭК с сополиарилэфиркетонами (СоПАЭК) в форме порошков в двухшнековом экструдере с последующим формованием в образцы нужной формы для исследования. Количество СоПАЭК составляло 2,5, 5 и 10 масс.%. Температура переработки в зонах экструдера поддерживалась 350–380°C.

Полученный полимер имел ПТР = 27 г/10 мин. Методом ДСК установили, что температура плавления СоПАЭК составила 323°C, температура стеклования – 188°C [5].

Ниже приведены графики, иллюстрирующие изменение физико-механических свойств полученных композиций при различном содержании СоПАЭК по сравнению с исходным ПЭЭК (рис. 1–2).

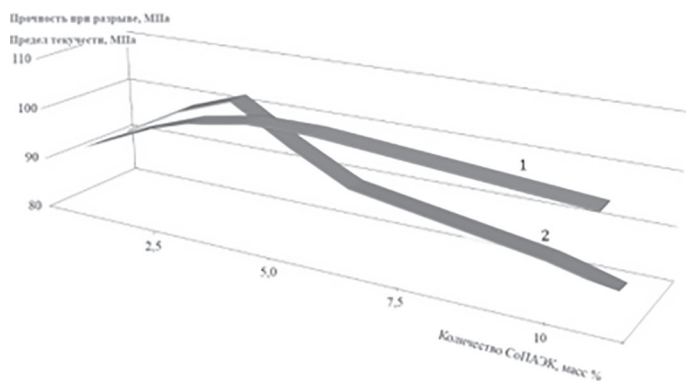


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве (1) и предела текучести (2) композиций на основе полиэфирэфиркетона от количества СоПАЭК.

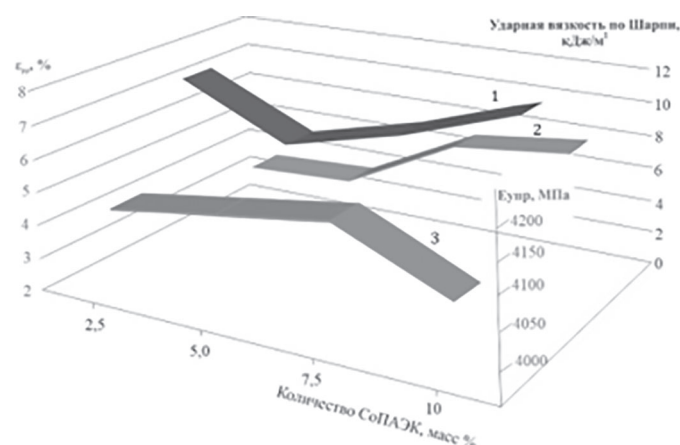


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости по Шарпи (1), относительного удлинения при разрыве (2) и модуля упругости (3) композиций на основе полиэфирэфиркетона от количества СоПАЭК.

Как видно из представленных рисунков, добавление к кристаллизующемуся ПЭЭК аморфного СоПАЭК способствует улучшению прочностных характеристик полимерного материала (рис. 1), а также возрастанию модуля упругости при растяжении (рис. 2). Оптимальное содержание в композиции СоПАЭК 5 масс.%. При увеличении содержания СоПАЭК до 10 масс.% эластичность композиций возрастает, однако другие физико-механические характеристики снижаются.

В состав полученных композиций можно при необходимости включать наполнители, в том числе усиливающие, например, углеродные и стекловолоконные армирующие волокна.

Таблица 1. Критическая длина армирующих волокон композиций на основе ПЭЭК.

Матрица/ Волокно	Предел текучести матрицы/ Прочность при разрыве волокна, МПа	Диаметр моно- волокна, мкм	Рассчитанная $L_{критич}$ моноволокна/ $L_{факт}$ , мкм
ПЭЭК	90–100	—	—
УВ UMATEX UMT42S-3K-EP	4137	7,2	148/—
СВ JUSHI E6DR13-1400- 386T	2100	13	136/200

Таблица 2. Физико-механические и теплофизические характеристики полученных композиций.

Композиция ПЭЭК + СоПАЭК (5 масс.%)	Прочность при разрыве, $\sigma_{рр}$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_{рр(50)}$ , %	Ударная вязкость по Шарпи с надр., кДж/м <sup>2</sup>	Модуль упругости при растяжении, $E_{упр}$ , МПа	Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,8 МПа, °С
ПЭЭК	92	—	11	4140	155
ПЭЭК + 20% УВ	154	2,5	29	16000	>295
ПЭЭК + 30% УВ	204	2	36	19400	>295
ПЭЭК + 30% СВ	143	1,9	18	9860	>295
ПЭЭК + 40% СВ	178	1,8	12	14070	>295

Несмотря на то, что ПЭЭК обладает высокими эксплуатационными характеристиками, его свойства можно улучшить, создав суперконструкционный композиционный материал (КМ) на его основе. Для снижения стоимости конечных изделий и одновременного улучшения их механических свойств разработано множество наполнителей, как дисперсных, так и волокнистых [6–7]. Волокнистые наполнители обладают большей прочностью по сравнению с полимерной матрицей, поэтому их использование приводит к увеличению прочности получаемых материалов. Именно протяженность волокон выше критической длины обеспечивает возможность их непосредственного участия в перераспределении нагрузки и обуславливает хороший армирующий эффект, обычно при концентрации волокон от 20 до 40 об.%.

Среди волокнистых наполнителей в настоящее время наибольшее распространение получили стекловолокно и углеродное волокно, которые и использованы в данной работе (табл. 1).

Введение стекловолокна позволяет существенно повысить прочность КМ, при этом снизить его стоимость. Углеродное волокно обладает высоким модулем, малым коэффициентом теплового расширения, высокой термостойкостью, благодаря его использованию удастся не только снизить вес разрабатываемого изделия, но и придать ему высокие эксплуатационные характеристики; применение углеродного волокна понижает коэффициент трения в готовом изделии, что важно при использовании композитов в узлах трения (подшипники, ролики, шестерни) [8–10].

Получение композитов на основе ПЭЭК осуществляли на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера, волокно подавалось с бобины в расплав полимера через боковой дозатор экструдера.

Из теории прочности композитов, армированных дискретными волокнами, известно понятие «критической длины волокна» ( $L_{кр}$ ) – это минимальная длина, при которой касательные напряжения на границе раздела с матрицей, передающей нагрузку на волокна, достаточны для реализации прочности волокон. Значение  $L_{кр}$  зависит от прочности связи между матрицей и волокнами и диаметра волокон. Известно, что для создания высокопрочных армированных композиционных материалов с короткими волокнами на основе полимерных матриц необходимо соблюдать условие: длина волокна ( $L_{в}$ ) должна превышать значение критической длины волокна ( $L_{кр}$ ).

В литературе приведено несколько различных формул расчета  $L_{кр}$ , чаще всего используется формула Келли:  $L_{крит} = d_{вол} \times \sigma_{вол} / 2\sigma_{тек.матр.}$  [11–13].

По приведенной формуле в работе была рассчитана критическая длина углового и стеклянного волокон, вводимых в модифицированный ПЭЭК (табл. 1).

В зависимости от прочности волокон и типа полимерной матрицы соотношение  $L_{кр}/d_{вол}$  может варьироваться от 10 до 200. Это соотношение, при расчете критической длины по формуле Келли, составляет 21 (УВ) и 10,5 (СВ). Известно также, что при  $d_{вол} \approx 8\text{--}12$  мкм  $L_{кр} = 0,10\text{--}2,0$  мм. Фактическую длину стекловолокна в композиции определяли в соответствии с ГОСТ 15973-82.

При введении стеклянных волокон в расплав ПЭЭК его фактическая средняя длина составляет 200 мкм, что  $\sim 1,5$  раза больше  $L_{кр}$ . Это позволяет говорить об армирующем действии стекловолокна при наполнении высокопрочных матриц [13] и перспективах разработки стеклонеполненного полиэфирэфиркетона при усовершенствовании технологии получения композитов.



Литьем под давлением из полученных композиций были изготовлены стандартные образцы для определения комплекса физико-механических свойств: ударной вязкости по Шарпи с надрезом, прочности и относительного удлинения при разрыве, модуля упругости при растяжении. Результаты испытаний приведены в таблице 2. При армировании ПЭЭК в качестве модификатора был выбран СоПАЭК в соотношении 95:5 на основании ранее проведенных исследований.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном (в 2–3 раза) увеличении прочности при разрыве, ударной вязкости по Шарпи с надрезом и модуля упругости при растяжении композитов, а также увеличении температуры изгиба под нагрузкой при наполнении углеволокном и стекловолокном. Это, возможно, связано с равномерным распределением волокон в материале, которые принимают на себя все прилагаемые нагрузки при отработанной технологии получения армированных композиций. Наибольший рост физико-механических свойств замечен при наполнении ПЭЭК углеродным волокном. Даже повышая степень наполнения стекловолокном, не удастся достичь тех же показателей композита, как при использовании углеволокна в меньших количествах. Видимо, это обусловлено превосходством свойств углеволокна над физико-механическими характеристиками стекловолокна.

Углепластики на основе ПЭЭК возможно использовать там, где ими целесообразно заменить металлические изделия. Это детали компрессоров и насосов, высокотемпературные подшипники, а также целый ряд деталей для автопроизводства и в аэрокосмической технике.

В работе показано, что увеличить свойства разработанных композиций можно, используя метод дополнительной термообработки – термоотжиг.

Данный процесс заключался в том, что образцы композиции выдерживались в термощкафу при температуре 200°C 4 часа, затем температура повышалась до 260°C и образцы выдерживались еще в течение 4 часов.

Отмечено возрастание прочности и модуля упругости при разрыве термообработанных образцов композиций.

На основании проведенных исследований изучено влияние модификатора сополиарилэфиркетона на свойства полиэфирэфиркетона. При введении СоПАЭК в количестве до 5 масс.% увеличивается относительное удлинение при растяжении, что говорит об улучшении эластичности материала за счет увеличения аморфной фазы в композиции благодаря наличию сополимера.

Разработаны композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона, модифицированного СоПАЭК и наполненного стекло- и углеволокном. Данные материалы имеют повышенные физико-механические характеристики.

Выявлено, что процесс дополнительного термоотжига композиций на основе ПЭЭК положительно влияет на комплекс физико-механических свойств.

### Литература

- David Kemmish. Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones // 2010. – 624 с.
- Shukla Devesh, Negi Singh Yuvraj, Sen Uppadhyaya Jugmendra, Kumar Vijai. Synthesis and modification of poly (ether ether ketone) and their properties: A review // Polym. Rev. – 2012. – №2. – P. 189–228. DOI: 10.1080/15583724.2012.668151
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. – 2022. – №7–8. – С. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9.
- Патент N 2673242 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01), C08G 65/46 (2006.01). Способ получения полиэфирэфиркетона: № 2018123326: заявл. 27.06.2018: опубликовано 23.11.2018 / Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И.; заявитель Институт пластмасс. – 13 с.
- Патент N 2709448 Российская Федерация, МПК C08L 81/02 (2006.01). Полимерная композиция на основе термопластичного ароматического полиэфирэфиркетона: № 2019119392: заявл. 21.06.2019: опубликовано 17.12.2019 / Чеботарев В.П., Ляшенко Е.Ю., Гуреньков В.М., Андреева Т.И.; заявитель Институт пластмасс. – 11 с.
- Patel Parina, Hull T. Richard, Lyon Richard E., Stoliarov Stanislav I., Walters Richard N., Crowley Sean, Safronova Natallia. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites // Polym. Degrad. and Stab. – 2011 – №1. – P. 12–22. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.009.
- Regis, M., Zanetti, M., Pressacco, M., Bracco, P. Opposite role of different carbon fiber reinforcements on the non-isothermal crystallization behavior of poly(etheretherketone) // Mater. Chem. Phys. – 2016. – P. 223–231. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.05.034.
- Patel P., Richard H., Lyon R., et al. Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites // Polym. Degrad. Stabil. – 2011. – Vol. 96. – P. 12–22. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.11.009
- Chen C., Zhang C., Liu C., et al. Rate-dependent tensile failure behavior of short fiber reinforced PEEK // Compos. Part B. – 2018. – Vol. 136. – P. 187–196. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.10.031.
- Zhu Kaili, Tan Hongsheng, Wang Yajie, Liu Changheng, Ma Xiaomin, Wang Jie, Xing Haini Crystallization and Mechanical Properties of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyether-ether-ketone Composites // Fiber. and Polym. – 2019. – 20. – N4. – С. 839–846. DOI: 10.1007/s12221-019-8791-5.
- Келли, А. Высокопрочные материалы / А. Келли, пер. с англ. д-ра техн. наук С.Т. Милейко. – Москва: Мир, 1976. – С. 156–203.
- Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – 2-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии (НОТ), 2010. – С. 52–88.
- Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимов О.Е. Структура, составы и получение литьевых композиционных материалов на основе стеклонаполненного полисульфона // Тонкие химические технологии. – 2019. – Том 14. – №4. – С. 39–44. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44.

# Исследование комплекса функциональных свойств фенопластовых композитов с использованием дисперсно-волокнутого наполнителя

## Study of a complex of functional properties of phenolic composites using a dispersed fibrous filler

*Е.В. ГУСЕВ<sup>1</sup>, Н.А. НАБОЙЩИКОВА<sup>2</sup>, Т.А. АГЕЕВА<sup>2</sup>*

*E.V. GUSEV<sup>1</sup>, N.A. NABOYSHCHIKOVA<sup>2</sup>, T.A. AGEeva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина», Иваново, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

<sup>1</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ivanovo State Power Engineering University named after V.I. Lenin, Ivanovo, Russia

<sup>2</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ivanovo State University of Chemical Technology", Ivanovo, Russia  
gusev\_pcm@mail.ru

В статье приведены результаты исследований основных физико-механических, трибологических и электротехнических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов оптимального состава на основе твердых резольных фенолоформальдегидных смол и дисперсно-волокнутого наполнителя, полученного механической переработкой целлюлозных отходов фибрового производства целлюлозно-бумажной промышленности. Приведены физико-механические (плотность, пределы прочности при растяжении и изгибе, ударная вязкость, степень поглощения по влаге и минеральному маслу), трибологические показатели (интенсивность и стабильность изнашивания, и коэффициенты трения в зоне контакта пары трения при различных статически-динамических и тепловых нагрузках), электротехнические характеристики (удельное объемное сопротивление, электрическая прочность) и краткий анализ структурных изменений исследуемых фенопластовых композитов, а также рекомендации по их применению в качестве технических изделий машиностроительного и общего электротехнического назначения.

**Ключевые слова:** смола, наполнитель, композит, состав, фенопласт, физико-механические свойства, нагрузка, температура, трение, износостойкость, твердость, теплостойкость, удельное сопротивление, электрическая прочность

The article presents the results of studies of basic physical, mechanical, tribological and electrotechnical properties of composite thermosetting polymeric materials having optimal composition based on solid resin phenol formaldehyde resins and dispersed fibrous filler obtained by mechanical recycling of cellulose fibrous waste products of pulp and paper industry. Physical and mechanical properties (density, tensile and bending strengths, impact strength, degree of absorption for moisture and mineral oil), tribological indicators (wear intensity and stability, friction coefficients in the contact zone of a friction pair under various static-dynamic and thermal loads), electrical characteristics (volume resistivity, electrical strength) and a brief analysis of structural changes in the studied phenolic composites, as well as recommendations for their use as technical products for machine-building and general electrical purposes are presented.

**Keywords:** resin, filler, composite, composition, phenolic plastic, physical and mechanical properties, load, temperature, friction, wear resistance, hardness, heat resistance, resistivity, electrical strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-14-16

### Введение

Широкое использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) во многих отраслях промышленности обусловлено разнообразием их эксплуатационно-технических свойств, определяющих функциональное назначение изделий [1–3]. Одним из актуальных направлений целесообразности применения фенопластовых композиционных материалов (ФКМ) в машиностроительной и электротехнической областях является создание композитов с требуемым комплексом физико-механических, трибологических и электротехнических свойств, обеспечивающих необходимую работоспособность технологического оборудования при различных режимах эксплуатации [4–6].

Однако экспериментальные данные по физико-механическим свойствам полимерных композитов (ПК), полученные в результате статических испытаний в нормальных условиях, ограничивают спектр областей их целесообразного применения. Требуется находить возможные направления применения разработанных ФКМ путем их испытания в реальных условиях эксплуатации. В ряде

работ установлено, что для многих ПКМ характерна способность быть износостойкими и теплостойкими при воздействии статических и динамических нагрузок и иметь хорошие трибологические и электротехнические характеристики [4–13].

В связи с этим целью исследования являлась оценка теплостойкости, трибо- и электротехнических свойств разработанных композитов на основе твердых резольных фенолоформальдегидных смол и модифицированных волокнутистых органических отходов фибрового производства целлюлозно-бумажной промышленности.

### Объект и методика исследований

Объектами исследования являются полимерные композиции с оптимальной 40–50%-й наполненностью волокнутистым дисперсным наполнителем (ВДН), полученные методом прямого термопрессования при технологических параметрах: температура 170°C, удельное давление 20 МПа, время выдержки 1 минута на 1 мм толщины изделия. Составы фенопластовых композиционных материалов (ФКМ) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы (% , масс.) ФКМ на смолах СФ-342 и СФ-010.

ВДН	Смола СФ342	Смола СФ010	Уро-тропин	Као-лин	СаО	MgO	Стеарат кальция
40–50	51–41	–	–	4,4	–	0,9	1,2
40–50	–	47–37	6,8	4,4	0,9	–	0,9

Ранее проведенные статические исследования образцов ФКМ по определению физико-механических свойств (предел прочности при растяжении  $\sigma_p$  и изгибе  $\sigma_{из}$ , ударная вязкость  $a_n$ , степень поглощения по влаге  $\varepsilon_w$  и по минеральному маслу  $\varepsilon_m$ ) в зависимости от степени наполняемости и технологических параметров термического прессования позволили определить оптимальные составы композитов (табл. 1) и их физико-прочностные характеристики (табл. 2) [12].

Таблица 2. Физико-механические свойств композитов.

Смола	ВДН, %	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{из}$ , МПа	$a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\varepsilon_w$ , %	$\varepsilon_m$ , %
СФ342	40–50	5,7–5,9	54,1	11,3	0,4–0,6	0,17–0,21
СФ010	40–50	6,0–6,2	48,5	13,1	0,5–1,0	0,18–0,24

Полученные фенопластовые образцы на рекомендуемых составах (табл. 1) отличаются повышенными показаниями удельной ударной вязкости (табл. 2) по сравнению с техническими изделиями общего назначения в 2–3 раза, что позволяет их рекомендовать для производства изделий химического машиностроения, воспринимающих ударные динамические нагрузки [12]. В связи с этим были проведены триботехнические испытания образцов с 40 и 50% наполнением ВДН на изнашивание на машине трения 2070 СМТ-1 при следующих условиях: пара трения – диск-колотка, материал диска – чугун СЧ18-36, колотка – полимерный композиционный материал, линейная скорость скольжения 3 м/с, удельная нагрузка в интервале 2–6 МПа повышалась ступенчато до резкого повышения момента трения. Интенсивность изнашивания оценивалась по потере массы образцов в единицу времени в интервале температур 50–150°C в зоне контакта пары трения. Коэффициент трения рассчитывался по величине измеряемого момента трения в процессе испытания образцов. В качестве характеристики изнашивания применялась стабильность износа, которую следует понимать как отношение минимального коэффициента трения к его максимальному значению за время испытаний. Измерение твердости исследуемых образцов производилось по методам Бринелля и Роквелла.

Электротехнические свойства (удельное объемное сопротивление  $\rho_v$ , электрическая прочность  $E_{пр}$ ) определялись экспериментально с помощью приборов, предусмотренных нормативными документами (ГОСТ 6433.2-71 и ГОСТ 6433.3-71) на промышленном предприятии. Для проведения испытаний в качестве образцов использовались фенопластовые плиты размером 120×140 мм различной толщины из разработанных составов (табл. 1), полученные прямым термпрессованием при рассмотренных выше условиях.

Для установления характера взаимодействия структурообразующих компонентов ФКМ проводились микроскопические исследования структуры отвержденных полимерных фенопластовых композитов до и после механического обнажения их поверхности методом оптической микроскопии.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования средних трибологических свойств фенопластовых композитов средней плотностью около 1400 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от приложенной нагрузки и фиксированных предельных температур в узле трения приведены в табл. 3.

Интенсивность изнашивания в узле трения для приведенных составов с учетом наполняемости полимерного композита (табл. 1) в среднем составила: при 40% ВДН – 0,2 мм/ч (18,3 мкм/км); при 50% ВДН – 0,18 мм/ч (17,1 мкм/км).

Таблица 3. Трибологические свойства композитов.

Параметр	Удельная нагрузка, МПа			Температура, °С		
	2	4	6	50	100	150
Коэффициент трения	0,39	0,37	0,365	0,38	0,36	0,355
Стабильность износа	0,886	0,95	0,96	0,87	0,89	0,91

Полученные стабильные данные триботехнических характеристик можно объяснить в основном образованием на поверхностях трения пленок фрикционного переноса, способствующего уменьшению удельного поверхностного сопротивления и, как следствие, снижению коэффициентов трения (табл. 3). Сравнительный анализ показал, что большинство полимерных композитов имеют оптимальные значения коэффициентов трения в интервале 0,33–0,45 [13–16]. Отклонения к меньшим значениям приводят к более резкому увеличению тормозного пути, а к большим величинам – способствуют повышению интенсивности изнашивания. Следует отметить, что стабильность коэффициента трения исследуемого ФКМ превышает данную характеристику (не более 0,75) в сравнении с традиционными фрикционными изделиями [17].

Проведенные трибологические испытания показали стабильную выносливость и теплостойкость образцов по нагрузочно-скоростной способности и температуру в зоне контакта пары трения (табл. 3). Для большинства фенопластовых композитов технического назначения предельная теплостойкость не превышает 130–140°C [18].

Измерения твердости исследуемого материала показали следующие результаты: по Бринеллю 116 НВ (диаметр отпечатка 5,5 мм), по Роквеллу 65–68 HRB, которые превышают твердость фенопластов (плотностью свыше 1400 кг/м<sup>3</sup>), имеющих показания твердости по Бринеллю не более 60 НВ, и соизмеримы с данными для относительно мягких материалов (бронза, алюминиевые сплавы по Роквеллу HRB 70–75).

Результаты трибологических испытаний и испытаний на твердость предложенных составов ФКМ дают основание предположить возможность использования полученных полимерных композитов в качестве фрикционных материалов.

Полученные образцы ФКМ приведенного состава (табл. 1) были протестированы на основные эксплуатационные электротехнические свойства: электрическую прочность и удельное объемное сопротивление.

Результаты исследований на электрическую прочность (отношение пробивного напряжения к толщине образца) полученных фенопластовых образцов приведены на рис. 1.

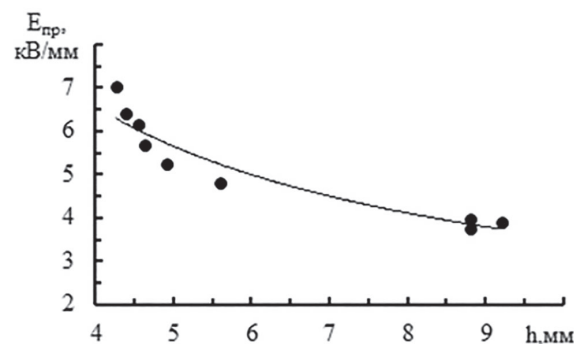


Рис. 1. Изменение электрической прочности по толщине образца композита.

Из приведенной закономерности видно, что с увеличением толщины образца электрическая прочность уменьшается, т.е. снижается пробивное напряжение исследуемого материала.

Проведенные испытания по определению среднего значения удельного объемного сопротивления ( $\rho_v$ ) фенопластовых образцов в интервале изменения их толщины  $h = 0,46–0,56$  см показали, что его значение составило  $\rho_v = 1,6 \cdot 10^{11} – 4,2 \cdot 10^{11}$  Ом·см, что даёт возможность отнести исследуемый композит к диэлектрическим материалам [19–20].

Сравнительный анализ полученных электротехнических свойств фенопластовых образцов показал их соответствие для композиционных материалов на основе фенолоформальдегидных смол и волокнистых органо-минеральных наполнителей (асбест, древесная мука), для которых электрическая прочность находится в интервале 2–10 кВ/мм, а удельное объемное сопротивление составляет  $1 \cdot 10^{10}–5 \cdot 10^{12}$  Ом·см [20–21].

Микроскопические исследования структуры отвержденных ФКМ позволили оценить по микроскопическому изображению (рис. 2) характер взаимодействия структурообразующих компонентов в объеме композита до и после механического обнажения (изнашивания).



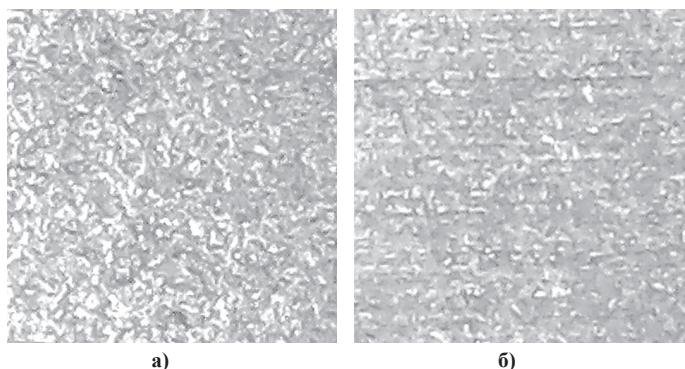


Рис. 2. Структурное изображение поверхности образцов ФКМ до (а) и после (б) механического обнажения (изнашивания).

Представленные изображения (рис. 2) микрогеометрической поверхности композитов до и после обнажения показывают, что их структура характеризуется тесным взаимодействием матрицы и наполнителя, кристаллизацией полимера на поверхности волокон, формированием развитой плотной рельефной поверхности, отсутствием воздушных включений. Данные микроскопического анализа дают основание предположить хорошую смачиваемость дисперсно-волоконистых наполнителей полимерным связующим и тесное их взаимодействие при механическом изнашивании.

#### Выводы

Технические преимущества разработанных составов фенопластового материала, по сравнению с аналогами, характеризуются стабильными оптимальными значениями коэффициента трения и низкой интенсивностью изнашивания при более высокой твердости, теплостойкости и стабильности при воздействии статических, динамических и тепловых нагрузок, которые в сочетании с представленными физико-механическими свойствами позволяют полимерному композиту как фрикционному материалу повысить надежность и ресурс работоспособности в узлах трения машин.

Полученные данные по электротехническим свойствам разработанных фенопластовых композиционных материалов свидетельствуют о целесообразности и перспективности их применения в производстве электротехнических изделий общетехнического назначения.

#### Литература

- Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. – Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5–1. С. 245–256. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252>.
- Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы. – Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. №4-1. С. 14–18. URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=6573>.
- Алиева А.П. Композиционные материалы на основе фенолформальдегидных смол. – Промышленное производство и использование эластомеров. 2021. №1. с. 34–43. DOI: 10.24412/2071-8268-2021-1-34-43.
- Назаров Г.И., Сушкин В.В. Теплостойкие пластмассы: Справочник. М.: Машиностроение, 1980. 208 с.
- Альшиц И.Я., Благов Б.Н. Проектирование деталей из пластмасс: Справочник. М.: Машиностроение, 1977. 215 с.
- Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г., Иванова З.С. Разработка антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена с углеродными волокнами. – Вестник СВФУ, № 3(59), 2017. Технические науки. С. 39–47.
- Воробьев А.А., Кулик В.И., Нилов А.С., Жуков Д.А. Анализ фрикционных материалов тормозных колодок в парах трения с тормозными дисками из керамического композита SiC-матрицей для высоконагруженного железнодорожного транспорта. – Известия Петербургского университета путей сообщения. – СПб.: ПГУПС, 2020. – Т. 17. – Вып. 3. – С. 378–386. DOI: 10.20295/1815-588X-2020-3-378-386
- Застрогина О.Б., Синяков С.Д., Серкова Е.А. Материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов. – ТРУДЫ ВИАМ 2021, № 11 (105) С. 55–65. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65.
- Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном. – Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, №9. С. 1523–1527.
- Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб: Научные основы и технологии. 2013. 752 с.
- Крыжановский В.К. Пластмассовые детали технических устройств. СПб: Научные основы и технологии. 2013. 456 с.
- Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А. Технологические предпосылки получения композиционного материала на основе твердых синтетических смол и волоконистого наполнителя. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т.65. Вып. 6. С. 58–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6553.
- Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна. Электронный научный журнал. Нефтегазовое дело. 2011. № 6. С. 404–410.
- Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Осипчик В.С., Гаджиева Р.Ш. Износостойкие полимерные материалы. Структура и свойства. – Пластические массы. 2017. №11–12. с. 8–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-11-12-8-15.
- Клабукова Л.Ф., Панова М.О., Краснов А.П., Рахимова Н.А., Соловьева В.А., Буяев Д.И., Колыбанов К.Ю. Исследование трибологических свойств фенолформальдегидных текстолитов, модифицированных минеральными дисперсными добавками. – Пластические массы. 2020. №11–12. с. 20–22. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-20-22
- Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск: Наука и техника, 1976. 432 с.
- Скутнев В.М. Тормозные системы легковых автомобилей. Куйбышев: Куйбышевский авиационный институт, 1983. С. 81.
- Сабадах Е.Н., Прохончук Н.Р., Шутова А.Л., Гроба А.И. Термостабильные композиционные материалы. – Труды Белорусского государственного технологического университета. 2017. №2. Серия 2. С. 108–115.
- Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.
- Рагушина М.Д., Евсеева К.А., Калугина Е.В., Ушакова О.Б. Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами. – Пластические массы. 2021. №3–4. с. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
- Кальнесон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: свойства и применение: Справочник. СПб.: Химия. 1978. 384 с.



# Исследование структуры и механизма реакции синтеза моноалкил( $C_8-C_{12}$ )-фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот растительных масел и полиаминов методом ИК-спектроскопии

## Investigation of the structure and mechanism of the synthesis reaction of monoalkyl( $C_8-C_{12}$ )phenol formaldehyde oligomers modified by imidazolines based on fatty acids of vegetable oils and polyamines by the IR-spectroscopy method

Н.Р. АБДУЛЛАЕВА, М.Н. АМИРАСЛАНОВА, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Л.И. АЛИЕВА,  
Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА, П.Э. ИСАЕВА, Э.И. АЗИЗБЕЙЛИ, Ф.А. МАМЕДЗАДЕ

N.R. ABDULLAYEVA, M.N. AMIRASLANOVA, S.F. AKHMEDBEKOVA, L.I. ALIYEVA,  
R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA, P.E. ISAYEVA, E.I. AZIZBEYLI, F.A. MAMEDZADE

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, Баку, Азербайджан  
Y.H.Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes, Baku, Azerbaijan  
amenzer@mail.ru

Исследованы методом ИК-спектроскопии структуры новолачных моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного или кукурузного масла и полиаминов – диэтиленetriамина, триэтилентетраамина, полиэтиленполиаминов. В результате анализа исходных и конечных продуктов предложен механизм реакции. Вычислены оптические плотности полос поглощения основных функциональных фрагментов, изучены закономерности изменения в зависимости от качественного и количественного состава олигомеров.

**Ключевые слова:** ИК-спектры, моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенолформальдегидные олигомеры, модификация, имидазолины, полиамины, структура, оптические плотности

The structures of novolac monoalkyl( $C_8-C_{12}$ )phenolformaldehyde oligomers modified with imidazolines based on fatty acids of sunflower or corn oils and polyamines – diethylenetriamine, triethylenetetraamine, polyethylenepolyamines were investigated by IR-spectroscopy. As a result of the analysis of the initial and final products, a reaction mechanism is proposed. Optical densities of the absorption bands of the main functional fragments were calculated, and the regularities of the changes depending on the qualitative and quantitative composition of the oligomers were studied.

**Keywords:** IR-spectra, monoalkyl( $C_8-C_{12}$ )phenolformaldehyde oligomers, modification, imidazolines, polyamines, structure, optical densities

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-17-20

Фенольные смолы (ФС) представляют практическую ценность в качестве материалов противокоррозионного назначения. К подобным материалам относятся ингибиторы коррозии [1, 2], защитные покрытия [3, 4] и т.д., влияние которых в основном связано со структурными особенностями олигомеров. Как известно, азотсодержащие функциональные группы положительно влияют на плёнообразующие и ингибирующие характеристики ФС, в связи с чем проведены исследования в направлении модификации фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) имидазолинами на основе различных кислот и полиаминов. К примеру, исследован процесс синтеза фенол- [5] и моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенолформальдегидных олигомеров [6, 7], модифицированных имидазолинами на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиаминов, изучены структура, физико-химические и термические свойства [8] полученных продуктов. Синтезированные олигомеры успешно испытаны в качестве ингибиторов коррозии в турбинном масле марки Т-30 [9].

В настоящей статье в качестве азотсодержащих модификаторов взяты имидазолины на основе жирных кислот растительных масел и полиаминов – диэтиленetriамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА), изучены структуры модифицированных ими фенольных олигомеров (ФО). При получении имидазолинов использованы жирные кислоты подсолнечного и кукурузного масел.

Жирные кислоты получены омылением растительных масел с последующей нейтрализацией солей соляной кислотой. Синтез

имидазолинов проведен по известной методике [10] при мольном соотношении жирных кислот к ДЭТА, ТЭТА и ПЭПА 1:1, 1:1, 1-2:1 соответственно.

Структура моноалкил( $C_8-C_{12}$ )ФФО, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот растительного происхождения, исследована на ИК-Фурье микроскопе LUMOS (фирмы Bruker, Германия) в диапазоне волн 600–4000  $cm^{-1}$  в сравнении с исходными компонентами.

На рисунках 1–2, 3–4, 5–6 приведены ИК-спектры и 3d-изображения ИК-спектров моноалкил( $C_8-C_{12}$ )ФФО, модифицированных имидазолинами, полученными взаимодействием жирных кислот подсолнечного масла с ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА при их различных мольных соотношениях.

Как видно из рис. 1, полосы поглощения при 725–729, 1363–1364, 1376–1377, 1461–1462  $cm^{-1}$  соответствуют деформационным, а при 2855, 2869–2870, 2924–2926, 2955–2956  $cm^{-1}$  – валентным колебаниям С–Н связей  $-CH_3$  и  $-CH_2-$  групп; при 1504–1512  $cm^{-1}$  – деформационным, 3281, 3288, 3333  $cm^{-1}$  – валентным колебаниям N–H связей. Полосы поглощения, наблюдаемые при 1645–1647  $cm^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям C=N связей имидазолиновых циклов; 748–749, 821–828, 875–878, 1594, 1609–1611  $cm^{-1}$  – деформационным колебаниям С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1180, 1241–1242 и 3281–3288, 3333  $cm^{-1}$  – валентным колебаниям С–О и О–Н связей фенола соответственно.

Анализ ИК-спектров АФФО, функционализированных имидазолинами на основе жирных кислот подсолнечного масла и

ТЭТА, выявил следующие полосы поглощения: деформационные (727–728, 1363, 1376–1383, 1460–1461  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентные (2869–2870, 2925–2927, 2955–2956  $\text{cm}^{-1}$ ) колебания С–Н связей  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$  групп; 1512  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные, 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания N–Н связей; 748–750, 781, 827, 876, 1593, 1610–1611  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1000–1013 и 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–О и О–Н связей спиртовых групп соответственно; 1179–1180, 1241–1242 и 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола соответственно. Контур сигнала при 3302  $\text{cm}^{-1}$  позволяет предполагать слияние сигналов О–Н и N–Н связей спирта и фенола.

Анализ ИК-спектров АФФО, функционализированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла и ТЭТА, выявил следующие полосы поглощения: деформационные (727–728, 1363, 1376–1383, 1460–1461  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентные (2869–2870, 2925–2927, 2955–2956  $\text{cm}^{-1}$ ) колебания С–Н связей  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$  групп; 1512  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные, 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания N–Н связей; 748–750, 781, 827, 876, 1593, 1610–1611  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания С–Н связей замещенного бензольного кольца; 1000–1013 и 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–О и О–Н связей спиртовых групп соответственно; 1179–1180, 1241–1242 и 3294, 3302  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола соответственно. Контур сигнала при 3302  $\text{cm}^{-1}$  позволяет предполагать слияние сигналов О–Н и N–Н связей спирта и фенола.

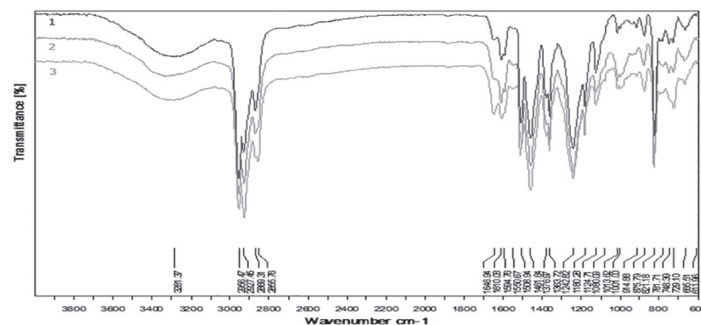


Рис. 1. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла и ДЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

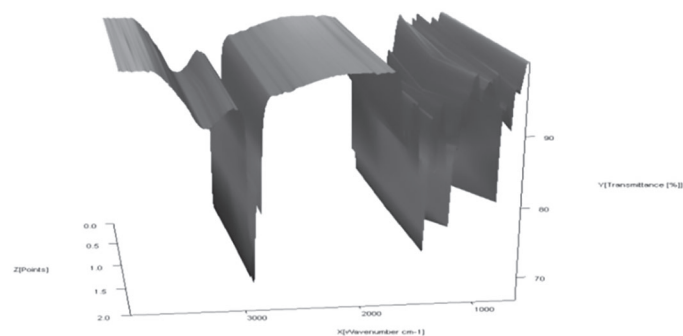


Рис. 2. 3d-изображение спектров на рис. 1.

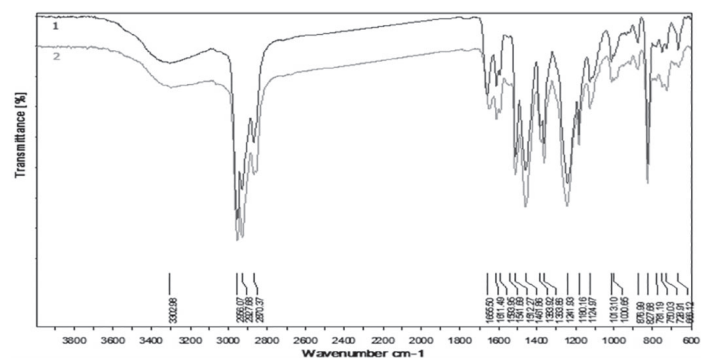


Рис. 3. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла и ТЭТА, полученного при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

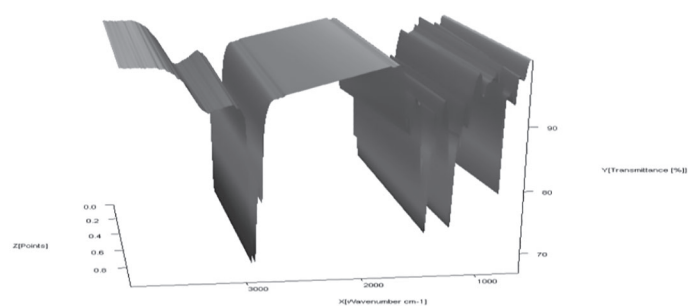


Рис. 4. 3d-изображение спектров на рис. 3.

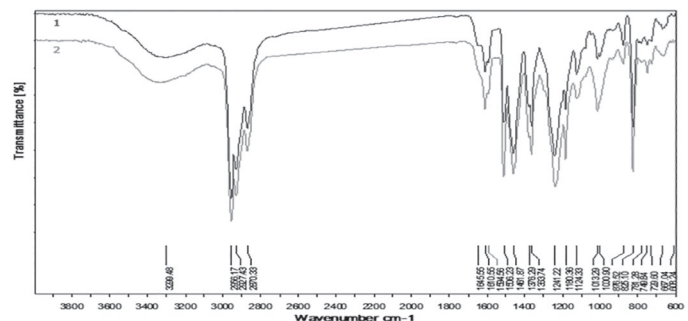


Рис. 5. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПЭПА, полученных при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2). Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 молей.

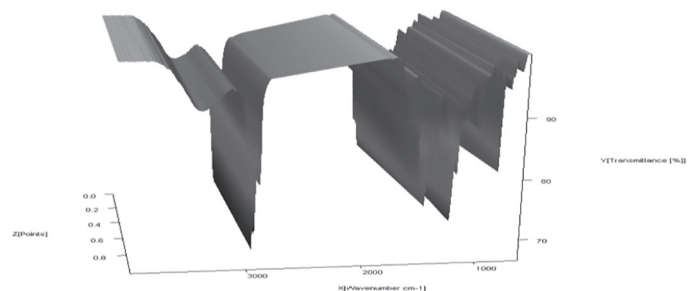


Рис. 6. 3d-изображение спектров на рис. 5.

Наконец, анализ ИК-спектров моноалкил( $\text{C}_8\text{--C}_{12}$ )ФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла и ПЭПА, выявил следующие полосы поглощения: 728–730, 1363–1364, 1376, 1461–1462  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные, 2870, 2927, 2956  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–Н связей  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$  групп; 1506, 1511  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные, 3299, 3327  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания N–Н связей; 1611, 1645  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С=N связей; 749, 779–781, 825–828, 876–877, 1594–1610  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания замещенного бензольного кольца; 1000, 1013 и 3299, 3327  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания спиртовых С–О и О–Н групп; 1180, 1238–1241 и 3299, 3327  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания С–О и О–Н связей фенола. Контур сигналов при 3299, 3327  $\text{cm}^{-1}$  указывает на вероятность слияния полос поглощения спиртовых, фенольных О–Н групп и N–Н связей.

ИК-спектры моноалкил( $\text{C}_8\text{--C}_{12}$ )ФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот кукурузного масла и ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА, показаны соответственно на рисунках 7–8, 9–10 и 11–12.

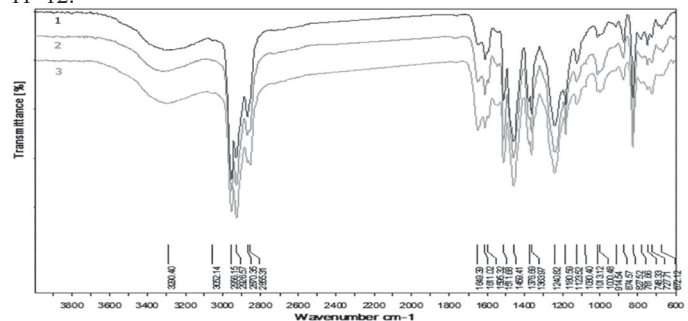


Рис. 7. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот кукурузного масла и ДЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3) молей.

Таблица. Оптические плотности полос поглощения.

№	Состав образца ЖКПМ – жирные кислоты подсолнечного масла ЖККМ – жирные кислоты кукурузного масла	$D_{1697-1649\text{ см}^{-1}}$ (C=N)	$D_{1000\text{ см}^{-1}}$ (C–O)	$D_{1012-1013\text{ см}^{-1}}$ (C–O)
1	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,024	0,013	0,018
2	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,039	0,037	0,040
3	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,3)	0,050	0,026	0,025
4	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,061	0,030	0,034
5	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖКПМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,048	0,026	0,026
6	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,030	–	0,024
7	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,043	–	0,036
8	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ДЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,3)	0,067	0,030	0,030
9	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,1)	0,030	0,035	0,037
10	АФФО, модифицированный имидазолином, полученным на основе ЖККМ и ТЭТА при мольном соотношении последних 1:1 (число молей модификатора на 1 моль АФ = 0,2)	0,051	0,033	0,037

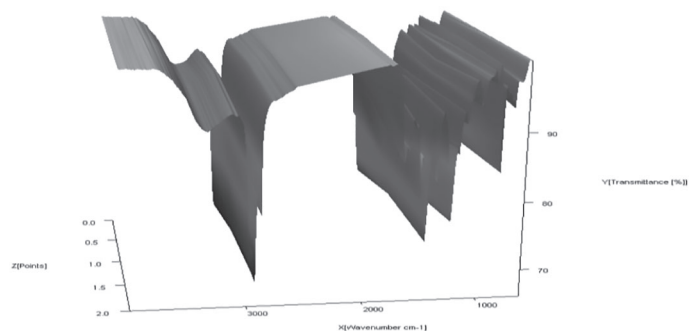


Рис. 8. 3d-изображение спектров на рис. 7.

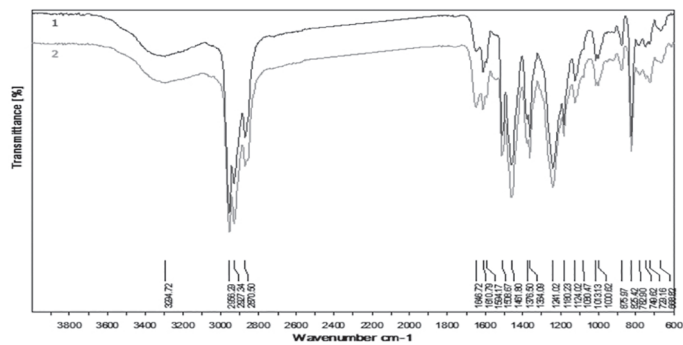


Рис. 9. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот кукурузного масла и ТЭТА, полученных при их мольном соотношении 1:1. Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 (1), 0,2 (2).

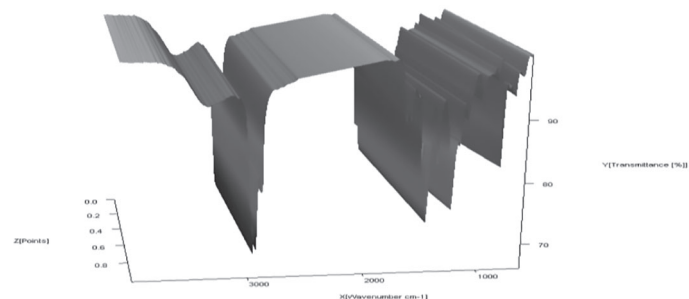


Рис. 10. 3d-изображение спектров на рис. 9.

Анализ спектров и сравнение их с аналогичными спектрами моноалкил(C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот подсолнечного масла, показали незначительное смещение полос поглощения. Это связано со сходством структуры жирных кислот, используемых при получении имидазолинов, и присутствием соответствующих им фрагментов в составе

конечного продукта. Наличие полос поглощения, относящихся к азотсодержащему соединению и АФФО, подтверждает процесс модификации. Изменение содержания некоторых функциональных фрагментов определено вычислением оптических плотностей соответствующих полос поглощения. Результаты приведены в таблице.

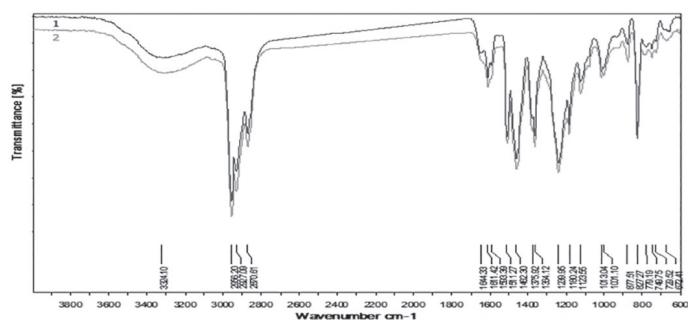


Рис. 11. ИК-спектры АФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот кукурузного масла и ПЭПА, полученного при их мольном соотношении 1:1 (1) и 2:1 (2). Количество имидазолина на 1 моль АФ составляет 0,1 молей.

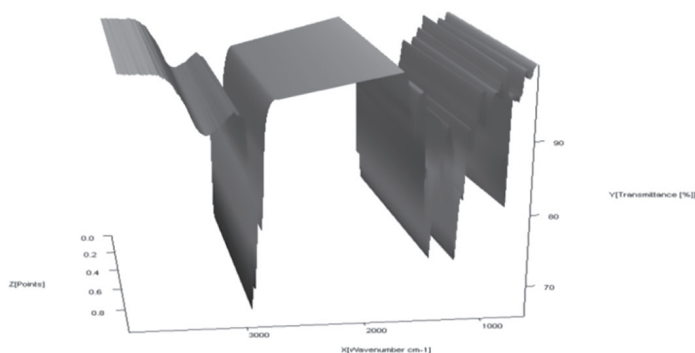
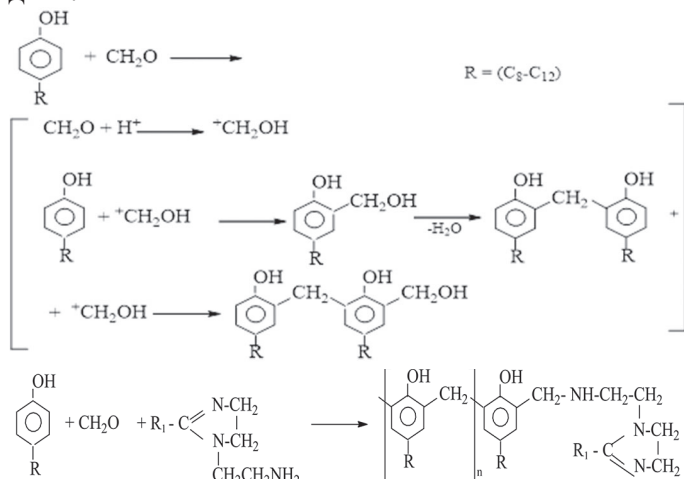


Рис. 12. 3d-изображение спектров на рис. 11.

Как видно из таблицы, во всех случаях  
1) с увеличением мольного количества модификатора на 1 моль алкилфенолов оптические плотности, соответствующие имидазолиновым фрагментам (C=N), увеличиваются – образцы 1, 2, 3; образцы 6, 7, 8; образцы 9, 10;  
2) при использовании одинакового количества имидазолинов, полученных на основе ЖКПМ с ДЭТА и ТЭТА, оптические плотности, соответствующие C=N связям, во втором случае выше в сравнении – образцы 1, 4; образцы 2, 5; образцы 7, 10;  
3) в ряду оптических плотностей, соответствующих полосам поглощения C–O связей спиртовых групп (CH<sub>2</sub>OH), существенных закономерностей не наблюдается.

Учитывая вышеизложенное, схему получения модифицированных имидазолинами различного состава АФФО можно выразить следующим образом:

Схема получения моноалкил( $C_8-C_{12}$ )ФФО, модифицированных имидазолином на основе жирных кислот растительных масел и ДЭТА.



где  $R_1$  – кислотные радикалы

Следует отметить, что азотсодержащие фрагменты могут входить в середину олигомерной цепи, так как полифункциональность имидазолинов на основе полиэтиленполиаминов позволяет рост цепи в двух и более направлениях, а механизм, вероятно, такой же.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии исследованы структуры моноалкил( $C_8-C_{12}$ )ФФО, модифицированных имидазолинами различного состава в сравнении с исходными компонентами, а также предложен механизм реакции.

### Литература

1. Тагашева Р.Г., Файзрахманов И.Р., Брусько В.В., Бухаров С.В. Получение антикоррозионных составов на основе фенольной смолы и циклогексиламина // Вестник Казанского технологического университета, 2015, №18, с. 65–67.
2. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Aliyeva L.I., Aghazadeh Y.Z., Safarova Sh. Z. Conservation liquids on the basis of turbine oil grade T-30 and corrosion inhibitors // Journal of Advances in Chemistry, 2015, V. 11, no. 7, pp. 3715–3722.
3. Наибова Т.М., Алиева З.Н., Аббасова К.Г. Антикоррозионные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных и эпоксидных олигомеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2012, №11, с. 34–37.
4. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Исаева П.Э., Алиева Ш.Р., Касумзаде Э.А., Ахмедбекова С.Ф., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Синтез азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров, привитых с растительными маслами // Пластические массы, 2017, №3–4, с. 28–31.
5. Abdullayeva N.R., Əmiraslanova M.N., Əliyeva L.İ., Abbasov V.M. Obtaining of phenol-formaldehyde oligomers modified by imidazoles // 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (2nd ITWCCST), Book of Abstracts, volume II, October, 26–30, 2016, Skopje, Macedonia, p. 247.
6. Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Амиров Ф.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Исследование физико-химических свойств моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенол формальдегидных олигомеров, модифицированных имидазолинами и амидами на основе природных нефтяных кислот и полиаминов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017, №9, с. 8–12.
7. Abdullayeva N.R., Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Rustamov R.A., Aliyeva Sh.R. Obtaining of monoalkyl( $C_8-C_{12}$ ) phenol formaldehyde oligomers functionalized by imidazoles and amidoamines // 6th Rostocker International Conference «Thermophysical properties for technical thermodynamics», 17–19 July, 2017 (THERMAM 2017), p. 19.
8. Амирасланова М.Н., Абдуллаева Н.Р., Алиева Н.М., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Термические свойства моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных азотсодержащими соединениями // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, №3, с. 24–31.
9. Абдуллаева Н.Р. Исследование антикоррозионных свойств моноалкил( $C_8-C_{12}$ )фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных амидами // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018, № 3, с. 31–34.
10. Кузнецов С.А., Васильева Е.В., Кольцов Н.И. Получение и свойства многофункциональных имидазолиновых присадок // Вестник Чувашского университета, 2008, №2, с. 5–10.



# Сополимеризация N-[3-диалкиламинопропил]метакриламидов с акриловыми амидами и эфирами в органических растворителях

## Copolymerization of N-[3-dialkylaminopropyl]methacrylamides with acrylic amides and esters in organic solvents

*А.Ю. САДИКОВ, О.А. КАЗАНЦЕВ, Д.М. КАМОРИН,*

*А.С. СИМАГИН, И.Р. АРИФУЛЛИН, Д.В. ОРЕХОВ*

*A.YU. SADIKOV, O.A. KAZANTSEV, D.M. KAMORIN,*

*A.S. SIMAGIN, I.R. ARIFULLIN, D.V. OREKHOV*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

d.kamorin@mail.ru

Исследована радикальная сополимеризация N-[3-(диалкиламино)-пропил]метакриламидов с рядом (мет)акриловых амидов и эфиров в органических растворителях в широком интервале мольных соотношений. Методом Фэйнмана и Росса определены константы сополимеризации для пяти полимеризационных систем в 1,4-диоксане и толуоле. Обнаружено влияние растворителя на кинетику сополимеризации мономеров, выражающееся в изменении относительных активностей мономеров при варьировании полярности среды. Для полученных полимеров показано наличие термочувствительных свойств в водных растворах и влияние концентрации и состава сополимеров на их растворимость в воде.

**Ключевые слова:** диалкиламиноалкилметакриламиды, замещенные акриламиды, акриламид, радикальная полимеризация, константы сополимеризации, термочувствительные полимеры, алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты

The radical copolymerization of N-[3-(dialkylamino)-propyl]methacrylamides with a number of (meth)acrylic amides and esters in organic solvents over a wide range of molar ratios has been studied. Co-polymerisation constants for five polymerisation systems in 1,4-dioxane and toluene have been determined by the Feinman and Ross method. The influence of the solvent on the kinetics of the copolymerization of the studied monomers was found, which manifests itself in a change of the reactivity ratios of the monomers upon varying the polarity of the medium. For the obtained polymers, the presence of thermosensitive properties in aqueous solutions and the effect of the concentration and composition of copolymers on their solubility in water were shown.

**Keywords:** dialkylaminoalkylmethacrylamides, substituted acrylamides, acrylamide, radical polymerization, reactivity ratios, thermoresponsive polymers, alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-21-26

### Введение

Полимеры на основе замещенных акриламидов нашли широкое применение в таких традиционных для них областях как флокуляция [1], использование в качестве добавок в бумагу [2], в нефтедобыче [3], для получения различных покрытий [4, 5]. В последние десятилетия большое внимание замещенным акриламидам уделяется в связи с бурным развитием направления создания, исследования и применения стимулчувствительных полимеров [6]. К стимулчувствительным относят такие полимеры, в растворах которых при небольших изменениях в свойствах окружающей среды (температура, pH и др.) происходят фазовые переходы. Внимание к полимерам замещенных акриламидов вызвано наличием резкого обратимого фазового перехода для их водных растворов, высокой гидролитической устойчивостью полимеров, возможностью варьирования заместителя при сохранении реакционной способности винильной группы мономеров. Благодаря уникальному балансу между водородным связыванием и гидрофобными взаимодействиями, стимулчувствительные полимеры на основе замещенных акриламидов обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) [7–11].

Одними из наиболее изученных представителей термочувствительных полимеров вообще и полимеров на основе замещенных акриламидов в частности является полиизопропилакриламид [7, 8], полимеры диэтилакриламида, изопропилметакриламида, N-этил-N-метилакриламида [8, 9]. Особый интерес представляют аминоксодержащие замещенные акриламиды ввиду наличия у их (со)-полимеров не только термо-, но и pH-чувствительных свойств [10, 11]. pH-чувствительные полимеры содержат ионогенные звенья,

способные к передаче или приему протонов при изменении значений pH окружающей среды. Это позволяет управлять ионными взаимодействиями, наличие или отсутствие которых приводит к растворению или коллапсу полимерной макромолекулы в водном растворе. Активно исследуются сополимеры на основе коммерчески доступного аминоксодержащего N-[3-диметиламинопропил]метакриламида (ДМАПМА) [12–16]. Гомополимеры ДМАПМА также могут проявлять стимулчувствительные свойства, что находит отражение в изменении степени набухания полимерных гелей в воде при изменении температуры [12, 17], а также в наличии фазовых переходов для крайне основных водных растворов полимеров ДМАПМА [10]. Таким образом, ввиду того, что стимулчувствительные свойства полимеров ДМАПМА выражены недостаточно ярко, интерес представляет изучение полимеров его более гидрофобных гомологов, имеющих выраженные термо- и pH-чувствительные свойства. К примеру, по этому пути пошли авторы статьи [11], в которой изучены термо и pH-чувствительные свойства гомополимеров поли-[N-[2-(диэтиламино)этил]акриламида]. Было показано наличие pH-чувствительного фазового перехода при изменении температуры раствора полимера в воде.

В то время как одним из наиболее эффективных методов управления значениями температур фазовых переходов растворов полимеров является введение в макромолекулы более гидрофобных или гидрофильных сомономеров, важным аспектом становится получение сополимеров с низкой степенью неоднородности их химического состава. Гетерогенность состава сополимера, вызванная большой разницей в активностях мономеров, выражается в наличии в составе полимера макромолекул с различным мономерным

составом. Для термочувствительных полимеров это приводит к нежелательному расширению температурного интервала фазового перехода [18]. Согласно классической теории радикальной сополимеризации Майо-Льюиса, относительные активности сомономеров позволяют предсказать состав сополимеров и степень их химической неоднородности при любых конверсиях мономеров, а значит, могут стать инструментом для выбора условий проведения эксперимента, обеспечивающих наибольшую композиционную однородность продукта полимеризации. Получение композиционно однородных термочувствительных полимеров позволит достичь более «узкого» фазового перехода с вовлечением максимальной доли макромолекул. Кроме того, для замещенных акриловых амидов исследование закономерностей полимеризации представляет интерес ввиду выявленных ранее особенностей, связанных с протеканием ассоциации молекул мономеров как между собой, так и с растворителем [19–24]. Управление степенью протекания ассоциативных взаимодействий в полимеризационных системах с участием замещенных акриламидов также может стать инструментом для контроля композиционной однородности сополимера [21–24], а значит и его стимулчувствительных свойств.

Целью данной работы было исследование закономерностей синтеза сополимеров N-[3-(диалкиламино)пропил](мет)акриламидов с акриловыми мономерами и определение относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации, а также изучение возможности управления термочувствительными свойствами полимеров аминсодержащих замещенных акриламидов путем введения сомономерных звеньев с различными гидрофильно-гидрофобными свойствами, установление направления и степени изменения температуры фазового перехода при использовании сомономеров.

Для исследования кинетики сополимеризации и получения стимулчувствительных полимеров были использованы следующие диалкиламинопропил(мет)акриламиды:

N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламид (ДЭАПМА),

N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид (ДМАПМА),

N-[3-(диэтиламино)пропил]акриламид (ДЭАПА).

В качестве сомономеров были использованы гидрофильный акриламид (АА), гидрофобный трет-бутилакриламид (т-БАА) и амфифильный алкоксис<sub>12</sub>олиго(этиленгликоль)<sub>7</sub>метакрилат (АОЭГМ). Структурные формулы использованных мономеров представлены на рис. 1.

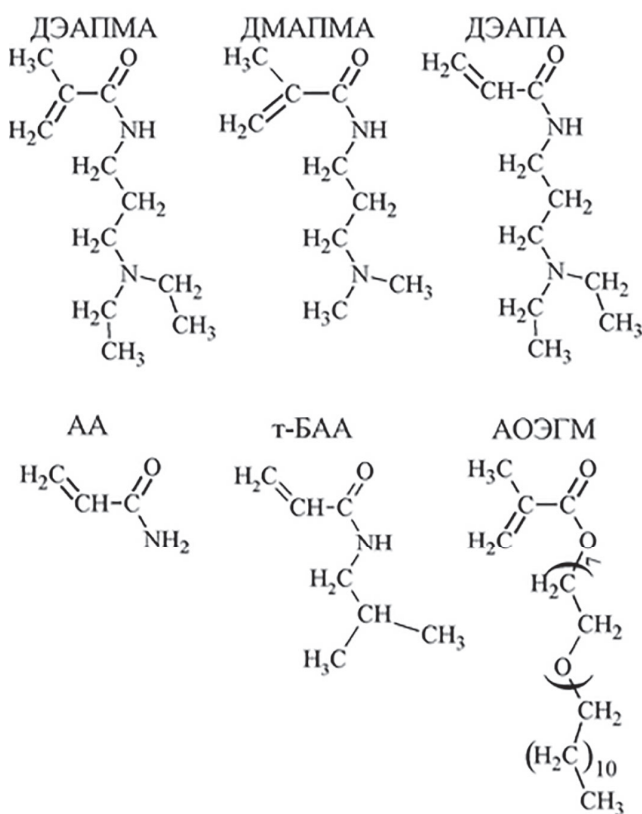


Рис. 1. Структура исследуемых мономеров.

### Материалы и методы исследования

Мономеры акриламид, ДМАПМА и трет-бутилакриламид были приобретены в компании Sigma-Aldrich. Мономеры ДЭАПМА и ДЭАПА были синтезированы по реакции Шоттена – Баумана [25].

Синтез замещенных (мет)акриламидов на примере ДЭАПМА проводили следующим образом. В круглодонный трехгорлый реактор объемом 0,5 литра, снабженный обратным холодильником и перемешивающим устройством, помещают 200 мл хлороформа, 0,25 моль N,N-диэтилпропиламина, 0,275 моля NaOH (в 30 мл воды), 0,075 г гидрохинона. Смесь захлаживают до  $-5^{\circ}\text{C}$ . Затем через делительную воронку при перемешивании добавляют 0,26 моль хлорангидрида метакриловой кислоты (ХАМК), растворенный в 40 мл хлороформа. Во время прикапывания ХАМК температура в реакторе не должна превышать  $+5^{\circ}\text{C}$ . После добавления ангидрида процесс ведется при комнатной температуре и перемешивании в течение 4–5 часов. После синтеза реакционную массу помещают в делительную воронку, нижний органический слой отбирают и дополнительно промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия (50 мл). Затем отгоняют хлороформ и перегоняют под вакуумом ДЭАПМА. Целевую фракцию собирают при  $T = 115^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2$  мм. рт. ст. В результате получили 33,4 г мономера. Выход ДЭАПМА составил 67,5%.

Структуру полученных мономеров подтверждали с помощью ЯМР-спектроскопии на приборе Agilent DD2 400:

ДЭАПМА  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,03 (с, 1H), 5,65 (с, 1H), 5,24 (с, 1H), 3,37 (к, 2H), 2,51 (м, 6H), 1,9 (с, 3H), 1,64 (м, 2H), 0,99 (т, 6H).

ДЭАПА  $^1\text{H}$  ЯМР (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,97 (с, 1H), 6,16 (д, 1H), 6,02 (к, 1H), 5,53 (д, 1H), 3,37 (к, 2H), 2,48 (м, 6H), 1,63 (к, 2H), 0,99 (т, 6H).

Алкоксис<sub>12</sub>олиго(этиленгликоль)<sub>7</sub>метакрилат был получен этерификацией метакриловой кислоты смесью промышленных этоксильированных жирных спиртов (ООО «Завод синтанолов», Россия). Были использованы оксипропилированные высшие спирты фракции C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub> (массовое соотношение C<sub>12</sub>:C<sub>14</sub> = 3,4:1): АЛМ-7 с семью этиленгликолиевыми звеньями. Мономер синтезирован при температуре 120–125 $^{\circ}\text{C}$  в толуоле в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, а также ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинона) по методике, описанной в [26].

Сополимеризацию проводили в органических растворителях (1,4-диоксан, толуол, изопропиловый спирт, N,N-диметилформамид) и воде при суммарной концентрации мономеров 20% масс. Начальные соотношения сомономеров составляли от 9:1 до 1:9. В качестве инициатора при полимеризации в органических растворителях использовался 2,2'-азобисизобутиронитрил, в воде – 4,4'-азо-ди(4-цианопентанат натрия), концентрация которых составляла 0,5 мас.% от суммарной концентрации мономеров в случае сополимеризации ДМАПМА и АОЭГМ, во всех других случаях концентрация инициатора составляла 1,0 мас.%. Температура синтезов составляла 70 $^{\circ}\text{C}$ . Перед началом полимеризации реакционную смесь продували азотом в течение 15 мин для удаления растворенного кислорода. В ходе экспериментов методами хроматографии определяли текущие концентрации мономеров и по их расходу вычисляли составы образующихся сополимеров. Содержание (мет)акриловых амидов в реакционных смесях устанавливали методом газовой хроматографии на приборе «Хромос ГХ-1000» (Россия, г. Дзержинск) с использованием капиллярной колонки VB-1 (0,32 мм  $\times$  30 м, температура испарителя и детектора 250 $^{\circ}\text{C}$ ). Содержание АОЭГМ устанавливали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu Prominence (Япония), оснащенный рефрактометрическим и УФ-детекторами с использованием колонки Kromasil C-18 (4,6  $\times$  250 мм), элюент – ацетонитрил, расход 0,9 мл/мин (55 $^{\circ}\text{C}$ ). Начальный состав сополимера определялся на участке конверсии до 10% мольн. Полимеры выделялись из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Для определения констант сополимеризации был использован метод Фэйзмана и Росса [27]. Дифференциальное уравнение сополимеризации, которое связывает состав образующегося при начальных конверсиях сополимера ( $m_1$ ,  $m_2$  – содержание мономерных звеньев) с мономерным составом смеси ( $M_1$ ,  $M_2$  – содержание

мономеров в исходной смеси) имеет вид:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

или в линеаризованной форме:

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_1 \quad (2)$$

где  $f = m_1/m_2$ ;  $F = M_1/M_2$ ;  $M_1$  и  $M_2$  – мольные доли мономеров в исходной смеси;  $m_1$  и  $m_2$  – мольные доли элементарных звеньев мономеров в сополимере;  $r_1$  и  $r_2$  – константы сополимеризации.

На основе полученных данных по динамике изменения состава сополимеров по мере роста конверсии по формуле (3) [28] вычислялись значения фактора композиционной неоднородности  $\Phi$  (чем выше значение  $\Phi$ , тем более неоднородным является сополимер).

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i^2 - \left( \sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i \right)^2 \quad (3)$$

где  $\alpha_i$  – средний состав сополимера на  $i$ -ом участке конверсии;  $\omega_i$  – мольная доля сополимера, полученного на  $i$ -ом участке конверсии. Для расчетов использовались участки конверсии 0–33%, 34–66%, 67–100%.

Температуры фазовых переходов полимеров в водных растворах определяли методом турбидиметрии по положению максимума первой производной  $s$ -образной зависимости светопропускания растворов полимеров (1% масс.) от температуры [9]. Светопропускание измеряли с использованием колориметра КФК-2МП на длине волны 540 нм при скорости нагрева растворов 0,3°C/мин.

#### Полученные результаты

Для изучения особенностей сополимеризации аминоксодержащих замещенных амидов с различающимися по гидрофильно-гидрофобным свойствам сомономерами были проведены синтезы с различным соотношением мономеров и определены составы сополимеров при начальных степенях конверсии (до 10% мольн.). Синтез сополимеров проводили радикальной полимеризацией в таких растворителях, как 1,4-диоксан, толуол, изопропиловый спирт (ИПС),  $N,N$ -диметилформамид (ДМФА) и вода. Составы исходных мономерных смесей и сополимеров, полученных при начальных конверсиях, а также параметры линеаризованного уравнения по методу Фэйзмана и Росса, представлены в табл. 1.

В случае сополимеризации метакрилового ДЭАПМА с акриловыми т-БАА и ДЭАПА в диоксане найдено, что образующийся при начальных конверсиях полимер обогащен звеньями ДЭАПМА во всем исследованном интервале исходных соотношений мономеров, что можно видеть из диаграммы состава (рис. 2, кр. 1 и 2). При этом акриламид в паре с ДЭАПМА в диоксане проявляет большую активность (рис. 2, кр. 3).

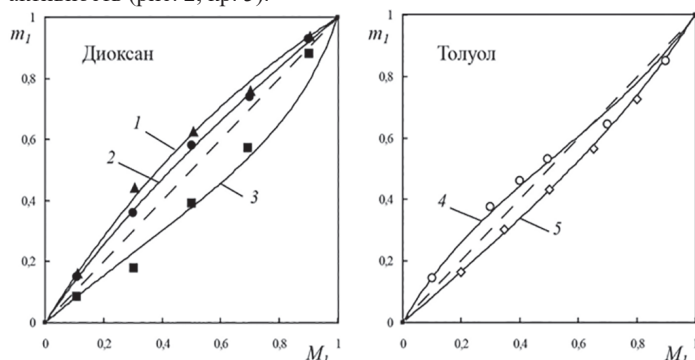


Рис. 2. Диаграммы мгновенного начального состава сополимеров ( $m_1$ ) в зависимости от состава мономерной смеси ( $M_1$ ) при сополимеризации в диоксане (1–3) и толуоле (4, 5) следующих пар мономеров: ДЭАПМА – т-БАА (1), ДЭАПМА – ДЭАПА (2), ДЭАПМА – АА (3), ДЭАПМА – ДЭАПА (4), ДМАПМА – АОЭГМ (5). Точки – экспериментальные данные, линии – рассчитанные с использованием найденных констант сополимеризации составы.

На основе полученных данных были определены относительные активности мономеров. На рис. 2 представлены экспериментальные значения состава сополимеров, а также полученные на основе найденных значений констант сополимеризации расчетные кривые

зависимости начального состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Во всех случаях расчетная кривая удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные, и найденные константы сополимеризации могут быть использованы для вычисления составов исследованных сополимеров. Найденные значения констант сополимеризации представлены в табл. 2, и для ДЭАПМА и АА они составили  $r_{\text{ДЭАПМА}} = 0,36$  и  $r_{\text{АА}} = 1,24$ . Можно заключить, что молекулы АА более активно встраиваются в растущие макрорадикалы с концевыми группами обоих типов, а так как произведение констант  $r_1 \cdot r_2$  имеет значение, меньшее единицы (0,45), в ходе сополимеризации ДЭАПМА и АА идет преимущественное образование статистического сополимера [29]. Для систем ДЭАПМА–т-БАА и ДЭАПМА–ДЭАПА образующийся в диоксане полимер содержит повышенное количество звеньев метакрилового мономера по сравнению с исходным мономерным составом при всех начальных соотношениях мономеров. Значения констант сополимеризации в диоксане для пар ДЭАПМА–т-БАА и ДЭАПМА–ДЭАПА составили  $r_{\text{ДЭАПМА}} = 1,64$  и  $r_{\text{т-БАА}} = 0,65$ ,  $r_{\text{ДЭАПМА}} = 1,25$  и  $r_{\text{ДЭАПА}} = 0,71$ . Основываясь на значениях произведения  $r_1 \cdot r_2$ , близком к единице (1,07 и 0,88), можно заключить, что в ходе сополимеризации ДЭАПМА с т-БАА и ДЭАПА в диоксане образуется сополимер со случайным распределением звеньев мономеров [29].

Таблица 1. Состав мономерной смеси, сополимеров на начальных участках конверсии и параметры линеаризованного уравнения (3) метода Фэйзмана и Росса.

№	$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$	$F$	$f$	$(f-1)/F$	$f/F^2$
ДЭАПМА (1) – ДЭАПА (2) в диоксане								
1	0,11	0,89	0,15	0,85	0,12	0,17	-6,78	11,35
2	0,30	0,70	0,36	0,64	0,43	0,55	-1,03	2,95
3	0,50	0,50	0,58	0,42	1,01	1,39	0,38	1,35
4	0,70	0,30	0,74	0,26	2,37	2,80	0,76	0,50
5	0,90	0,10	0,93	0,07	8,94	12,85	1,33	0,16
ДЭАПМА (1) – т-БАА (2) в диоксане								
6	0,11	0,89	0,16	0,84	0,13	0,19	-6,38	12,12
7	0,31	0,69	0,44	0,56	0,44	0,79	-0,47	4,01
8	0,51	0,49	0,63	0,37	1,02	1,67	0,66	1,59
9	0,70	0,30	0,76	0,24	2,35	3,16	0,92	0,57
10	0,91	0,09	0,94	0,06	9,62	15,29	1,49	0,17
ДЭАПМА (1) – АА (2) в диоксане								
11	0,11	0,89	0,08	0,92	0,12	0,09	-7,55	6,40
12	0,30	0,70	0,18	0,82	0,44	0,22	-1,79	1,13
13	0,50	0,50	0,39	0,61	1,00	0,64	-0,36	0,63
14	0,69	0,31	0,57	0,43	2,26	1,34	0,15	0,26
15	0,90	0,10	0,88	0,12	9,24	7,33	0,69	0,09
ДЭАПМА (1) – ДЭАПА (2) в толуоле								
16	0,10	0,90	0,14	0,86	0,11	0,17	-7,48	13,71
17	0,30	0,70	0,38	0,62	0,43	0,60	-0,92	3,29
18	0,50	0,50	0,53	0,47	0,98	1,13	0,14	1,17
19	0,70	0,30	0,69	0,31	2,33	2,26	0,54	0,42
20	0,91	0,10	0,86	0,14	9,07	6,40	0,60	0,08
21	0,40	0,60	0,46	0,54	0,67	0,86	-0,21	1,93
ДМАПМА (1) – АОЭГМ (2) в толуоле								
22	0,80	0,20	0,73	0,27	4,01	2,66	0,41	0,17
23	0,65	0,35	0,56	0,44	1,87	1,30	0,16	0,37
24	0,50	0,50	0,43	0,57	1,00	0,76	-0,24	0,76
25	0,35	0,65	0,30	0,70	0,53	0,43	-1,07	1,54
26	0,20	0,80	0,16	0,84	0,25	0,20	-3,21	3,12

Таблица 2. Значения констант сополимеризации.

№	Система	Растворитель	$r_1$	$r_2$
1	ДЭАПМА–т-БАА	диоксан	1,64	0,65
2	ДЭАПМА–ДЭАПА	диоксан	1,25	0,71
3	ДЭАПМА–АА	диоксан	0,36	1,24
4	ДЭАПМА–ДЭАПА	толуол	0,76	0,59
5	ДМАПМА–АОЭГМ	толуол	0,67	1,22



В случае сополимеризации в толуоле ДЭАПМА с другим аминсодержащим замещенным акриламидом – ДЭАПА – диаграмма состава сополимера имеет азеотропную точку при 60% мольн. ДЭАПМА. До этого значения сополимер, образующийся при низких конверсиях, обогащен звеньями ДЭАПМА, а при больших содержаниях – звеньями его акрилового аналога. В целом, как можно видеть из рис. 2 (кр. 4), для данной полимеризационной системы обнаружены меньшие отклонения состава сополимера от мономерного, чем в случае сополимеров ДЭАПМА с АА и тБАА. Константы сополимеризации ДЭАПМА и ДЭАПА в толуоле были найдены равными  $r_{\text{ДЭАПМА}} = 0,76$  и  $r_{\text{ДЭАПА}} = 0,59$ . Произведение относительных активностей  $r_1 \cdot r_2 = 0,45$  при наличии точки азеотропности указывает на высокую степень чередования мономерных звеньев в образующемся полимере [29]. Такая картина наблюдается при превалирующем присоединении мономера к макрорадикалу с концевым звеном другого мономера.

Хотя, как было отмечено во введении, аминсодержащий метакриламид ДМАПМА не обладает выраженными термочувствительными свойствами, его часто используют в качестве сомономера для придания продукту полимеризации рН-чувствительных свойств. Было показано [30], что сополимеры ДМАПМА и алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов обладают термо- и рН-чувствительными свойствами в водных растворах, имеют нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР), а также склонны к образованию мицеллярных структур. В связи с этим были проведены работы по исследованию кинетики сополимеризации ДМАПМА и АОЭГМ в толуоле, которые показали (рис. 2, кр. 5), что метакриловый эфир демонстрирует большую активность во всем исследованном диапазоне начальных соотношений мономеров, а найденные константы сополимеризации составили  $r_{\text{ДМАПМА}} = 0,67$  и  $r_{\text{АОЭГМ}} = 1,22$ .

Для более подробного изучения эффекта растворителя, выявленного при сополимеризации ДЭАПМА и ДЭАПА в диоксане и толуоле, были проведены синтезы для данной пары мономеров при эквимольном начальном соотношении мономеров в ряду следующих растворителей: вода, ДМФА, ИПС. На рис. 3 представлены средние составы сополимеров на трех участках конверсии (0–33%, 33–66% и 66–100%), полученные в пяти растворителях. Чем больше средние составы отклоняются от пунктирной линии (среднего начального мономерного состава), тем выше композиционная неоднородность состава образующегося сополимера. Числовым выражением степени неоднородности состава полимера является фактор композиционной неоднородности  $\Phi$ , представленный на рис. 3 вместе со значениями диэлектрической проницаемости чистых растворителей  $\epsilon$ . Можно видеть, что полярность среды заметно влияет на степень однородности получаемого сополимера и на относительные активности мономеров. Переход от полярного растворителя с высоким значением диэлектрической проницаемости к неполярному снижает разницу в активностях ДЭАПМА и ДЭАПА и повышает композиционную однородность полимера.

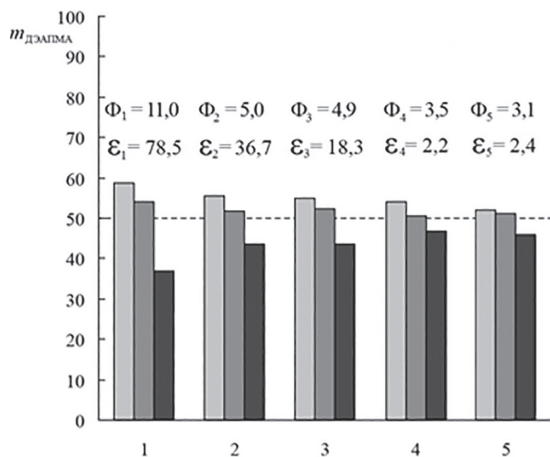


Рис. 3. Влияние растворителя на средний состав сополимеров, полученных на разных участках конверсии, при сополимеризации ДЭАПМА – ДЭАПА с исходным соотношением мономеров 1:1 (мольн.). Растворители: вода (1), ДМФА (2), ИПС (3), толуол (4), диоксан (5). Интервалы конверсии, %: 0–33 (светло-серый столбец), 33–66 (темно-серый столбец), 66–100 (черный столбец).

На рис. 4 на примере трех растворителей показано влияние полярности среды на активности мономеров и однородность состава сополимера при сополимеризации ДЭАПМА с АА (рис. 4, а) и тБАА (рис. 4, б). Как и для пары ДЭАПМА и ДЭАПА, наблюдается выраженный эффект растворителя, который в случае сополимеризации ДЭАПМА и тБАА вносит такой вклад, что способен кардинально поменять относительные активности сомономеров. Для всех исследованных полимеризационных систем увеличение полярности растворителя приводит к возрастанию относительной активности метакрилового ДЭАПМА по сравнению с акриловыми сомономерами.

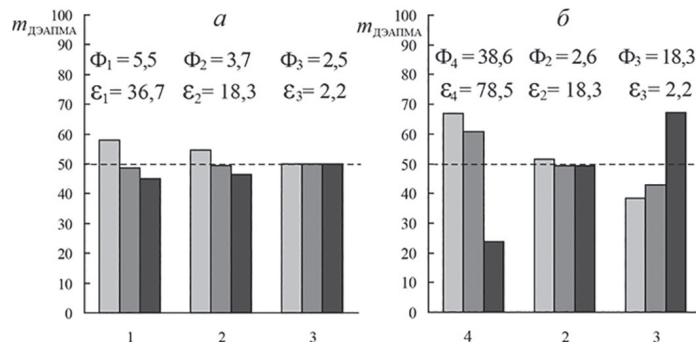


Рис. 4. Влияние растворителя на средний состав сополимеров ДЭАПМА с АА (а) и т-БАА (б), полученных при исходном соотношении мономеров 1:1. Растворители: ДМФА (1), ИПС (2), диоксан (3), вода (4). Интервалы конверсии, %: 0–33 (I), 33–66 (II), 66–100 (III).

Это открывает возможности по управлению относительными активностями мономеров и получению сополимеров с заданной композиционной однородностью состава.

В ходе исследований были проведены эксперименты по определению температур фазовых переходов в водных растворах синтезированных сополимеров при различных их концентрациях в воде. На рис. 5 представлены фазовые диаграммы для растворов полученных полимеров, связывающие температуры помутнения растворов с концентрацией полимера в них.

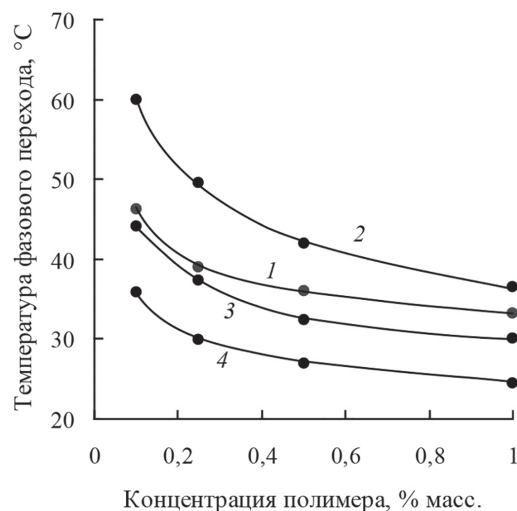


Рис. 5. Зависимости температур фазовых переходов от концентрации сополимеров (при мольном соотношении звеньев мономеров 1:1) в водных растворах: полиДЭАПМА (1), полиДЭАПМА-АА (2), полиДЭАПМА-ДЭАПА (3), полиДЭАПМА-тБАА (4).

Видно, что температура фазового перехода зависит как от состава сополимера, так и от концентрации полимера в растворе. В исследованной области концентраций температура фазового перехода снижается при увеличении концентрации полимера с выходом на плато, соответствующее значению НКТР. Сравнение положения бинодалей и значений НКТР полимеров показывает, что в целом зависимость НКТР от состава полимера соответствует представлениям о влиянии гидрофильно-гидрофобных свойств сомономеров: сополимер с гидрофильным АА имеет самые высокие температуры фазовых переходов, а сополимер с гидрофобным тБАА, напротив, имеет наиболее широкую температурную область нерастворимости. Однако кривая для сополимера ДЭАПМА–ДЭАПА также лежит несколько ниже кривой гомополимера ДЭАПМА, что



несколько неожиданно, с учетом различий в структурах мономеров, а именно наличием дополнительной метильной группы в молекуле ДЭАПМА по сравнению с ДЭАПА.

При этом следует отметить, что гомополимер ДЭАПМА и сополимер ДЭАПМА и ДЭАПА имеют НКТР вблизи температуры человеческого тела, что имеет существенное значение, когда речь идет о такой области применения стимулчувствительных полимеров, как целенаправленная и контролируемая доставка лекарственных веществ в организме человека.

#### Заключение

В ходе проведенных исследований было показано, что при сополимеризации N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламида с акриловыми амидами (АА, ДЭАПА, тБАА) относительной активностью мономеров можно управлять изменением полярности среды, благодаря чему возможно достигать требуемых значений композиционной однородности состава сополимеров. Во всех рассмотренных случаях увеличение полярности растворителя приводило к увеличению относительной активности метакрилового амида по сравнению с акриловым амидом. В паре N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламид – алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат большей активностью при сополимеризации в толуоле обладает метакриловый эфир.

Полученные для пяти полимеризационных систем константы сополимеризации удовлетворительно описывают экспериментальные начальные составы сополимеров и могут быть использованы для предсказания состава и композиционной однородности продуктов полимеризации.

Исследования показали, что часть полученных полимеров имеет критические температуры растворения в воде (нижние критические температуры растворения), близкие к 36°C, варьирования которых в широких пределах можно достичь за счет изменения мономерного состава полимеров.

#### Благодарности

Представленные результаты финансово поддержаны в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4129.2021.4).

#### Литература

- Heitner H.I., Flocculating agents. In: Kroschwitz J.I., Howe-Grant M., editors. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. Vol. 11. New York (NY): Wiley; 2004. p. 623–647.
- Hagiopol C., Johnston J.W. (2012) Chemistry of modern papermaking. CRC Press. doi.org/10.1201/b11011.
- Wever D.A.Z., Picchioni F., Broekhuis A.A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution // Progress in Polymer Science, 2011. – V. 36. – I. 11. – P. 1558–1628.
- Herrero M., Bernal J., Velasco D., Elvira C., Cifuentes A. Connections between structure and performance of four cationic copolymers used as physically adsorbed coatings in capillary electrophoresis // J Chromatogr A, 2010. – V. 1217. – I. 48. – P. 7586–7592. doi: 10.1016/j.chroma.2010.09.063.
- Liu M., Chen Z., Yu S., Wu D., Gao C. Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers // Desalination, 2011. – V. 270. – I. 1–3. – P. 248–257. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.052.
- Aseyev V. Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water / V. Aseyev. – Berlin.: Heidelberg, 2010. – P. 89.
- Döring A., Birnbaum W., Kuckling D. Responsive hydrogels – structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science // Chem. Soc. Rev., 2013. – 42. – P. 7391–7420. DOI: 10.1039/C3CS60031A.
- Gil E.S., Hudson S.M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates // Prog. Polym. Sci., 2004. – 29. – P. 1173–1222. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.08.003.
- Kuckling D. Stimuli-Responsive Polymer Systems // In: Polymer Science: A Comprehensive Reference, 2012. – P. 377–413. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00214-4.
- Schmitz S., Ritter H. Access to Poly{N-[3-(dimethylamino)propyl] (meth)acrylamide} via Microwave-Assisted Synthesis and Control of LCST-Behavior in Water // Macromol. Rapid Commun., 2007. – 28. – P. 2080–2083.
- Song Z., Wang K., Gao C., Wang S., Zhang W. A New Thermo-, pH-, and CO<sub>2</sub>-Responsive Homopolymer of Poly[N-(2-(diethylamino)ethyl)acrylamide]: Is the Diethylamino Group Underestimated? // Macromolecules, 2016. – V. 49. – P. 162–171.
- Caykara T., Birlik G. Synthesis and Network Parameters of Hydrophobic Poly(N-[3-(dimethylaminopropyl)]methacrylamide-co-lau-ryl acrylate) Hydrogels // Journal of Applied Polymer Science, 2006. – V. 101. – P. 4159–4166.
- Das A., Mehndiratta M., Chattopadhyay P., Ray A.R. Prolonged Zero-Order BSA Release from pH-Sensitive Hydrogels of Poly(AAc-co-DMAPMA) Having Rich Nano Through Micro Scale Morphology // Journal of Applied Polymer Science, 2010. – V. 115. – P. 393–403.
- Eke I., Elmas B., Tuncel M., Tuncel A. A new, highly stable cationic-thermosensitive microgel: Uniform isopropylacrylamide-dimethylaminopropylmethacrylamide copolymer particles // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006. – 279. – P. 247–253.
- Jean B., Bokias G., Lee L.-T., Iliopoulos I., Cabane B. Microphase separation of cationic poly(N-isopropylacrylamide) copolymers in water: Effect of the migration of charges // Colloid Polym Sci, 2002. – 280. – P. 908–914.
- Mishra R.K., Ramasamy K., Majeed A.B.A. pH-Responsive Poly(DMAPMA-co-HEMA)-Based Hydrogels for Prolonged Release of 5-Fluorouracil // Journal of Applied Polymer Science, 2012. – V. 126. – P. E98–E107.
- Demirel G.B., Caykara T. Reentrant Phase Transition and Fast Responsive Behaviors of Poly{N-[3-(dimethylaminopropyl)] Methacrylamide} Hydrogels Prepared in Poly(ethylene glycol) Solutions // Journal of Applied Polymer Science, 2009. – V. 113. P. 547–552.
- Beatriz A. Pineda-Contreras, Fangyao Liu, Seema Agarwal. Importance of compositional homogeneity of macromolecular chains for UCST-type transitions in water: Controlled versus conventional radical polymerization // Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014. – 52. – P. 1878–1884.
- Kamorn D.M., Romyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Kamorina S.I. Influences of monomer self-association on the radical solution homopolymerization of N-[3-(dimethylamino)propyl] (meth)acrylamide // J. Appl. Polym. Sci., 2016. – 134. – 44412. DOI: 10.1002/APP.44412.
- Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Goncharova O.S., Kamorn D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V. Homopolymerization of higher alkyl (meth)acrylates and N-alkyl acrylamides in toluene: an effect of monomer self-organization // J Polym Res, 2013. – 20. – 52. DOI: 10.1007/s10965-012-0052-x.
- Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Kamorn D.M., Romyantsev M., Sivokhin A.P., Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition // J. Polym Res, 2016. – 23. – 89. DOI 10.1007/s10965-016-0991-8.
- Kazantsev O., Sivokhin A., Samodurova S., Orekhov D., Korotkova T. Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl (meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity // Journal of Polymer Research, 2014. – V.21 – №2. DOI:10.1007/s10965-013-0353-8.
- Казанцев О.А., Сивохин А.П., Орехов Д.В., Каморин Д.М. Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и бутил(мет)акрилата // Журнал прикладной химии, 2012. – Т. 85. – №5. – С. 805–812.
- Казанцев О.А., Самодурова С.И., Ширшин К.В., Сивохин А.П., Орехов Д.В., Каморин Д.М. Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и додецил(мет)акрилата // Пластические массы, 2012. – №11. – С. 21–27.

25. Bezzaoucha F. New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organisation in aqueous media // *Eur Polym J.*, 2007. – V. 43. – P. 4440–4452.
  26. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S. et al. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization // *Polymer Bulletin*, 2021. – 78. – 5833–5850. DOI: 10.1007/s00289-020-03390-2.
  27. Fineman M., Ross S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // *J. Polym. Sci.*, 1950. – V. 5. – №2. P. 259–265.
  28. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Ленинград: Химия, 1988.
  29. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия. 2010. 368 с.
  30. Каморин Д.М., Ширшин К.В., Симагин А.С., Кавтрова В.Д., Сак Ю.В., Тимченко Е.А. Растворные свойства амфифильных amino- и олигоэтиленгликольсодержащих метакриловых сополимеров // *Пластические массы*, 2021. – №11–12. – С. 40–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-11-12-40-42.
-

# Сополимеризация бутилметакрилата с циклопропилстиролом и его хлорпроизводными

## Copolymerization of butyl methacrylate with cyclopropyl styrene and its chlorinated derivatives

С.Б. МАМЕДЛИ

S.B. MAMEDLI

Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгайыт

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait

ipoma@science.az

Осуществлена радикальная сополимеризация бутилметакрилата с п-циклопропилстиролом (I) и его монохлор- (II), гемдихлорзамещенными производными (III) и выявлены основные закономерности образования функционально-замещенных циклопропилстиролов. Установлены состав и структура синтезированных сополимеров. Определены константы сополимеризации, рассчитаны параметры  $Q-e$  по Алфрею–Прайсу и микроструктура сополимеров. Установлено, что новые сополимеры характеризуются хорошими оптическими показателями ( $n_D^{20} = 1,640-1,650$ ). Для сополимеров БМА + (I–III) в интервале 400–1100 нм базовое светопропускание составляет 88–90%. Показано, что полученные из этих мономеров сополимеры проявляют отличную пластичность, благодаря чему могут быть использованы при изготовлении малогабаритных литевых изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами. Характеристическая вязкость сополимеров БМА+ (I–III) составляет  $[\eta] = 0,90-1,02$  дл/г. Сополимеры, полученные на основе БМА + хлорсодержащие циклопропилстиролы, проявляют негорючесть, в то время как сополимеры БМА со стиролом обладают способностью к самозатуханию. Найдено, что полученные сополимеры проявляют большую термическую стабильность, чем сам полистирол. Сополимеры, полученные на основе хлорзамещенных циклопропанов, проявляют оптическую прозрачность, что является важной характеристикой для применения их в оптике.

**Ключевые слова:** оптически прозрачные полимеры п-циклопропилстирол, монохлор-п-циклопропилстирол, гемдихлор-п-циклопропилстирол, сополимеризация, микроструктура

The radical copolymerization of butyl methacrylate with p-cyclopropyl styrene (I) and its monochlorine- (II), gemdichlorine-substituted derivatives (III) has been carried out and the basic regularities of formation of functionally substituted cyclopropyl styrene have been revealed. The composition and structure of the synthesized copolymers have been established. The copolymerization constants have been determined, the Alfrey–Price  $Q-e$  parameters and the microstructure of copolymers have been calculated. It has been established that the new copolymers are characterized by good optical indices ( $n_D^{20} = 1.640-1.650$ ). For BMA + (I–III) copolymers in the range of 400–1100 nm, the base light transmission is 88–90%. It has been shown that the copolymers obtained from these monomers show excellent plasticity, due to which they can be used in making of small-sized injection molding products with improved exploitation properties. The characteristic viscosity of BMA + (I–III) copolymers is  $[\eta] = 0.90-1.02$  dl/g. The copolymers based on BMA + chlorinated cyclopropyl styrene show incombustibility, whereas BMA-styrene copolymers are self-extinguishing. It has been found that the obtained copolymers show greater thermal stability than polystyrene itself. The copolymers obtained on the basis of chloro-substituted cyclopropanes show optical transparency, which is an important characteristic for their application in optics.

**Keywords:** optically transparent polymers of p-cyclopropyl styrene, monochloro-p-cyclopropyl styrene, gem-dichloro-p-cyclopropyl styrene, copolymerization, microstructure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2- 27-30

### Введение

В передовых областях техники существует широкий спрос на оптически прозрачные материалы с другими ценными свойствами, такими как высокая ударопрочность, низкая плотность, негорючесть и т.д. Полимеры метакрилата и его производных, а также эфиратов, являются самыми распространенными оптически прозрачными материалами [1–4]. Термическая нестабильность, низкая адгезия и высокое водопоглощение при хранении и эксплуатации сокращают возможности использования полиметилметакрилатов (ПММА) в промышленности. Эти недостатки можно устранить с помощью модификации ПММА и его производных другими мономерами. Модифицированный ПММА может обладать высокой прочностью, а немодифицированный ПММА ведет себя хрупко под нагрузкой, особенно под воздействием ударной силы, и более подвержен царапинам, чем обычное неорганическое стекло [5].

Высокопрозрачным полимерам и сополимерам стирола и его производным принадлежит важнейшая роль как модификаторам [6, 7]. Они с легкостью вступают в реакцию сополимеризации и улучшают физико-механические свойства ПММА-материалов.

Как химическая, так и физическая модификация оптических материалов улучшает их технологические свойства (абразивная стойкость, негорючесть, низкий коэффициент линейного теплового расширения, водостойкость и т.д.). Проводя модификацию, стремятся сохранить присущие полимерам полезные свойства и устранить нежелательные, одновременно придавая полимерам новые, нехарактерные для них качества.

Функциональнозамещенные новые циклопропилстиролы являются идеальными мономерами в плане создания оптически прозрачных гомо- и сополимеров [9, 10]. Специфические свойства функциональнозамещенных циклопропиловых заместителей усиливают оптические и фоточувствительные свойства полученных материалов.

В настоящее время одним из успешно развиваемых направлений полимерной химии является получение негорючих полимерных материалов.

Самыми эффективными материалами, проявляющими негорючесть, являются химически активные функциональные соединения, содержащие в молекуле огнегасящие элементы, такие как галогены, фосфор, металлы и др. [11].

В связи с этим настоящая статья посвящена синтезу и исследованию закономерностей сополимеризации бутилметакрилата (БМА) с хлорзамещёнными циклопропилстиролами, а также свойств и оптических особенностей полученных сополимеров.

Были изучены закономерности сополимеризации БМА с п-циклопропилстиролом (I) и его моноклор- (II) и гемдихлорзамещёнными производными (III), а также физико-механические, теплофизические и оптические свойства синтезированных сополимеров. Кроме этого, хлорсодержащие циклопропановые соединения обладают биологически активными свойствами.

#### Экспериментальная часть

п-Циклопропилстирол (I) и его моноклор- (II) и гемдихлорзамещённые производные (III) были получены по методике, приведенной в работе [12]. Вначале осуществляли перекристаллизацию инициатора ДАК. Радиальную сополимеризацию БМА с (I–III) мономерами осуществляли в ампулах в растворе бензола при 70°C в присутствии ДАК. Синтезированные сополимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов с помощью пентанола и сушили при 35°C в вакууме (15–20 мм рт.ст.). Состав сополимеров БМА + (I–III) рассчитывали по данным химического анализа на карбоксильную группу, а для БМА + (II–III) добавлялся элементный анализ на содержание хлора. Степень конверсии составляла 8–10%. Чистоту синтезированных мономеров контролировали хроматографически, во всех случаях она составляла 99,9%.

Полученные сополимеры растворяются в диоксане и ацетоне. Элементный анализ  $C_{19}H_{26}O_2$  (I): Вычислено: С 79,7%, Н 9,1%. Найдено: С 79,5%, Н 8,95%;  $C_{19}H_{25}O_2Cl$  (II): Вычислено: С 71,1%, Н 7,8%. Найдено: С 70,0%, Н 7,61%;  $C_{19}H_{24}O_2Cl_2$  (III): Вычислено: С 64,2%, Н 6,7%. Найдено: С 64,05%, Н 6,5%.

Характеристическую вязкость определяли в диоксане в вискозиметре Уббелюде при 20°C; для сополимеров БМА + (I–III) она составляет  $[\eta] = 0,90–1,02$  дл/г (табл.2).

Параметры микроструктуры сополимера были определены при помощи уравнения, приведенного в работе [13].

ИК-спектры исходных мономеров и синтезированных сополимеров регистрировались на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies, а спектры ПМР – на спектрометре Фурье фирмы Bruker (АФР) (300,18 МГц) в растворе диоксана.

Показатель преломления сомономеров определяли на приборе Anton Paar Abbemat 200.

Спектральный коэффициент пропускания образцов измерялся на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 200–1000 нм.

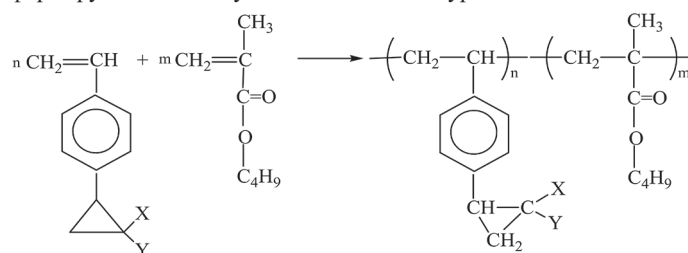
#### Обсуждение результатов

Составы и структуры полученных сополимеров установлены на основе элементного, химического и спектральных (ИК- и ПМР-) анализов. В ИК-спектре сополимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для винильной группы, а в области 1035–1045  $cm^{-1}$  и 1720  $cm^{-1}$  фиксируются полосы поглощения циклопропанового кольца и карбонильной группы соответственно. Полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1410–1460; 1500–1600  $cm^{-1}$ ) и простой эфирной связи (1105 и 1110  $cm^{-1}$ ) остаются незатронутыми. В спектре сополимеров присутствуют также полосы поглощения, характерные для С–Cl связи (640–750  $cm^{-1}$ ), принадлежащие структурным единицам мономеров II–III. Таким образом, радикальная сополимеризация БМА с функциональнозамещёнными циклопропилстиролами протекает с раскрытием только двойной связи винильной группы сомономеров, а циклопропановое кольцо, а также карбонильные группы остаются незатронутыми.

Этот факт также подтверждается результатами анализа ПМР данных сополимеров. В ПМР-спектрах сополимеров фиксируются резонансные сигналы при  $\delta = 6,6–7,30$  м.д. и  $\delta = 0,65–1,68$  м.д., характеризующие бензольное ядро и циклопропановое кольцо соответственно, а сигналы, относящиеся к протонам винильной группы ( $\delta = 5,10–6,65$  м.д.), отсутствуют.

Поскольку в радикальной сополимеризации функциональнозамещённых циклопропилстиролов участвуют только двойные связи винильных групп, то следует ожидать образования новых реакционноспособных полифункциональных сополимеров в результате реакции сополимеризации.

Таким образом, можно заключить, что сополимеры БМА + (I–III) формируются по следующим химическим уравнениям:



X = Y = H (I); X = Cl, Y = H (II); X = Y = Cl (III).

Осуществлены реакции сополимеризации для мономерных систем БМА + (I–III) при различных мольных соотношениях мономерных пар и определены значения констант сополимеризации графическим путем по Файнману–Россу, а также вычислены  $Q$ -е параметры по Алфрею–Прайсу. Из табл. 1 видно, что мономеры (I–III) являются более активными мономерами при радикальной сополимеризации, чем БМА ( $r_1 < r_2$ ). Такое различие подтверждает способность трехуглеродного цикла передавать влияние связанных с ним заместителей и образовывать единую сопряженную систему, включающую винил-, фенил-, циклопропановые группы и заместитель. Наблюдаемая относительно высокая активность мономеров (I < II < III) при радикальной сополимеризации обусловлена наличием в их молекуле электроно-акцепторных заместителей: моноклор- и дихлор-заместителей, находящихся у циклопропанового кольца, они оказывают электронное влияние на винильную группу через трехчленный цикл с повышением степени сопряжения в молекуле мономера.

Значения  $Q_2$  и  $e_2$ , в свою очередь, свидетельствуют о возросшем сопряжении в мономерах (I–III), связанным с введением в параложиение стирола циклопропановых, моно- и ди-замещенных циклопропановых фрагментов.

Таблица. 1. Значения  $r_1$  и  $r_2$  и параметров  $Q$  и  $e$  для систем БМА + (I–III).

Мономеры	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_2$	$e_2$	$[\eta]$ , дл/г
I	0,30	0,65	0,195	0,232	-0,314	0,90
II	0,28	0,76	0,212	0,257	-0,28	0,92
III	0,25	0,82	0,205	0,284	-0,294	1,02

Изучали реакцию сополимеризации исходных сомономеров, варьируя концентрацию мономерной смеси. Были найдены мольные доли мономерных остатков  $m_1$  и  $m_2$  находящихся в них хлорных атомов и карбоксильных групп (табл. 2).

С использованием этих данных были рассчитаны параметры микроструктуры сополимеров (табл. 2). С ростом мольной доли БМА в составе сополимера длина блоков  $L_{M_1}$  у мономеров (I–III) увеличивается. Параметр блочности  $R$  уменьшается от 67,79% до 25,36% (I), 65,78% до 22,54% (II), 66,22% до 21,27% (III), с уменьшением длины блоков от 3,07 до 1,03 (I), 3,52 до 1,03 (II), 3,25 до 1,02 (III) звеньев. При  $M_1:M_2 = (50:50)$  (моль доли) у мономеров (I, II) и при  $M_1:M_2 = (75:25)$  (моль доли) у мономера (III) параметр блочности имеет максимальное значение. Таким образом, можно заключить, что макромолекулы синтезированных образцов сополимера включают звенья БМА и мономеров (I–III) в статистическом порядке. Соотношение этих структурных элементов и длина блоков зависит от условий сополимеризации.

Также были изучены оптические свойства синтезированных сополимеров (табл. 3). Найденно, что светопропускание сополимеров составляет 1,640–1,650. Определена степень светопропускания сополимеров. Для сополимеров БМА + (I–III) в интервале 400–1100 нм предельным можно считать базовое светопропускание 88–90% при толщине поглощающего слоя до 5 мм.

Из-за наличия в макромолекулах циклопропановых и сложноэфирных групп и атомов хлора (II–III) синтезированные сополимеры обладают лучшими по сравнению с ПС физико-механическими и теплофизическими свойствами (табл. 3). У сополимеров БМА + (I–III) значительно улучшаются химическое сопротивление, термостойкость и физико-механические показатели. По сравнению с обычным полистиролом у синтезированных образцов сополимеров более высокий показатель преломления и более



**Таблица 2. Составы и параметры микроструктуры сополимеров БМА ( $M_1$ ) с циклопропилстиролом (I) и его 2-хлор-(II) и 2,2-дихлор-(III) замещенными производными ( $M_2$ ). Инициатор ДАК,  $t = 70^\circ\text{C}$ .**

Мономеры	Исходная смесь, моль %		Содержание		Состав сополимера, моль %		Микроструктура		
	$M_1$	$M_2$	Cl, %	COOH, %	$m_1$	$m_2$	$L_{M_1}$	$L_{M_2}$	$R$
 (I)	10	90	–	9,1	13,05	86,95	1,03	6,85	25,36
	25	75		24,5	27,01	72,99	1,09	2,95	49,38
	50	50		49	43,83	56,17	1,3	1,65	67,79
	75	25		61,5	60,94	39,06	1,9	1,21	64,18
	90	10		59,5	71,02	28,98	3,07	1,07	41,92
 (II)	10	90	18	8,0	11,63	88,37	1,03	7,84	22,54
	25	75	15,7	22,1	24,8	75,2	1,09	3,28	45,76
	50	50	12,6	46,9	41,9	58,1	1,28	1,76	65,78
	75	25	9	60,8	59,49	40,51	1,84	1,25	64,66
	90	10	5,5	60,1	76,42	23,58	3,52	1,08	43,43
 (III)	10	90	30,8	7,4	10,88	89,12	1,02	8,38	21,27
	25	75	27,5	21,1	23,79	76,21	1,08	3,46	44,05
	50	50	22,8	45,5	40,69	59,31	1,25	1,82	65,14
	75	25	17,3	60,0	57,88	42,12	1,75	1,27	66,22
	90	10	11,1	59,9	74,82	25,18	3,25	1,09	46,08

**Таблица 3. Некоторые физико-механические и теплофизические характеристики сополимеров БМА + (I–III).**

Показатель	Поли- стирол												
		40			60			80			90		
		(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
Характеристическая вязкость, $\text{дл} \cdot \text{г}^{-1}$	1,15	1,11	–				1,05	1,15	–		–	–	
Показатель преломления	1,5895	1,6010	1,5905	1,580	1,6040	1,6010		1,610	1,6080	1,600	1,6114	1,6105	1,600
Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$	103	119	116		128	126		139	–	128	148	136	
Твердость по Бринеллю, $\text{кгс}/\text{мм}^2$	14,0	16	15	17	–	–		–	–	18	27	19	
Предел прочности при растяжении, МПа	39,0	34,8	35,0		35,0	35,8		45,0	47,0		468	48,7	40,2
Относительное удлинение при разрыве, %	1,7	1,5	–		1,5	–		1,9	–		1,9	–	1,8
Горючесть		само-зат.				само-зат.							горит

высокая термостойкость, а пропускать свет сополимеров несколько снижается.

Выявлено, что с увеличением в составе сополимера хлорзамещенного циклопропилстирола увеличивается его негорючесть. Определено, что сополимеры на основе гемдихлорзамещенных циклопропилстиролов проявляются более высокой огнестойкостью по сравнению с монохлорзамещенным циклопропилстиролом.

Сополимеры, как уже было отмечено выше, содержащие в своем составе циклопропановые группы, имеют отличную пластичность, благодаря чему могут найти применение в производстве изделий, обладающих более высокими эксплуатационными показателями, в том числе физико-механическими свойствами. Это позволяет использовать такие полимеры при изготовлении высококачественных малогабаритных литьевых изделий с меньшей толщиной стенок. Предполагается, что такие полимеры могут быть использованы также для получения тонких пленок. Такие сополимеры обладают хорошей светопрозрачностью и имеют достаточную ударную вязкость, высокую стойкость к растрескиванию и хорошую формулируемость. Из данных таблицы 3 видно, что наблюдается повышение ударной вязкости и ряда физико-механических и теплофизических показателей без ухудшения оптических свойств. При использовании этого прозрачного материала особое внимание уделяется улучшению его поверхностных свойств, т.е. сопротивления к истиранию и образованию царапин.

В результате проведенных исследований были получены новые сополимеры, проявляющие хорошую адгезию и обладающие малой дефектностью.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что введение в ароматическое ядро стирольных звеньев циклопропанового, его монохлор- и гемдихлор замещенных фрагментов

приводит к улучшению оптических, теплофизических, адгезионных, физико-механических и других свойств целевых полимеров и позволяет получить ударопрочные прозрачные полимерные материалы с высокими оптическими показателями.

Показано, что при большой толщине происходит частичное ухудшение оптических свойств, что характерно для всех известных прозрачных пластмасс.

Эти полимеры, кроме оптических и механических свойств, проявляют стойкость к истиранию, твердость, влияющую на обрабатываемость, стойкость к механическим повреждениям (царапины, сколы). Эти пластики формируются без трещин, пузырей, усадочных раковин и других дефектов.

Новые оптические прозрачные сополимеры при ударах не дают опасных осколков по сравнению с ПС. Эти качества позволяют их использовать при изготовлении оптических деталей различных изделий, используемых в оптике, оптотехнологии, медицине и т.д.

### Выводы

Осуществлена радикальная сополимеризация БМА с п-циклопропилстиролом (I) и его монохлор- (II) и гемдихлорзамещенными (III) производными. Показано, что сополимеризация протекает только за счет раскрытия двойной связи винильных групп использованных сомономеров с образованием полифункциональных макромолекул, содержащихся в боковой цепи функциональнозамещенных циклопропановых фрагментов, т.е. при этом циклопропановые группы и функциональные заместители остаются незатронутыми.

Найдены значения констант сополимеризации ( $r_1 = 0,30\text{--}0,25$ ;  $r_2 = 0,65\text{--}0,82$ ), рассчитаны параметры  $Q\text{--}e$  по Алфрею–Прайсу ( $Q_1 = 0,232\text{--}0,284$ ,  $e_1 = -0,314$  –  $(-0,294)$ ) и параметры микроструктуры сополимеров.

Установлено что полученные сополимеры обладают высокой оптической прозрачностью ( $n_D^{20} = 1,640-1,650$ ) и светопропусканием (88–90%), что открывает возможности их использования в качестве оптически прозрачных полимерных материалов.

Найдено, что полученные на основе функциональнотамещенных винилфенилциклопропанов сополимеры проявляют большую термическую стабильность и огнестойкость, чем сам полистирол.

### Литература

1. Chandrinos A. Review of Polymers and Plastic High Index Optical Materials. – Journal of Materials Science Research and Reviews. 2021, Vol. 7, No.4, pp. 1–14.
2. Ajekwene K.K. Properties and Applications of Acrylates, Acrylate Polymers for Advanced Applications, Ángel Serrano-Aroca and Sanjukta Deb, London, United Kingdom. 2020, pp. 35–46. doi:10.5772/intechopen.89867.
3. Liu H., Zhai L., Bai L., He M., Wang C. et al. Synthesis and characterization of optically transparent semi-aromatic polyimide films with low fluorine content. – Polymer. 2019, No.163, pp. 106–114. doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.045.
4. Ananya B. Synthetic polymeric gel. In: Polymeric Gels. UK: Woodhead Publishing Ltd; 2018, pp. 55–90. doi: 10.1016/b978-0-08-102179-8.00003-x.
5. Alhotan A., Yates J., Zidane S., Haider J., Silikas N. Flexural Strength and Hardness of Filler-Reinforced PMMA Targeted for Denture Base Application. Materials. 2021, No.14, pp. 2659. DOI: 10.3390 / ma14102659.
6. Park J.W., Lee J.S., Lee B.H., Kim M.K., Moon B.S., Lee C.Y., Choi B.H. Modifications of optical properties of PC/ABS by dual ions beam irradiation. Radiation Physics and Chemistry. 2013, Vol. 84, pp. 126–128.
7. El-Aassar M.R., Masoud M.S., Elkady M.F., Elzain A.A. Synthesis, optimization, and characterization of poly (Styrene-co-Acrylonitrile) copolymer prepared via precipitation polymerization. – Adv Polym Technologi. 2018, No.37, pp. 2021–2029. doi:org/10.1002/adv.21860.
8. Satterthwaite K. Plastics Based on Styrene. – Plastics Materials: Eighth Edition Elsevier Ltd. 2016, pp. 311–328.
9. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Садгова А.И., Мамедли С.Б., Пономарёва Г.З., Гулиев А.М. Синтез и свойства сополимера на основе п-(винилфенил)циклопропилхлорциннамата и метилметакрилата. – Журнал прикладной химии. 2017, Т. 90, No.2, с. 27–31.
10. Guliyev K.G., Mamedli S.B. Synthesis and properties of cyclopropane-containing optically transparent copolymer. – New Materials, Compounds and Applications. 2020, Vol. 4, No.3, pp. 219–224.
11. Liu Q., Wang D., Li Z., Li Z., Peng X., Liu C., Zhang Y., Zheng P. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. Materials. 2020, Vol. 13, No.9, pp. 2145. doi: 10.3390/ma13092145.
12. Гулиев К.Г., Ищенко Н.Я., Гулиев А.М. Синтез и полимеризация циклопропилстирола и его моно- и гемдихлорпроизводных – Пластические массы. 2006, №12, с. 25.
13. Зильберман Е.Н. Параметры микроструктуры многокомпонентных сополимеров. – Высокомолек. соед. Б, 1979, Т.21, №1, с. 33–36.

## Влияние добавки органоглины на физико-механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ

### Effect of organoclay additive on the physical and mechanical properties of LDPE/PBT composites

Т.А. БОРУКАЕВ<sup>1</sup>, А.Х. МАЛАМАТОВ<sup>1</sup>, А.Х. САЛАМОВ<sup>2</sup>

Т.А. BORUKAEV<sup>1</sup>, А.Х. MALAMATOV<sup>1</sup>, А.Х. SALAMOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup> Ингушский государственный университет, г. Магас, Россия

<sup>1</sup> Kabardino-Balkar state University named H. M. Berbekov, Nalchik, Russia

<sup>2</sup> Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Проведена модификация органоглиной полимерных композитов полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат (ПЭНП/ПБТ) и исследованы основные физико-механические свойства полученных материалов. Обнаружено, что органоглина оказывает существенное влияние на основные свойства полимерных композитов. Показано, что такие показатели, как огнестойкость, вязкость расплава, плотность, теплостойкость и деформационно-прочностные свойства композитов, содержащих органоглину, заметно отличаются от аналогичных параметров исходного материала. При этом изменение свойств обусловлено влиянием частиц органоглины на надмолекулярную структуру композитов ПЭНП/ПБТ.

**Ключевые слова:** полиэтилен низкой плотности, полибутилентерефталат, композит, модификация, органоглина, свойства

The modification of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate (LDPE/PBT) polymer composites with organoclay was carried out and the main physical and mechanical properties of the obtained materials were studied. It has been found that organoclay has a significant effect on the basic properties of polymer composites. It is shown that such indicators as fire resistance, melt viscosity, density, heat resistance and deformation-strength properties of composites containing organoclay differ noticeably from similar parameters of the parent material. In this case, the change in properties is due to the influence of organoclay particles on the supramolecular structure of composites LDPE/PBT.

**Keywords:** low density polyethylene, polybutyleneterephthalate, composite, modification, organoclay, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-31-34

#### Введение

Один из способов получения полимерных материалов с комплексом ценных свойств – применение при создании полимерных композитов различных промышленных полимеров [1]. Такой подход позволяет получать композитные материалы с определенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, которые могут отвечать современным требованиям промышленности [2]. При этом не всегда удается получить требуемые результаты, т.е. полимерные смеси не всегда превосходят по своим характеристикам исходные полимеры [3]. Причем, как известно, большинство полимеров являются термодинамически несовместимыми [4, 5], что приводит к определенным проблемам. В таких случаях на практике используют различные добавки – совместители, которые позволяют в определенной степени решить проблему совместимости. В итоге это приводит к получению композитов, которые характеризуются нужным комплексом свойств. Однако эти улучшения не всегда удовлетворяют требованиям современной техники. Проблему решают тем, что полимерные композитные материалы, получаемые на основе промышленных полимеров, дополнительно подвергают модификации посредством введения различных добавок [6]. Модифицирующие добавки позволяют направленно изменять основные эксплуатационные характеристики композитного материала. В этом плане одной из перспективных и эффективных модифицирующих добавок, которая нашла применение в полимерной промышленности, является органоимодифицированная глина [7]. При этом добавка органоимодифицированной глины в различные полиолефины и полиэфиры приводит к заметному

изменению огнестойких, реологических и деформационно-прочностных свойств полимеров [8]. Учитывая это, целью настоящей работы было исследование влияния добавки органоимодифицированной глины на свойства полимерных композитных материалов, полученных смешением полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полибутилентерефталата (ПБТ) и совместителя.

#### Экспериментальная часть

Полимерные композитные материалы получали с использованием промышленных полимеров – ПЭНП марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77) и ПБТ марки В-0 (ТУ ВУ 700117487.170-2006). Последний представлял собой модифицированный полиэфирный термоэластопласт «Беласт». Для лучшего их совмещения в полимерные смеси вводили совместитель (Совм.) Compoline (CO/LL 05). Данный совместитель производится компанией Auserpolimeri (Италия) и представляет собой полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом.

В качестве добавки в полимерные системы ПЭНП/ПБТ в работе использовали две марки органоимодифицированной глины – Dallite 43B и Dallite 67G (Италия).

Для получения композитных материалов смешением соответствующих компонентов в расплаве в работе использовали одношнековый экструдер, который имел отношение  $L/D = 20$ . При этом экструдирование смеси проводили при трехзонном нагреве с распределением температур по зонам 180, 230 и 210 °C в I, II и III зоне соответственно. В свою очередь, выбор композитов ПЭНП/ПБТ для модификации органоимодифицированной глиной осуществляли исходя из предварительных испытаний. Содержание органоимодифицированной глины в композитах ПЭНП/ПБТ варьировали от

1 до 3 масс.%. Полученные экструдаты композитов затем использовали для изготовления литьем под давлением соответствующих образцов, которые использовали для определения основных характеристик: огнестойкость, физико-механические свойства. При этом огнестойкость образцов оценивали по такому показателю, как продолжительность самостоятельного горения образца (ГОСТ 21207.83). Для этого изготовленные пластинки на основе полученных композитов размером 100×10×1 мм закрепляли в горизонтальном положении и поджигали с помощью газовой горелки, пламя которой было под углом 45±1°. Через 10 секунд горелку выключали и одновременно включали секундомер для измерения продолжительности самостоятельного горения пластинки.

Для измерения показателя текучести расплава (ПТР) композитов использовали пластометр ИИРТ-М с диаметром капилляра 2 мм. При этом использованная нагрузка составляла 2,16 кг, а температура измерения для ПЭНП – 190°C, для композитов – 230°C.

Теплостойкость композитов определяли по методу Вика согласно ГОСТ 15088-83 (СТ СЭВ 3760-82). Для испытаний использовали пластинки толщиной 3,0–6,4 мм с размером поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника или диаметра круга.

Для оценки деформационно-прочностных свойств композитов использовали разрывную машину марки GT-2000 (ГОСТ 4648-71). Размеры образцов, методика подготовки и измерения соответствовали ГОСТ 11262-80.

Определение ударной вязкости по Изоду проводили с использованием установки Gotech Testin Machin GT-7016-A3, которая соответствует ГОСТ 19109-84 (ИСО 180-82). Образцы для испытаний (не менее десяти для каждого материала) представляли собой бруски с размерами 80×10×4 мм (ГОСТ 19109-84) с надрезом и без надреза. Тип надреза соответствовал ГОСТ 19109-84 (клиновидный надрез под углом в 45° глубиной 0,85±0,05мм).

Оценку твердости композитов проводили с помощью твердомера модели OS-2. При этом кончик индентора находился на расстоянии не менее 12 мм от края образца. К опорной поверхности прикладывали давление, достаточное для обеспечения надёжного контакта с образцом, и снимали показания индикаторного устройства через 15±1 сек. При необходимости можно провести мгновенное измерение. Для этого показание индикатора снимают в течение 1 сек после прижатия опорной поверхности к образцу. В этом случае записывается максимальное значение, которое покажет индикатор дюрометра. Для точности измерения проводили пять измерений твердости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения, и определяли среднее значение.

#### Результаты и их обсуждение

Исследование продолжительности горения композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Глина показало, что введение глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к увеличению продолжительности горения образцов (табл. 1).

**Таблица 1. Продолжительность горения композитов.**

№ п/п	Образцы	Продолжительность горения, с
1	ПЭНП/ПБТ	112
2	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	183
3	72% ПЭНП + 21% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	184
4	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	146
5	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	140
6	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	139
7	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	135

Важно отметить различие процесса горения исходных и модифицированных композитов. В частности, в процессе горения образцов на основе исходных полимеров происходит

образование и капание расплава материала. В отличие от них, образцы композитов, содержащие органоглину, горят без образования капель расплава материала, и что немаловажно – количество выделяющегося дыма значительно меньше. Такое поведение композитов с органоглиной, очевидно, связано с образованием на поверхности материала коксовой корки, которая и изменяет процесс горения [9]. Так, коксовая корка будет препятствовать выходу горючих продуктов в газовую фазу и поступлению горючих газов в пламенную зону. В результате этого скорость распространения пламени снижается, что приводит к увеличению продолжительности горения материала.

Следует отметить, что введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит не только к изменению огнестойкости материала, но и к изменению основных физико-механических характеристик композитов (табл. 2–4). Так, исследование изменений поведения расплавов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало увеличение вязкости образцов при введении глины. При этом значение теплостойкости композитов ниже, чем у исходного ПЭНП, и практически на уровне теплостойкости исходного ПБТ (табл. 2).

**Таблица 2. ПТР и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.**

№	Образцы	ПТР, г/10 мин	Теплостойкость по Вика, °C
1	ПЭНП	2,3*	116
2	ПБТ	25,3	94
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	2,0	86
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	4,8	88
5	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	10,8	89
6	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	8,9	78
7	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	9,4	84
8	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	13,2	94

\*температура 190°C, нагрузка 2,16 кг.

Как видно из таблицы, значение ПТР композитов увеличивается с уменьшением содержания ПБТ и глины. Это обусловлено увеличением подвижности макромолекул, т.е. увеличение доли ПЭНП в композитах приводит к росту доли более подвижных макромолекул или участков цепи макромолекул в композитах [10]. Причем количества частиц наноглины недостаточно для торможения этой подвижности, наоборот, они при этих концентрациях склоны к более равномерному распределению в матрице, не создавая препятствий молекулярным движениям. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты исследований теплостойкости композитов (табл. 2). В частности, теплостойкость композитов ниже, чем аналогичные показатели исходных полимеров (табл. 2). При этом изменение содержания ПБТ в композитах так не сказывается, как концентрация глины. Видно, что при снижении содержания глины в композитах теплостойкость увеличивается незначительно.

В работе показано, что введение органоглины в композиты ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к изменению не только тепло-физических характеристик, но и к изменению физико-механических свойств материала. Так, при сравнении значений твердости композитов обнаружено, что композиты ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. заметно отличаются от исходных полимеров. При этом твердость композитов зависит не только от содержания органоглины, но и от содержания ПБТ в композитах (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что при уменьшении содержания ПБТ наблюдается снижение твердости материала. Причем не только уменьшение содержания ПБТ, но и снижение концентрации органоглины приводит к некоторому уменьшению твердости композитов. Такое снижение твердости композитов, очевидно, обусловлено увеличением доли менее плотной фазы – ПЭНП и возникающей структурной неоднородностью системы.



Таблица 3. Плотность и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору	
			1 с	15 с
1	ПЭНП	0,921	54	44
2	ПБТ	1,302	63	60
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	0,981	66	53
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	1,033	64	49
5	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	0,940	45	35
6	89,5% ПЭНП + 4,5% ПБТ + 5% Совм. + 1% Гл. (Dallite 43B)	0,930	46	35
7	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	0,970	47	37
8	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	0,960	46	37

Следует заметить, что характер изменений плотности композитов схож с характером изменения твердости (табл. 3). Так, значение плотности композитов выше, чем аналогичный показатель исходного ПЭВП, но ниже плотности ПБТ. Такое значение показателей твердости и плотности образцов можно объяснить тем, что ПЭНП обладает меньшей вязкостью, и большая часть частиц органоглины в первую очередь концентрируется в фазе данного полимера в композитах. Концентрирование наполнителя – органоглины – в полиэтиленовой фазе в композитах обусловлено тем, что исходные полимеры обладают различной вязкостью, при их смешении большей сдвиговой деформации подвергается полимер с меньшей вязкостью – ПЭНП, что сопровождается увеличением его контакта с частицами наполнителя. В свою очередь, это приводит к улучшению смачиваемости частиц органоглины полимером и увеличению доли частиц добавки в полиолефиновой фазе. Такое неравномерное распределение частиц органоглины по полимерным составляющим композитов, очевидно, и приводит к заметному изменению надмолекулярной структуры полиолефиновой фазы, что отражается на морфологии материалов.

Исследование деформационно-прочностных характеристик композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало, что механические свойства исходного композита заметно изменяются при введении органоглины. Причем заметные изменения наблюдали для всех составов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Сравнительная характеристика механических свойств полимерных композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приведена в таблице 4. Из таблицы видно, что модуль упругости при изгибе композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. выше, чем аналогичный показатель исходных полимеров – ПЭНП и ПБТ. Увеличение значений модуля при изгибе связано с особенностями распределения частиц органоглины в смеси ПЭНП/ПБТ/Совм. Очевидно, частицы органоглины способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий исходных полимеров, что приводит к формированию иной надмолекулярной структуры, т.е. более плотной упаковки макромолекулярных зацеплений [11]. В свою очередь, такие структурные изменения приводят к уменьшению времени до разрушения. Такое уменьшение времени до разрушения приведет и к снижению времени до протекания процессов релаксации, которые происходят в материале при нагружении. Так, чем меньше времени до протекания релаксационных процессов и меньше степень их завершенности, тем выше значения модуля упругости композитов [12]. При этом материал меньше будет подвергаться деформации.

Следует отметить, что модуль упругости композитов, найденный при растяжении, не всегда превосходит его значения для исходных полимеров. Причем модуль упругости композитов при растяжении заметно зависит от содержания ПБТ. В частности, уменьшение содержания ПБТ в композитах – ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приводит к заметному снижению модуля упругости при растяжении. Это можно объяснить тем, что увеличение полиэтиленовой фазы в композитах приводит к снижению жесткости композитов, которая оказывает влияние на деформационное поведение материала.

Таблица 4. Механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	$E_{и}$ , МПа	$E_p$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , мм	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>
1	ПЭНП	125	169	13	96,0	н.р.
2	ПБТ	85	27000	18	70,0	12,3
3	53,5% ПЭНП + 33,5% ПБТ + 10% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	345	318	12	10,0	8,9
4	72% ПЭНП + 20% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 43B)	267	232	14	39,0	12,9
5	78,5% ПЭНП + 13,5% ПБТ + 5% Совм. + 3% Гл. (Dallite 67G)	182	160	12	73,3	н.р.
6	79% ПЭНП + 14% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 67G)	177	146	12	68,3	н.р.
7	89% ПЭНП + 4% ПБТ + 5% Совм. + 2% Гл. (Dallite 43B)	133	119	12	88,1	н.р.

Как было сказано выше, увеличение полиолефиновой фазы в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. оказывает определенное влияние на распределение частиц органоглины. В частности, частицы органоглины, располагаясь в большей степени в полиолефиновой фазе композитов и изменяя ее структуру, определяют значения модуля упругости при изгибе. Однако существенных изменений в прочности при разрыве и деформации композитов не обнаружено (табл. 4). Данные показатели композитов остаются на уровне исходных полимеров. При этом нельзя не заметить характер изменения ударной вязкости композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Как видно из таблицы 4, композиты при содержании ПБТ меньше 15 масс.% практически не разрушаются, т.е. энергия разрушения данных композитов выше 120 кДж/м<sup>2</sup>. Такое изменение ударной вязкости композитов можно объяснить их надмолекулярной структурой. В частности, при кристаллизации ПЭНП и ПБТ, которые имеют разные  $T_{пл}$  и скорость кристаллизации, введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к тому, что частицы органоглины принимают активное участие в процессах формирования структуры и свойств межфазного слоя, который образуется при смешивании двух несовместимых полимеров – ПЭНП и ПБТ. Очевидно, частицы органоглины снижают свободный объем в межфазном слое, формируя менее дефектную структуру [13]. Это приводит к улучшению диссипативных возможностей композитных материалов. Результаты структурных изменений в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл., происходящих как внутри каждой фазы, так и в межфазном слое в целом, определяют основные физико-механические характеристики материала.

#### Заключение

Результаты исследования огнестойкости, реологических и деформационно-прочностных свойств композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показывают, что введение добавки органомодифицированной глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к улучшению ее основных физико-механических характеристик. В частности, наблюдается повышение огнестойкости и теплостойкости, а также улучшение технологических и деформационно-прочностных характеристик материала.

#### Литература

- Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Междун. журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5 (часть 1). С. 245–256.
- Ершов О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Междун. журнал прикладных и функциональных исследований. 2015. №4 (часть 1). С.14–18.
- Чуков Н.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Смеси полимеров на основе полипропилена // Российский хим. журнал. 2015. Т.59. №4. С. 114–125.

4. Полимерные смеси. Т.1: Систематика // Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. Под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 618 с.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013 152 с.
6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 58–64.
7. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева М.Н., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. №3. С. 2–3.
8. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004/083 С. 912–922.
9. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата и органоимодифицированного монтмориллонита // Современные проблемы науки и образования. 2013. №3, URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=9316>.
10. Maiti S.N., Misra A. Poly(butylenterephthalate)/High Density Polyethylene Alloys. Mechanical Properties and Rheology // J. of Applied Polym. Sci. 1992. Vol.45. P. 1837–1847.
11. Bruggen E.P.A., Koster R.P., Picken S.J., Ragaert K. Influence of Processing Parameters and Composition on the Effective Compatibilization of Polypropylene–poly(ethyleneterephthalate) Blends // International Polymer Processing. 2016. Vol.31. №2. P. 179–187.
12. Диканова Н.С., Мацевич А.В., Коврига О.В., Аскадский А.А., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Исследование релаксационных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. 2017. №3–4. С. 14–18.
13. Шомахов А.В., Аль Хауляни Ясер Файсал Мохамед, Тхакахов Р.Б. Влияние природной органоглины («Нальчикин») на структуру и прочность смесей на основе кристаллизующихся полимеров // Computational nanotechnology. 2016. №3. С. 242–248.

**Исследование механических свойств пленок  
из смеси ПЭВП с ЛПЭНП с добавлением концентрата мела**  
**Investigation of the mechanical properties of films  
from a mixture of HDPE with LLDPE with the addition of chalk concentrate**

*О.И. АБРАМУШКИНА<sup>1</sup>, Е.А. РОМАХОВА<sup>2</sup>, И.Н. ЦАПЕНКО<sup>3</sup>*

*O.I. ABRAMUSHKINA<sup>1</sup>, E.A. ROMAkhOVA<sup>2</sup>, I.N. TSAPENKO<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Московский политехнический университет», Москва, Россия

<sup>3</sup> АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

<sup>2</sup> Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Moscow Polytechnic University”, Moscow, Russia

<sup>3</sup> JSC “Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic”, Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Исследованы деформационно-прочностные характеристики пленок из смеси ПЭВП и ЛПЭНП, модифицированных мелом. Показано, что введение концентрата мела более 16 масс.% (содержание концентрата мела 20 масс.%) оказывает негативное действие на прочность и относительное удлинение при разрыве композиции ПЭВП с ЛПЭНП, а также на прочность сварного шва полимерных пленок. Прочность пленок в продольном и поперечном направлении существенно зависит от состава композиции. Прочность сварного шва, полученного УЗ-сваркой, резко снижается при содержании мела в системе более 16 масс.%. Введение более 10 масс.% ЛПЭНП в наполненную мелом композицию на основе ПЭВП является нецелесообразным.

**Ключевые слова:** смеси ПЭВП с ЛПЭНП, наполненный мелом ПЭВП, деформационно-прочностные показатели при растяжении, прочность сварного шва

The deformation-strength characteristics of films made from a mixture of HDPE and LLDPE modified with chalk were studied. It is shown that the introduction of a chalk concentrate of more than 16 wt.% (the content of chalk concentrate is 20 wt.%) has a negative effect on the strength and relative elongation at break of the composition of HDPE with LLDPE, as well as on the strength of the welded joint of polymer films. The strength of the films in the longitudinal and transverse directions significantly depends on the composition of the composition. The strength of the weld, obtained by ultrasonic welding, decreases sharply when the chalk content in the system is more than 16 wt.%. The introduction of more than 10 wt.% LLDPE into a HDPE-based chalk-filled composition is inadvisable.

**Keywords:** mixtures of HDPE with LLDPE, filled with HDPE chalk, tensile strength-strain characteristics, weld strength.

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-35-38

Широкое применение меловых добавок при производстве изделий из пластмасс хорошо известно. В мире в композиционных материалах на основе термопластов более 75 масс.% приходится на карбонат кальция или мел [1]. При этом около 40% составляют компаунды на основе полиолефинов и ПВХ. Композиции жесткого ПВХ, содержащие до 20 масс.ч. мела на 100 масс.ч. смолы ПВХ [2], применяются с 70-х годов прошлого века. Содержание мела в профилях из ПВХ не должно превышать 40 масс.% из-за резкого снижения ударной вязкости композиций [2]. В последние годы концентраты мела применяются в пленочных и листовых материалах, профильных изделиях, покрытиях и т.п. Содержание мела в композициях достигает 40–50 масс.%. Показано, что при содержании мела более 60 масс.% в композиции с ПЭНП резко снижаются механические характеристики композиции [3]. Содержание мела в покрытиях при экструзионном ламинировании бумаги оптимально в количестве 15–20 масс. частей [4].

Применение мела в экструзионных изделиях имеет ряд преимуществ: повышается скорость экструзии из-за более быстрого охлаждения изделия, содержащего мел. Кроме того, наполнение мелом позволяет экономить полимерное сырье. Использование мела в пленочных изделиях, в дальнейшем подвергаемых термической или ультразвуковой сварке, позволяет снизить температуру и длитель-

ность сварки. Однако увеличение содержания мела в пленках может негативно сказаться на прочности сварного шва. Рядом авторов [5] проведено исследование влияния минерального наполнителя на качество сварки материалов на основе полиэтилена, в котором показано, что максимальное содержание минеральных наполнителей составляет 0,5–1,2 масс.%, при этом при увеличении содержания их в материале свариваемость слоев ухудшается и снижается прочность сварки. Немаловажно, что с увеличением содержания мела в полиэтилене прочность пленки при растяжении вдоль экструзии существенно выше, чем в поперечном направлении [6].

В данном исследовании поставлена задача выявления влияния содержания ЛПЭНП в композиции с ПЭВП, наполненного меловой добавкой, на деформационно-прочностные свойства пленок на основе ПЭВП. Кроме того, внимание акцентировалось на достоверности результатов, разбросе показателей, а также определяли качество сварного шва пленок ряда составов.

Объектом исследования являлись смеси ПЭВП марки 2НТ76-17 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (ПНД) с ЛПЭНП марки 5118Q производства ПАО «Нижекамскнефтехим» (ЛПЭ). Мел вводился в композицию в виде мелового концентрата SV-PE – 8320, содержащего 80 масс.% мела (концентрат мела) производства ООО «СВ Полимер». Для улучшения распределения мела

применяли универсальный модификатор POLYMOD HF (добавка) производства Группы компаний «РусКемикалс», Санкт-Петербург.

Композиции получали на экструдере фирмы GÖTTFERT-Feinwerk-Technik GmbH (Германия) с последующей стреновой грануляцией, диаметр шнека 30 мм, длина 25D. Образцы пленок толщиной 75–100 мкм и шириной 170–180 мм получали на экструзиометре фирмы Brabender®, диаметр шнека 20 мм,  $L/D = 25$ , оснащенный плоскощелевой головкой, при следующем режиме: температуры по зонам: 160–175–220–210°C, частота вращения шнека 30 об/мин.

Оценка влияния состава композиций на механические характеристики пленок при растяжении проводилась на разрывной машине модели Р-5М на образцах пленок шириной 10 мм при скорости испытаний 100 мм/мин по ГОСТ 14236-81 с обработкой результатов испытаний по ГОСТ 14359-60. Определяли прочность и относительное удлинение при разрыве образцов вдоль и поперек экструзии.

Сварку пленок производили на ультразвуковой установке ROTOSONIC DX1 фирмы NUCLEUS, мощность сварки 39 Вт, частота 35 кГц. Оценку прочности сварного шва осуществляли по ГОСТ 12302-2013 при скорости испытания 100 мм/мин.

Состав композиций для исследования влияния содержания концентрата мела на свойства композиций ПЭВП с 5 и 10 масс.% ЛПЭНП приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав исследованных композиций.

№ п/п	Состав композиции, масс. %	Содержание, масс. %			
		ПЭВП	конц. мела	ЛПЭ	добавка
1	ПЭВП	100	–	–	–
2	ПЭВП + 10% конц. мела	90	10	–	–
3	ПЭВП + 20% конц. мела	80	20	–	–
4	ПЭВП + 30% конц. мела	70	30	–	–
5	ПЭВП + 20% конц. мела + 5% ЛПЭ	75	20	5	–
6	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ	70	20	10	–
7	ПЭВП + 20% конц. мела + 10% ЛПЭ + 5% добавки	65	20	10	5
8	ПЭВП + 30% конц. мела + 10% ЛПЭ	60	30	10	–
9	ПЭВП + 10% ЛПЭ	90	–	10	–

Прежде всего, необходимо было выявить влияние содержания мела на механические свойства пленок при их испытании на растяжение.

На рис. 1 представлен график изменения прочности и относительного удлинения при разрыве в зависимости от содержания концентрата мела в ПЭВП.

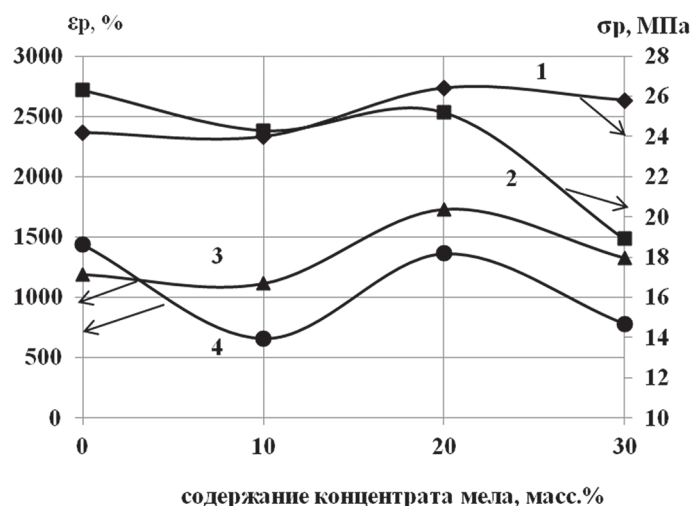


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (4, 5) вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) экструзии наполненных пленок из ПЭВП от содержания концентрата мела в композиции.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что оптимальным является содержание концентрата мела в полиэтилене 20 масс.%, что соответствует 16 масс.% мела в композиции. Показано, что при введении концентрата мела прочность композиций незначительно снижается, но при 20 масс.% проходит через максимум. Некоторое снижение прочности при введении 10 масс.% концентрата мела может быть связано с недостаточно равномерным распределением мела в пленке, что приводит к повышению дефектности, также это подтверждается высоким разбросом показателей при растяжении вдоль и поперек экструзии. При увеличении содержания концентрата мела выше 30 масс.% наблюдается снижение как прочности, так и относительного удлинения при разрыве полученных пленок, кроме того, увеличивается разница показателей пленок в продольном и поперечном направлении. Такая тенденция изменения механических характеристик наполненного мелом ПЭВП показана в [7]: при содержании мела в ПЭВП более 20 масс.% при снижении прочности при разрыве наблюдалось резкое падение относительного удлинения.

На основании полученных результатов была выбрана композиция, содержащая 20 масс.% концентрата мела. В выбранную композицию вводили ЛПЭ. При увеличении содержания ЛПЭ снижается модуль упругости ПЭВП, повышается гибкость пленок. Кроме того, возможно влияние ЛПЭ на сварку пленочных материалов. Максимальное содержание ЛПЭ в композиции составляло 10 масс.%. На рис. 2 представлено изменение показателей пленок при растяжении в продольном и поперечном направлениях.

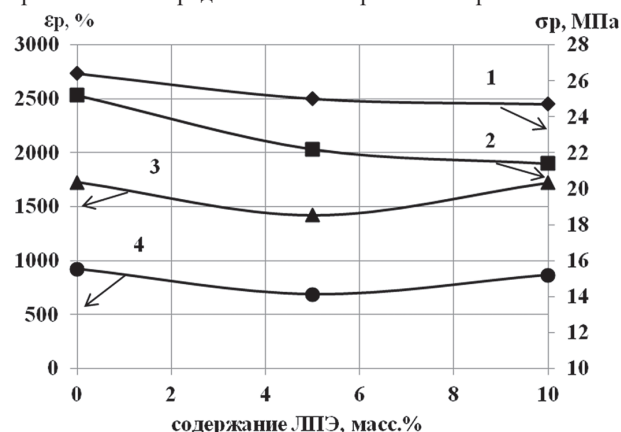


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве (1, 2) и относительного удлинения при разрыве (4, 5) вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) экструзии пленок из ПВД, содержащих 20 масс.% концентрата мела, от содержания ЛПЭ в композиции.

Из полученных зависимостей видно, что при введении ЛПЭ в композицию ПЭВП с 20 масс.% концентрата мела незначительно снижается прочность при разрыве пленок, однако разница показателей в продольном и поперечном направлении с увеличением содержания ЛПЭ в композиции становится существенной. Видимо, это связано с повышенной ориентацией пленок вдоль экструзии за счет повышенной способности к ориентации самого ЛПЭ. Этим же можно объяснить разницу значений  $\epsilon_r$  вдоль и поперек экструзии. Поэтому добавление ЛПЭ более 10 масс.% вряд ли целесообразно ввиду увеличения разницы показателей пленок в продольном и поперечном направлении при повышении содержания ЛПЭ в композиции. При этом сравнение механических характеристик пленок из ПЭВП и ПЭВП с 10 масс.% ЛПЭ показало, что прочность пленок и относительное удлинение повышаются при введении ЛПЭ по сравнению с пленкой из исходного ПЭВП, причем в большей степени в продольном направлении. Вероятно, ЛПЭ способствует облегчению ориентации макромолекулярных цепей ПЭВП в его присутствии. Введение концентрата мела существенно снижает деформационно-прочностные показатели пленки из ПЭВП с 10 масс. ЛПЭ.

Из приведенных данных следует, что добавление ЛПЭ в ПЭВП повышает деформационно-прочностные характеристики композиции, но увеличение содержания мела приводит к достаточно резкому снижению относительного удлинения при разрыве, причем резкое падение наблюдается при содержании мела более 16 масс.% (20 масс.% концентрата).

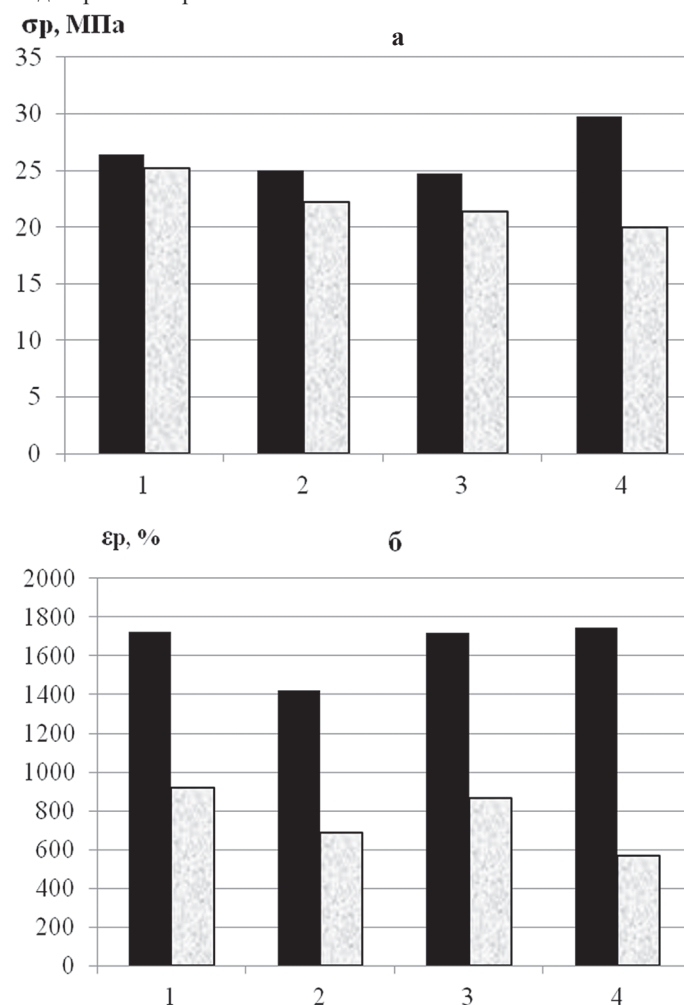


**Таблица 2. Деформационно-прочностные показатели пленок из композиции ПНД с 10 масс.% ЛПЭ и концентратом мела.**

№№ п/п	Состав композиции	Продольное направление		Поперечное направление	
		$\sigma_p$ , Па	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
11	ПЭВП	<u>24,2</u> 1,6	<u>1190</u> 80	<u>26,3</u> 1,0	<u>1440</u> 80
22	ПЭВП + 10 масс.% ЛПЭ	<u>29,5</u> 3,3	<u>2040</u> 70	<u>26,8</u> 0,4	<u>1730</u> 290
33	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,8</u> 2,8	<u>1720</u> 130	<u>21,8</u> 1,0	<u>670</u> 160
34	ПЭВП + 30% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,5</u> 0,8	<u>690</u> 30	<u>23,0</u> 1,6	<u>580</u> 190

*Примечание:* в числителе – значение параметра, в знаменателе – стандартное отклонение.

Наглядно изменение деформационно-прочностных характеристик при растяжении композиций ПЭВП, наполненных 20 масс. % концентрата мела, за счет введения ЛПЭ и добавки представлено на диаграмме на рис. 3.



**Рис. 3. Прочность при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б) композиций ПНД с ЛПЭ 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 10 масс.% ЛПЭ и 5 масс.% добавки (4), наполненных 20 масс.% концентрата мела: черный цвет – продольное направление, серый цвет – поперечное.**

Из диаграммы видно, что при незначительном повышении прочности и относительного удлинения пленок в продольном направлении при введении в наполненную композицию ЛПЭ, в поперечном направлении прочность и относительное удлинение при разрыве существенно снижаются.

Линейное строение ЛЭНП способствует повышенной ориентации его в композиции, что приводит к снижению межмолекулярного взаимодействия в поперечном к линии экструзии направлении. Эффект ориентации макромолекул полимеров линейного строения вдоль направления вытяжки хорошо известен для пленок из ПЭВП, это приводит к легкому расслоению пленок в поперечном направлении при повышенной вытяжке в продольном направлении.

Следует отметить, что разброс механических показателей материалов имеет немаловажное значение. Именно величина разброса показывает качество распределения компонентов в композиции. Показано, что введение добавки для улучшения распределения мела в композиции с ПЭВП снижает разброс механических показателей пленки, в частности, относительного удлинения при разрыве. Этот показатель очень чувствителен к дефектности структуры композиции.

Анализ разброса значений параметров при растяжении показал, что введение в композицию добавки улучшает распределение мела в композиции, и наблюдается тенденция снижения разброса механических показателей в продольном направлении. Особенно чувствительным к неоднородности композиции является показатель относительного удлинения при разрыве. В табл. 3 представлены значения механических показателей с величиной стандартного отклонения. Значения отклонения не превышают  $\pm 10\%$  от средней величины.

**Таблица 3. Деформационно-прочностные показатели композиции ПНД с концентратом мела и модифицирующими добавками.**

№ п/п	Состав композиции	Продольное направление		Поперечное направление	
		$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
11	ПЭВП + 20% конц. мела	<u>26,4</u> 3,1	<u>1730</u> 60	<u>25,2</u> 1,1	<u>1360</u> 80
22	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	<u>24,7</u> 2,8	<u>1720</u> 130	<u>21,4</u> 1,3	<u>870</u> 190
33	ПЭВП + 20% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ + 5% добавки	<u>26,8</u> 1,1	<u>1740</u> 30	<u>20,0</u> 1,3	<u>610</u> 130

*Примечание:* в числителе – значение параметра, в знаменателе – стандартное отклонение.

Из таблицы видно, что введение добавки, улучшающее распределение концентрата мела в композиции, приводит к снижению разброса относительного удлинения при разрыве в обоих направлениях.

Немаловажно, как поведет себя пленка из полученных наполненных мелом композиций при термической или ультразвуковой сварке в присутствии ЛПЭНП.

Исследовали два вида сварного шва пленок: стыковой односторонний и внахлест.

Результаты испытания прочности сварного шва пленок путем УЗ-сварки представлены в табл. 4.

**Таблица 4. Оценка прочности сварного стыкового шва встык и шва внахлест.**

№ п/п	Состав композиции	Прочность сварного шва			
		стыковой односторонний		внахлест	
		$\sigma_p$ , Н/см	$K_{\sigma}$ , %	$\sigma_p$ , Н/см	$K_{\sigma}$ , %
1	ПЭВП	21,9	90	20,0	83
2	ПЭВП + 20 масс.% конц. мела	25,2	95	21,7	93
3	ПЭВП + 20 масс.% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	19,8	80	20,9	82
4	ПЭВП + 30 масс.% конц. мела + 10 масс.% ЛПЭ	18,6	76	17,9	73

Коэффициент прочности сварного шва  $K_{\sigma}$ , оцениваемый по ГОСТ 12302-2013, должен составлять не менее 70% от прочности исходного материала. Коэффициент  $K_{\sigma}$  определяли путем сравнения с прочностными показателями пленок вдоль экструзии из соответствующих композиций.

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что прочность сварного шва для всех образцов была удовлетворительной, при испытании шва внахлест показатели сварного шва были несколько ниже прочности стыкового шва. Повышение содержания мела в композиции более 16 масс.% (20 масс.% концентрата мела) приводит к резкому снижению прочности шва. С учетом разброса значений прочностных показателей, гарантирующих прочность шва пленок, содержание в композиции более 20 масс.% концентрата мела не гарантирует требуемой прочности сварного соединения.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что введение концентрата мела в композицию с ПЭВП марки ПЭ2НТ76-17 способствует относительному снижению деформационно-прочностных показателей при растяжении пленок из композиции с мелом при повышении содержания концентрата мела и ЛПЭНП в композиции. значительном снижении термостабильности расплава. Поскольку пленочные материалы часто для получения конечных изделий подвергают тепловой или УЗ сварке, испытания прочности сварного шва показали высокую прочность шва в присутствии мелового концентрата, однако оптимальным является содержание мела около 16 масс.% в композиции.

Ранее было проведено исследование термостабильности и стойкости к термоокислительному воздействию композиций на основе ПЭВП, содержащих меловую добавку, и ЛПЭНП в качестве модификатора деформационных свойств пленок. Было показано, что введение ЛПЭНП в наполненный мелом ПЭВП существенно повышает термостабильность расплавов композиций по сравнению с наполненным мелом ПЭВП без добавления ЛПЭНП. Однако введение ЛПЭНП несколько снижает стойкость к термоокислению расплава наполненных мелом композиций из ПЭВП. Поэтому при использовании концентрата мела для производства различных изделий необходимо оптимизировать состав композиции, исходя из требований к конкретной продукции.

### Литература

1. Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение/Колгрюбер К., под ред. Узденского В.Б./С-Пб.: ЦОП Профессия, 2016.
2. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение/Шиллер М. под ред. Тихонова Н.Н. // С-Пб.: ЦОП Профессия. – 2017. – 400 с., с. 72–73, с. 149.
3. Дудочкина Е.А. Канд. дисс. Закономерности формирования структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций – М. – 2019 – URL: [https://diss.muctr.ru/media/dissertations/2019/03/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F\\_%D0%98%D0%A2%D0%9E%D0%93.pdf](https://diss.muctr.ru/media/dissertations/2019/03/%D0%94%D0%B8%D1%81%D1%81%D0%B5%D1%80%D1%82%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D0%98%D0%A2%D0%9E%D0%93.pdf).
4. Абзальдинов Х.С. Адгезионные свойства композиций на основе низкомолекулярных полиолефинов / Абзальдинов Х.С., Садова А.Н., Яруллин Р.С.// Вестник Казанского технологического университета, т.16, №23, 2013 – с. 87-89 URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/adgezionnye-svoystva-kompozitsiy-na-osnove-nizkomolekulyarnyh-poliolefinov>.
5. Волков С.С. Влияние наполнителей и красителей на качество сварных соединений при ультразвуковой сварке / Волков С.С., Коновалов А.В., Ремизов А.Л.// Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2020. – №1. – С. 13–20. URL: [http://izvuzmash.ru/catalog/weld\\_rel/1725.html](http://izvuzmash.ru/catalog/weld_rel/1725.html).
6. Мясенко Д.М., Михайленко П.Г. Исследования изменения физико-механических характеристик полимерных пленочных материалов на основе полиэтилена, наполненных CaCO<sub>3</sub>, при воздействии ультрафиолетового излучения. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-izmeneniya-fiziko-mekhanicheskikh-harakteristik-polimernyh-plenochnyh-materialov-na-osnove-polietilena-napolnennyh>.
7. Милевски Дж. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справ. пособие / Милевски Дж., Кац Г., Ферригно Т.Х. и др. ; под ред. П.Г. Бабаевского // М.: Химия. – 1981. – С. 138–139.

**Исследование физико-механических характеристик модифицированных  
эпоксидных матриц и армированных пластиков  
с использованием современных вычислительных комплексов для расчетов**  
**Study of the physical and mechanical characteristics of modified epoxy matrices  
and reinforced plastics using modern computer systems for calculations**

*Д.А. ТРОФИМОВ<sup>1</sup>, С.И. ШАЛГУНОВ<sup>2</sup>, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ<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> МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),  
Москва, Россия

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

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

<sup>2</sup> JSC NPO Stekloplastic, Andreevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

Впервые выполнены расчеты армированного полимерного композиционного материала (АрПКМ) на основе ткани Т-25 (ВМП) и разработанных модифицированных эпоксидных матриц с активным разбавителем (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат), комплекса физико-механических характеристик с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженеринговых комплексов (CAE).

Расчетами и экспериментами показано, что все исследованные модифицированные эпоксидные матрицы можно использовать при проектировании изделий из АрПКМ, однако предпочтение следует отдать матрицам с лапроксидами марок Э-181 и ДЭГ-1, которые полностью удовлетворяют прочностным требованиям при конструировании изделий, подвергающихся силовым воздействиям при эксплуатации.

**Ключевые слова:** модуль упругости, физико-механические характеристики, активный разбавитель, инженеринговый вычислительный комплекс (CAE), армирующий полимерный композиционный материал, 3-D модель

For the first time, calculations of a reinforced polymer composite material (ArPCM) based on T-25 fabric (VMP) and developed modified epoxy matrices with an active diluents (AR) of different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolate), a complex of physical and mechanical characteristics were performed using a generalized 3D models of the elementary structural cell of the anisotropic material ArPCM and computational engineering systems (CAE).

Calculations and experiments have shown that all the studied modified epoxy matrices can be used in the design of products from ArPCM, however, preference should be given to matrices with E-181 and DEG-1 grade Laproxides, which fully meet the strength requirements for designing products subjected to forces during operation.

**Keywords:** Modulus of elasticity, physical and mechanical characteristics, active diluent, engineering computer system (CAE), reinforcing polymer composite material, 3-D model

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-39-41

Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) применяют для создания высокопрочных конструкций и изделий, работающих в сложно-напряженном состоянии [1–2].

Физико-механические свойства АрПКМ определяются в основном армирующим элементом структуры (непрерывное волокно, нити, ровинг, ткань и т.д.), а полимерная матрица фиксирует форму армирующего каркаса и изделия, придает материалу монолитность и передает внешние нагрузки на волокно [3].

Развитие современных средств 3D-проектирования и систем инженеринговых расчетов позволяет моделировать достаточно сложные структуры АрПКМ, проводить исследования и расчеты комплекса технологических и физико-механических свойств по разрабатываемым моделям.

В работе [4] нами была предложена адекватная обобщенная 3D-модель и параметры элементарной структурной ячейки и рассчитаны с помощью современных компьютерных вычислительно-инженеринговых программ физико-механические характеристики по всем осям координат (x, y, z) для АрПКМ на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-20.

Модификация эпоксидного олигомера путем введения активных разбавителей (АР) разной природы – лапроксидов и лапролатов – позволили получить составы наиболее эффективных моди-

фицированных эпоксидных связующих для АрПКМ на основе систем (ЭД-20 + 0,15 об.д. АР) с улучшенным комплексом технологических характеристик [5–7].

В настоящей статье приведены данные о влиянии активных разбавителей (АР) на комплекс физико-механических и технологических характеристик эпоксидного полимера на основе олигомера марки ЭД-20, а также расчета механических свойств АрПКМ с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки и современных вычислительных комплексов (CAE).

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. [2]; отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, фирма Dow Chemical, США) и активные разбавители (фирма «МАКРОМЕР», Россия) разной природы, строения, функциональности и вязкости разных марок: Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1), Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 703 (Л-703), и Лапролат 301 (ЛТ-301).

Количество аминного отвердителя в системах (ЭО + АР) + ТЭТА рассчитывали, исходя из правила равенства эпоксидных и аминных групп, обеспечивающего наибольшую степень конверсии.

Таблица 1. Характеристика активных разбавителей.

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 ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)		218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)		222	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)		434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)		230	1,04	3	2,5	не более 30

В качестве армирующего наполнителя для получения АрПКМ была выбрана конструкционная стеклоткань марки Т-25 (ВМП) полотняного (кордового) переплетения (ГОСТ 19170-2001, производитель АО «НПО Стеклопластик», Россия).

В таблице 1 приведены структурные формулы и основные характеристики активных разбавителей – лапроксидов и лапролата для эпоксидных олигомеров.

На первом этапе работы изучали влияние природы активных разбавителей на физико-механические характеристики эпоксидного полимера на основе ЭД-20.

Образцы для испытаний были изготовлены и испытаны согласно ГОСТ 11262-80. Режим отверждения образцов составлял 24 часа при комнатной температуре, 4 часа при 60°C и 2 часа при 80°C.

Испытания образцов на растяжение проводили на разрывной машине марки MTS Insight Electromechanical – 100 kN Standard Length (США).

В таблице 2 приведены значения модуля упругости при растяжении для эпоксидной полимерной матрицы на основе ЭД-20 + 15 об.д. АР + ТЭТА.

Таблица 2 Значения модуля упругости при растяжении для модифицированной эпоксидной полимерной матрицы на основе олигомера ЭД-20.

Характеристика	ЭД-20 + ТЭТА	Активный разбавитель марки			
		Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
Модуль упругости, МПа	3200	2700	3200	2600	2800

В результате проведенных исследований установлено, что структура и функциональность лапроксидов и лапролата оказывают заметное влияние на физико-механические характеристики полимерных матриц.

Наибольшее значение модуля упругости (3200 МПа) имеет эпоксидная матрица, отвержденная аминным отвердителем с четырьмя функциональными группами (ТЭТА).

Введение АР с двумя и тремя функциональными эпоксидными группами приводит к снижению модуля упругости при растяжении эпоксидной матрицы с 3200 до 2600–2700 МПа (на ~15–18%) для Л-703 и Л-ДЭГ-1 соответственно. Увеличение числа функциональных групп с двух до трёх в лапроксидах не приводит к росту модуля упругости, что связано с увеличением объема молекулы Л-703, уменьшением содержания эпоксидных групп и разрушением структуры отвержденной системы ( $\rho = 1,09$  г/см<sup>3</sup>).

Появление в структуре Лапроксида Л-Э-181 помимо двух эпоксидных групп атома хлора приводит к повышению плотности до ~1,25 г/см<sup>3</sup> и значения модуля упругости (в сравнении с другими лапроксидами) до ~3200 МПа.

Введение Лапролата ЛТ-301 несколько снижает модуль упругости эпоксидной матрицы с 3200 до 2800 МПа (на ~10%).

Анализ полученных результатов показал, что введение АР снижает модуль упругости эпоксидной матрицы в среднем на ~10–18%.

Наиболее эффективным АР для эпоксидной матрицы является лапроксид марки Э-181, причем в этом случае модуль упругости практически равен исходному значению для ЭД-20.

Комплекс физико-механических характеристик АрПКМ в основном определяется армирующим наполнителем, а доля вклада полимерной матрицы незначительна.

Для исследования влияния модифицированных эпоксидных матриц на физико-механические характеристики АрПКМ были изготовлены образцы на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) методом прессования и проведены испытания вдоль по основе и утку на разрывной машине марки MTS Insight Electromechanical – 100 kN Standard Length (США) согласно ГОСТ 25.601-80.

Полученные результаты показали, что, например, модуль упругости при растяжении АрПКМ практически не изменяется при использовании эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 + 0,15 об.д. АР (лапроксиды и лапролат) по сравнению с исходной матрицей ЭД-20 + ТЭТА и составляет: вдоль основы – 42,1 ГПа, вдоль утка – 13,3 ГПа.

Такой характер влияния свойств полимера на модуль упругости композитов хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [8].

Несомненно представляло интерес провести расчеты комплекса физико-механических характеристик АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) и модифицированной эпоксидной матрицы (лапроксиды и лапролат) с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки и современных вычислительных комплексов [4] и сравнить полученные результаты с экспериментальными.

На рис. 1 приведена обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП), разработанная в работе [4].

Расчет физико-механических характеристик выполняли [4] с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженерных комплексов (САЕ) в рамках классического закона Гука.



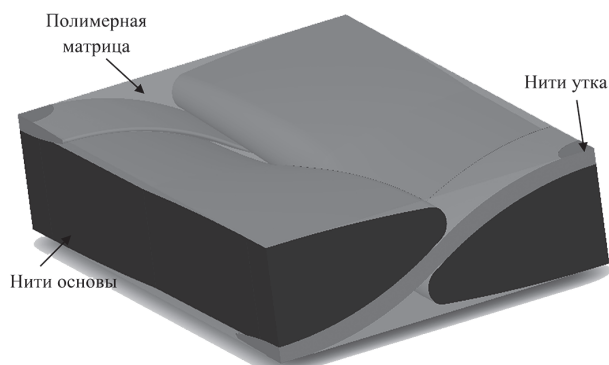


Рис. 1. Обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП).

С использованием вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ) можно проводить расчеты и виртуальное исследование любых анизотропных материалов и конструкций, рассчитывать практически все физико-механические характеристики АрПКМ и изделий в различных направлениях, однако для этого необходимо иметь параметры и адекватную 3D-модель элементарной структурной ячейки для используемой конструкционной ткани.

Виртуальное нагружение 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ в режиме одноосного растяжения по всем трем осям координат ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) позволило рассчитать значения модуля упругости при растяжении  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$  во всех направлениях приложения нагрузки (таблица 3).

Таблица 3. Расчетные значения модуля упругости при растяжении АрПКМ вдоль основы  $E_x$ , вдоль утка  $E_z$  и перпендикулярно основе и утку  $E_y$ .

Полимерная матрица и АР	Модуль упругости, ГПа		
	$E_x$ (вдоль основы)	$E_z$ (вдоль утка)	$E_y$ (перпендикулярно основе и утку)
ЭД-20+ТЭТА	46,95	13,25	10,25
Л-ДЭГ-1	46,82	12,83	10,25
Л-Э-181	46,95	13,25	10,25
Л-703	46,80	12,77	10,25
ЛТ-301	46,83	12,86	10,25

Из данных таблицы 3 следует, что с помощью обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки можно с достаточной точностью оценить влияние на физико-механические характеристики АрПКМ введения в состав эпоксидной матрицы АР (лапроксида и лапролат).

Различие экспериментальных и расчетных данных по модулю упругости АрПКМ на разных эпоксидных матрицах составляет, как по основе, так и по утку, не более ~10%, что подтверждает адекватность 3D-модели элементарной структурной ячейки и возможность применения современных вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ).

Выполненные расчеты показали, что структура армирующей ткани Т-25 (ВМП) определяет комплекс физико-механических свойств. Так, значение модуля упругости АрПКМ по основе ( $E_x \sim 46$  ГПа) в ~3,5 раза превышает значение по утку ( $E_z \sim 13$  ГПа), а перпендикулярно основе и утку – в ~4,6 раза ( $E_y \sim 10,25$  ГПа).

Следует отметить, что расчетные значения модуля упругости АрПКМ практически не изменяются при модификации эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 лапроксидами и лапролатом различного строения, функциональности и содержания эпоксидных групп. Это подтверждает, что доля вклада полимерной матрицы в физико-механические характеристики АрПКМ невелика, и в основном они зависят от структуры, свойств ткани и ее содержания.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модификация эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 лапроксидами (ДЭГ-1, Э-181, 703) и Лапролатом 301 различной природы и функциональности (до ~15 об.%) существенно улучшает комплекс технологических свойств связующих и практически не влияет на значения модуля упругости композита.

Впервые выполнены расчеты АрПКМ на основе ткани Т-25 (ВМП) и разработанных модифицированных эпоксидных матриц комплекса физико-механических характеристик с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ).

Расчетами и экспериментами показано, что все исследованные модифицированные эпоксидные матрицы можно использовать при проектировании изделий из АрПКМ, однако предпочтение следует отдать матрицам с лапроксидами марок Э-181 и ДЭГ-1, которые полностью удовлетворяют прочностным требованиям при конструировании изделий, подвергающихся силовым воздействиям при эксплуатации.

## Литература

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков – МИР, 2002.
2. Тарнопольский Ю.М., Жигун И.Г., Поляков В.А. Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник – М.: Машиностроение, 1987. – 224 с.
3. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Сычева М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксидных систем. Вестник Казанского технологического университета. 2008. №5. С. 112–118.
4. Шалгунов С.И., Трофимов Д.А., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов. – Конструкции из композиционных материалов – 2022. – №3. – С.10–14.
5. 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.
- 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.
6. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Пластические массы – 2022. – №3–4. – С.34–37.
7. Авиационные материалы. Справочник. Т.7. Полимерные композиционные материалы. Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ФГУП «ВИАМ», 2010. 210 с.

# Течение вязкой реагирующей жидкости через пористый наполнитель в плоском канале

## Flow of viscous reacting fluid through a porous filler in a flat channel

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russia

alexvbaranov@yahoo.co.uk

Исследуется течение и теплообмен вязкой химически реагирующей жидкости в плоском канале в процессе формирования композитных изделий. Основные допущения при постановке задачи были сделаны на основании высокой вязкости жидкости и ее низкой температуропроводности. В качестве уравнения движения использовалось уравнение Бринкмана. Течение сопровождается протеканием химической реакции, что в результате ведёт к резкому росту вязкости. Поэтому в работе учитывается зависимость вязкости от температуры и степени превращения. Это привело, в свою очередь, к включению в математическую модель кинетического уравнения химической реакции. Уравнение энергии записано на основании однотемпературной модели и включает диссипативные тепловыделения. Используются граничные условия первого рода. Приведены расчеты по распределению числа Нуссельта и трансформации профиля скорости. Задача решена численным методом конечных разностей с использованием итераций.

**Ключевые слова:** вязкая жидкость, теплообмен, формование

The flow and heat transfer of a viscous chemically reacting liquid in a flat channel during the molding of composite products are studied. The main assumptions in the task definition were made on the basis of the high viscosity of the liquid and its low thermal diffusivity. The Brinkman equation is used as a motion equation. The flow is accompanied by a chemical reaction, resulting in a sharp increase in viscosity. The viscosity is considered to depend on the temperature and the degree of conversion. This, in turn, led to the inclusion of the kinetic equation of a chemical reaction in the mathematical model. The energy equation is denoted using a single-temperature model and includes dissipative heat emissions. The problem is solved for temperature first-order boundary conditions. The calculations are given for the Nusselt number distribution and the velocity profile transformation. The task was solved numerically by the finite difference method using iterations.

**Keywords:** viscous fluid, heat transfer, molding

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-42-43

В мировой литературе существует достаточное количество работ, посвященных исследованию конвективного теплообмена при течении жидкости в канале, полностью или частично заполненном пористым материалом. Это объясняется широким использованием таких видов течения в различных технологических процессах [1, 2]. Обзор таких работ приведен в [3, 4]. Данный обзор показал, что в литературе практически отсутствуют публикации, которые учитывали бы температурную зависимость вязкости. Очевидно, что почти во всех технологических процессах такая зависимость играет ключевую роль, поэтому изотермические постановки задачи могут рассматриваться как первое и довольно грубое приближение. Кроме того, течение среды может сопровождаться протеканием химической реакции, как, например отверждение полимерного связующего (эпоксидные или полиэфирные смолы). Если процесс течения выходит за пределы индукционного периода, то химические превращения могут привести к резкому росту вязкости. В связи с этим в математическую модель процесса необходимо включить зависимость вязкости не только от температуры, но и от степени превращения.

При постановке задачи сделан ряд общепринятых допущений, подробно описанных [2, 3] и основанных на высокой вязкости среды и низкой температуропроводности. Расчет течения и теплообмена с учетом протекания химической реакции отверждения проводится на основе одного уравнения энергии в предположении локального термического равновесия между жидкостью и пористым материалом. Ввиду высокой вязкости среды в уравнении энергии учтены диссипативные тепловыделения. Рассматриваются граничные условия первого рода, когда температура стенки  $T_w$  постоянна. Температура среды на входе однородна по сечению (рис. 1).

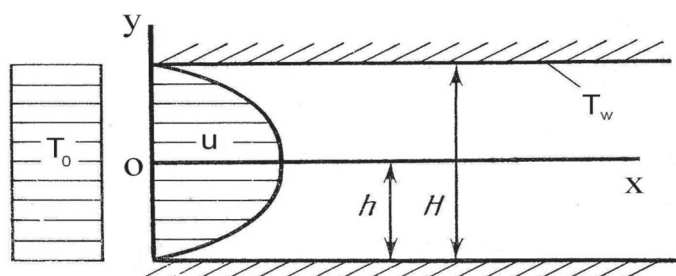


Рис. 1. Схема процесса.

Таким образом, математическая модель представлена следующей системой уравнений:

Уравнение движения как уравнение Бринкмана

$$-\frac{\mu}{k} u + \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1)$$

где  $\eta$  – эффективная вязкость;  $k$  – коэффициент проницаемости;  $u$  – скорость фильтрации в осевом направлении;  $p$  – давление в канале;  $x$ ,  $y$  – осевая и поперечная координаты соответственно;  $\mu$  – вязкость жидкости.

Уравнение неразрывности для одномерного течения

$$\bar{u} = \frac{1}{h} \int_0^h u dy \quad (2)$$

где  $\bar{u}$  – средняя скорость потока;  $h$  – полувысота канала.

## Уравнение энергии

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \Phi(x, y) \quad (3)$$

где  $T$  – температура;  $\lambda$ ,  $\rho$ ,  $c_p$  – теплопроводность, плотность и теплоемкость соответственно.

Функция  $\Phi(x, y)$  отражает диссипативные тепловыделения и в подобных задачах может иметь разный вид. В данной работе она записана в виде, совместимом с предельным случаем течения свободной жидкости в чистом (без пористого материала) канале:

$$\Phi = \frac{\mu u^2}{k} + \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \quad (4)$$

Принимается во внимание, что процесс течения может сопровождаться протеканием химической реакции, которая может сильно влиять на реологические свойства жидкости. Поэтому систему (1)–(4) необходимо дополнить кинетическим уравнением химической реакции. Считается, что химическая реакция проходит в одну стадию и может быть описана с помощью одного параметра – степени превращения:

$$u \frac{\partial \beta}{\partial x} = K_0 (1 - \beta)^r e^{-E/RT} \quad (5)$$

где  $\beta$  – безразмерная (относительная) степень превращения;  $r$ ,  $E$  – порядок и энергия активации химической реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $K_0$  – константа скорости химической реакции.

Уравнение (5) во многих случаях отражает реальную картину процесса и позволяет отказаться от сложных многопараметрических систем кинетических уравнений. Так, например, известно [5], что уравнение (5) описывает реакцию отверждения фенолоформальдегидных смол с порядком реакции  $r = 1,42$  и реакции образования полиуретанов с  $r = 2$ . Также уравнение (5) использовалось для описания кинетики отверждения эпоксидных смол.

В математическую модель необходимо также включить зависимость вязкости от температуры и степени превращения:

$$\mu(T, \beta) = \mu_0 \exp \left[ b_1 (T_0 - T) + \frac{b_2 \beta}{\beta^* - \beta} \right] \quad (6)$$

где  $\beta^*$  – степень превращения, при которой среда теряет текучесть;  $b_1$ ,  $b_2$  – эмпирические константы.

Из (6) видно, что с увеличением  $\beta$  вязкость полимерной композиции монотонно возрастает и стремится к бесконечности при  $\beta \rightarrow \beta^*$ . Таким образом, не существует четкой границы раздела между твердой и текучей фазами.

Гидродинамические и тепловые граничные условия:

$$y = h, u = 0, T = T_w \quad (7)$$

$$y = 0, \partial u / \partial y = 0, \partial T / \partial y = 0 \quad (8)$$

Число Нуссельта, характеризующее локальную теплоотдачу на стенке канала, в размерном и безразмерном виде определяется таким образом:

$$Nu = \frac{\alpha h}{\lambda} = \frac{h}{|T_m - T_w|} \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=h}, \quad Nu = \frac{1}{\theta_m} \left( \frac{\partial \theta}{\partial Y} \right)_{Y=1} \quad (9)$$

где  $T_m$  – среднemasовая температура, которая в размерном и безразмерном виде находится в следующем виде:

$$T_m = \frac{\int_0^h T v_x dy}{\int_0^h v_x dy}; \quad \theta_m = \frac{\int_0^1 \theta V_x dY}{\int_0^1 V_x dY} \quad (10)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи на стенке канала;

$$Y = y/h, \quad U = u/\bar{u}, \quad \theta = \frac{T - T_w}{T_0 - T_w}, \quad X = x/h.$$

Решение задачи проводилось численно методом конечных разностей по итерационной схеме.

В процессе течения реагирующей среды в канале вначале преобладает падение вязкости вследствие разогрева от горячих стенок канала. По мере продвижения по каналу происходит дальнейший прогрев пристеночных слоев жидкости из-за теплоотдачи от стенок и вследствие диссипации, которая имеет максимальное значение именно в этой области. Как результат – именно в этих слоях, прилегающих к стенкам канала, значительное повышение температуры приводит к ускорению химической реакции. Кроме того, пристеночные слои имеют значительно большее время пребывания в канале по сравнению с приосевой зоной. Совокупность этих факторов может привести к преждевременному началу химической реакции отверждения. В свою очередь, рост степени превращения  $\beta$  ведет к заметному росту вязкости и торможению пристеночных слоев жидкости. Скорость потока в приосевой зоне при этом возрастает. В результате профиль скорости заметно трансформируется и имеет точку перегиба (рис. 2). Таким образом, изменение вязкости в области, прилегающей к стенкам канала, носит экстремальный характер.

Анализ результатов расчета, представленных на рис. 3, позволяет выявить влияние различных факторов на распределение локального числа Нуссельта по безразмерной длине канала. Учет диссипативных тепловыделений и наличие химической реакции приводят к снижению числа Нуссельта. Видно, что пренебрежение этими факторами ведет к погрешности, возрастающей по мере увеличения безразмерной длины канала. Что касается температурной зависимости вязкости, то она проявляется сильнее вблизи входа в канал. При этом в расчетах использовались следующие безразмерные переменные:

$$\psi = b_1 (T_0 - T_w), \quad Br = \frac{\mu_w \bar{u}^2}{\lambda (T_0 - T_w)}$$

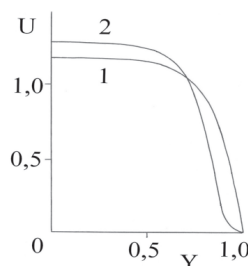


Рис. 2. Трансформация профиля скорости по длине канала. 1.  $X = 0$ ; 2.  $X = 20$ .

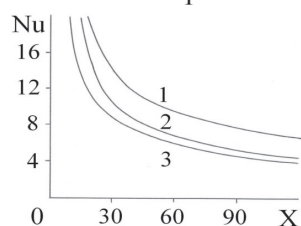


Рис. 3. Распределение числа Нуссельта по длине канала. 1.  $Br = 0, \psi = 1, b_2 = 0$ ; 2.  $Br = -1, \psi = 1, b_2 = 1$ ; 3.  $Br = -1, \psi = 0, b_2 = 1$ .

## Литература

1. Nield D.A., Bejan A. Convection in Porous Media. New York: Springer. 2013. 220 p.
2. Vafai K. Porous Media: Applications in Biological Systems and Biotechnology. Tokyo: CRC Press. 2011. 632 p.
3. Баранов А.В. Неизотермическое диссипативное течение вязкой жидкости в пористом канале // Теплофизика высоких температур, 2017, Т. 55, № 3, С. 433–439.
4. Баранов А.В., Юницкий С.А. Влияние диссипации на теплообмен при течении неньютоновской жидкости в пористом канале // Инженерно-физический журнал, 2017, Т. 90, №4, С. 1052–1058.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М: Химия, 1985. – 240 с.

**Абразивный износ материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида****Abrasive wear of materials based on plasticized polyvinyl chloride***А.А. КОЛЕСНИКОВ<sup>1</sup>, Е.С. БОКОВА<sup>1</sup>, А.В. ДЕДОВ<sup>2</sup>, В.Г. НАЗАРОВ<sup>2</sup>**A.A. KOLESNIKOV<sup>1</sup>, E.S. BOKOVA<sup>1</sup>, A.V. DEDOV<sup>2</sup>, V.G. NAZAROV<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский политехнический университет, Москва, Россия<sup>1</sup>Kosygin Russian State University, Moscow, Russia<sup>2</sup>Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

mixologistalex@gmail.com

Цель исследования – применение ранее разработанной модели прогнозирования абразивного износа изделий из термопластичных полиуретанов к материалам на основе пластифицированного поливинилхлорида. Подтверждение правомерности применения предложенного подхода для оценки влияния различных факторов износа на снижение массы пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). Сравнительный анализ износа материалов на основе термопластичного полиуретана и пластифицированного ПВХ.

Ключевые слова: пластифицированный поливинилхлорид, абразивный износ, моделирование

The purpose of the study is to apply a previously developed model for predicting abrasive wear of products made of thermoplastic polyurethanes to materials based on plasticized polyvinyl chloride. Confirmation of the validity of the proposed approach to assess the impact of various wear factors on weight reduction of plasticized polyvinyl chloride (PVC). Comparative analysis of wear of materials based on thermoplastic polyurethane and plasticized PVC.

Keywords: plasticized polyvinyl chloride, abrasive wear, modeling

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-44-46

*Введение*

Одной из областей практического применения пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) является производство напорно-всасывающих рукавов для перекачки воды [1–3] и химически агрессивных жидкостей [4, 5].

Общим требованием к таким изделиям является их сопротивление абразивному износу, возникающему при динамическом контакте с поверхностями различной природы (песок, асфальт, бетон и т.д.). Следствием абразивного износа, в зависимости от времени воздействия на изделие и величины силы трения, является уменьшение его толщины, и, как следствие, массы, что приводит к нарушению надежности эксплуатации, вплоть до полной потери функциональных свойств.

В работах [6–8] предложен подход для прогнозирования кинетики уменьшения толщины и массы пленок на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) и резинотканевых материалов, которые используются в производстве напорно-всасывающих рукавов и эластичных резервуаров временного хранения нефти и нефтепродуктов [9–13].

Цель работы – использование математического подхода, ранее применяемого и адекватно описывающего процесс поведения материалов на основе ТПУ и резин при абразивном износе, для материалов на основе пластифицированного ПВХ.

*Объекты и методы исследования*

В качестве объектов исследования использовали пленки на основе суспензионного ПВХ-С-70У СТО 00203312-006-2012 (АО «Башкирская содовая компания») с содержанием диоктилфталата 60 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера, полученные каландровым методом производства.

Испытания проводили на устройстве Табера [14] при скорости вращения абразива 60±2 оборотов/мин и общей массе, включающей массу сменных абразивов и массу устройства для крепления абразива, 0,50; 0,75; 1,00 и 1,25 кг, что соответствовало силе трения 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 Н. Расстояние от точки нагружения образца до рычага составляло 0,1 м при ширине абразива (ширина полосы истирания поверхности образцов) 10 мм. Изменение массы образ-

цов после каждых 1000 оборотов абразива HR-18 твердостью по Шору D 81 устанавливали с точностью ±0,002 г.

*Результаты и их обсуждение*

Предложенный подход к моделированию абразивного износа ТПУ и резинотканевых материалов [6–8] заключается в установлении кинетических зависимостей уменьшения массы ( $\Delta m$ , кг) образцов при действии постоянной силы трения ( $Q$ , Н). Продолжительность абразивного износа определяется количеством оборотов абразива ( $N$ , оборот).

Первым условием выполнения предложенного подхода моделирования абразивного износа ТПУ и резинотканевых материалов является получение линейных зависимостей  $\Delta m$  от  $N$ , которые описываются уравнениями общего вида:

$$\Delta m = K_m N \quad \text{при } Q = \text{const} \quad (1)$$

где  $K_m$  – скорость абразивного износа, кг/(оборот×10 мм), или уменьшение массы образца за один оборот вращения абразива на полосу истирания шириной 10 мм.

Вторым условием применения разработанного подхода моделирования абразивного износа является экспоненциальный вид зависимости  $K_m$  от  $Q$ , которые описываются уравнениями общего вида:

$$K_m = K_N \times e^{KQ} \quad (2)$$

где  $K_N$  и  $K$  – коэффициенты размерности, кг/(оборот×10 мм) и Н<sup>-1</sup>.

Подставляя уравнение (2) в уравнение (1), получили модель прогнозирования абразивного износа от двух переменных процесса, таких как  $N$  и  $Q$ :

$$\Delta m \times 10^8 = K_N \times N \times e^{KQ} \quad (3)$$

Коэффициенты  $K_N$  и  $K$  использовали в качестве параметров оценки зависимости абразивного износа ТПУ и резинотканевого материала от условий процесса износа, на который в первом приближении может влиять химическая природа материала и морфология поверхности, в частности, наличие инородных частиц или продуктов износа [15, 16].

Из уравнения (3) следует, что если  $Q \rightarrow 0$ , то  $e^{KQ} \rightarrow 1$  и  $\Delta m = K_N \times N$ . При выполнении условия  $Q \rightarrow 0$  абразивный износ зависит от



продолжительности действия силы трения. Величина силы трения, выше которой абразивный износ ТПУ и резинотканевого материала начинает зависеть не только от продолжительности действия на материал, но и от ее величины, определяется граничным значением  $e^{K \times Q}$ . При условии  $K \times Q > 1$ ,  $\Delta m$  начинает зависеть не только от  $N$ , но и от  $Q$ . Из  $K \times Q = 1$  рассчитывали величину критической силы трения ( $Q_{кр}$ , Н), выше которой начинает происходить абразивный износ материала:

$$Q_{кр} = 1/K \quad (4)$$

В разработанной модели (3) в явном виде отсутствует продолжительность действия силы трения. Исходя из того, что при испытаниях скорость вращения абразива может варьироваться в широких пределах, в модели используется не продолжительность истирания, а количество оборотов абразива, которое при заданной скорости вращения позволяет рассчитать продолжительность истирания ( $\tau$ , мин) по формуле

$$\tau = N/w, \quad (5)$$

где  $w$  – скорость вращения абразива, обороты/мин.

Модель (3) может использоваться не только для прогнозирования уменьшения массы образцов, но и толщины, что можно сделать по установленной экспериментально величине  $\Delta m$ , площади истирания ( $S$ ,  $m^2$ ) и плотности образцов ( $\rho$ ,  $кг/м^3$ ). Для расчета уменьшения толщины ( $\Delta d$ , м) полимерных материалов предложено следующее уравнение:

$$\Delta d = \Delta m / \rho S \quad (6)$$

Ниже представлены экспериментальные результаты применения разработанного подхода для прогнозирования абразивного износа пленок на основе пластифицированного ПВХ.

На рис. 1. приведены зависимости уменьшения массы образцов ( $\Delta m$ ) от числа оборотов абразива ( $N$ ).

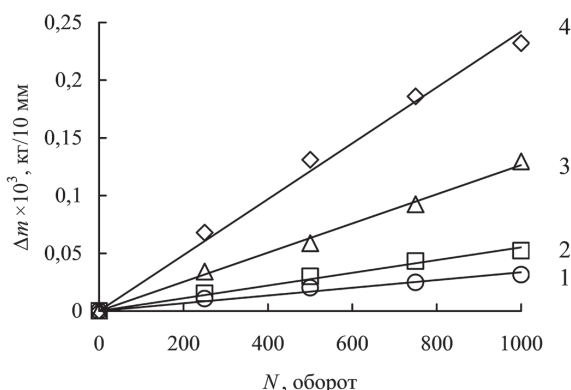


Рис. 1. Уменьшение массы образцов ПВХ от числа оборотов абразива при действии силы трения 5,0 (1); 7,5 (2); 10,0 (3) и 12,5 (4) Н.

Для всех исследуемых образцов зависимости  $\Delta m$  от  $N$ , полученные при варьировании силы трения, имеют линейный вид и с коэффициентом корреляции, равным 0,98, описываются уравнениями типа уравнения (1), что является первым условием применения разработанного подхода прогнозирования абразивного износа полимерных материалов.

Зависимость  $K_m$  от  $Q$  представлена на рис. 2.

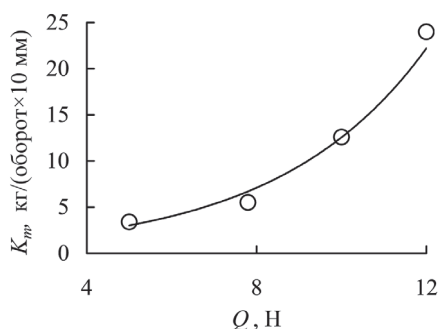


Рис. 2. Зависимость скорости абразивного износа образцов пластифицированного ПВХ от силы трения.

Зависимость  $K_m$  от  $Q$  имеет экспоненциальный вид и с коэффициентом корреляции, равным 0,92, описывается уравнением, аналогичным уравнению (2).

Таким образом, полученные результаты показывают возможность применения математического подхода, разработанного для прогнозирования абразивного износа ТПУ и резинотканевого материала, для пленок на основе пластифицированного ПВХ.

Модель, описывающая уменьшение массы пластифицированного ПВХ от двух переменных процесса – продолжительности действия и величины силы трения – имеет вид уравнения (3).

В табл. 1 представлены значения коэффициентов  $K_N$  и  $K$  для пленок на основе ПВХ, а также полученные ранее значения этих коэффициентов для материалов на основе ТПУ 2105 СР и резинотканевого материала [6–8].

Из данных табл. 1 следует, что значение критической силы трения ( $Q_{кр}$ , Н) материалов на основе ПВХ соответствует критической силе трения для ТПУ 2105 СР и практически в два раза больше, чем для резинотканевого материала. При этом коэффициент  $K$  у обоих материалов одинаков, что свидетельствует о приблизительно равном их абразивном износе.

В то же время значение коэффициента  $K_N$  образцов пластифицированного ПВХ превышает данный показатель для ТПУ 2105 СР, но имеет значение меньше, чем у резинотканевого материала. Полученный результат свидетельствует о том, что при одинаковой продолжительности действия силы трения, которая меньше критической величины, абразивный износ пленок на основе пластифицированного ПВХ больше абразивного износа материалов на основе ТПУ, но меньше, чем у резинотканевого материала.

Таблица 1. Показатели коэффициентов  $K_N$  и  $K$  уравнений для прогнозирования абразивного износа различных полимерных материалов.

Полимерные материалы на основе:	$K_N$ , $кг \times (оборот)^{-1}$	$K$ , $Н^{-1}$	$Q_{кр}$ , $Н$
ПВХ	0,72	0,30	3,3
ТПУ 2105 СР	0,04	0,31	3,3
Резинотканевый материал	3,80	0,21	0,46

Для определения влияния коэффициента  $K_N$  на абразивный износ материалов на основе ПВХ и ТПУ 2105 СР, имеющих равные коэффициенты  $K$ , выполнено численное решение уравнения (3).

Для решения уравнения задали, что сила трения изменяется от 0 до 15 Н, количество оборотов абразива от 0 до 8000, что при скорости вращения 60 оборотов/мин соответствует непрерывной продолжительности действия силы трения в течение суток.

Графическое решение уравнения (3) для материалов на основе ПВХ и ТПУ 2105 СР представлено на рис. 3.

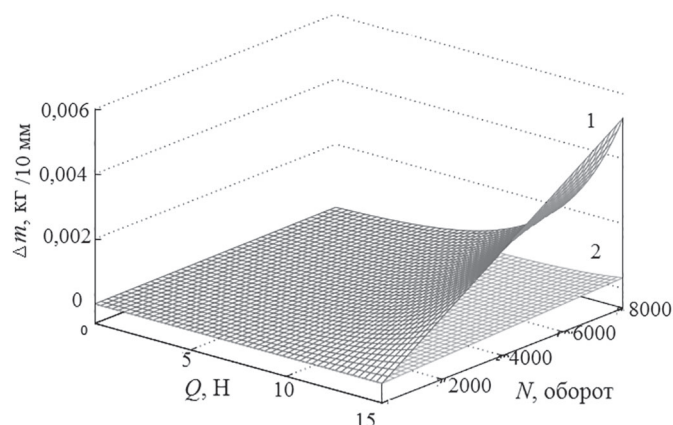


Рис. 3. Уменьшение массы материалов на основе пластифицированного ПВХ (1) и ТПУ 2105 СР (2) при абразивном износе в зависимости от продолжительности процесса и величины силы трения.

Из рис. 3 очевидно, что при силе трения меньше 10 Н, независимо от продолжительности действия абразива, поведение материалов на основе ПВХ и термопластичного полиуретана практически одинаково.

При силе трения больше 10 Н и количестве оборотов абразива более 4000 масса образца ПВХ резко уменьшается, в то время как масса образца ТПУ 2105 СР практически не изменяется (рис. 3).

Значительное снижение массы образца ПВХ при силе трения больше 10 Н и количестве оборотов абразива выше 4000 является следствием наличия в них достаточно большого количества первичного пластификатора (60 масс.ч на 100 масс.ч полимера),

молекулы которого, проникая между полимерными цепями, уменьшают межмолекулярные силы при одновременном повышении подвижности молекул. Это приводит, как правило, к снижению прочности и модуля упругости изделия при одновременном увеличении его эластичности. Вероятно, что варьирование количества пластификатора и снижение его содержания в изделии в допустимых пределах позволит увеличить диапазон величины силы трения в аналогичных условиях испытания образцов.

#### Выводы:

- подход к моделированию абразивного износа термопластичных полиуретанов и резиноканевого материала может быть применен для прогнозирования абразивного износа материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида;

- при силе трения меньше критической величины, которая для термопластичных полиуретанов и пластифицированного поливинилхлорида составляет порядка 3–10 Н, их абразивный износ практически совпадает, следовательно, может быть описан одними и теми же уравнениями.

#### Литература

1. Barruta B, Blancheton J.P, Champagnec J.Y, Grasmick A. Mass transfer efficiency of a vacuum airlift-application to water recycling in aquaculture systems//Aquac Eng. 2012. V.46. №1. P. 18–26.
2. Gao M., Wan M., Zhou X. Thermal degradation and flame retardancy of flexible polyvinyl chloride containing solid superacid//J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 138. №3. P. 387–396.
3. Zhang C., Song B., Shan J., Ni Q., Wu F., Wang S. Design and optimization of a new tube aeration device//Aquaculture Inter. 2020. V. 28. №3. P. 985–999.
4. Petrukhina N. N., Golubeva M. A., Maksimov A. L. Synthesis and Use of Hydrogenated Polymers//Russian J. Appl. Chem. 2019. V. 92. №6. P. 715–733.
5. Dharmaraj M.M., Chakraborty B. C., Begum S., Natarajan R., Chandramohan S. Effect of nanoclay reinforcing filler in nitrile rubber/polyvinyl chloride blend: frequency response of dynamic viscoelasticity and vibration damping//Iranian Polym. J. 2022. V. 31. №6. P. 1247–1261.
6. Колесников А.А., Дедов А.В., Шарова Л.И. Истираемость термопластичного полиуретана для эластичных резервуаров хранения топлива//Все материалы. Энциклопедический справочник 2019. №3. С. 29–33.
7. Колесников А.А., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н., Кюннап Р.И. Истирание термопластичного полиуретана после контакта с бензином // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №3. С. 30–35.
8. Колесников А.А., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н., Кюннап Р.И. Влияние солнечного излучения на истирание полимерных резервуаров склада временного хранения топлива // Материаловедение. 2020. №8. С. 14–19.
9. Guo A., Demydov D., Zhang W. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil//J. Polym. Environ. 2002. V. 10. №1–2. P. 49–52.
10. Zlatanich A., Lava C., Zhang W., Petrović Z.S. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils//J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2004. V. 42. №5. P.809–816
11. Chattopadhyay D. K., Raju, K.V. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications//Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. №2. P. 352–418.
12. Liu Y., Tan H Effect of accelerated xenon lamp aging on the mechanical properties and structure of thermoplastic polyurethane for stratospheric airship envelope//J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2014, V. 29. №6. P. 1270–1276.
13. Рыбаков Ю.Н. Вклад в теорию и практику химмотологии в области создания полевых средств хранения горючего//Химия и технология топлив и масел. 2014. №5. С. 23–26
14. Momber A. W., Irmer M. Taber abrasive wear resistance of organic offshore wind power coatings at varying normal forces//J. Coatings Technol. Res. 2021. V. 18. №7. P. 729–740.
15. Nazarov, V.G., Stolyarov, V.P., Gagarin, M.V. Simulation of chemical modification of polymer surface//J. Fluorine Chem. 2014. V. 161. №5. P. 120–127.
16. Nazarov V.G., Stolyarov V.P. Modified polymer substrates for the formation of submicron particle ensembles from colloidal solution//Colloid J. 2016. V. 78. №1. P. 75–82.

## Влияние защитного диффузионного газового потока на свойства полиэтиленовых газопроводов

### Influence of a protective diffusion gas flow on the properties of polyethylene gas pipelines

*А.Г. ДЕМЕНТЬЕВА, В.В. КОВРИГА*

*A.G. DEMENTYEVA, V.V. KOVRIGA*

ООО «Группа «ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

kovriga@polyplastic.ru

Предложено учитывать действие защитного диффузионного потока метана на свойства стенок полиэтиленовых трубопроводов. Высказано предположение, что защитный диффузионный поток, инициированный системой высокого давления в газовой трубе, подавляет процесс диффузии кислорода воздуха, происходящий под атмосферным давлением.

**Ключевые слова:** полиэтиленовые газовые трубы, защитный диффузионный поток, ресурсные испытания

The effect of protective methane diffusion flux on the properties of polyethylene pipeline walls is proposed to be taken into account. It has been suggested that the protective diffusion flux initiated by the high-pressure system in the gas pipeline suppresses the oxygen diffusion process of air that occurs under atmospheric pressure.

**Keywords:** polyethylene gas pipes, protective diffusion flow, resource tests

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-47-47

В последнее время при проведении диагностических работ по изучению свойств полиэтиленовых труб, применяемых в газораспределении, обнаружено несколько фактов необычного изменения свойств. Например, в работе [1] показано, что в первые 25 лет эксплуатации полиэтиленовой трубы происходит практически полное устранение из системы стабилизаторов, обеспечивающих свойства материала трубы. В таблице 1 показан характер изменения остаточного ресурса газового трубопровода по показателям наличия стабилизаторов и механических свойств.

**Таблица 1. Характер изменения остаточного ресурса газового трубопровода.**

Срок эксплуатации трубопровода, г	Потеря ресурса по показателю	
	наличие стабилизатора, %	механические свойства (образование шейки при растяжении), %
0–5	0	0
6–10	34	0
11–15	68	0
16–20	84	0
21–25	86	14
26–30	90	15
31–35	95	50
36–40	99	70
46–50	100	100

Из таблицы 1 видно, что при значительном сокращении количества стабилизаторов в течение 25 лет истощение ресурсов трубопровода по механическим свойствам за этот период практически не наблюдается.

С другой стороны, были обнаружены случаи, когда материал стенки трубы существенно увеличивал эластичность [2].

Наблюдаемые явления объяснялись различными причинами, например, пластификацией полиэтилена меркаптанами, содержащимися в газе. Однако проведенные исследования показывают отсутствие в полиэтилене меркаптанов, что вынуждает искать другие причины улучшения свойств.

В настоящей статье предлагается для объяснения причин улучшения свойств использовать представление о защитной роли диффузионного потока метана. При этом отмечается, что метан в связи с высоким давлением газа в трубе реализует интенсивную диффузию в полиэтилен. Такая диффузия официально признана и учитывается в расходных нормах на метан при транспортировании газа по трубам. В связи с высоким давлением газа в трубопроводе (3, 6 и 12 атм.) интенсивный диффузионный поток подавляет встречную диффузию кислорода воздуха из атмосферы, происходящую при давлении 1 атм. Таким образом реализуется защитная функция диффузии метана – предотвращать окисление полимерного материала трубопровода.

В связи с тем, что влияние защитного диффузионного потока на свойства трубы может быть значительным, необходимо отметить некоторые особенности его возникновения. Так, с позиции сохранения свойств материала и устранения газов-окислителей получается, что трубопроводы с высоким давлением (12 атм) очищаются лучше, чем трубопроводы с низким давлением (3 и 6 атм).

Это показывает, что прогнозирование ресурса, в том числе остаточного ресурса, для трубопроводов с различным давлением необходимо выполнять по различным системам расчета.

Предложен новый параметр, обеспечивающий качество труб в технологическом процессе транспортирования газа, приводящий к очищению стенок трубы от вредных газовых примесей.

Используемая система расчета с применением предложенного параметра требует разработки новых подходов к подготовке образцов для испытаний.

#### Литература

1. Колбая В.Г., Коврига В.В., Пятин И.Н. Анализ зоны пластического разрушения при двухосном растяжении полимерных труб из сшитого и термопластичного полиэтилена. – Пластические массы, 2018, №1–2, с. 39–43.
2. Дементьева А.Г., Кузнецов А.В., Веселова Е.В., Потапов В.Э., Коврига В.В. Исследование роста эластичности в газовых полиэтиленовых трубах при длительном старении. – Пластические массы, 2022, №11–12, с. 51–52.

## Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей

### Composite material based on polyolefins and modified vegetable fillers

*А.В. ГОРБАЧЕВ, И.З. ФАЙЗУЛЛИН, С.И. ВОЛЬФСОН,*

*А.В. КАНАРСКИЙ, И.В. ЗАХАРОВ, Ю.М. КАЗАКОВ*

*A.V. GORBACHEV, I.Z. FAYZULLIN, S.I. WOLFSON,*

*A.V. KANARSKY, I.V. ZAKHAROV, Y.M. KAZAKOV*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия

Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia

alexandergorbachow@gmail.com

Представлены результаты исследования смешения композиций на основе полипропилена и растительных наполнителей, модифицированных ферментным препаратом. В ходе эксперимента было определено оптимальное время модификации и соотношение объема воды к массе растительного наполнителя при модификации. В ходе физико-механических испытаний композитов было выявлено, что композиции с модификацией превосходят по показателям базовые композиции без модификации.

**Ключевые слова:** лигноцеллюлозные наполнители, полимерные композиты, модификации поверхности

The results of a study of mixing compositions based on polypropylene and vegetable fillers modified with an enzyme preparation are presented. During the experiment, the optimal modification time and the ratio of the volume of water to the mass of the vegetable filler during modification were determined. Physical and mechanical tests revealed that the composites with the modification were superior to the basic composites without the modification.

**Keywords:** lignocellulose fillers, polymer composites, surface modifications

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-48-52

#### Введение

В настоящее время широкое развитие получили исследования в области термопластичных композитов с растительными наполнителями [1–3]. Синтетические полимеры не имеют аналогов среди термопластичных материалов по масштабу промышленного производства и широте областей применения. В связи с такой распространенностью и востребованностью данных материалов, а также ухудшающейся экологической обстановкой [4, 5], представляется важным создание экологически безопасных строительных материалов нового поколения на основе полиолефинов и растительных отходов из агро-, лесопромышленных комплексов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Существуют различные химические или физические методы модификации полимерных композитов с растительными наполнителями [6–14]. В работе [6] показано, что термо- и механо-химическая модификация древесной муки оказывает существенное влияние на свойства полимерных композитов. В работах [7–9] используют физические методы модификации, относящиеся к экспонированию полимерных композитов под действием излучений различной природы: радиоволн, ультрафиолета, потоков заряженных частиц. В работах [10–11] для увеличения прочностных характеристик полимерной композиции с растительными наполнителями используют различные модифицирующие добавки – сополимеры, модифицированные малеиновым ангидридом, которые показали улучшение совместимости полимерной матрицы и древесного наполнителя, значительное улучшение прочности при разрыве и снижение водопоглощения.

Несмотря на все преимущества, у вышеперечисленных способов модификации имеется ряд недостатков, связанных с использованием опасных химических веществ, образованием отходов, риском загрязнения окружающей среды, высокой стоимостью химических веществ и используемого оборудования [15–18].

В отличие от химических модификаторов, биохимические модификаторы являются 100% расщепляемыми веществами, они легко утилизируются, проявляют каталитическую активность по отношению к субстрату (целлюлозе, сопутствующим целлюлозе веществам, технологическим загрязнениям) в сравнительно мягких реакционных условиях.

Микроорганизмы, такие как грибы, бактерии и ферменты, могут быть использованы для решения этой проблемы, изменяя поверхность растительных наполнителей с меньшим потреблением энергии [19]. Существует три типа методов биохимической модификации: грибковая, бактериальная и ферментативная обработка.

Обработка растительных наполнителей грибом является экологически чистой и эффективной альтернативой химическим методам. Такой метод используется для удаления нецеллюлозных компонентов (таких как лигнин и гемицеллюлоза) с поверхности волокон под действием определенных ферментов [20]. Гриб белой гнили *Schizophyllum commune* вырабатывает внеклеточные оксидазы, ферменты, которые вступают в реакцию с компонентами лигнина (лигнинпероксидаза). Эти ферменты отвечают за удаление лигнина с поверхности натурального волокна, увеличивая его шероховатость [21]. В то же время грибы способны образовывать гифы (нитевидные грибные образования), которые создают тонкие отверстия на поверхности волокон, обеспечивая шероховатость поверхности волокон, и в конечном итоге повышают межфазную адгезию к матрице. Авторы в работе [22] утверждают, что обработка грибами является недорогим и экологически чистым методом модификации, который должен привести композитную промышленность от традиционных синтетических материалов к экологически чистым продуктам.

Приведенный выше грибковый метод биохимической модификации учитывает обработку растительных наполнителей путем удаления веществ с их поверхности. Другой же метод заключается в покрытии поверхности волокон бактериальной целлю-



лозой, что является новой технологией модификации, которая включает добавление нового материала к поверхности из натуральных волокон, а не удаление его. Целлюлоза может быть синтезирована различными типами бактериальных родов, таких как *Glu conacetobacter* (*Acetobacter*), *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella*, *Esche richia* и *Sarcina* [23]. Когда бактерии этого типа добавляют в соответствующую питательную среду в присутствии натуральных волокон, они производят бактериальную целлюлозу, которая предпочтительно осаждается на натуральных волокнах [24]. Целью покрытия растительных наполнителей бактериальной целлюлозой является улучшение межфазной адгезии между волокном и полимером, а также создание иерархических нанокмпозитов, армированных зеленым волокном, с улучшенными свойствами и значительно большей прочностью [25].

Экологически чистым и специфичным методом модификации является обработка растительных наполнителей ферментными препаратами. Процесс заключается в использовании ферментных препаратов для селективного удаления полярных лигнинных и гемицеллюлозных компонентов из волокон, снижающих полярность натуральных целлюлозных волокон. Основными ферментами, используемыми в этом каталитическом процессе (ферментативный гидролиз), являются гидролазы. В исследовательской работе [26] отмечается, что ферментная обработка способствует лучшей адгезии матрицы и улучшению механических свойств полимерных композитов. Такая обработка имеет множество преимуществ, но стоимость использования ферментных препаратов остается наиболее важной проблемой и вероятной причиной их ограниченного применения [27, 28].

Таким образом, модификация наполнителей является актуальной задачей для получения композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами. В связи с этим в данной работе проведены исследования, направленные на установление оптимальных условий модификации растительного наполнителя биохимическим путем и получения композиций на основе полипропилена и модифицированных растительных наполнителей.

#### Экспериментальная часть

Модификация наполнителя, а затем получение композиционных материалов с его добавлением осуществлялись с использованием двухроторного смесителя закрытого типа Measuring Mixer 350E лабораторной станции Lab-Station (Brabender, Германия) при частоте вращения ротора 60 об/мин.

В качестве растительного наполнителя использовались древесная мука лиственной породы с размером частиц 0,18 мм, шелуха подсолнечника и риса со средним размером частиц от 0,1 до 1 мм (табл. 1).

Основными компонентами растительных наполнителей являются целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза, а также неструктурные компоненты – кремнезем и вода [29]. Эти компоненты по-своему воздействуют на переработку и свойства конечного композитного продукта.

**Таблица 1. Вид использованных растительных наполнителей и ее химический состав.**

Вид растительного наполнителя	Химический состав наполнителей			
	Целлюлоза, %	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Кремнезем, %
Древесная мука	43	20	26	< 1
Рисовая шелуха	31	26	17	19
Шелуха подсолнечника	36	26	25	< 1

Целлюлоза – структурный компонент растительных наполнителей, ее количество коррелирует с показателем прочности при растяжении, ударной вязкости и твердости [30]. Термическая деструкция целлюлозы происходит при 200°C, что является приемлемым при температуре смешения полимерного композиционного материала (180°C) [31]. Как видно из таблицы 1, древесная мука имеет наибольшее количество целлюлозы.

Такое соотношение химического состава наполнителя позволяет эффективнее взаимодействовать с полимерным связующим. Однако целлюлоза имеет большее влагопоглощение по сравнению с другими структурными компонентами. При недостаточ-

ном удалении влаги из целлюлозного волокна при высокотемпературном смешении вода ведет себя как вспенивающий агент, препятствуя образованию водородных связей между ОН-группами молекул целлюлозы [32]. Таким образом, связь между молекулами целлюлозы ослабевает вплоть до полного расщепления микрофибрил (длинных тонких молекул целлюлозы, переплетенных между собой) на отдельные линейные молекулы [33]. В результате получается пористый материал с пониженной адгезией между полимерной матрицей и растительным наполнителем с невысокими прочностными показателями.

Лигнин – это сложное полимерное соединение, содержащее полярные группы (-ОН). Деструкция лигнина при 180°C приводит к выделению углекислого газа в процессе смешения, при этом уменьшается плотность и прочность композита [34]. Введение в состав макромолекул неполярного полипропилена полярных групп лигнина резко увеличивает вязкость, сильно снижая пластичность и текучесть, так как при этом нарушается регулярность строения полимерной цепи [35].

Гемицеллюлоза, как и лигнин, деструктирует при температуре 160–180°C. При переработке композиций образует уксусную кислоту, негативно влияющую на смешение [36, 37].

Кремнезем в растительной клетке образует гидрофильные силикатно-галактозные комплексы, препятствующие прониканию влаги. Композиционные материалы из рисовой шелухи, имеющие до 19% кремнезема в своей структуре (табл. 1), обладают меньшим влагопоглощением по сравнению с древесной мукой и шелухой подсолнечника, имеющими менее 1% кремнезема в своем составе [38]. Также это связано с отличием химического строения лигнина риса от лигнина древесины и подсолнуха [1, 39].

Процесс получения полимерных композитов проводился в несколько этапов.

На первом этапе проводилась биохимическая модификация растительных наполнителей (табл. 1) с применением комплексного ферментного препарата Allzyme Vegpro в дозировках 0,1 и 0,5% мас, представляющего собой комплекс амилолитических, целлюлолитических и протеолитических ферментов, и добавлением воды в условиях высокосдвиговой деформации. Главными критериями при оценке оптимальности режима модификации являлись время смешения, отношение объема воды к массе растительного наполнителя при модификации и температура, которая не должна превышать 70°C, так как при температуре выше 70°C происходит деструкция ферментного препарата [40, 41].

Второй этап работы заключался в получении композиционных материалов из модифицированного наполнителя и полимерной матрицы. На смесительном оборудовании были получены композиционные материалы на основе полипропилена экструзионной марки PP 4215M производства ПАО «СИБУР холдинг» и модифицированных растительных наполнителей. Температура смешения составляла 180°C, продолжительность смешения 11 минут.

Образцы для испытаний готовились на инжекционно-литьевой машине KraussMaffei ClassiX CX 50-180 (Германия). Давление впрыска составляло 110 МПа, температура по зонам –  $T_1 = 185^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 195^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 205^\circ\text{C}$ ,  $T_4 = 210^\circ\text{C}$ .

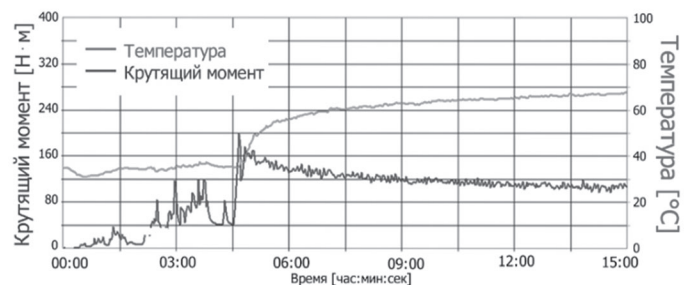
Механические испытания на определение деформационно-прочностных характеристик выполнялись на испытательной машине Zwick Line Z2.5 TN (Германия) согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и скорости деформации 5 мм/мин. Определение ударной вязкости по Шарпи проводилось на копке Gotech Testing Machine GT-7045-MDL (Тайвань) с энергией маятника 5,5 Дж, скоростью движения в момент удара 3,46 м/с, температурой  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , согласно ГОСТ 19109-2017. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось с использованием твердомера Hildebrand OS-2 (Германия) согласно ГОСТ 24621-2015. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на установке ИИРТ-5 при 190°C и весе груза 5 кг согласно ГОСТ 11645-73. Для определения плотности образцов использовали автоматический плотномер Н-200L (Германия) с гидростатическим принципом измерения по ГОСТ 15139-69.

В работе была проведена оценка водопоглощения в течение 14 суток по ГОСТ 19592-80, а также после выдержки в кипящей воде в течение 2 часов по ГОСТ 9590-76.

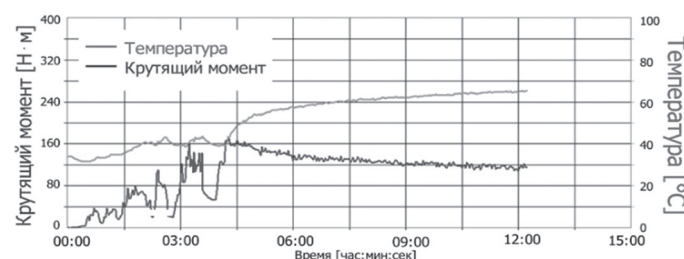
## Результаты и обсуждение

Для выбора оптимальных технологических параметров деформационного смешения ферментного препарата и растительных наполнителей анализировались кинетические кривые процесса смешения.

При биохимической модификации древесной муки по кинетическим кривым (рис. 1) было выявлено, что оптимальное время модификации древесной муки составляет 10 минут при отношении объема воды к массе древесной муки 1:2.



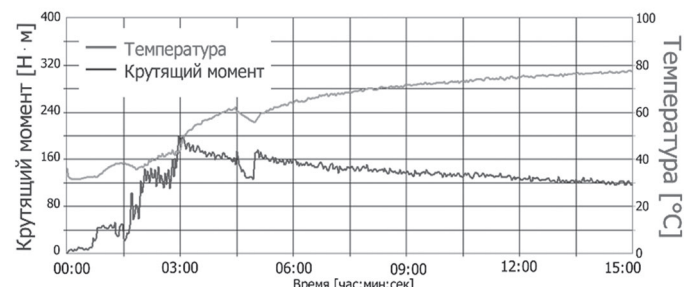
а) 0,1 % модификатора



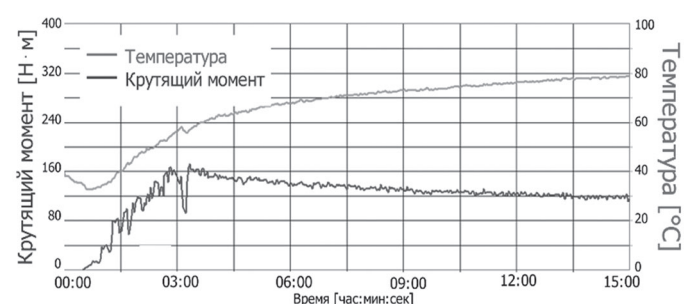
б) 0,5 % модификатора

Рис. 1. Кинетические кривые процесса биохимической модификации древесной муки.

При смешении подсолнечной шелухи с модификатором (рис. 2) оптимальное время для модификации подсолнечной шелухи составляет 7 минут при отношении объема воды к массе подсолнечной шелухи 3:5.



а) 0,1 % модификатора

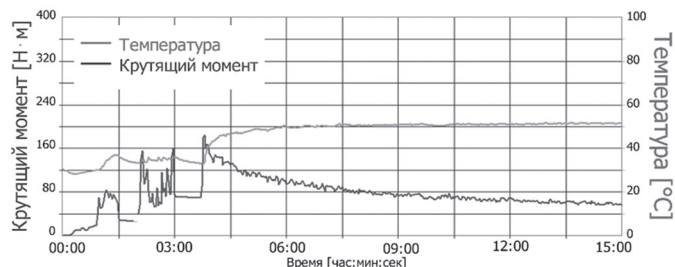


б) 0,5 % модификатора

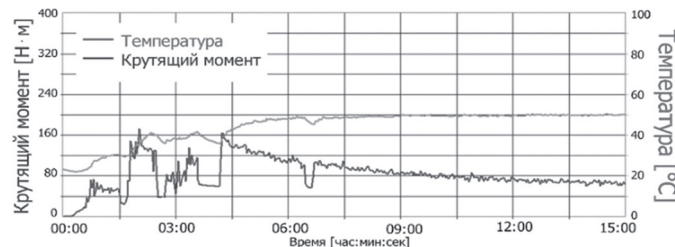
Рис. 2. Кинетические кривые процесса биохимической модификации подсолнечной шелухи.

При смешении модификатора и рисовой шелухи (рис. 3) оптимальное время для модификации рисовой шелухи составляет 15 минут при отношении объема воды к массе рисовой шелухи 1:2.

Также установлено, что крутящий момент (сопротивление сдвигу) при 0,1% модификатора возрастает до 200 Н·м, а при 0,5% – до 165 Н·м (на 15% меньше), чем у всех образцов, что говорит о более высокой пластифицирующей способности модификатора.



а) 0,1% модификатора



б) 0,5% модификатора

Рис. 3. Кинетические кривые процесса биохимической модификации рисовой шелухи.

Основываясь на данных, полученных в ходе научно-технического и патентного обзора, дозировка наполнителя в композициях была фиксированной и составляла 50% мас. (табл. 2), так как эта дозировка является предпочтительной с практической точки зрения для производителей [42–44]. Для оценки влияния введения модифицированных растительных наполнителей в состав композиционного материала на основе полипропилена исследовались физико-механические свойства композиций с содержанием 0,5% мас. модификатора.

Таблица 2. Рецитура композиций.

Вид наполнителя	Название и содержание компонентов, % мас.			
	Полипропилен 4215M	Антиоксидант Ирганокс 1010	Растительный наполнитель	Модификатор
Древесная мука	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–
Рисовая шелуха	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–
Шелуха подсолнечника	49,9	0,1	49,5	0,5
	49,9	0,1	50,00	–

Характеристики композиционных материалов на основе полипропилена и растительного наполнителя представлены в таблице 3. Из данных таблицы 3 видно, что композиции с использованием биохимического модифицированного растительного наполнителя имеют улучшенные физико-механические и эксплуатационные характеристики, что связано с селективным удалением полярных лигниновых и гемицеллюлозных компонентов из волокон, снижающим полярность волокон и улучшающим взаимодействие с полипропиленовой матрицей. При этом происходит уменьшение ПТР композиции за счет повышения вязкости.

## Заключение

Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры смешения в условиях высокосдвиговой деформации комплекса ферментных препаратов и растительных наполнителей. Было выявлено, что оптимальное время модификации древесной муки 10 минут при отношении объема воды к массе 1:2, для подсолнечной шелухи – 7 минут при отношении объема воды к массе 3:5, для модификации рисовой шелухи – 15 минут при отношении объема воды к массе 1:2. Оптимальным содержанием модификатора в композициях явилась дозировка 0,5 мас. %

Установлено, что механо-биохимическая модификация растительного наполнителя позволяет улучшить физико-механические и эксплуатационные свойства композиций на основе полипропилена.

Таблица 3. Характеристика композиционного материала на основе полиолефинов и растительных наполнителей.

Показатель, ед. изм.		Вид растительного наполнителя	Значения	
			Контроль	Контроль + модификатор
Прочность при растяжении, МПа		ДМ	28,48	31,91
		ШП	19,4	21,48
		РШ	18,9	21
Модуль упругости при изгибе, МПа		ДМ	4378	4791
		ШП	3101	3460
		РШ	2869	2842
Показатель текучести расплава, гр /10 мин		ДМ	4,61	1,35
		ШП	6,2	3,5
		РШ	2,5	2,5
Ударная вязкость	+ 23°C	ДМ	7,6	8,7
		ШП	8,5	8,8
		РШ	8,6	9,5
	- 40°C	ДМ	6,3	7,7
		ШП	7,5	7,2
		РШ	6	7,2
Плотность, г/см³		ДМ	1	1
		ШП	1	1
		РШ	1	1
Твердость по Шор Д, усл. ед.		ДМ	71,2	72
		ШП	66,2	68
		РШ	71,6	72
Водопоглощение в течение 2 часов при 100°C, %		ДМ	1,3	0,9
		ШП	2,0	1,9
		РШ	1,1	1,0
Водопоглощение в течение 14 суток при 23°C, %		ДМ	3,5	2,6
		ШП	6	6
		РШ	2,5	1,8

Установлено, что оптимальным наполнителем для биохимической модификации является древесная мука благодаря высокому содержанию целлюлозы и незначительному содержанию примесей.

### Литература

1. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты / СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Nikiforov A.A. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №1. – С. 40–98.
3. Shabarin A.A., Kuzmin A.M., Vodyakov V.N. Shabarin I.A. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника //Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2021. – Т. 64. – №4. – С. 73–78.
4. Евдокимова М.М. Оценка влияния пандемии covid-19 на строительную отрасль России //Индустриальное, инновационное и финансовое развитие России: факторы и тенденции. – 2021. – С. 49–51.
5. Мехоношина М.С. Исследование динамики экологических индикаторов в крупных городах Российской Федерации // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 2021. – С. 53–57.
6. Volfson S.I., Fayzullin I.Z., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Grachev A.N., Pushkin S.A. The physicomachanical and rheological characteristics of wood-polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №2. – С. 49–54.
7. Шкуро А.Е., Чернышева А.В., Кривоногов П.С., Артемов А.В. Исследование возможности модификации древесно-полимерных композитов УФ-излучением //Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №5. – С. 84–87.
8. Файзуллин И.З., Вольфсон С.И., Мусин И.Н., Гордеев А.С. Влияние нанонаполнителей на структуру древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №11. – С. 79–81.
9. Патент РФ №2018107436, 04.12.2018. Способ радиационно-химической модификации древесно-полимерных композитов // Патент России № 2 707 936. 02.12.2019 Бюл. №34. / Шпейзман В.В., Якушев П.Н., Смолянский А.С.
10. Fayzullin I.Z., Musin I.N., Volfson S.I., Nikiforov A.A. Glass-Filled Wood-Polymer Composites Based on Polypropylene //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 816. – С. 197–201.
11. Мусин И.Н., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И. Влияние добавок на свойства древесно-полимерных композитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №24.
12. Биохимическая модификация растительного наполнителя и разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированного наполнителя / Файзуллин И.З., Вольфсон С.И., Канарский А.В., Захаров И.В., Горбачев А.В. // Технология органических веществ : материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1–13 февраля 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 225–226.
13. Горбачев А.В., Файзуллин И.З. Исследование эксплуатационных свойств полимерных композиций с целлюлозным волокнистым наполнителем //Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2020. – С. 141–141.
14. Fayzullin I.Z., Volfson S.I., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Nikiforov A.A. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP conference proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №1. – С. 040098.
15. Малениновый ангидрид: по какой технологии производить? – Текст : электронный // ИХТЦ : [сайт]. — URL: [https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride\\_1](https://ect-center.com/blog/maleic-anhydride_1) (дата обращения: 30.06.2022).
16. Малениновый ангидрид. – Текст : электронный // Международные карты химической безопасности (ICSC) : [сайт]. — URL: [https://www.ilo.org/dyn/-icsc/showcard.display?p\\_lang=ru&p\\_card\\_id=0799&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/-icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0799&p_version=2) (дата обращения: 30.06.2022).
17. Лирова, Белла Ивановна. Учебно-методический комплекс дисциплины «Проблемы экологии производства и применения полимерных материалов» [Электронный ресурс] / Б.И. Лирова, А.И. Суворова; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ «Экология и природопользование» [и др.]. – Электрон. дан. (1,17 Мб). – Екатеринбург : [б. и.], 2007.



18. Ольхов А.А., Власов С.В., Заиков Г.Е. Экологические проблемы утилизации упаковок из полимерных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №4. – С. 34–43.
19. Bugg, T.D., Ahmad, M., Hardiman, E.M., Rahmanpour, R. Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi // Natural product reports. – 2011. – Т. 28. – №12. – С. 1883–1896.
20. Kabir M.M., Wang H., Lau K. T., Cardona F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview // Composites Part B: Engineering. – 2012. – Т. 43. – №7. – С. 2883–2892.
21. Cragg S.M., Beckham G.T., Bruce N.C., Bugg T.D., Distel D.L., Dupree P., Zimmer M. Lignocellulose degradation mechanisms across the Tree of Life // Current opinion in chemical biology. – 2015. – Т. 29. – С. 108–119.
22. Khoshnava S.M., Rostami R., Ismail M., Valipour A. The using fungi treatment as green and environmentally process for surface modification of natural fibres // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – Т. 554. – С. 116–122.
23. Huang Y., Zhu C., Yang J., Nie Y., Chen C., Sun D. Recent advances in bacterial cellulose // Cellulose. – 2014. – Т. 21. – №1. – С. 1–30.
24. Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M.A., Schauer C.L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Т. 1. – №3. – С. 97–112.
25. Lee K.Y., Bharadia P., Blaker J.J., Bismarck A. Short sisal fibre reinforced bacterial cellulose polylactide nanocomposites using hairy sisal fibres as reinforcement // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – Т. 43. – №11. – С. 2065–2074.
26. Karaduman Y., Gokcan D., Onal L. Effect of enzymatic pretreatment on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polyester composites // Journal of Composite Materials. – 2013. – Т. 47. – №10. – С. 1293–1302.
27. George M., Mussone P.G., Bressler D.C. Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes // Industrial Crops and Products. – 2014. – Т. 53. – С. 365–373.
28. Araujo R., Casal M., Cavaco-Paulo A. Application of enzymes for textile fibres processing // Biocatalysis and Biotransformation. – 2008. – Т. 26. – №5. – С. 332–349.
29. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – 1-е изд. – М.: Рипол Классик, 1962. – 714 с.
30. Chen R.S., Ahmad S., Gan S. Characterization of rice husk-incorporated recycled thermoplastic blend composites // BioResources. – 2016. – Т. 11. – №4. – С. 8470–8482.
31. Ингибиторы коррозии металлов. Под ред. Л.И. Антропова – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
32. Winandy J.E., Rowell R.M. The chemistry of solid wood // Advances in Chemistry Series. – 1984. – Т. 207.
33. Fabiyi J.S. Chemistry of wood plastic composite weathering: a Dissertation for the degree of Doctor of philosophy / in the College of Graduate Studies // James Sunday Fabiyi, University of Idaho, 2007. – 227 p.
34. Ипатова Е.В., Крутов С.М., Грибков И.В., Сазанов Ю.Н. Сольволиз технических лигнинов в водных и спиртовых растворах гидроксида натрия // Известия ВУЗов. Лесной журнал. 2015. №3 (345). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/solvolyz-tehnicheskikh-ligninov-v-vodnyh-i-spirtovyh-rastvorah-gidroksida-natriya> (дата обращения: 01.07.2022).
35. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука // Химия. – 1987. – Т. 3.
36. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Рипол Классик, 1984.
37. Целлюлозные и лигноцеллюлозные наполнители древесно-полимерных композитов. — Текст : электронный // ПластЭксперт : [сайт]. — URL: <https://e-plastic.ru/specialistam/pigmenti-additivi-dobavki/cellyuloznye-i-lignocellyuloznye-napolniteli-drevesno-polimernykh-kompozitov/> (дата обращения: 30.06.2022).
38. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. – Казань, 2011. – 20 с.
39. Кремний и защита растений от стресса: теория, практика, перспективы // ООО «АгроСил» URL: <https://agrosil.ru/> (дата обращения: 07.07.2022).
40. Шкуро А.Е. Наполнители аграрного происхождения для древеснополимерных композитов (обзор) / А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, П.С. Кривоногов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №21. – С. 160–163.
41. Мелешкина Е.П., Витол И.С., Кандроков Р.Х. Продукты переработки зерна тритикале как объект для ферментативной модификации // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2016. – № 9. – С. 14–18.
42. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки // Химия растительного сырья. – 2009. – №2.
43. Сулейманова Д.Ф., Газизов М.А., Каримов И.Р., Гизатулина Л.И., Ахметова Д.А. Технология производства древесно-полимерного композита на основе термомодифицированной муки // Лесозащита и комплексное использование древесины. – Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 2020. – С. 197–201.
44. Liikanen M., Grönman K., Deviatkin I., Havukainen J., Hyvärinen M., Kärki T., Horttanainen M. Construction and demolition waste as a raw material for wood polymer composites – Assessment of environmental impacts // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 225. – С. 716–727.
45. Keskisaari A., Butylina S., Kärki T. Use of construction and demolition wastes as mineral fillers in hybrid wood-polymer composites // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – №19.