

2023

9-10

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Юбилей	
◇ Поздравляем с юбилеем Эрика Леонидовича Калининцева!	3
XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения».	
◇ XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» <i>С.Ю. Хаширова, И.В. Долбин, А.С. Виндижева, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	4
◇ Синтез поли(D,L-лактида) с контролируемой молекулярной массой и типом концевых групп. <i>А.А. Атаманова, О.А. Спирин, Н.Г. Седуш</i>	6
◇ Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6. <i>Дж.С. Точиев, И.В. Долбин, Х.Х. Сапаев</i>	9
◇ Численная параметризация структурной 3-D геометрии армирующей компоненты композита на волокнистой капиллярно-пористой основе. <i>С.В. Ершов, В.Б. Кузнецов, Е.Н. Никифорова, И.А. Суворов, Н.Б. Козлова, Е.Н. Калинин</i>	12
◇ Оценка влияния кислотно-основной природы неорганического наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных композиционных материалов. <i>Т.А. Григорьева, П.А. Ситников</i>	15
◇ Синтез поли-(N-фениленбензимидазола) и получение нановолоконных материалов на его основе. <i>Н.А. Лобанова, Л.В. Нестеренко, Д.Ю. Разоренов, А.Н. Лобанов</i>	18
◇ Влияние электрофизических воздействий на прочность при изгибе отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном. <i>И.В. Злобина, Н.В. Бекренев, А.С. Егоров, Т.М. Алукаев</i>	21
◇ Пеноматериалы «Синтерм» для термокомпрессионного формования изделий из ПКМ. <i>М.М. Платонов, А.Н. Бабин, М.А. Евтехов, И.А. Шарова, А.А. Шимкин</i>	26
◇ Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей полиамидокислот. <i>В.М. Светличный, К.С. Полотнянников, Е.М. Иванов, А.Г. Иванов, Г.В. Ваганов, Л.А. Мяжкова, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин</i>	29
◇ Разработка новых композиционных половолоконных мембран на основе полидецилметилсилоксана. <i>Д.Н. Матвеев, Е.А. Грушевенко, Ю.И. Матвеева, В.П. Василевский, И.Л. Борисов</i>	33
◇ Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий при Кабардино-Балкарском государственном университете (КБГУ). <i>С.Ю. Хаширова</i>	36
Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Влияние примесей ртути в сырьевом потоке «этилен» на процессы газофазной полимеризации этилена. <i>Т.В. Комарова, В.В. Шашков, Н.Е. Калайтанова</i>	39
Применение	
◇ Исследование стойкости к гидроабразивному износу термопластичных полимеров, применяемых для защиты внутренней поверхности гидротранспортных систем. <i>В.И. Скробнев, С.Л. Сержан, Е.В. Калугина</i>	43
◇ Термопластичные пленочные материалы для демпфирования инженерных конструкций. <i>А.И. Сятковский</i>	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

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.т.н. Т.И. Андреева	д.х.н., академик АН Узбекистана С.Ш. Рашидова
д.х.н., проф. Н.И. Прокопов	инженер П.А. Астахов	
	д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина	д.х.н., академик НАН Азербайджана Р.Г. Ризаев
ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР	д.т.н., проф. Е.С. Бокова	д.т.н. В.И. Соколов
д.т.н., проф. В.В. Коврига	к.т.н. М.И. Горилловский	д.х.н., проф., академик РАН П.А. Стороженко
	д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев	д.т.н. А.Н. Трофимов
ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА	д.т.н., проф. Э.Л. Калинин	д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова
д.т.н., проф. В.В. Абрамов	к.т.н. М.Л. Кацевман	д.х.н., проф. А.Е. Чалых
д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов	д.х.н., проф. М.Л. Кербер	д.х.н. К.В. Ширшин
	д.т.н., проф. А.А. Кульков	д.х.н., проф. М.И. Штильман
	к.х.н. В.И. Машуков	
	д.х.н., проф. А.В. Навроцкий	
	д.х.н., проф., академик РАН И.А. Новаков	
		РЕДАКЦИЯ
		А.В. Коврига
		М.С. Буренко
		А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Подписано в печать 10.11.2023 г.

Формат 60x90/8

Печать цифровая

Уч.-изд. листов 10

Тираж 500 экз.

Заказ 923

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

<https://www.a1print.ru/>

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

тел.: +7 495 478-10-78

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Поздравляем с юбилеем Эрика Леонидовича Калининчева!



В 2023 году исполнилось 90 лет члену редколлегии журнала «Пластические массы», нашему давнему другу Эрику Леонидовичу Калининчеву.

Эрик Леонидович – доктор технических наук, профессор, отличник химической промышленности СССР, Заслуженный деятель науки и техники РФ, член совета Союза переработчиков пластмасс; его вклад в российскую полимерную науку трудно переоценить.

В 1956 г. Э.Л. Калининчев окончил Московский институт химического машиностроения по кафедре «Оборудование для получения пластических масс и резины» и поступил на работу в Московский Институт пластмасс (НИИПМ), и вся дальнейшая его жизнь была тесно связана с родным институтом.

Начало самостоятельной деятельности Э.Л. Калининчева совпало с развитием Большой Химии в Советском Союзе. Ощутимую помощь в становлении его как специалиста и ученого оказал его учитель – профессор Абрам Наумович Левин, а также замечательные ученые-полимерщики – профессора М.С. Акутин, В.Е. Гуль, Г.В. Виноградов, Г.В. Сагаласев.

Начиная с 1959 г. под научным и техническим руководством Э.Л. Калининчева коллектив специалистов проектно-конструкторских институтов и машиностроительных заводов в Одессе и Хмельницком разрабатывал оборудование для переработки термопластов и реактопластов литьем под давлением. С этого периода все серийные литьевые машины в стране создавали по авторским свидетельствам на изобретения Э.Л. Калининчева с этим коллективом. Впервые в нашей стране в 1962 г. по результатам собственных исследований Э.Л. Калининчев с группой единомышленников и учеников создали литьевую машину с системой автоматического регулирования с обратной связью, которая опередила аналогичные разработки передовых мировых фирм.

Под руководством и при непосредственном участии Э.Л. Калининчева специалисты НИИПМ, Дзержинского ПО «Пластик» и Дзержинского завода химического машиностроения «Заря», опираясь только на собственные исследования, создали первое в стране производство тонких пленок из поликарбоната, которые нашли применение в том числе и для конденсаторов.

Э.Л. Калининчев совместно со специалистами НИИПМ, специалистами Московского института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, специалистами Гипропласта и специалистами Свердловского Завода пластмасс впервые в нашей стране создали производство тонких порошков из полиамидных материалов.

Профессор Э.Л. Калининчев руководил и непосредственно выполнял работы по созданию технологических процессов и оборудования для трубных производств, гибких полимерных шлангов, для получения листовых материалов и др.

Работая в направлении обеспечения приборной базой исследований по созданию полимерных материалов и композиций на их основе, Э.Л. Калининчев с учениками в НИИПМ и в Тульском филиале ОКБА «Химавтоматика» разработали и создали реологические приборы (прибор для определения показателя текучести расплава и термостабильности, ротационные вискозиметры для определения вязкости растворов и прибор для определения вязкости расплавов полимеров).

В 1970 г. Э.Л. Калининчев организовал в НИИПМ Университет экономических и технических знаний, который возглавлял до 1987 г.

В 1987 г. Э.Л. Калининчев организовал и возглавлял до 1992 г. работу вновь образованной кафедры «Новой техники и прогрессивной технологии», которую в Московском институте повышения квалификации руководящих работников и специалистов химической промышленности создал директор института – крупный организатор Химпрома СССР К.К. Чердниченко. На кафедре повышали свою квалификацию специалисты высшего звена руководящих работников отрасли.

Э.Л. Калининчев – признанный специалист в области полимерного материаловедения, создания и переработки полимерных материалов, создания нового оборудования и новых технологических производств. Автор семи монографий, более 300 авторских свидетельств на изобретения и научных публикаций в периодической печати, а также учебников, по которым учится уже не одно поколение студентов-полимерщиков.

Профессор Э.Л. Калининчев подготовил плеяду талантливых и высококвалифицированных специалистов, его ученики в настоящее время – успешные руководители, эффективно совершенствующие технологию пластмасс.

Поздравляем Эрика Леонидовича Калининчева с юбилеем, желаем здоровья и творческих успехов!

Редакция журнала "Пластические массы"



P.S.

Дорогой Эрик Леонидович!

Помимо официального поздравления, мы хотим просто объяснить Вам в любви!

Многолетняя совместная работа, разнообразные, порой очень сложные, жизненные ситуации, пройденные вместе, дают нам право сказать: мы любим Вас! Как верно товарища, к которому всегда можно обратиться за помощью. Как коллегу, с которым всегда можно посоветоваться. Все мы знаем: если есть вопросы по литью под давлением, грануляции аминопластов, двухшнековым машинам – иди к Калининчеву, лучше него никто не подскажет. И во многих других сферах тоже, ведь девиз Ваш по жизни – "Когда надо – я всё могу!"

Будьте, пожалуйста, здоровы, дорогой наш друг, это – ОЧЕНЬ НАДО!

Всегда Ваши,

В.В. Коврига и В.В. Абрамов



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

С 3 по 8 июля 2023 г. в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова прошла ежегодная XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (далее – Конференция), которая связана с именем выдающегося российского ученого в области синтеза и создания полимерных материалов с уникальным комплексом свойств профессора Абдулаха Касбулатовича Микитаева.

Конференция направлена на реализацию целей и задач проходящего в России «Десятилетия науки и технологий» и собирает большое количество участников из научно-исследовательских институтов РАН, ведущих научно-исследовательских институтов промышленности (НИИПМ, ВИАМ, ЦНИИСМ и др.), высших учебных заведений, ведущих корпораций (Ростех, Росатом и др.) и головных предприятий из промышленно развитых регионов страны.

Организатором XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения» традиционно выступил Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, а соорганизаторами – ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ивановский государственный политехнический университет, Тульский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна и Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева.

В состав оргкомитета Конференции вошли ведущие ученые и специалисты в области полимерной химии и полимерных композиционных материалов – академики РАН С.М. Алдошин, О.И. Койфман, Н.З. Ляхов, А.М. Музафаров, А.Р. Хохлов, академик НАН Азербайджана М.Н. Рустамов, академик АН Узбекистана А.Т. Джалилов, а также член-корреспонденты РАН В.Г. Куличихин, С.В. Люлин, А.Л. Максимов и профессора ведущих институтов.

Работу организационного комитета Конференции возглавили: председатель – д.т.н., д.э.н., профессор КБГУ Ю.К. Альтудов, зам. председателя – к.х.н. И.В. Долбин, сопредседатели – профессора С.Ю. Хаширова, И.Д. Симонов-Емельянов, Э.Р. Бадамшина; программный комитет возглавила д.х.н., профессор КБГУ С.Ю. Хаширова.

От лица Российской академии наук участников Конференции поприветствовал вице-президент РАН, академик Сергей Михайлович Алдошин: «Правительство РФ подписало концепцию технологического развития страны о создании технологического суверенитета по всем направлениям, в том числе в области высоких технологий. Подписаны 10 соглашений между Правительством и ведущими бизнес-структурами о развитии высоких технологических направлений совместно с научно-исследовательскими институтами Российской академии наук и вузами страны. Разработаны и утверждены дорожные карты, в рамках которых начаты работы, которые должны обеспечить технологический суверенитет нашей страны. Одна из важных дорожных карт – это создание новых материалов. Она состоит на сегодняшний день из четырех крупных направлений: композиционные полимерные материалы, аддитивные технологии, земельные металлы и новые «умные» материалы. Композиционные материалы и технология их получения являются сквозными технологиями, эти материалы

востребованы во всех направлениях высокого технологического развития нашей страны для обеспечения технологического суверенитета, а поэтому – фактически от результатов работы сегодняшней конференции зависит и то, как будут развиваться высокие технологии в нашей стране», – отметил Алдошин.

На Конференции были представлены более 600 докладов российских и зарубежных ученых из 140 вузов, институтов РАН, научно-исследовательских и научно-технических организаций из разных уголков нашей страны и из-за рубежа. Общее количество участников составило около 700 человек, было подготовлено 539 научных докладов, из них: 11 пленарных докладов, 243 устных секционных доклада, 133 постерных доклада. 59 устных докладов были представлены в онлайн-формате; в заочной форме были представлены 152 доклада.

В докладах были освещены проблемы синтеза и модификации новых мономеров, полимеров, полиэлектролитов и биополимеров; методов исследования полимеров и композитов на их основе; структуры и свойств термопластов, эластомеров, реактопластов и композитов на их основе; технологических принципов получения и переработки полимеров; теоретического моделирования синтеза, структуры и свойств полимеров и полимерных композиционных материалов; создания композитов нового поколения для аддитивных технологий; «умных» материалов, волокон и текстиля; применения полимеров и полимерных композиционных материалов в промышленных отраслях и медицине; полимерных композиционных материалов дисперсной структуры; полиэлектролитов и биополимеров, их синтезу и свойствам.

Как пленарные, так и секционные доклады были встречены с большим интересом и сопровождалась оживленной дискуссией, что позволило выявить общие взгляды по интересам, сформулировать оригинальные идеи, способные сформировать в будущем содружества ученых в области химии и технологии полимеров и композиционных материалов.

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

Несомненным успехом Конференции можно считать участие в работе более 250 молодых ученых до 35 лет, студентов, аспирантов, молодых специалистов. В ходе проведения Конференции молодые ученые не только продемонстрировали результаты своих научных работ, но и ознакомились с последними достижениями в области химии и технологии полимерных материалов, обменялись опытом, получили консультации и экспертные мнения ведущих ученых по самым различным вопросам в области полимеров и полимерных композиционных материалов. Среди молодых ученых были проведены конкурсы устных и стендовых докладов, а лучшие доклады были отмечены дипломами и ценными призами.

Большое внимание на Конференции было уделено повышению квалификации молодых ученых, инженеров-технологов. Успешно

провела свою работу вторая очная Школа молодых ученых по полимерной химии.

Перед началом Конференции был издан сборник материалов Конференции, содержащий тезисы 474 научных докладов. По итогам конференции запланирована публикация 87 полнотекстовых научных статей, отдельными номерами в профильных отраслевых журналах.

Впервые была проведена выставка «SmartExpo NPCM-2k23» представившая достижения в области полимерных композиционных материалов Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова и Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

В рамках работы Конференции было заключено соглашение о научно-техническом сотрудничестве между организациями-участниками конференции.

Важнейшими итогами конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» можно считать:

- активное участие молодых ученых, аспирантов, студентов; формирование у них широкой научной эрудиции; развитие творческих связей между исследователями; конструктивный обмен мнениями о перспективах развития полимерной отрасли, полимерных композиционных материалов нового поколения, в том числе для реализации передовых инновационных технологий в России и мире;

- увеличение количества докладов, посвященных созданию материалов нового поколения для перспективных производственных технологий с использованием следующих основополагающих принципов: неразрывность материалов, технологий и конструкций, включая требования «аддитивных» технологий при разработке материалов;

- заключение соглашений о научно-техническом сотрудничестве между организациями-участниками Конференции.

По итогам работы Конференции принято решение, направленное на дальнейшее развитие и совершенствование научно-исследовательских и прикладных работ в области создания новых полимерных материалов и композитов с комплексом уникальных свойств:

1. Рекомендовать расширить участие в Конференции зарубежных организаций, институтов РАН, предприятий отрасли синтеза и переработки полимерных и композиционных материалов, а также реального сектора экономики.

2. Для более широкого привлечения студентов, аспирантов и молодых сотрудников рекомендовать проведение регулярных научных школ молодых ученых по полимерной химии и технологии с привлечением ведущих отечественных и зарубежных ученых.

3. С целью ускоренной трансляции результатов фундаментальной науки в области полимерных композиционных материалов в конкретные технологии в интересах стратегически важных отраслей страны и их внедрения в экономику страны Центру прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ рекомендовать подать заявку на создание Центра компетенций Национальной технологической инициативы.

4. Считать успешным проведение выставки «SmartExpo NPCM-2k23» и расширить практику ее проведения на организаторов конференции.

5. Расширить участие в Конференции предприятий полимерной и композитной отрасли, реального сектора экономики. На XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» провести круглый стол с приглашением представителей реального сектора экономики.

6. Издать избранные материалы Конференции в специальных выпусках журналов «Пластические массы», «Известия вузов. Технология текстильной промышленности», «Дизайн. Материалы. Технология», «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета».

6. Провести юбилейную XX Международную научно-практическую конференцию «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» в 2024 году в КБГУ. Просить ректорат Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова содействовать процессу подготовки Конференции, а ее проведение возложить на Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

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

От организационного комитета Конференции

С.Ю. Хаширова, И.В. Долбин,

А.С. Виндижева, И.Д. Симонов-Емельянов

Синтез поли(D,L-лактида) с контролируемой молекулярной массой и типом концевых групп

Synthesis of poly(D,L-lactide) with controlled molecular weight and type of end-groups

A.A. АТАМАНОВА^{1,2}, О.А. СПИРИН³, Н.Г. СЕДУШ^{1,2}

ATAMANOVA A.A. ^{1,2}, SPIRIN O.A. ³, SEDUSH N.G. ^{1,2}

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ ФГБНУ «Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского», Москва, Россия

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS, Moscow, Russia

² National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

³ Petrovsky National Research Centre of Surgery, Moscow, Russia

nsedush@gmail.com

Синтез поли(D,L-лактида) с заранее заданной молекулярной массой в диапазоне от 5 до 143 кДа проводили методом полимеризации лактида с раскрытием цикла в присутствии различной концентрации активатора 1,12-додекандиола. Для синтеза поли(D,L-лактида) с COOH-концевыми группами полимеризацию проводили в присутствии L-молочной кислоты. Установлено, что синтезированный полимер содержит на порядок более высокую концентрацию COOH-групп, чем поли(D,L-лактид), синтезированный в присутствии 1,12-додекандиола.

Ключевые слова: полилактид, биоразлагаемые полимеры, полимеризация с раскрытием цикла, молочная кислота, спектрофотометрия

The synthesis of poly(D,L-lactide) with a predetermined molecular weight ranging from 5 to 143 kDa was conducted by ring-opening polymerization of lactide in the presence of varying concentrations of the 1,12-dodecanediol activator. To synthesize poly(D,L-lactide) with COOH-end groups, polymerization was carried out in the presence of L-lactic acid. The synthesised polymer was found to contain an order of magnitude higher concentration of COOH groups than poly(D,L-lactide) synthesised in the presence of 1,12-dodecanediol.

Keywords: polylactide, biodegradable polymers, ring-opening polymerization, lactic acid, spectrophotometry

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-6-8

Введение

Алифатические полиэфиры, полученные полимеризацией лактида, а также сополимеризацией лактида с гликолидом и другими циклическими сложными эфирами, представляют собой важный класс биоразлагаемых полимеров, которые применяются в различных областях медицины и фармацевтики [1, 2]. Полилактид можно получить двумя способами: прямой поликонденсацией молочной кислоты и полимеризацией лактида с раскрытием цикла. В первом варианте необходимо удалять воду в условиях высокого вакуума и высокой температуры, при этом из-за сложностей с отведением воды при нарастании вязкости молекулярная масса поликонденсационных полимеров ограничена уровнем примерно в 5–10 кДа [3]. Высокомолекулярный полилактид синтезируют методом полимеризации димера молочной кислоты лактида. Процесс проводят в две стадии: (1) поликонденсация молочной кислоты с образованием олигомеров

и их дальнейшая деполимеризация при высокой температуре с выделением лактида; (2) полимеризация лактида с раскрытием цикла. Молочная кислота содержит хиральный центр и существует в виде двух оптически активных энантиомерных форм (L- и D-изомеров), соответственно формирующих оптически активные L- и D-лактид, а также оптически неактивные D,L- и мезолактид [4].

Одним из самых распространенных катализаторов полимеризации лактида с раскрытием цикла является 2-этилгексаноат олова (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), который используется как в научных исследованиях, так и в промышленном производстве. Механизм полимеризации при использовании $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ в качестве катализатора и гидроксилсодержащих соединений в качестве активаторов представлен на рис. 1. На первом этапе $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ вступает в реакцию с активатором с образованием алкоксида, который и является активным центром, инициирующим полимеризацию [5].

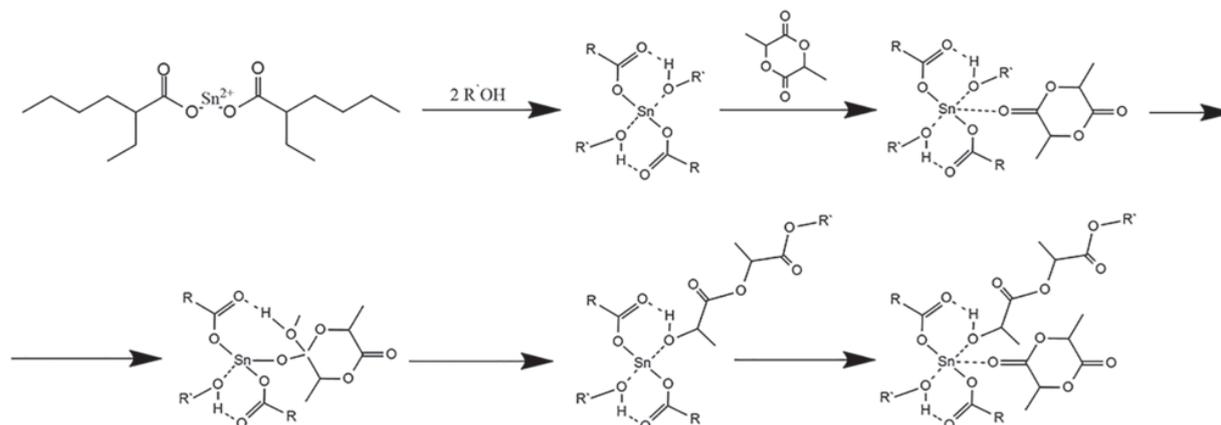


Рис. 1. Механизм полимеризации лактида в присутствии 2-этилгексаноата олова (II) и гидроксилсодержащего активатора.

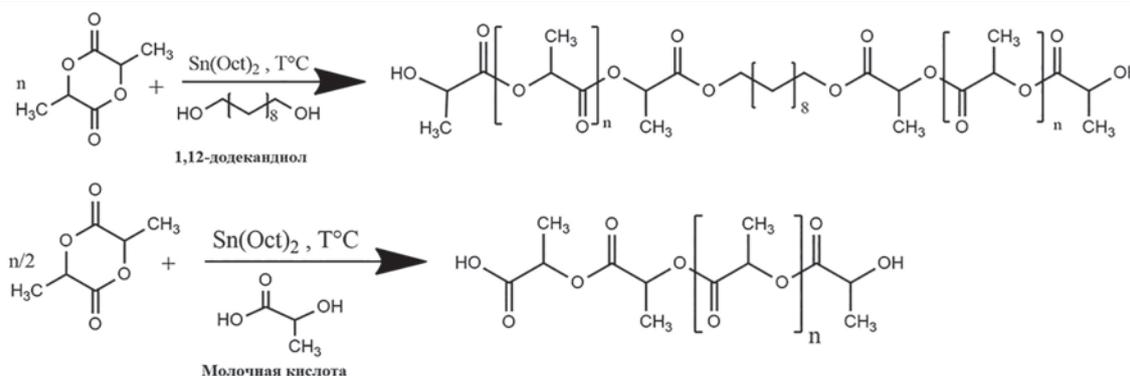


Рис. 2. Схемы реакций синтеза полилактида с OH- и COOH-концевыми группами в присутствии 1,12-додекандиола и L-молочной кислоты.

Активные частицы, участвующие в процессе полимеризации, образуются в результате реакции $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ с гидроксилсодержащими соединениями ROH (спиртами, карбоновыми кислотами, водой), которые могут находиться в реакционной смеси как в виде примесей, так и введенными намеренно. Образующийся алкоксид нуклеофильно атакует ацильный атом углерода лактида, тем самым раскрывая цикл и образуя соответствующий алкоксидный интермедиат, который способен к внедрению следующего мономерного звена [4]. В качестве активаторов могут быть использованы различные соединения. Самыми распространёнными являются спирты, но также можно использовать соединения, содержащие гидроксильную, карбоксильную, альдегидную группу, различные алифатические сложные эфиры, фосфорорганические соединения и др. [6]. Таким образом, использование различных активаторов и изменение их концентрации может быть эффективным инструментом для регулирования молекулярной массы полилактида и типа его концевых групп. Это важные параметры, от которых зависит кинетика гидролитической деградации и другие характеристики полилактида [7].

В данной работе в качестве активаторов предложено использовать 1,12-додекандиол и L-молочную кислоту для синтеза полимеров с концевыми OH- и COOH-группами, соответственно. Целью работы является исследование влияния вида и концентрации активатора на характеристики получаемых поли(D,L-лактидов).

Экспериментальная часть

Мономеры. Для полимеризации использовали D,L-лактид марки Purasorb (Corbion, Нидерланды). Перед использованием мономер очищали путем двойной перекристаллизации в сухом этилацетате. В качестве катализатора использовали октоат олова (2-этилгексааноат олова II) (Sigma-Aldrich, США) с заявленной чистотой 95%. В качестве активаторов использовали 90% водный раствор L-молочной кислоты (Merck, США), 1,12-додекандиол 99% (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления раствора красителя для спектрофотометрии использовали родамин 6Ж с чистотой 99% (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления растворов для ЯМР-исследований использовали дейтерированный хлороформ 99,8% (Cambridge Isotope Laboratories, США). Все растворители были квалификации «химически чистый» (Компонент-реактив, РФ).

Синтез полимеров

Очищенный D,L-лактид помещали в коническую колбу объемом 25 мл, к нему вводили раствор октоата олова (500 ppm) в гексане, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении.

Таблица 1. Условия реакции и характеристики синтезированных поли(D,L-лактидов).

Активатор	Мономер/активатор	t, час	α , %	M_n , кДа (ЯМР)	ГПХ			[COOH], моль/г
					M_w , кДа	M_n , кДа	PDI	
–	–	6	49	20,7	110	28,8	3,83	–
1,12-додекандиол	1/1000	3	96	124	143	68	2,08	$3,7 \times 10^{-6}$
	1/200	3	96	27	49	29	1,71	10×10^{-6}
	1/100	3	96	14	27	13	2,02	$7,5 \times 10^{-6}$
	1/20	3	96	3	5	4	1,30	14×10^{-6}
L-молочная кислота	1/1000	6	96	26	59	19	3,04	$6,8 \times 10^{-5}$
	1/200	6	96	21	22	10	2,21	$6,9 \times 10^{-5}$
	1/100	6	96	9	14	7	1,98	$6,7 \times 10^{-5}$
	1/20	6	96	2	4	2,5	1,71	$5,9 \times 10^{-5}$

К полученной реакционной смеси напрямую добавляли 1,12-додекандиол или L-молочную кислоту в необходимой концентрации. Реакционную смесь продували аргоном, колбу закрывали пробкой и помещали в разогретую масляную баню при температуре 160°C и скорости перемешивания магнитной мешалки 210 об/мин. После окончания полимеризации отбирали пробы для анализа методами ГПХ, ЯМР и спектрофотометрии.

Методы исследования

Определение концентрации карбоксильных групп проводили методом спектрофотометрии с применением раствора основного красителя родамин 6Ж. Спектры получали на спектрофотометре Shimadzu UV 3600, использовали кварцевые кюветы объемом 3 мл с длиной оптического пути 10 мм. Концентрацию COOH-групп в полимерах рассчитывали по формуле $[\text{COOH}] = k \times \Delta D / C_p$, где ΔD – разность значений оптической плотности на длине волны 515 нм раствора родамин 6Ж в бензоле и его смеси с раствором полимера в концентрации C_p (г/л), константа $k = 1,77 \times 10^{-5}$ моль/л.

Степень конверсии в полимерах определяли методом ^1H ядерного магнитного резонанса на спектрометре Varian-Agilent VNMRS 700 по интегральной интенсивности сигналов СН-групп мономера и полимера. По сигналам СН-групп в основной цепи и концевых СН-групп рассчитывали молекулярную массу полимера.

Молекулярно-массовые характеристики определяли с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием комплекса Knauer, оснащенного рефрактометрическим детектором, колонкой PLgel Mixed-C. В качестве подвижной фазы использовали предварительно дистиллированный тетрагидрофуран. Эксперименты проводили при температуре 40°C и расходе элюента 1 мл/мин. Колонку калибровали по полистирольным стандартам. Для обработки результатов использовали программу Claritychrom.

Результаты и обсуждение

В присутствии катализатора $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ полимеризация лактида с раскрытием цикла требует использования гидроксилсодержащих активаторов для образования активных центров. Эта особенность позволяет контролировать реакцию за счет применения активаторов различного строения и изменения их концентрации. На рис. 2 показаны схемы реакций полимеризации лактида в присутствии 1,12-додекандиола и молочной кислоты. При использовании 1,12-додекандиола предполагается образование двух гидроксильных концевых групп в полилактиде, тогда как при полимеризации в присутствии молочной кислоты в качестве активатора образуется одна карбоксильная и одна гидроксильная концевая группа.

Все реакции проводили в расплаве при температуре 160°C при фиксированной концентрации катализатора в течение 3 или 6 ч. Характеристики полимеров, синтезированных при различных условиях реакции, представлены в таблице 1.

Для начала необходимо отметить, что без добавления активатора реакция шла медленно, и за 6 ч достигнутая степень конверсии α составила только 49%. Кроме того, полученный полимер обладал очень высоким индексом полидисперсности (PDI) = 3,83. Это указывает на неконтролируемый характер реакции, в которой в качестве активатора могли выступить содержащиеся в мономере примеси воды и молочной кислоты. В присутствии 1,12-додекандиола равновесная степень конверсии $\alpha = 96\%$ была достигнута для всех полученных полимеров за 3 ч. При увеличении концентрации этого активатора наблюдается снижение молекулярной массы полимера M_w от 143 до 5 кДа, что согласуется с механизмом, в котором на одну гидроксильную группу приходится один активный центр роста цепи. Значения M_n , определенные методом ГПХ и ЯМР, были достаточно близки для всех образцов, за исключением наиболее высокомолекулярного. Важно, что индекс полидисперсности для всех синтезированных полимеров практически не превышал значения 2,0 и имел тенденцию к снижению при уменьшении молекулярной массы.

Для полимеров, синтезированных с использованием L-молочной кислоты в качестве активатора, молекулярная масса M_w также снижалась при увеличении концентрации активатора, но в более узком диапазоне – от 59 до 4 кДа. Для всех образцов поли(D,L-лактида) была достигнута равновесная степень конверсии 96%. В целом для образцов был характерен более высокий индекс полидисперсности, чем для аналогов, полученных в присутствии 1,12-додекандиола. Это может быть следствием активных реакций переэтерификации из-за неоптимально выбранного времени синтеза.

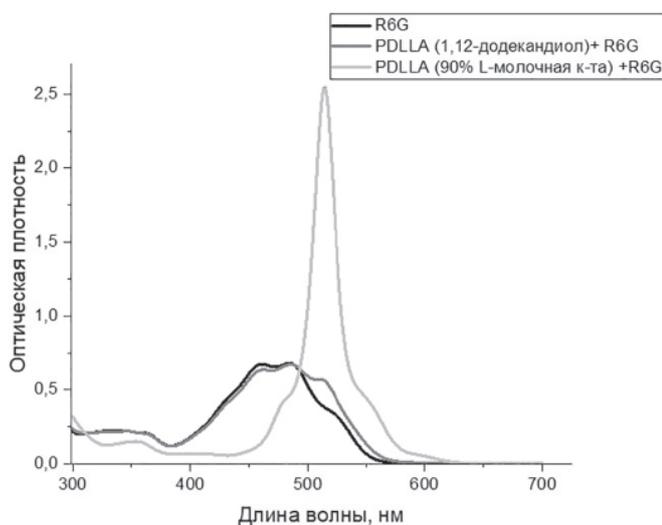


Рис. 3. Спектры поглощения рабочего раствора родамина 6Ж и смесей этого раствора с растворами образцов полилактида, синтезированного в присутствии 1,12-додекандиола и молочной кислоты.

Важным параметром, особенно для полимеров со средней и низкой молекулярной массой, является тип концевых групп. Увеличение концентрации COOH-групп в полилактидах придает им гидрофильность, что отражается в увеличенном водопоглощении и ускоренной деградации. Кроме того, от природы концевых групп зависит профиль высвобождения лекарственных агентов, загруженных в полимерную матрицу. На предполагаемых схемах реакции, представленных на рис. 2, видно, что при использовании 1,12-додекандиола обе концевые группы являются гидроксильными. Полимеры же, полученные в присутствии молочной кислоты,

должны обладать как гидроксильными, так и карбокси-концевыми группами. Для определения концентрации COOH-групп использовали метод спектрофотометрии с применением чувствительного к COOH-группам буферного раствора красителя родамина 6Ж. На рис. 3 представлены типичные спектры поглощения рабочего раствора, а также смесей рабочего раствора с раствором синтезированного полилактида. Концентрацию COOH-групп определяли по изменению оптической плотности на длине волны 515 нм, результаты представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что для серии образцов, синтезированных в присутствии 1,12-додекандиола, концентрация карбокси-групп в полимере составила от $3,7 \times 10^{-6}$ до 14×10^{-6} моль/г, что в зависимости от молекулярной массы соответствует одной COOH-группе на 3–10 полимерных цепей. Наблюдалась закономерная тенденция к возрастанию концентрации карбокси-групп при снижении молекулярной массы полимера. Синтез при использовании 1,12-додекандиола не предполагает образования COOH-групп, вероятно, их появление вызвано протеканием реакции с участием примесей воды или молочной кислоты, содержащихся в очень малых количествах в мономере. Как и ожидалось, поли(D,L-лактид), полученный в присутствии молочной кислоты, обладал на порядок более высокой концентрацией COOH-групп на уровне $\sim 7 \times 10^{-5}$ моль/г, что в среднем соответствует 0,5–1,5 COOH-группам на одну молекулу полимера. Таким образом, показано, что после оптимизации условий реакции молочная кислота может быть рассмотрена как перспективный активатор для синтеза поли(D,L-лактидов) с заранее заданной концентрацией карбоксильных групп.

Выводы

Методом расплавной полимеризации с раскрытием цикла синтезированы биоразлагаемые полимеры на основе D,L-лактида. Установлено, что для регулирования молекулярной массы поли(D,L-лактида) эффективным активатором является 1,12-додекандиол. Изменение его концентрации в реакции позволяет получать полимеры с низким индексом полидисперсности и заранее заданной молекулярной массой в диапазоне от 5 до 143 кДа. Синтезированные в присутствии 1,12-додекандиола полимеры имели преимущественно гидроксильные концевые группы. Показано, что при использовании молочной кислоты в качестве активатора образуются полилактиды с COOH-концевыми группами и молекулярной массой от 4 до 59 кДа.

Литература

1. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid) // Journal of Polymers and the Environment. 2001 – №9. – С. 63–84.
2. Singhvi, M.S. Polylactic acid: synthesis and biomedical applications // Journal of Applied Microbiology. 2019 – №127. С. 1612–1626.
3. Davachi, S.M. Polylactic Acid in Medicine // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015 – №54. – С. 944–967.
4. Kowalski, A. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with tin (II) Octoate // Macromolecules. 2000 – №33. – С. 7359–7370.
5. Zhong, Z. Controlled and Stereoselective Polymerization of Lactide: Kinetics, Selectivity, and Microstructures // Journal of the American Chemical Society. 2003 – №125. – С. 11291–11298.
6. Baez, E. Exploring the Effect of Alkyl End Group on Poly(L-Lactide) Oligo-esters. Synthesis and characterization // Journal of Polymer Research. 2011 – №18. – С. 1137–1146.
7. Ibrahim, N. High molecular weight of polylactic acid (PLA): A Review on the effect of initiator // Malaysian Journal of Chemical Engineering & Technology. 2021 – №4. – С. 15–23.

Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6

The effect of intra- and interphase interactions on strength of polyamide-6-based composites

Д.С. ТОЧИЕВ¹, И.В. ДОЛБИН², Х.Х. САПАЕВ³

D.S. TOCHIEV¹, I.V. DOLBIN², KH.KH. SAPAEV³

¹ ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет», Магас, РИ, Россия

² ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, КБР, Россия

³ ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова», Грозный, ЧР, Россия

¹ Ingush State University, Magas, RI, Russia

² Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, KBR, Russia

³ Chechen State University, Grozny, ChR, Russia

i_dolbin@mail.ru

Исследовано влияние взаимодействий наполнитель-наполнитель и наполнитель-полимерная матрица на прочность композитов на основе полиамида-6. Показано, что усиление взаимодействий обоих указанных типов приводит к повышению прочности исследуемых композитов. Наполнители со слоевой структурой более предпочтительны по сравнению с дисперсными.

Ключевые слова: композит, полиамид-6, наполнитель, структура, взаимодействия, прочность

The effect of filler-filler and filler-polymer matrix interactions on the strength of polyamide-6-based composites has been studied. It is shown that the strengthening of interactions of both mentioned types leads to an increase in the strength of the investigated composites. Fillers with a layered structure are preferred over dispersed ones.

Keywords: composite, polyamide-6, filler, structure, interactions, strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-9-11

Введение

Прочность полимерных материалов вообще и композитов на их основе в частности, характеризуемая напряжением разрушения последних σ_p^k , с практической точки зрения является важнейшим показателем этих материалов, определяющим безопасную эксплуатацию изготовленных из них конструкций. Поэтому в научной литературе цитируется достаточно большое число теоретических и эмпирических моделей, учитывающих влияние на величину σ_p^k ряда факторов, к числу которых следует отнести уровень межфазной адгезии, концентрацию напряжения, форму и строение частиц наполнителя и т.п. [1]. В силу двух обязательных для каждого композита факторов, а именно – наличия в нем межфазных взаимодействий и процесса агрегации частиц исходного наполнителя, особое значение имеют модели, учитывающие вышеуказанные факторы. Одной из таких трактовок является модель Бигга [2], базовым уравнением которой служит следующее соотношение:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = x\varphi_n^2 + y\varphi_n + z, \quad (1)$$

где σ_p^m – напряжение разрушения матричного полимера, x – константа, выражающая взаимодействия между частицами наполнителя (внутрифазные взаимодействия), y – константа, описывающая взаимодействия наполнитель-полимерная матрица (межфазные взаимодействия), φ_n – объемное содержание наполнителя, z – константа, близкая к единице [2]. Уравнение (1) было успешно применено для описания прочности нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки (ПММА/МУНТ) [3] и тройных нанокомпозитов полипропилен/полиметилметакрилат/карбонат кальция (ПП/ПММА/СаСО₃) [4].

Цель настоящей работы – использование модели [2] для описания влияния как внутрифазовых (наполнитель-наполнитель), так и межфазных (наполнитель-полимерная матрица) взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью ~ 4,2 и степенью кристалличности 0,67, промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества перлит (П) и диатомит (Д). Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение трех часов. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты ПА-6/П и ПА-6/Д получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SJZS-10P (производство КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. Используются композиты с содержанием наполнителей 1, 3, 5, 7 и 10 масс.%.

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритания) при температурах рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина А1-7000М Gotech

производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

Определение морфологических особенностей было выполнено на растровом электронном микроскопе QUANTA 3D 200i (США) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении электронного луча 30 кВ и увеличении 1000 крат. Для получения изображения использовался детектор Эверхарта-Торнли (ЭТД) сцинтиляционного типа с фотоумножителем, воспринимающий вторичные (SE) электроны, возбуждаемые первичным пучком при его взаимодействии с образцом.

Результаты и обсуждение

Используя метод подбора констант x , y и z , можно получить согласно формуле (1) следующее уравнение для композитов ПА-6/перлит (ПА-6/П):

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -110\varphi_n^2 + 3\varphi_n + 0,98, \quad (2)$$

и для композитов ПА-6/диатомит (ПА-6/Д):

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -180\varphi_n^2 + 3\varphi_n + 0,98. \quad (3)$$

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2), (3) и полученных экспериментально зависимостей относительной прочности σ_p^k / σ_p^m от объемного содержания наполнителя φ_n для указанных выше композитов. Величина φ_n определена по следующей формуле [5]:

$$\varphi_n = \frac{(\rho_n / \rho_m)}{(1/W_n) + (\rho_n / \rho_m) - 1}, \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание наполнителя, ρ_n и ρ_m – плотность матричного полимера и наполнителя, соответственно, принятые в настоящей работе равными: $\rho_n = 1140$ кг/м³ и $\rho_m = 2200$ кг/м³ [6].

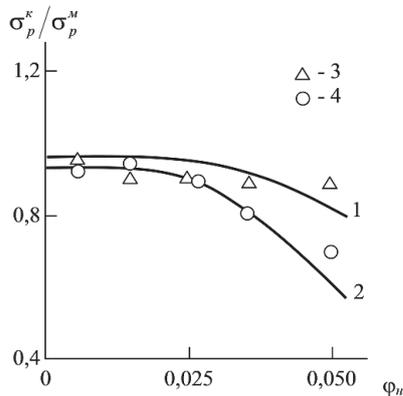


Рис. 1. Зависимости относительного напряжения разрушения σ_p^k / σ_p^m от объемного содержания наполнителя φ_n , рассчитанные по уравнениям (2) – кривая 1, и (3) – кривая 2, а также полученные экспериментально (3, 4) для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4).

Как следует из приведенного на рис. 1 сравнения, уравнения (2) и (3) хорошо описывают $\sigma_p^k / \sigma_p^m(\varphi_n)$ для исследуемых композитов (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 4,5%).

Авторы [3] получили следующее уравнение для нанокомпозитов ПММА/МУНТ:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -4000\varphi_n^2 + 190\varphi_n + 1 \quad (5)$$

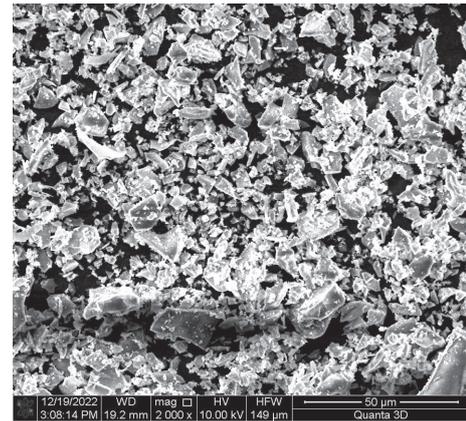
а авторы [4] – аналогичное уравнение для тройных нанокомпозитов ПП/ПММА/СаСО₃:

$$\frac{\sigma_p^k}{\sigma_p^m} = -36,84\varphi_n^2 + 3,49\varphi_n + 0,91. \quad (6)$$

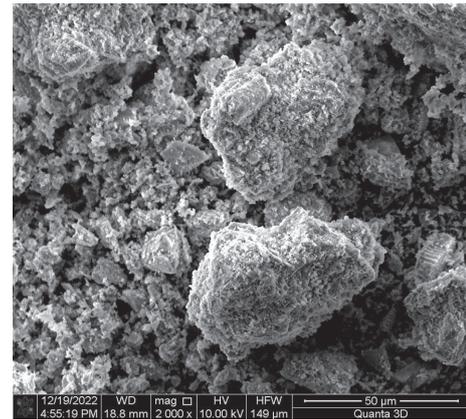
Совместный анализ уравнений (2), (3), (5) и (6) позволяет сделать ряд общих выводов о влиянии рассматриваемых взаимодействий на прочность полимерных композитов.

Во-первых, во всех приведенных уравнениях коэффициент x имеет отрицательный знак, а y – положительный. Это обстоятельство предполагает, что рост абсолютного значения x означает ослабление межчастичных (внутрифазовых) взаимодействий и

снижение прочности композитов. Наполнители перлит и диатомит можно рассматривать как слоевой и дисперсный наполнитель, соответственно (см. рис. 2).



а



б

Рис. 2. Электронные микрофотографии порошкообразных наполнителей перлита (а) и диатомита (б). Увеличение 2000×.

На этом рисунке показаны полученные электронной микроскопией микрофотографии используемых в настоящей работе наполнителей (перлита и диатомита) в порошкообразном виде, которые позволяют предположить для них указанные выше типы структуры.

Авторы [7] показали, что параметр c_ϕ , характеризующий взаимодействия между частицами наполнителя, равен 0,32 для слоевых структур и 0,19 – для дисперсных. Нетрудно видеть, что отношения указанных величин c_ϕ и значений x в уравнениях (2) и (3) примерно одинаковы. Следовательно, сравнение данных рис. 1 и уравнений (2), (3) демонстрирует, что усиление межчастичных взаимодействий повышает прочность композитов. Укажем также, что наименьший коэффициент $x = -4000$ в уравнении (5) хорошо согласуется с минимальной величиной $c_\phi = 0,05$ для углеродных нанотрубок [7].

Во-вторых, повышение уровня межфазных взаимодействий (межфазной адгезии) всегда приводит к увеличению прочности композитов. Это особенно очевидно на примере нанокомпозитов ПММА/МУНТ [3]. Как известно [1], уровень межфазных взаимодействий количественно можно охарактеризовать безразмерным параметром b_a . Его средняя величина составляет ~ 63 для нанокомпозитов ПММА/МУНТ [3] и примерно 1 для исследуемых композитов и ПП/ПММА/СаСО₃ [8], т.е. наблюдается соразмерное изменение параметров b_a и y .

В третьих, уравнение (1) подтверждает общеизвестное наблюдение [9], что при отсутствии взаимодействий наполнитель-полимерная матрица, т.е. при условиях $y = 0$ и $x < 0$, напряжение разрушения композита будет меньше соответствующего показателя для матричного полимера.

В четвертых, сильные межфазные взаимодействия или высокий уровень межфазной адгезии (наноадгезии), типичный для полимерных нанокомпозитов [1]) определяет рост σ_p^k по мере увеличения φ_n [3] (сравните с данными рис. 1). Так, увеличение коэффициента y в уравнении (3) в три раза ($y = 9$) при прочих равных условиях дало бы приблизительное равенство $\sigma_p^k \approx \sigma_p^m$ вместо полученного экспериментально отношения $\sigma_p^k / \sigma_p^m = 0,70$.

Показанные на рис. 1 зависимости $\sigma_p^k / \sigma_p^m(\varphi_n)$ для композитов ПА-6/П и ПА-6/Д оказались криволинейными и выпуклыми, что указывает на хорошую межфазную адгезию в них [2]. Кроме того, анализ уравнений (2) и (3) демонстрирует, что более сильный спад прочности σ_p^k для композитов ПА-6/Д по сравнению с ПА-6/П по мере увеличения φ_n обусловлен более слабыми взаимодействиями между частицами наполнителя (внутрифазовыми взаимодействиями) диатомита относительно перлита в силу специфики их структуры.

Выводы

Таким образом, полученные результаты показали, что модель [2] хорошо описывает изменение прочности композитов по мере роста содержания наполнителя, а ее характеристики изменяются симбатно и пропорционально принятым позже показателям c_f и b_a . Снижение как внутри-, так и межфазных взаимодействий приводит к уменьшению прочности композитов на основе полиамида-6. Наполнители со слоистой структурой более предпочтительны по сравнению с дисперсными.

Литература

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
2. Bigg D. Mechanical properties of particulate filled polymers // Polymer Composites. 1987. V. 8. №2. P. 115–122.
3. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Структурная модель усиления нанокompозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях нанонаполнителя // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. №10. С. 99–103.
4. Zare Y., Garmabi H. Analysis of tensile modulus of PP/nanoclay/CaCO₃ ternary nanocomposites using composite theories // J. Appl. Polymer Sci. 2012. V. 123. №11. P. 2309–2319.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10.
6. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon-6/clay nanocomposites using composite theories // Polymer. 2003. V. 44. №17. P. 4993–5013.
7. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокompозит полимер-углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления // Наноиндустрия. 2012. №3. С. 38–41.
8. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник+, 2020. 293 с.
9. Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного композита // Механика композитных материалов. 1996. Т. 32. №2. С. 231–234.

Численная параметризация структурной 3-D геометрии армирующей компоненты композита на волокнистой капиллярно-пористой основе
Numerical parameterization of the structural 3-D geometry of the reinforcing component of a fibrous capillary-porous composite

*С.В. ЕРШОВ, В.Б. КУЗНЕЦОВ, Е.Н. НИКИФОРОВА,
И.А. СУВОРОВ, Н.Б. КОЗЛОВА, Е.Н. КАЛИНИН*
*S.V. ERSHOV, V.B. KUZNETSOV, E.N. NIKIFOROVA,
I.A. SUVOROV, N.B. KOZLOVA, E.N. KALININ*

Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия
Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russia
enkalini@gmail.com

В работе представлены результаты реализации метода модельно-ориентированного проектирования построения структурной 3-D геометрии волокнистой армирующей компоненты с численной параметризацией конструктивных свойств тканой элементарной периодической ячейки композита на основе интегрированных CAD/CAM-систем. Решены задачи кинематики движения вязкого связующего через волокнистую структуру условной тканой системы различной архитектуры в процессе синтеза тканого композита

Ключевые слова: метод модельно-ориентированного проектирования, динамическое моделирование, численное 3D-моделирование композита

The paper presents the results of the implementation of the Model-Based Design method for constructing the structural 3-D geometry of a fibrous reinforcing component with numerical parameterization of the structural properties of a woven elementary periodic cell of a composite based on integrated CAD/CAM systems. The problems of the kinematics of the movement of a viscous binder through the fibrous structure of a conditional woven system of various architectures in the process of synthesis of a woven composite are solved.

Keywords: model-based design method, dynamic modeling, 3D numerical modeling of the composite

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-12-14

Проблемы синтеза конструктивных композитных материалов связаны с необходимостью прогнозирования и технологического обеспечения их функциональных свойств.

Метод модельно-ориентированного проектирования применительно к обозначенной проблеме сочетает в себе:

- достижение заданных показателей точности функциональных параметров синтезируемого композитного материала; их согласованность с современными стандартами и методологией адаптации этапов проектирования композита к реализуемым производственным технологиям, обусловленным широким спектром задаваемых физико-механических параметров материала-объекта;

- гибкость принятия проектных решений при создании широкого класса компьютерных систем, реализующих технологии численного моделирования, для различных типов композитных объектов на основе разработки научных основ прогнозирования их характеристик с учётом реологии полимерной матрицы и волокнистого наполнителя на макро-, мезо-, и микроуровне с обеспечением качественных параметров синтеза и преемственности результатов, накопленных в ходе решения предшествующих задач.

В связи с этим актуальной задачей является развитие методологии синтеза композитных капиллярно-пористых систем на основе результатов анализа полимерных волокнистых структур с использованием интеллектуальных систем управления процессами в проектно-ориентированном моделировании в интегрированных CAD/CAE-системах с привлечением информационного обеспечения на основе численных технологий, формируемых в определённых областях знаний [1].

Теоретические обоснования и точность результатов численного синтеза композитной системы зачастую основываются на недо-

стоверной информации, полученной в ходе невоспроизводимых экспериментальных аналитических действий. Основываясь на принципах формирования композитных структур, отражающих их функциональные характеристики, отметим три этапа.

Первый этап – геометрический синтез твердотельной модели структуры, с анализом статических и динамических режимов нагружения заданных объёмов армирующей компоненты композита. В основе геометрического синтеза структуры наполнителя по заданным его конструктивным параметрам заложена технология твердотельного моделирования полимерной волокнистой армирующей структуры с возможностью оптимизации её геометрических параметров по заданной топологии волокнистого наполнителя, реализуемая на основе вычислительных процедур программного комплекса [1], и ключевые переменные, получаемые средствами вычислительной системы, а также принципы динамического моделирования с использованием методов модельно-ориентированного проектирования [2].

При решении задачи анализа динамической упруго-вязкой системы, представляющей основные функциональные характеристики армирующей волокнистой компоненты полимерного композитного материала, описываемой системой уравнений, представляющих топологию механической цепи, воспроизводящей характер взаимодействий элементов её структуры [3], представленных в форме пространственно-одномерной механической цепи, анализ которой целесообразно проводить, основываясь на теории линейных графов цепей, которые содержат информацию о сопряжении динамических элементов цепи и о взаимосвязи ее переменных [4].

Второй этап синтеза системы заключается в определении и в анализе направленности волокон реальных волокнистых структур

с учётом влияния пиксельной характеристики цифрового изображения её структуры на точность результатов определения её геометрических параметров [5].

Третий этап синтеза сводится к визуализации адгезионного взаимодействия компонентов композита методами динамического молекулярного моделирования [6], создающего предпосылки к реализации процедур прогнозирования трибомеханических характеристик в слоях препрега, как системы «матрица–наполнитель», формирующих композитный материал в виде единого объекта.

В основу завершающего этапа проектирования, определяемого нами как метод динамического синтеза, сопровождаемого анализом численной феноменологической твердотельной модели прототипа изделия, заложены методы идентификации и верификации моделей функциональных параметров изделия с целью формирования массива данных, обеспечиваемых методами интеграции систем модельно-ориентированного проектирования, который принят за основу создания обобщенной стохастической модели синтезируемого объекта по заданным функциональным характеристикам прототипа композитного материала.

В рамках решения задач обозначенной проблемы предметом анализа и синтеза являются следующие технологии:

- формирование армирующей компоненты физического полноразмерного прототипа изделия на основе синтеза 3D-моделей различных вариантов его структуры;
- основы синтеза и анализа результатов компьютерного феноменологического 3D-моделирования полноразмерного изделия из полимерного волокнистого композитного материала.

Идентификация и верификация модели по функциональным параметрам изделия с целью формирования массива данных как основы синтеза обобщенной стохастической модели образца композита заключается в определении технологических аспектов прогнозирования прочностных, адгезионных, трибомеханических характеристик полимерного волокнистого композитного материала (методами молекулярной динамики, структурно-параметрического моделирования на основе методов дискретной математики) средствами разработанной нами методологии прогнозирования общих закономерностей и частных решений по обеспечению конструктивных характеристик объекта.

При этом, принимая во внимание сложную структуру тканого наполнителя, целесообразно учитывать различные пространственные геометрические факторы волокнистого материала, такие как форма поперечного сечения нити, промежутки между ними и между слоями в случае их многослойности [3, 4].

При моделировании процесса заполнения вязкой матрицей капиллярно-пористой полимерной армирующей структуры нами использован метод представления и оценки результата численного решения дифференциальных уравнений в частных производных в форме алгебраических уравнений, описывающих физические законы сохранения, дающий возможность оценить точные выражения для усреднённых значений решения по некоторому заданному объёму и использовать эти данные для построения приближённых решений в пределах ячеек сетки [7].

С целью оптимизации топологии структурных параметров геометрической модели композита использованы глобальные управляющие переменные, объединяющие заданные размеры модели посредством системы математических уравнений с возможностью прогнозирования параметров жидкой фазы матрицы в синтезируемом объекте.

Для анализа процесса движения потока вязкой матрицы в капиллярно-пористой тканой армирующей структуре элементарная ячейка была виртуальным образом помещена в четырёхугольную призму, и с двух сторон инициированы виртуальные «заглушки», представляющие собой объекты, имитирующие поток матрицы (подачу, например, эпоксидной смолы) и создание внутреннего гидравлического давления. На входном сечении расчетной области задавалась начальная скорость потока матрицы, равная 0,01 м/с, а на выходном сечении задавалось давление окружающей среды, равное 800 КПа. Для получения более точных результатов численного анализа использована функция «Адаптация сетки», обеспечивающая дробление ячеек сетки таким образом, чтобы общее количество ячеек увеличивалось до достижения заданного разрешения

с автоматической адаптацией параметров сетки в вычислительном процессе [7].

При разработке имитационной модели процесса пропитки методом вакуумной инфузии углеродной тканой армирующей структуры эпоксидной смолой RIMR 426 Hexion использованы её параметры: плотность – 1180 кг/м³, динамическая вязкость – 0,5 Па·с. При этом учтены как внешние параметры, определяющие гидродинамику вязкой матрицы, так и проницаемость армирующей структуры волокнистого материала.

Численное твердотельное моделирование даёт возможность определить скорости заполнения эпоксидной смолой внешних и внутренних областей армирующей структуры. Визуализация поля скоростей движения полимерной матрицы подтверждает необходимость интенсификации процесса ее распределения во внутренних областях армирующего наполнителя [2].

В качестве армирующего объекта для структурного анализа композита нами проанализирована виртуальная тканая структура с поверхностью 12×12 мм, имеющая различное количество нитей основы и утка, что, в свою очередь, приводит к изменению площади промежутков между ними и, как следствие, оказывает существенное влияние на параметры движения наполнителя в ней. Количество нитей основы и утка составляло 3, 4 и 5, а расстояние между ними – 6, 4 и 3 мм, соответственно. Форма поперечного сечения каждой нити представляла собой круг диаметром 1 мм.

На рис. 1 представлена твердотельная модель, позволяющая анализировать кинематику движения вязкой матрицы через тканую структуру наполнителя. Аналогичные модели синтезированы и для двух других вариантов виртуальной армирующей структуры. При численном моделировании процесса движения жидкости в структуре текстильного наполнителя была задана начальная скорость ее движения 5 м/с и гидравлическое давление на выходе, соответствующее нормальному давлению окружающей среды (110325 Па).

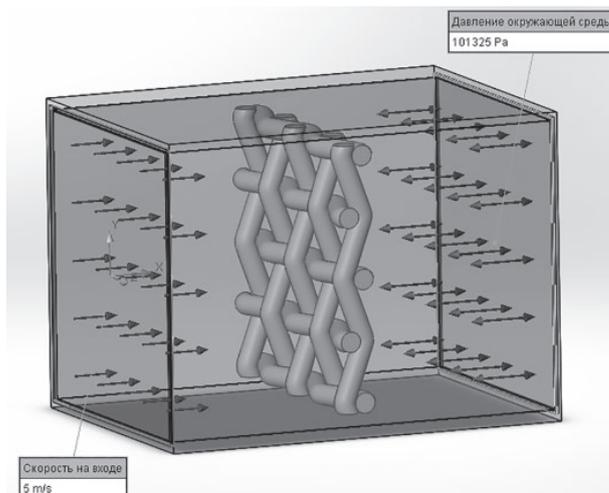


Рис. 1. 3D-модель вычислений кинематики движения жидкости через структуру тканой матрицы.

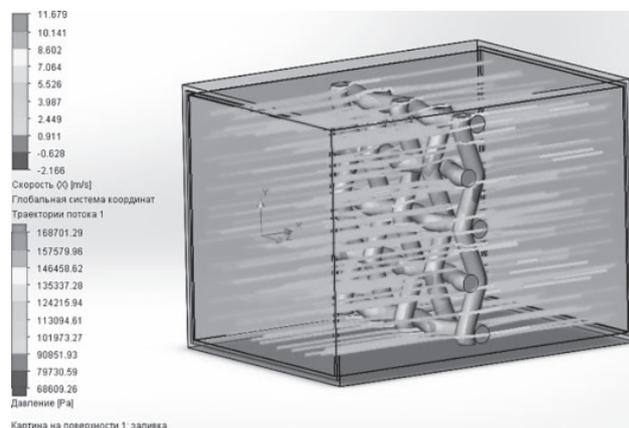


Рис. 2. Визуализация результатов твердотельного моделирования в программном комплексе SolidWorks.

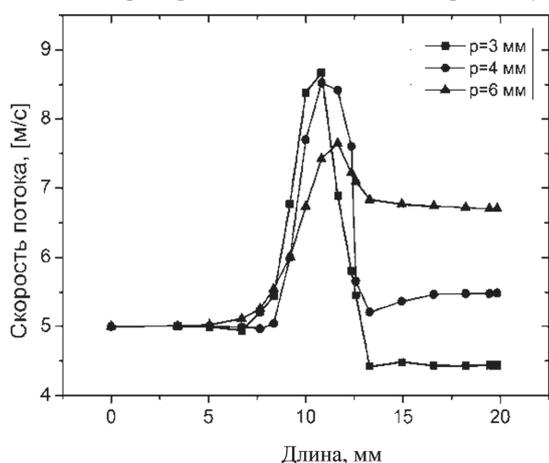
На рис. 2 приведены диаграммы для численного определения изменений скорости потока и гидродинамического давления

матрицы в процессе её движения сквозь структуру капиллярно-пористого наполнителя. Кроме того, рисунок позволяет осуществить визуальную оценку возникающих местных сопротивлений движению вязкой матрицы, обусловленных архитектурой тканой армирующей структуры.

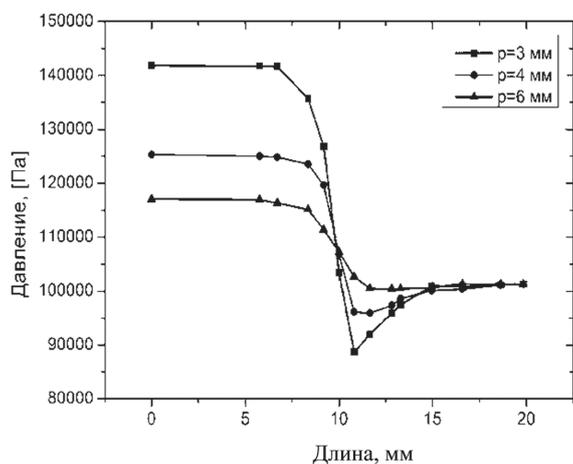
В результате реализации численного 3D-моделирования получены зависимости изменения скорости потока (рис. 3а) и гидродинамического давления матрицы (рис. 3б) при её движении для всех трех вариантов тканой структуры наполнителя.

Представленные на рис. 3а данные свидетельствуют о том, что скорость потока матрицы возрастает по мере его приближения к горизонту поверхности наполнителя и достигает максимума при прохождении через структуру образца наполнителя, после чего наблюдается ее монотонное уменьшение.

Следует отметить, что увеличение количества нитей по основе и утку с трех до четырех и, соответственно, уменьшения расстояния между ними с 5 до 4 мм, практически не отражается на изменении скорости потока при прохождении его через тканую структуру. В обоих случаях она составляет 8,5 м/с. В то же время уменьшение количества нитей по основе и утку до трех и увеличение расстояния между ними до 6 мм вызывает резкое падение скорости потока до 7,5 м/с, что примерно на 15% ниже, чем в первых двух случаях.



а



б

Рис. 3. Изменение скорости потока и давления жидкой матрицы при движении ее в тканой структуре наполнителя.

Представленные на рис. 3б данные по изменению гидравлического давления потока матрицы при движении через тканую структуру наполнителя демонстрируют явную конгруэнтность с результатами, представленными на рис. 3а.

Однако необходимо обратить внимание на то, что в данном случае прослеживается более ярко выраженное влияние геометрии тканой структуры наполнителя – расстояние между нитями.

Заключение

Наибольший перепад гидродинамического давления в потоке жидкой матрицы наблюдается при его движении через образец наполнителя, имеющего по 5 нитей по основе и утку, и при расстоянии между нитями 3 мм составляет 36%. При уменьшении количества нитей в наполнителе до четырех и увеличении расстояния между ними до 4 мм перепад давления составляет 24%. И, наконец, для последнего варианта с тремя нитями по основе и утку перепад давления не превышает 13%.

Полученные результаты численного моделирования позволяют осуществлять качественную и количественную оценку влияния архитектуры ткани на параметры движения жидкой матрицы в капиллярно-пористой структуре композитного наполнителя.

Дальнейшее развитие методологии синтеза композитных материалов из полимерных капиллярно-пористых структур методами интеграции систем в технологии модельно-ориентированного проектирования, в основу которых заложены принципы численного анализа структурных, молекулярных, динамических и стохастических моделей, является основой успешного решения задач создания композитной структуры, с возможностью исключения погрешностей, обусловленных наличием упрощений, допущений, заложенных в универсальных CAD/CAM-системах.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ по проекту 20-43-370007 p_a_ Ивановская область: «Развитие научных основ прогнозирования функциональных и конструкционных параметров синтезируемых полимерных волокнистых композитных систем».

Литература

1. Синтез 3D-модели тканой армирующей структуры текстильного композита средствами методологии численного объектно-ориентированного моделирования / С.В. Ершов, И.А. Суворов, В.Б. Кузнецов, Е. Н. Никифорова, Е. Н. Калинин // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. №1. С. 114–119.
2. Влияние динамического воздействия на кинетику процесса импрегнирования в синтезе полимерного композитного материала / С.В. Ершов, Е.Н. Калинин, В.Б. Кузнецов, С.А. Кокшаров И.А. Суворов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. №6. С. 195–204.
3. Numerical model of the mass transfer transition states in the vacuum infusion process of the polymer matrix and the reinforcing filler structure / S. Ershov, E. Kalinin, V. Kuznetsov, A. Baranov, S. Koksharov // Key Engineering Materials. New Polymer Composite Materials II. 2020. Vol. 869. P. 196–201.
4. Щербаков В.П. Прямое определение параметров функции влияния в наследственной механике текстильных материалов методами нелинейного программирования // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 1997. №1. С. 6–10.
5. Method for measuring the braid angle and its deviation from the specified value in braided preforms using image analysis / S.V. Ershov, V. Reimer, T. Zastrow, E.N. Kalinin, T. Gries // Fibre Chemistry. 2022. Vol. 53, No.5. P. 346–354.
6. Блинов О.В., Годлевский В.А., Калинин Е.Н., Стулов С.А. Перспективы применения и ограничения методов молекулярной динамики для описания межфазной границы в дисперсных системах – объектах текстильных технологий // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2016. №2 (362). С. 202–206.
7. Многофункциональный анализ параметров тканой армирующей структуры по функциональным свойствам элементарной периодической ячейки композитного материала / С.В. Ершов, В.Б. Кузнецов, Е.Н. Никифорова, И.А. Суворов, Н.Б. Козлова, Е.Н. Калинин // Пластические массы. 2022. №9–10. С. 31–34.

Оценка влияния кислотно-основной природы неорганического наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных композиционных материалов

Evaluation of the effect of acid-base nature of inorganic filler on the performance properties of epoxypolymer composite materials

Т.А. ГРИГОРЬЕВА^{1,2}, П.А. СИТНИКОВ²

T.A. GRIGORIEVA^{1,2}, P.A. SITNIKOV²

¹ Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, Россия

² Институт химии КНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

¹ Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia

² Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

tgrigoryeva@ugtu.net

В работе рассматривается возможность управления межфазными взаимодействиями молекул полярных олигомеров и субстрата путем формирования модифицированных надмолекулярных структур в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов полимерной матрицы с поверхностью нанодисперсных оксидов. Проведены исследования влияния оксида алюминия на свойства эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии отвердителя изо-МТГФА: изучена микроструктура образцов оксидов и кислотно-основные свойства оксида; по краевому углу определены свободная энергия поверхности и работа адгезии материала.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, кислотно-основные центры, нанодисперсные оксиды, адгезия

The paper considers the possibility of controlling the interfacial interactions of molecules of polar oligomers and the substrate by forming modified supramolecular structures as a result of acid-base interaction of components of the polymer matrix with the surface of nanodispersed oxides. The effect of aluminum oxide on the properties of ED-20 epoxy resin in the presence of the iso-ITA hardener has been studied: microstructure of oxide samples and acid-base properties of the oxide have been studied; the free energy of the surface and the work of adhesion of the material have been determined from the contact angle.

Keywords: epoxy polymers, acid-base sites, nanodispersed oxides, adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-15-17

Введение

Композиционные материалы, изготовленные на основе эпоксидных полимеров, востребованы в разных областях промышленности, поскольку характеризуются рядом свойств, обеспечивающих их долговечную и эффективную эксплуатацию: коррозионной стойкостью, адгезионной прочностью, высоким модулем упругости и т.д. [1–3]. При этом существует множество способов модификации эпоксидных полимеров, направленных на корректирование эксплуатационных характеристик в соответствии с заданными требованиями к материалу.

Все известные методы изменения молекулярной архитектуры и структуры эпоксидных матриц, влияющие в итоге на прочностные, трибологические и прочие рабочие свойства готового композиционного материала, можно разделить на три группы:

- химические методы, которые подразумевают варьирование состава полимерной матрицы;
- физические методы, заключающиеся в механической, термической, ультразвуковой и др. обработке полимера;
- физико-химические методы, подразумевающие введение наполнителей, в качестве которых могут использоваться и органические, и неорганические соединения. Достаточно распространенным является применение в качестве модифицирующей добавки нанодисперсных оксидов металлов и переходных элементов: оксидов алюминия, титана, цинка, кремния и др.

В ряде работ [4–7] исследовано влияние введения оксидных наполнителей на модуль Юнга, ударную вязкость, износостойкость, электрическое сопротивление полимеров и прочие параметры.

Несмотря на большой объем исследований в данной области, актуальным остается вопрос изучения механизмов межфазного взаимодействия между эпоксидной матрицей и активным наполнителем, которое может протекать по различным направлениям.

Здесь имеет место существование всего спектра связей - от вандер-ваальсовых, водородных, до ковалентных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Поскольку поверхность как эпоксидного полимера, так и вводного наполнителя в любом случае характеризуется определенным набором кислотно-основных центров, целесообразно рассматривать возможность управления межфазными взаимодействиями молекул полярных олигомеров и субстрата путем формирования модифицированных надмолекулярных структур в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов полимерной матрицы с поверхностью нанодисперсных оксидов.

Понимание механизмов данного взаимодействия позволит оценивать возможность управления свойствами композиционных материалов путем направленного регулирования их кислотно-основной составляющей.

Эксперимент

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), в качестве отвердителя – изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида марки изо-МТГФА (ТУ 6-09-3321 – 73), катализатор – алкофен (2,4,6,-трис (диметиламинометил)фенол, ТУ 6-09-4136 – 75), нанодисперсный оксид алюминия (99,6%) фирмы Nanox (Япония).

Микроструктуру образцов оксида изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU (Чешская Республика) в режиме упруго отраженных электронов (BSE). Локальный элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора ХАСТ (EDS) (Oxford Instruments Analytical), совмещенного с электронным микроскопом.

Наночастицы Al_2O_3 имеют правильную сферическую форму и в сухом виде образуют микроразмерные агрегаты. Распределение

частиц по размерам, построенное методом анализа изображений, имеет логнормальный вид со среднечисловым диаметром 21,8 нм. По данным рентгенофазового анализа, образец состоит из 17% γ - Al_2O_3 и 83% δ - Al_2O_3 . Удельная поверхность – 46,4 м²/г (метод БЭТ).

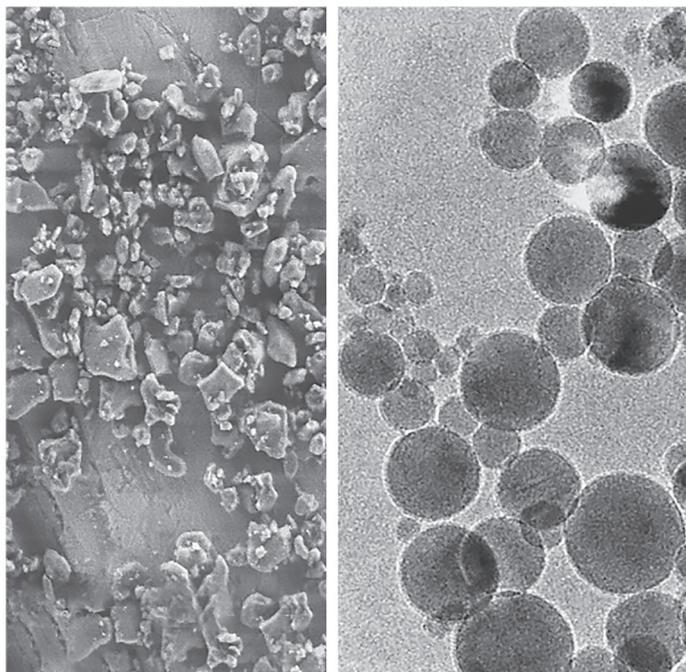


Рис. 1. Микрофотография порошка Al_2O_3 , полученная с использованием сканирующей электронной микроскопии [8].

Кислотно-основные свойства оксида алюминия оценивали путем потенциометрического титрования суспензий исследуемых оксидов в фоновом электролите с помощью титратора автоматического Mettler Toledo с использованием стеклянного комбинированного электрода марки ЭСК 10603. В качестве фона использовались растворы KCl различной концентрации (0,1; 0,01 и 0,001 моль/дм³) Для титрования использовали растворы HCl и NaOH концентрациями 0,1 и 0,001 моль/дм³.

На основании кривых потенциометрического титрования проведен расчёт величин pK_i для кислотно-основных поверхностных равновесий оксида алюминия в зависимости от концентрации фонового электролита (табл. 1).

Таблица 1. Значения констант поверхностного комплексообразования (pK_i) и количество соответствующих им кислотно-основных центров (q_i , ммоль/г) в зависимости от концентрации фонового электролита.

Равновесие	$c(\text{KCl}), n$	$pK_i, \Delta \pm 0,15$	$q_i, \Delta \pm 0,02$
$-\text{Al}-\text{OH} + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow -\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0,001	4,85	0,26
	0,010	4,85	0,25
	0,100	4,85	0,26
$-\text{Al}-\text{OH} + \text{K}^+ \leftrightarrow -\text{Al}-\text{O}^- + \text{Na}^{++} + \text{H}^+$	0,001	6,35	0,11
	0,010	6,40	0,16
	0,100	6,80	0,24
$-\text{Al}-\text{OH} \leftrightarrow -\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+$	0,001	9,50	0,26
	0,010	9,65	0,24
	0,100	9,35	0,21

При экстраполяции полученных значений pK_i на нулевую концентрацию фонового электролита определяем истинное значение константы поверхностного комплексообразования (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что на поверхности оксида алюминия существует три кислотно-основных равновесия с $pK_A = 4,85$; $pK_M = 6,35$; $pK_D = 9,41$.

Из литературы известно, что оксид алюминия оказывает каталитический эффект на процессы раскрытия эпокси-групп [9–11]. Считается, что OH- группы на поверхности оксида алюминия ускоряют раскрытие эпоксидных циклов. Авторами [11] было показано, что подвижность эпоксидных олигомеров замедляется в присутствии наночастиц оксида алюминия. Ожидалось, что эти взаимодействия должны также влиять на процесс отверждения, но оказывается, что каталитический эффект является доминирующим.

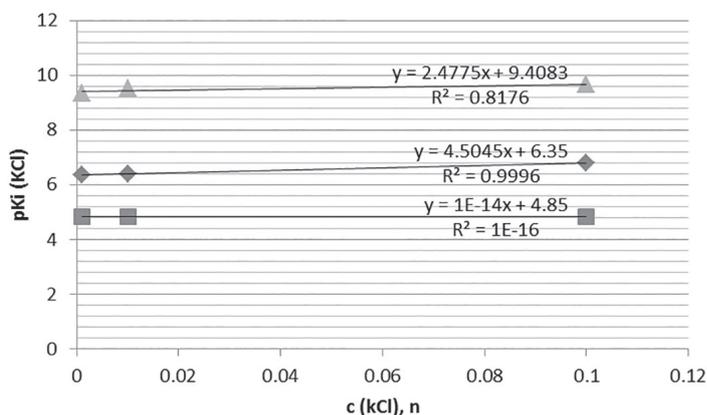


Рис. 2. Определение величин pK_i Al_2O_3 с использованием метода экстраполяции на нулевую концентрацию фонового электролита.

Авторами [9] указывается, что в зависимости от типа оксида алюминия взаимодействие между эпоксисоединением и поверхностью наполнителя может протекать по различным механизмам:

- а) в случае γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ наблюдается химическое взаимодействие эпоксидных групп с поверхностными гидроксильными группами;
- б) в случае γ - Al_2O_3 – гомополимеризация фенилглицидилового эфира.

При этом в случае γ - Al_2O_3 температура начала реакции поликонденсации эпоксидного олигомера с отвердителем уменьшается на 40°C.

В связи с этим, чем больше смещается точка нулевого заряда в щелочную область, тем больше на поверхности электрон-донорных (оснований Льюиса) центров.

Для понимания влияния результатов взаимодействия кислотно-основных центров на поверхности частиц наполнителя с функциональными группами эпоксидного полимера на конечные свойства материала проводилась оценка работы адгезии и когезии композиционного материала по значению краевого угла смачивания кремнивого субстрата – трехслойной односторонней полированной пластины из монокристаллического кремния (табл. 2). Измерения краевого угла смачивания выполнено с помощью оптического прибора OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH по методу лежащей капли.

Таблица 2. Адгезионные характеристики исследуемого материала.

Состав	$\text{Cos}\theta$	$Z = Wa/Wk$
ЭД-20	0,560	0,7798
ЭД-20+ изо-МТГФА	0,485	0,7426
ЭД-20+ изо-МТГФА + 0,25 масс.% Al_2O_3	0,743	0,8717
ЭД-20 + изо-МТГФА + 0,5 масс.% Al_2O_3	0,848	0,9241
ЭД-20+ изо-МТГФА + 1,0 масс.% Al_2O_3	0,891	0,9456
ЭД-20+ изо-МТГФА + 1,5 масс.% Al_2O_3	0,887	0,9436

Для исследований была выбрана эпоксиполимерная матрица состава: олигомер – эпоксидная смола ЭД-20 + отвердитель i-МТГФА, в соотношении 100:80 массовых частей; смешивание компонентов матрицы и далее оксида алюминия проводилось при постоянной температуре и скорости перемешивания, выбранных на основании результатов предыдущих исследований [12].

При невозможности точного определения поверхностного натяжения высоковязких систем, которыми являются исследуемые составы, необходимого для расчета работы адгезии по уравнению Дюпре-Юнга, об изменениях сил адгезионной взаимодействия можно судить по значениям относительной работы адгезии $Z = Wa/Wk$. При введении оксида алюминия наблюдается увеличение Z , стремление ее к единице. Также видно, что эффект введения модификатора максимальный при концентрации 1 масс.%, дальнейшее увеличение его концентрации на адгезионные свойства не влияет.

Кислотно-основные свойства поверхности отвержденного композиционного материала можно оценивать по методу Оусса и Гуда. Оусс и Гуд выделяют дисперсионную и полярную составляющие свободной энергии поверхности (СЭП), описывая полярный компонент с помощью льюисовых кислот и оснований, получая трехкомпонентную модель [13, 14].

Кислотно-основная составляющая определяется кислотной и щелочной способностями поверхности и рассчитывается по формуле (1):

$$\sigma^{ab} = 2\sqrt{\sigma^- \cdot \sigma^+} \quad (1)$$

где σ^- – мера поверхностной основности, σ^+ – мера поверхностной кислотности.

Для решения уравнения Оусса и Гуда (2) необходимо иметь как минимум, данные по трем жидкостям: поверхностную основность, поверхностную кислотность и значение и краевого угла смачивания поверхности. Как минимум две жидкости должны иметь кислотную и основную составляющие, отличные от нуля. Кроме того, хотя бы одна жидкость должна иметь равные основную и дисперсную составляющие. Обычно для этих целей используют воду, т.к. она нейтральна по шкале Льюиса:

$$\sigma_L(1 - \cos\theta) = \sigma_s + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^+ \cdot \sigma_S^-} + \sqrt{\sigma_L^- \cdot \sigma_S^+}\right) \quad (2)$$

где σ_L – поверхностное натяжение жидкости; σ_s – свободная поверхностная энергия твердого тела; σ_L^{\pm} – полярная составляющая свободной поверхностной энергии жидкости; σ_S^{\pm} – полярная составляющая свободной поверхностной энергии твердого тела; σ_L^D – поверхностное натяжение жидкости; σ_S^D – дисперсная составляющая свободной поверхностной энергии жидкости и твердого тела соответственно, θ – краевой угол смачивания твердой поверхности жидкостью.

Для определения СЭП использовали образцы материалов, отвержденные в соответствии с методикой, рекомендованной производителем i-МТГФА, по схеме: 100°C/1 час + 120°C/3 час + 150°C/7 час.

Полную свободную поверхностную энергию (σ_s) определяли как сумму дисперсионной составляющей, обусловленной межмолекулярным взаимодействием «мгновенных» диполей (σ_s^d), и кислотно-основной, обусловленной всеми остальными силами не дисперсионной природы (σ_s^{ab}). Значение этих составляющих оценивали измерением краевых углов смачивания поверхности субстратов тестовыми веществами – кислотами Льюиса и основаниями. Математическую обработку данных проводили с помощью программного обеспечения OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH. Параметр кислотности D определяли по методу Э. Бергера [15] как разницу в значениях для кислот и оснований (Таблица 3).

Таблица 3. Поверхностные характеристики отвержденных материалов.

Компоненты материала	σ_s , мДж/м ²	σ_s^{ab} , мДж/м ²	σ_s^d , мДж/м ²	D , мДж/м ²
ЭД-20 + изо-МТГФА	38,3	9,9	28,4	2,8
ЭД-20 + изо-МТГФА + 1,0 масс. % Al ₂ O ₃	32,2	6,8	25,4	1,7

Очевидно, что введение основного оксида алюминия приводит к уменьшению параметра кислотности. С точки зрения химической теории адгезии является следствием различного типа взаимодействия молекул контактирующих фаз, в том числе с образованием кислотно-основных связей, которые обеспечивают достаточное межмолекулярное сцепление между адгезивом и субстратом. Возможность корректирования кислотно-основной составляющей адгезива позволяет адаптировать исходный эпоксидный полимер под любую поверхность.

Заключение

Проведено изучение модифицирующего влияния на эпокси-полимерную матрицу оксида алюминия в зависимости от донорно-акцепторных свойств их поверхности, особое внимание уделено процессам, протекающим на границе раздела эпоксидное соединение/наполнитель. Образование принципиально новых связей в структуре полимера приводит к изменению ряда поверхностных характеристик готового композиционного материала; изменению соотношения полярной и дисперсной составляющей свободной энергии поверхности композита и уменьшению его кислотности, без существенного изменения суммарной СЭП; введение основного оксида алюминия в количестве 1,0 масс.% приводит к снижению параметра кислотности практически в 2 раза.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие между частицами оксидов и эпоксидной матрицей зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц, и они имеют большое влияние на процессы, протекающие на границе раздела фаз.

Изменения архитектуры молекулы и перераспределение активных центров на поверхности композиции приводит, соответственно, к изменению ее адгезионных свойств: коэффициент относительной работы адгезии при введении оксида алюминия стремится к единице, увеличивается на 17–27% в зависимости от количества введенного оксида. Дальнейшее исследование образцов методами ИК-Фурье и ЯМР спектроскопии, а также оценка работы адгезии на субстратах с различной кислотностью, позволит оценить вклад кислотно-основного взаимодействия в формирование внутримолекулярных и межфазных связей и степень его влияния на трибологические свойства материала.

Литература

- Mallakpour Sh., Khadem E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina. // Progress in Polymer Science. 2015. Vol. 51. P. 74–93.
- Lau D., Büyüköztürk O., Buehler M.J. Characterization of the intrinsic strength between epoxy and silica using a multiscale approach. // J. Mater. Res. 2012. Vol. 27. P. 1787–1796.
- Золотарева В.В., Попова О.С. Оценка физико-механических характеристик эпоксидных полимеров, наполненных дисперсными наполнителями // Фундаментальные и прикладные исследования кооперативного сектора экономики. 2015. №3. С. 135–142.
- Брусенцева Т.А., Филиппов А.А., Фомин В.М. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и наночастиц // Известия АлтГУ. 2014. №1(81). С. 25–27.
- Zhanhu G., Tony P., Oyoung Ch. Et al. Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties // J. Mater. Chem., 2006, 16, 2800–2808 DOI: 10.1039/b603020c.
- Baller J., Thomassey M., Ziehmer M. et al. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing // Thermochemica Acta. 2011. Vol. 517, №1–2. P. 34–39.
- E. McCafferty. Acid–base effects in polymer adhesion at metal surfaces // J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 16, No.3. P. 239–255 (2002).
- Сафронов А.П. и др. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, №12. С. 2319–2324.
- Sitnikov P.A., Belych A.G., Fedoseev M.S. et al. Study of Chemical Processes in the Modification of Epoxide Polymers by Aluminum Oxide // Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, No. 12, P. 2594–2598.
- Baller J., Thomassey M., Ziehmer M., Sanctuary R. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing. Thermochemica Acta. 2011. Vol. 517. P. 34 – 39
- Anna Rudawska, Elżbieta Jacniacka. Evaluating uncertainty of surface free energy measurement by the van Oss-Chaudhury-Good method //International Journal of Adhesion and Adhesives. 2018. P. 139–145.
- Ситников П.А. и др. Влияние кислотно-основных свойств оксидов на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных матриц: моделирование, эксперимент, применение // Керамика и композиционные материалы: Тезисы докладов IX всероссийской научной конференции (Сыктывкар, 16–17 мая, 2016). – Коми научный центр УрО РАН, 2016. – С. 189–190.
- Sanctuary R., Baller J., Krüger J.K. et al. Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems. // Thermochemica Acta. 2006. Vol. 445. P. 111–115.
- Carel Jan van Oss. Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012.16:6. P. 669–677.
- Berger E.J. // J. Adhes. Sci. and Technol. 1990. V. 4, №5. P. 373–391.

**Синтез поли-(N-фениленбензимидазола)
и получение нановолоконных материалов на его основе**
**Synthesis of poly-(N-phenylenbenzimidazole)
and the production of nanofiber materials based on it**

Н.А. ЛОБАНОВА¹, Л.В. НЕСТЕРЕНКО¹, Д.Ю. РАЗОРЕНОВ², А.Н. ЛОБАНОВ³

N.A. LOBANOVA¹, L.V. NESTERENKO¹, D.YU. RAZORENOV², A.N. LOBANOV³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

³ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia

³ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

lavanda20002000@yandex.ru

Работа посвящена синтезу поли-(N-фениленбензимидазолов), поли(бензодиимидазолов) и получению нановолоконных материалов на их основе. Актуальность работы связана с тем, что нановолокна, полученные из полимера, можно использовать для покрытия раневых повязок. Бисбензимидазолы разрабатываются в качестве агентов, связывающих малые канавки ДНК с противоопухолевой активностью, и могут действовать как лиганды к переходным металлам для моделирования биологических систем.

Ключевые слова: нановолокна, нановолоконные материалы, полимерные волокна, синтез нановолокон, электроспиннинг

The work is devoted to the synthesis of poly-(N-phenylenbenzimidazoles), poly(benzodiimidazoles) and the production of nanofiber materials based on them. The relevance of the work is due to the fact that nanofibers obtained from polymer can be used to cover wound dressings. Bisbenzimidazoles are being developed as agents that bind small DNA grooves with antitumor activity, and can act as ligands to transition metals for modeling biological systems.

Keywords: nanofibers, nanofiber materials, polymer fibers, synthesis of nanofibers, electrospinning

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-18-20

Технологии в области создания нановолокон на основе полимеров в настоящее время развиваются по многим направлениям – это различные виды фильтрации, медицина, источники энергии, получение нановолокнистых 3D-объектов. Медицина использует нановолокна для остановки кровотечения и быстрого ранозаживления, тканевой инженерии, доставки лекарств. Проводящие полимеры являются идеальным примером для этих применений.

Целью работы являлась разработка методов синтеза полимера для получения нановолоконных материалов. Производные бензимидазола проявляют значительную активность в отношении нескольких вирусов, таких как ВИЧ, герпес (ВПГ-1), РНК, грипп и цитомегаловирус человека (HCMV). Бисбензимидазолы разрабатываются в качестве агентов, связывающих малые канавки ДНК с противоопухолевой активностью, и могут действовать как лиганды к переходным металлам для моделирования биологических систем.

Полигетероарилены (ПГА) на основе ароматических тетрааминов и дикарбоновых кислот, также называемые полибензимидазолами (РБИ), являются одним из наиболее важных типов высокоэффективных полимеров. Они широко используются в качестве базовых соединений для изготовления волокон, пленок, пластмасс.

Поли-(N-фениленбензимидазол) – новый тип РБИ (полибензимидазол), синтезированный из BisBI-O (бисбензимидазол) и

дигалогеновых мономеров, участвующих в нуклеофильном ароматическом замещении. Поли(N-фениленбензимидазол) можно применять в протонпроводящих мембранах топливных элементов, при этом заменяя традиционные РБИ, синтезированные из различных тетрааминов и дикарбоновых кислот в полифосфорной кислоте или реагенте Итона [1, 2]. На рис. 1 показана схема синтеза поли(N-фениленбензимидазола).

Наиболее широко изученным РБИ является коммерчески доступный поли-2,2'-(m-фенилен)-5,5'-бисбензимидазол (m-PBI, Celazole®), созданный Фогелем и Марвелом в 1961 году. Синтез РБИ из основных мономеров, т.е. ароматических тетрааминов и дикарбоновых кислот в полифосфорной кислоте (РРА), известен как метод Ивакуры [3]. Сегодня это наиболее распространенный метод, используемый для получения такого типа полимеров. Здесь РРА используется в качестве растворителя для образования однородной смеси и в качестве агента конденсации для эффективного удаления выделяющейся воды во время поликонденсации. Благодаря преимуществу умеренных температур (170–230°C) и использованию более стабильных мономеров тетраамина в форме тетрагидрохлорида этот подход становится отличным и универсальным способом получения высокомолекулярных РБИ.

Исследования показывают, что ультратонкие нановолокна можно наматывать непосредственно на поврежденное место кожи для

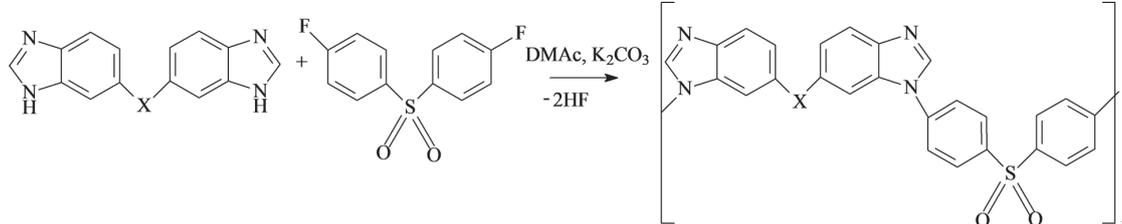


Рис. 1. Схема синтеза поли-(N-фениленбензимидазола).

формирования волокнистой матовой повязки с помощью электрического поля. Нановолокна с размером пор от 500 до 100 мкм подходят для защиты от бактерий в ранах. Многие полимеры, такие как карбоксиэтилхитозан/ПВА, коллаген/хитозан, фиброин шелка и поли(диоксанон-со-L-лактид)-блок-поли(этиленгликоль) типа АВА (PPDO/PLLA-b-PEG) блок-сополимер, были получены электроформованием и предложены для перевязки ран.

Недавние клинические испытания нановолокон начали прокладывать путь для их полноценного применения в регенеративной медицине, в частности, для использования в качестве барьерных мембран для предотвращения послеоперационной адгезии между тканями [4].

Идеальная раневая повязка должна обладать гемостатической способностью, эффективностью в качестве бактериального барьера, способностью поглощать избыточную жидкость, соответствовать контуру области раны, легкостью удаления. Одним из основных преимуществ ПВИ является то, что он также может быть электросплавлен в нановолокна, но без необходимости в полимер-носителе.

В рамках данной работы был разработан альтернативный способ синтеза полимера, который может занимать нишу ПВИ. Используется не реакция нуклеофильного замещения, а взаимодействие хлорангидрида с диамином. При этом образуется полиамид, а далее происходит гетероциклизация – образование имидазольных циклов.

Схема модельной реакции синтеза бис[4,4'-(N-бензимидазолил)фенилен]сульфона изображена на рис. 2. Бензимидазол, 4,4'-дифтордифенилсульфон и K_2CO_3 смешивали с DMAc и толуолом в колбе, оснащенной мешалкой. Смесь нагревали под потоком сухого аргона при 90°C в течение 8 ч, а затем при 150°C в течение 4 ч.

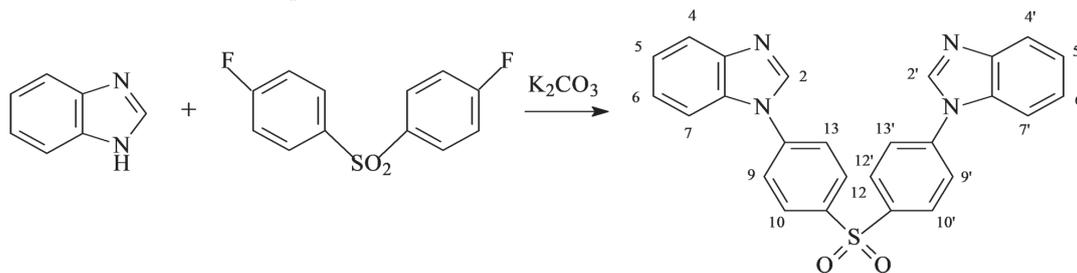


Рис. 2. Схема модельной реакции: синтез бис[4,4'-(N-бензимидазолил)фенилен]сульфона.

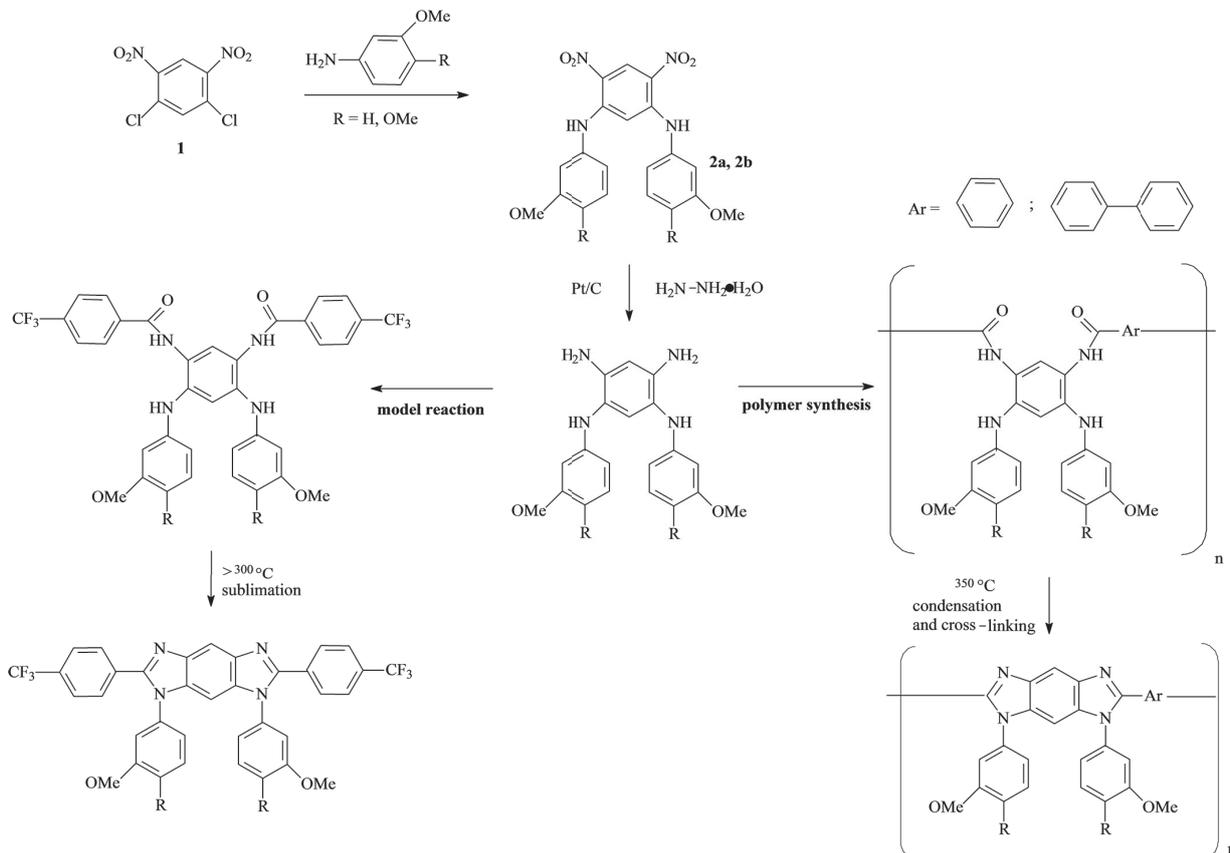


Рис. 3. Схема получения поли(бензодиазепина).

Смесь заливали водой, и белый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход продукта составил 97%.

На второй стадии синтезировали 5(6),5'(6')-бис(бензимидазол)оксид. 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид разводили в смеси H_2O , H_2SO_4 , $HCOOH$ и нагревали в течение 4 ч. Затем смесь вливали в H_2O и добавляли Na_2CO_3 (чтобы избежать чрезмерного выделения газа и вспенивания). Осадок отфильтровывали и растворяли в горячей смеси H_2O и $i-PrOH$ с добавлением активированного угля для поглощения смол. По итогу горячий раствор пропускали через фильтр и оставляли для кристаллизации гидратного продукта; затем кристаллы отфильтровывали. Сухой продукт (выход 81%) был получен азеотропной сушкой суспензии гидратной формы в толуоле (300 мл) с последующей фильтрацией и сушкой под вакуумом при 160°C.

Далее осуществляли синтез поли-(N-фениленбензимидазола). Смешивали 0,02 М 5(6),5'(6')-бис(бензимидазол)оксид, 0,02 М 4,4'-дифтордифенилсульфон и 0,04 М K_2CO_3 . Выход продукта составил 75%.

На рис. 3 представлена четвертая стадия – синтез поли(бензодиазепина). Дихлординитробензол взаимодействует с метоксианилином/диметоксианилином, в результате чего хлор замещается. Далее происходит восстановление, нитрогруппы превращаются в аминогруппы, которые являются реакционноспособными. Для того чтобы изучить структуру полимера, была исследована модельная реакция, сделали прогноз биологической активности, который будет представлен ниже. При добавлении хлорангидрида образовался бисамид. При нагревании он зациклизовался, и получилось бензодиазепиновое соединение. Сначала образовывался полиамид при добавлении хлорангидрида 4,4'-дифтордифенилсульфона. Из полученного полиамида отливали пленки.

Морфологию волокнистых материалов, полученных электроспиннингом, оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM; Carl Zeiss Supra 55 FESEM) при 1 кВ после нанесения тонкого слоя платины. Средний диаметр образцов волокон определяли по SEM-снимкам 100 отдельных волокон с использованием программного обеспечения NIH ImageJ (Национальный институт здравоохранения, Мэриленд, США). Изображение полученных нановолокон представлено на рис. 4. Волокна исследовали на микроскопе HITACHI.

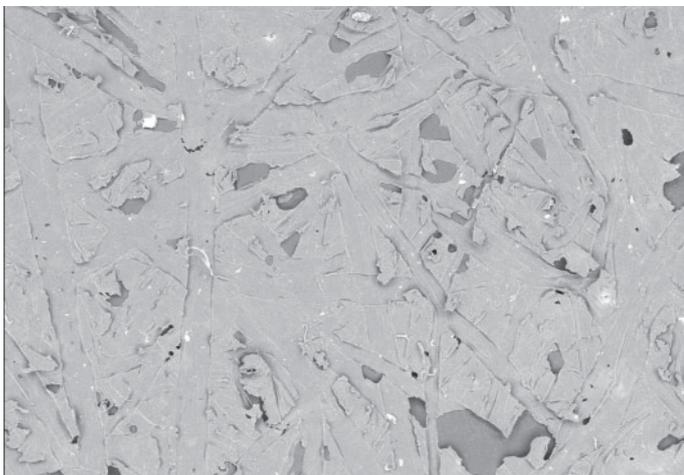


Рис. 4. Изображение нановолокон, полученное с помощью SEM.

Шприц Luer lock объемом 10 мл, содержащий 13% раствор PBI, был соединен с помощью трубки из политетрафторэтилена (PTFE) с иглой 21G. Процесс электроспиннинга проводили при следующих условиях: напряжение постоянного тока (DC) – 30 кВ, расход – 0,5 мл/ч, расстояние от кончика иглы до статического алюминиевого коллектора – 16 см, температура – 21°C и относительная влажность – 50–55%. Затем образцы оставляли на ночь для высыхания в атмосферных условиях, а потом легировали перед дальнейшей обработкой.

Электроспиннинг был продемонстрирован как простой метод получения наноразмерных полимерных волокон. Электроспиннингованные нановолокна находят широкое применение в различных областях благодаря своим свойствам. Области их применения: от катализа до защиты окружающей среды, сбора, преобразования, хранения энергии и биомедицины. Таким образом, в работе определена методика синтеза полимера для получения нановолоконных материалов.

Литература

1. Li Q., Jensen J. O. Membranes for Energy Conversion. Vol. 2. Weinheim: Wiley – VCH, 2008. P. 61.
2. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Cham, Heidelberg. New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. P. 487–509.
3. Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, Polybenzoxazoles and polybenzothiazoles. Vol. 83 (1), 1965. P. 167–178.
4. J. Pettikiriarachchi, C. Parish, M. Shoichet, J. Forsythe, D. Nisbet, Biomaterials for brain tissue engineering. Aust. J. Chem. 63, 2010. P. 1143–1154.

Влияние электрофизических воздействий на прочность при изгибе отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном

Influence of electrophysical impacts on the flexural strength of a cured monolayer reinforced with continuous carbon fiber

И.В. ЗЛОБИНА^{1,2}, Н.В. БЕКРЕНЕВ¹, А.С. ЕГОРОВ², Т.М. АЛУКАЕВ¹

I.V. ZLOBINA^{1,2}, N.V. BEKRENEV¹, A.S. EGOROV², T.M. ALUKAEV¹

¹ СГТУ имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

² National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

irinka_7@mail.ru

Исследовано влияние ультразвуковой и СВЧ обработки монослоя, сформированного путем трехмерной печати из препрегов, армированных непрерывным углеродным волокном, на его прочность при трехточечном изгибе.

Получены эмпирические зависимости «деформация–напряжение», исследована микроструктура. Наибольшая эффективность электрофизической обработки (увеличение на 54–72%) отмечается для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ-поля в интервале деформаций 0,5–1,3 мм.

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, трехточечный изгиб, ультразвук, СВЧ-поле.

The effect of ultrasonic and microwave treatment of a monolayer formed by three-dimensional printing from prepregs reinforced with continuous carbon fiber on its three-point bending strength has been investigated.

Empirical strain–stress relationships were obtained and the microstructure was investigated. The highest efficiency of electrophysical treatment (increase by 54–72%) is observed for specimens exposed to microwave field in the deformation range of 0.5–1.3 mm.

Keywords: additive technologies, composite materials, microwave field, three-point bending, ultrasound

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-21-25

Постановка проблемы

Среди трендовых направлений совершенствования технологии FDM выделяется технология и оборудование печати изделий композиционными материалами. Введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительному повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель для наибольшей эффективности реализации своих функциональных свойств и облегчения прохождения через печатающую головку экструдера принтера представляет собой жгут из волокон. В этом случае большое значение имеет равномерная пропитка жгута связующим для формирования препрега с целью обеспечения совместной работы всех волокон при восприятии внешней нагрузки.

В настоящее время прогнозируется увеличение доли термопластичных полимеров в качестве связующего ПКМ. Однако их отличает плохая совместимость с армирующими материалами, особенно с волокнами. Поэтому в процессе изготовления препрега в его структуре возникают пустоты, волокна оказываются не полностью пропитанными связующим, что приводит к снижению физико-механических характеристик конечного изделия и значительно понижает эффективность упрочнения объектов трехмерной печати жгутами из непрерывных волокон, консолидированных термопластом. Реактопласты более совместимы с большинством армирующих волокон и хорошо пропитывают ткани и жгуты из них. Но применение реактопластов в аддитивных технологиях невозможно из-за особенностей технологии FDM, предполагающей расплавление филамента (связующего) в процессе печати. Одним из решений данной проблемы является технология соэкструзии, предложенная отечественной компанией Anisoprint, согласно которой жгут из непрерывных волокон предварительно пропитывают термоактивной смолой, а затем покрывают внешним слоем термопластичного полимера, который в процессе печати обеспечивает консолидацию отдельных нитей в слои, а последних – в изделие [1]. Тем не

менее, для этой технологии характерен существенный недостаток, заключающийся в разнородности теплофизических и механических свойств термоактивного связующего для жгута и термопластичного – для формируемого изделия, что снижает адгезию между слоями, а также может привести к возникновению внутренних напряжений в процессе охлаждения при выходе из фильеры печатающей головки и на платформе построения в составе монослоя и деструкции связующего в жгутах при определенной температуре эксплуатации [2–5].

В ходе многочисленных исследований по повышению физико-механических свойств ПКМ, в том числе сформированных с использованием аддитивных технологий, установлено, что наиболее эффективным методом в этом направлении является физическая модификация [6–10].

Известные методы физической модификации реализуются путем воздействия на тех этапах технологического цикла, когда связующее находится в неотвержденном состоянии, что вызывает вероятность негативного влияния на качество изделий последующих технологических операций формования изделий и последующей их обработки, таких как сварка, механическая обработка. Из данных литературных источников видно, что мало внимания уделяется воздействию на отвержденные ПКМ. Не изучалось влияние ультразвука и СВЧ излучения на сформированные путем трехмерной печати монослои термопластичного полимера и композитов на его основе.

В СГТУ имени Ю.А. Гагарина в 2015–2023 годах выполнены экспериментальные исследования по оценке влияния СВЧ обработки при частоте излучения 2450 МГц на прочностные характеристики отвержденных угле-, стекло- и органопластиков при статическом и динамическом нагружении. Установлено, что СВЧ воздействие на окончательно сформованные образцы армированного углеродными волокнами ПКМ при использовании рациональных режимов обеспечивает увеличение напряжений межслоевого сдвига

на 16–18%, модуля упругости – на 14–20%. При этом отмечается возможность диэлектрического нагрева материала до 50–70°C [11, 12]. Возможность получения определенных эффектов при СВЧ воздействии на отвержденные ПКМ подтверждена исследованиями отечественных и зарубежных ученых [13–19]. Проведенные исследования касались исключительно ПКМ на термореактивном связующем. Влияние СВЧ-поля на физико-механические свойства и структуру ПКМ на термопластичном связующем, а также ПКМ, содержащих совмещенные термореактивные и термопластичные компоненты, в том числе формируемые аддитивными методами, не рассматривалось и поэтому требует отдельного изучения.

Формулирование цели и постановка задач работы

Целью исследований явилось изучение влияния электрофизических волновых воздействий различного частотного диапазона (ультразвукового и СВЧ) на напряжения при трехточечном изгибе монослоев, сформированных путем трехмерной печати по технологии FDM / соэкструзии.

При этом решались следующие задачи:

- составление плана экспериментов и подготовка образцов для исследований;
- осуществление силового ультразвукового воздействия на поверхность образцов;
- воздействие на образцы СВЧ-поля;
- изучение микроструктуры поверхности и поперечного сечения контрольных и опытных образцов;
- обсуждение и обоснование полученных результатов.

В исследованиях использованы образцы, вырезанные из монослоя, сформированного на 3D принтере Anisoprint Composer A4 из препрега, армированного жгутом из непрерывных углеродных волокон, пропитанного эпоксицидной смолой ЭД-20 и покрытого термопластичным полиэфирэфиркетонном. Изготавливали 4 группы образцов: контрольные, подвергаемые ультразвуковой обработке, подвергаемые воздействию СВЧ-поля, и после двухстадийной обработки (воздействие СВЧ-поля после предварительной ультразвуковой обработки). В каждой группе было испытано по 3 образца.

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на экспериментальной установке с многочастотным ультразвуковым генератором (рис. 1 а), обеспечивающим частотный диапазон выходного напряжения 20–60 кГц с дискретностью регулировки 10 Гц, что обеспечивает точную настройку системы в резонанс.

В процессе обработки образец закрепляли на специальном перемещающемся столе со встроенной пружиной нагружения. Инструмент диаметром 14 мм, что обеспечивало перекрытие всего поперечного размера образца, подводили до касания с образцом, плавно увеличивали нагрузку до 25 Н и выдерживали в течение 15 с. Далее нагрузку снимали, а образец перемещали на расстояние 10 мм в продольном направлении так, чтобы обеспечивалось перекрытие зон воздействия не более, чем на 5 мм. Операцию повторяли до обработки всей поверхности образца. Амплитуда колебаний инструмента составляла 10–12 мкм при резонансной частоте 24,5 кГц.

Обработку образцов в СВЧ-поле осуществляли на экспериментальной СВЧ технологической установке, созданной на базе микроволнового рупорного излучателя «Жук-2-02» производства ООО «АгроЭкоТех» (г. Обнинск, Калужской обл.), оснащенной трехкоординатным столом для базирования и перемещения образцов относительно рупора излучающей антенны (рис. 1 б).

Установка имеет частоту излучения 2450 МГц. Обработку образцов осуществляли при плотности потока энергии излучения (ППЭ), равной $(45–50) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 2 минут. Как показали исследования [27], при данных режимах обеспечивается наибольшая эффективность модификации ПКМ, армированных углеродным волокном или тканями на его основе. Одновременно обрабатывали по 3 образца. Последнюю группу образцов обрабатывали сначала на ультразвуковой установке и затем (без выдержки) – на СВЧ установке.

Испытания на трехточечный изгиб проводили в соответствии с ГОСТ Р 56805-2015 на плоскопараллельных образцах с размерами 100×15×2 мм, скорость нагружения составляла 5 мм/мин и обеспечивалась использованием цифрового прессы ПМ-МГ4 (СКБ

«Стройприбор», г. Челябинск), позволяющего контролировать скорость нагружения и фиксировать текущие значения нагрузки и соответствующей деформации.

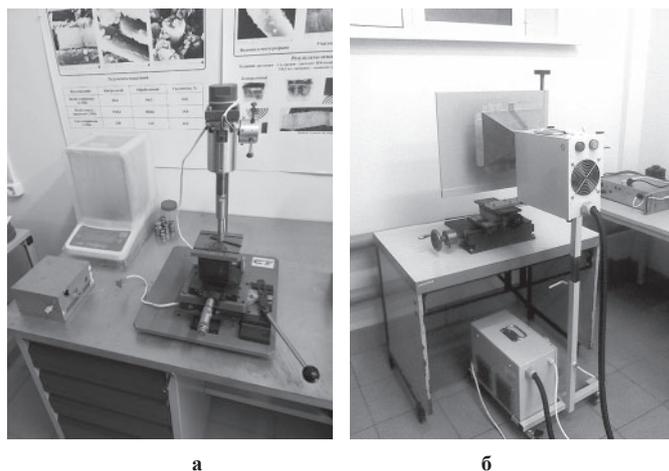


Рис. 1. Экспериментальное оборудование: лабораторная ультразвуковая установка (а), экспериментальная установка на базе СВЧ излучателя «Жук-2-02» (б).

Испытания завершали при прекращении нарастания усилия на измерительном устройстве прессы, что соответствовало потере образцом несущей способности. По записи полученных данных строили зависимость напряжение–деформация и определяли эффективность методов модификации материала как отношение значений напряжений при данной деформации в опытном и контрольном образцах. Фиксировали напряжения при изменении деформации через каждые 0,5 мм.

Дополнительно изучали микроструктуру монослоя при помощи растового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия) и макроструктуру – при помощи цифрового микроскопа Bresser LCD 50×–2000× (BRESSLER, Германия).

Результаты исследований и их обоснование

Результаты испытаний контрольных и опытных образцов представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Отмечается, что с увеличением изгибной деформации как контрольных, так и всех опытных образцов напряжения в них плавно возрастают. С высокой точностью ($R^2 = 0,96–0,99$) полученные зависимости аппроксимируются степенными функциями (табл. 1). При этом напряжения в контрольных образцах зависят от деформации в значительно меньшей степени (на 12–42%). Наибольшее влияние деформации на уровень напряжений характерно для образцов после СВЧ воздействия.

Таблица 1. Аппроксимирующие функции зависимостей «деформация–напряжение» для исследованных образцов монослоя.

Контрольный	После ультразвуковой обработки	После СВЧ обработки	После двухстадийной ультразвуковой и СВЧ обработки
$y = 410,73x^{0,6458}$	$y = 280,93x^{0,8936}$	$y = 291,81x^{0,9136}$	$y = 377,62x^{0,7198}$

Анализ эффективности электрофизической модификации по увеличению напряжений в процессе деформации изгиба позволяет отметить следующие особенности. Наибольшее увеличение напряжений зафиксировано для образцов после двухстадийной (72%) и после СВЧ (54%) обработки при малых величинах деформаций (до 0,5 мм в области эксперимента). До величины деформации 2 мм эффективность по повышению напряжений в образцах после СВЧ воздействия стабилизируется и находится в пределах 26–32%. При двухстадийной обработке образцов монослоя отмечается плавное понижение эффективности (40–32%). При деформациях порядка 2,5 мм и более отмечается резкое снижение эффективности модификации (до 6%). Эффективность влияния ультразвука на повышение напряжений при деформации изгиба проявляется в меньшей степени и носит иной характер по сравнению с методами, в которых используется воздействие СВЧ-поля. Наблюдается повышение эф-

фактивности от 8% до 14–15% с увеличением величины деформации в исследованном диапазоне значений. При этом зависимость описывается полиномом второго порядка, в то время как для СВЧ воздействия характерны логарифмические зависимости. Точность аппроксимации также достаточно высокая – $R^2 = 0,71–0,86$.

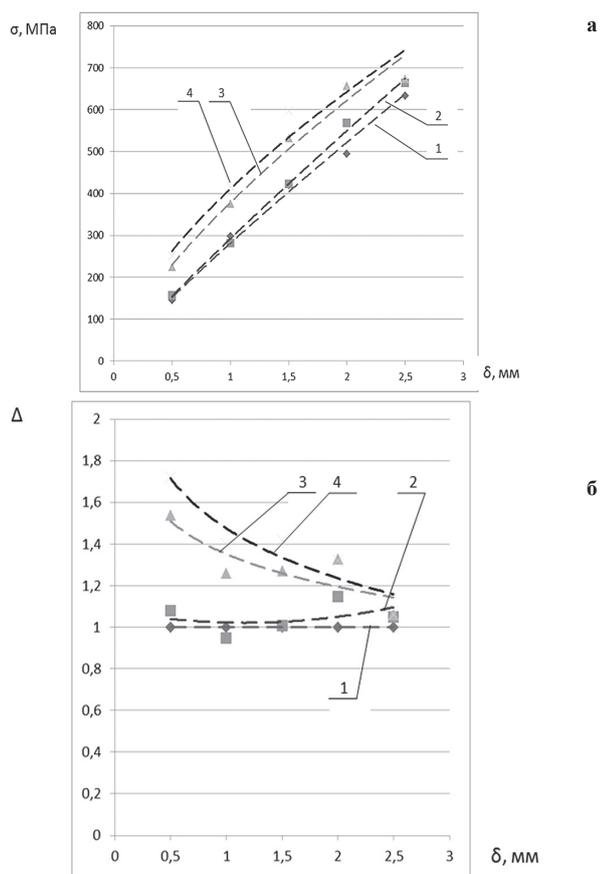


Рис. 2. Зависимость «деформация–напряжение» при трехточечном изгибе образцов монослоя (а) и эффективности электрофизического воздействия по повышению напряжений (б): контрольного (1), после воздействия ультразвука (2), после воздействия СВЧ-поля (3), после воздействия СВЧ электромагнитного поля с предшествующей ультразвуковой обработкой (4).

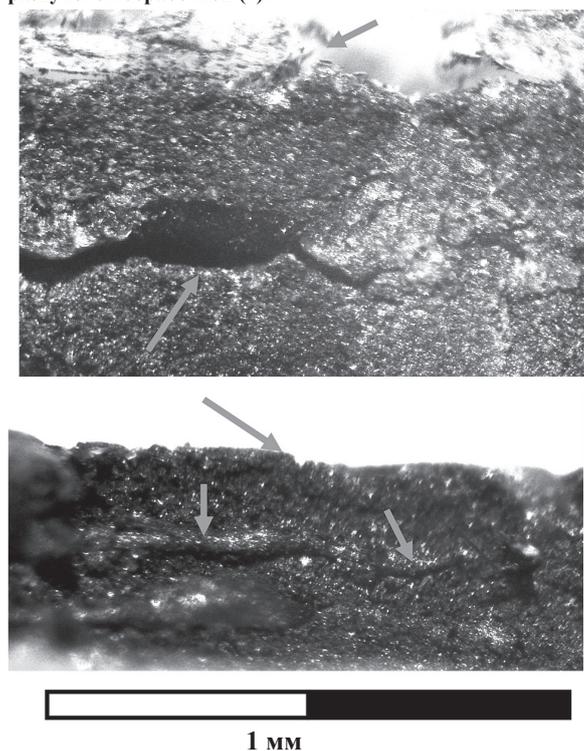


Рис. 3. Микрофотографии ($\times 40$) торцевой поверхности монослоя контрольных (а), и опытных (б) образцов после ультразвукового воздействия.

Изучение структуры контрольных и опытных образцов (рис. 3 и 4) позволило высказать предположения о механизме отмеченных выше результатов по электрофизической модификации монослоя из композитного препрега, сформированного путем трехмерной печати. При этом изменения в структуре образцов после ультразвукового воздействия выявляются при малом увеличении. Эффекты СВЧ воздействия лучше выявляются методами РЭМ при увеличении $\times 1000 - \times 10000$.

При увеличении $\times 40$ на торцевой поверхности контрольных образцов отмечаются протяженные, выходящие за пределы поля зрения макротрещины шириной от 0,05 до 0,1 мм, в целом равноудаленные от поверхности монослоя. Внешняя поверхность характеризуется значительной рельефностью, образованной застывшими после печати данной дорожки монослоя каплями полимера. Высота элементов микрорельефа (выступы и впадины) в ряде случаев превышает 0,15 мм (рис. 3 а). В структуре образцов после ультразвукового воздействия отмечаются только короткие трещины протяженностью не более 0,4 мм и шириной до 0,01–0,02 мм. Элементы структуры выглядят вытянутыми в плоскостях, параллельных внешней поверхности монослоя. В свою очередь, поверхность представляется относительно ровной (рис. 3 б).

На РЭМ микрофотографиях при увеличении $\times 1000$ (рис. 4) торцевая поверхность контрольных образцов характеризуется неравномерным содержанием связующего в межволоконном пространстве.

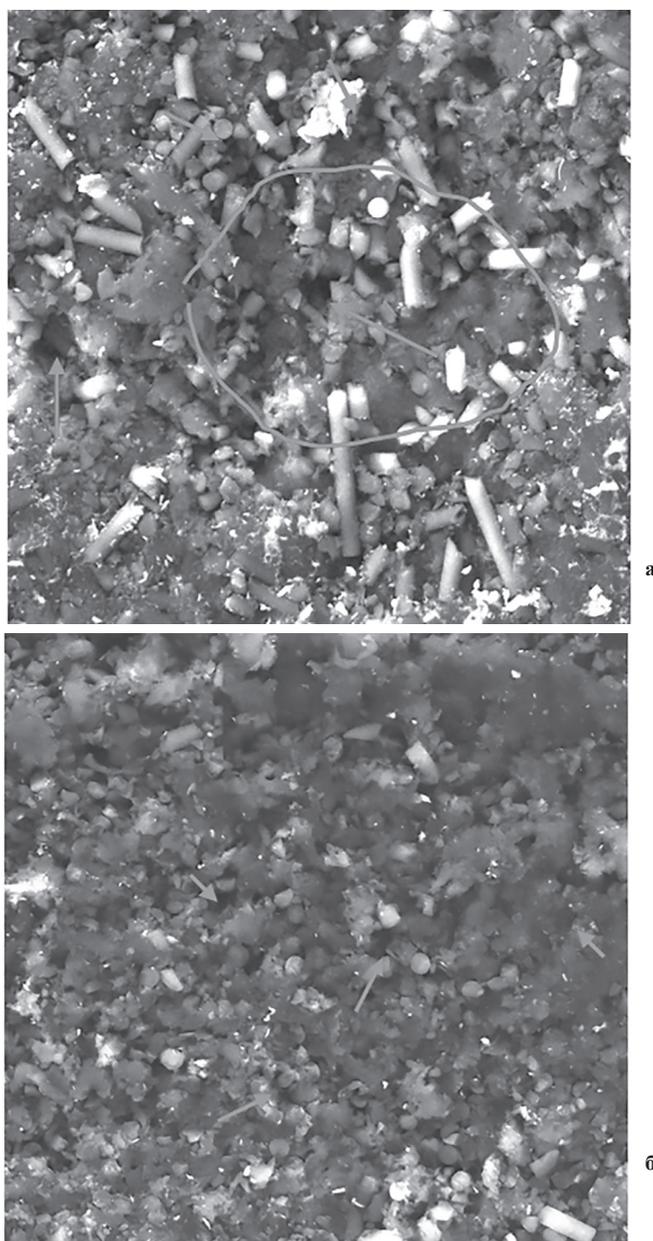


Рис. 4. РЭМ микрофотографии ($\times 1000$) торцевой поверхности монослоя. Контрольный образец (а), образец после двухстадийного: ультразвукового и СВЧ воздействия (б).

Отмечаются большие углубления – «кратеры», непокрытые участки волокон, наличие пустот (пор) различного размера, максимальные – более 10 мкм. Структура связующего выглядит фрагментарной (рис. 4 а). В образцах после СВЧ воздействия отмечается наличие участков большой площади (до 1/3 поля зрения) без дефектов, полностью равномерно заполненных связующим. Не отмечаются свободные концы волокон. В структуре имеются пустоты (поры) размерами не более 10 мкм. Сходный вид имеют РЭМ изображения образцов после двухстадийного воздействия – ультразвукового и СВЧ. Пустоты (поры) имеют в основном размеры 5–6 мкм. Встречаются отдельные поры размерами до 20 мкм. Отмечаются участки размерами 100×50 мкм, полностью равномерно заполненные связующим (рис. 4 б).

Отмеченная в опытных образцах более плотная, с равномерным покрытием волокон связующим, с минимальными дефектами структура способствует их большей механической прочности, что проявляется в больших значениях напряжений в процессе деформации изгиба.

Очевидно, что физические механизмы, приводящие к отмеченным изменениям макро-, мезо- и микроструктуры в опытных образцах при воздействии ультразвука и СВЧ-поля являются различными, хотя характер самих изменений является весьма сходным. Различие заключается в степени проявления тех или иных особенностей структуры.

Ультразвуковая модификация характеризуется значительными механическими вибровоздействиями инструмента на поверхность препрега, передающими волновой процесс в объем материала и сопровождающимися локальным (под инструментом) повышением температуры до 60–70°C, достаточным для восстановления пластичности полимера. Значительные знакопеременные высокочастотные механические нагрузки вызывают пластическую деформацию полимера и его перераспределение в направлении дефектов структуры – пустот. Это движение облегчается также уменьшением трения связующего по поверхности образующих жгут волокон, которые благодаря своей упругости являются хорошими проводниками ультразвуковых волн. В результате связующее заполняет имеющиеся в структуре макро- и мезопустоты, а его поверхность сглаживается, что сопровождается уменьшением размеров выступов и впадин микрорельефа. С другой стороны, чрезмерная интенсивность или длительность воздействия ультразвука вызывает интенсивные циклические нагрузки. Это может привести к быстрому достижению предельного (базового) числа циклов нагружения и исчерпанию запаса усталостной прочности матрицы. Следовательно, в этом случае возможно вторичное появление трещин и отслоений, представляющих собой повреждения, способные нарушить целостность композиции. В результате эффективность упрочнения оказывается невысокой. В то же время, вследствие увеличения связанности армирующих волокон и связующего на макроуровне, наблюдается устойчивый рост эффективности данного метода модификации с увеличением величины деформации.

При воздействии СВЧ-поля происходит подплавление термопластичного полимера вследствие диэлектрического нагрева и скин-эффекта в прилегающих к углеродным волокнам областях. Временно перешедший в вязко-текучее состояние термопласт вследствие микрокапиллярных эффектов, усиленных волновой составляющей электромагнитного поля, проникает в межволоконное пространство армирующих препрегов, формируя после затвердевания многочисленные микрообразования в нем, повышающие консолидированность волокон в препреге, что выражается в видимой монолитности связующего и увеличении площади его прилегания к волокнам. Одновременно также, вследствие повышения текучести термопластичного связующего, происходит частичное или полное заполнение пустот в монослое, оставшихся после отверждения связующего. Параллельно происходит, как нами отмечалось ранее [19], временное восстановление пластичности терморезактивного полимера, связывающего отдельные волокна в жгуте, что способствует повышению адгезионного взаимодействия в межфазном слое (МФС) «матрица–волокно». Указанные изменения в связующем на уровне термо- и реактопластов способствуют максимальному повышению прочности образцов в процессе деформации изгиба, особенно в области малых ее значений. С

ростом деформации в термопластичном связующем происходит рост напряжений, величина которых становится сопоставимой с пределом прочности данного материала, и начинается процесс трещинообразования и разрушения на уровне физических и механических связей между отдельными дорожками в монослое, независимо от возросшей прочности в МФС собственно жгута из углеродных волокон и адгезионной прочности между термопластом и реактопластом в пределах единичной дорожки. Поэтому с увеличением деформации монослоя эффективность СВЧ воздействия уменьшается.

Выводы и перспективы дальнейшего развития

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшая эффективность, определенная как отношение напряжений опытных образцов к напряжениям контрольных, при которых были отмечены одинаковые деформации (увеличение максимальных напряжений на 54–72%), отмечается для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ-поля, а также образцов, последовательно обработанных ультразвуком и СВЧ-полем, и характерна для интервала деформаций 0,5–1,3 мм. С увеличением величины деформации до 2,5 мм эффективность обработки сохраняется, хотя и наблюдается снижение ее степени.

Эффект воздействия ультразвука проявляется в значительно меньшей степени и составляет от 8% до 15%, причем повышается с увеличением деформации в интервале 2,0–2,5 мм.

При изучении макро- и микроструктуры монослоя было отмечено повышение равномерности структуры связующего и повышение его плотности, а также «залечивание» дефектов в виде несплошностей, присущих изделиям, полученным методом 3D печати.

Полученные результаты, показавшие значимое увеличение прочности монослоев, изготовленных путем трехмерной печати с последующей ультразвуковой и СВЧ обработкой, могут быть использованы при разработке и внедрении комбинированных аддитивных технологий изготовления изделий повышенной надежности и долговечности из термопластов, армированных непрерывным углеродным волокном, в том числе для эксплуатации в экстремальных условиях.

Целесообразно продолжение исследований с целью выявления влияния различных частот ультразвукового и СВЧ диапазонов, а также интенсивности излучения и времени воздействия на комплекс физико-механических свойств монослоя, включающий прочность при трехточечном изгибе и межслоевом сдвиге, ударную вязкость, срез, кручение.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона».

Литература

1. Antonov F. Continuous Fiber Reinforced Composites from Anisoprint: How New Materials and Technologies Can Change Manufacturing // Research & Development in Material science. Vol. 12. Iss. 4. P. 1284–1286.
2. Петров В.М., Безпальчук С.Н., Яковлев С.П. О влиянии структуры на прочность изделий из пластиков, получаемых методом 3D-печати // Вестник государственного университета морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова. 2017. Т. 9. №4. С. 765–776. DOI: 10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776.
3. Ning F. [et al.] Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties // Journal of composite materials. Vol. 51. Iss. 4. P. 451–462.
4. Polyzos E. A. [et al.] Multi Scale Analytical Methodology for the Prediction of Mechanical Properties of 3D-printed Materials with continuous Fibres // Additive Manufacturing. V. 36. 2020. P. 101394.
5. Wang F. [et al.] Fiber-matrix Impregnation Behavior During Additive Manufacturing of continuous Carbon Fiber reinforced Poly-lactic Acid Composites // Additive Manufacturing. V. 37. 2021. P. 101661.

6. Кулезнев В.С., Шершнева А.С. Химическая и физическая модификация полимеров. Москва: Химия, 1990.
7. Негров Д.А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: дис. ... канд. тех. наук. Омск, 2009.
8. Brovko A.V., Murphy E.K., Rother M. Waveguide microwave imaging: spherical inclusion in a dielectric sample // IEEE microwave and Wireless Comp. Lett. 2008. Vol. 18. №9. P. 647–649.
9. Microwave processing of materials / National Materials Advisory Board. Washington: National Academy Press, 1994.
10. Архангельский Ю.С. Справочная книга по СВЧ-электротермии. Саратов: Научная книга, 2011.
11. Злобина И.В., Бекренев Н.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22. №2. С. 158–169.
12. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах / И.В. Злобина [и др.] // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. Вып. 2. С. 237–340.
13. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letter. 2014. Vol. 15. №1. P. 15–24.
14. Museok K. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites: Process Development and Material Evaluation. London: Imperial College London Department of Aeronautics, 2016.
15. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. Москва: Химия, 1980.
16. Формование изделий из радиопрозрачных материалов с использованием СВЧ-излучения / Г.А. Морозов [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 14. №1. 2012. С. 573–576.
17. Нефедов В.Н., Мамонтов А.В., Сайгин И.А. Термообработка стержневых диэлектрических материалов с использованием микроволнового излучения // Актуальные проблемы электронного приборостроения: мат. междунар. науч.-тех. конф. / под ред. А.А. Захарова [и др.]. Саратов: Изд-во Саратов. гос. тех. ун-та имени Гагарина Ю.А., 2016. Т. 2. С. 436–441.
18. Микроволновый метод создания равномерного распределения температуры в объемных диэлектрических материалах / В.Н. Нефедов [и др.] // Метрология. 2010. № 12. С. 36–41.
19. Нефедов В.Н. Сверхвысокочастотные устройства для высокоэффективной термообработки материалов больших площадей: дис. ... д-ра тех. наук. М., 2001.

Пеноматериалы «Синтерм» для термокомпрессионного формования изделий из ПКМ

Sinterm foam materials for thermocompression molding of PCM products

М.М. ПЛАТОНОВ, А.Н. БАБИН, М.А. ЕВТЕХОВ, И.А. ШАРОВА, А.А. ШИМКИН

M.M. PLATONOV, A.N. BABIN, M.A. EVTEKHOV, I.A. SHAROVA, A.A. SHIMKIN

Научно-исследовательский центр «Современные полимерные материалы», Москва, Россия
 "Modern Polymer Materials R&D Center", Moscow, Russia
 platonov@nic-spm.ru

Разработана новая технология формования полимерных композиционных материалов (ПКМ) из препрегов. Технология заключается в использовании специального «активного» сердечника из закрытопористого газонаполненного материала (пенопласта), формирующее действие которого основано на возможности расширения при повышенной температуре и создании давления на слои из препрега внутри замкнутой формообразующей оснастки. В статье приведено описание новой технологии и марочного ассортимента полимерных композиций для изготовления сердечника.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, препреги, методы формования, сердечник из пеноматериала, Синтерм

A new technology for molding polymer composite materials (PCMs) from prepregs has been developed. It is based on the use of a special "active" core made of a closed-pored gas-filled material (foam), which expands at elevated temperatures and creates pressure on the prepreg layers inside the closed forming equipment. The paper describes the new technology and the assortment of polymer compositions for the manufacture of the core.

Keywords: polymer composite materials, prepregs, molding methods, core, Synterm

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-26-28

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) – это многокомпонентные материалы, состоящие из армирующего наполнителя и полимерного связующего (матрицы). Варьирование типа армирующего наполнителя и его ориентации в материале, поверхностная обработка наполнителя, подбор полимерного связующего позволяют материаловедам разрабатывать материалы с необходимым сочетанием свойств. Изделия из ПКМ находят применение в качестве конструктивных и функциональных элементов летательных аппаратов и автотранспорта, баллистической бронезащиты, строительных конструкций, изделий медицинского назначения и спортивного инвентаря. Наибольшую практическую ценность приобрели ПКМ с непрерывным армирующим волоконным наполнителем тканой или однонаправленной (UD) структуры, так как использование высокопрочных углеродных, арамидных и неорганических волокон в сочетании со связующим, перераспределяющим нагрузки между волокнами, позволяет получать материалы, существенно превосходящие конструкционные сплавы по прочности и имеющие при этом меньшую плотность [1].

Многие современные композитные производства ориентируются на препреговые технологии, так как использование препрегов позволяет формировать высококачественные изделия с минимальной пористостью и низкой вероятностью брака, с оптимальным соотношением волокно/связующее, что позволяет стабилизировать механические свойства материала. Препреги – это композитные полуфабрикаты, представляющие собой текстильные формы (ткани, однонаправленные ленты), пропитанные неотвержденной (частично отвержденной) термореактивной смолой или термопластами. Для формования препрегов на основе термореактивных связующих, как правило, необходимо избыточное давление 0,09–0,6 МПа и температура 90–180°C.

Краткая характеристика основных безавтоклавных вариантов препреговой технологии представлена в таблице 1.

В продолжение развития препреговой технологии формования объемных изделий из ПКМ нашим коллективом была разработана и запатентована технология, сочетающая в себе подход термокомпрессионного формования, раздува эластичным мешком и формо-

Таблица 1. Основные безавтоклавные варианты препреговой технологии изготовления ПКМ.

Технология	Описание
Раздув эластичным мешком	Давление создается с помощью надуваемого эластичного мешка, помещенного в формообразующую часть оснастки. Преимущество: Контроль и регулировка внутреннего давления. Недостатки: Сложности в изготовлении эластичного мешка и его быстрая деградация, 100% брак в случае разгерметизации мешка, имеются ограничения по форме и геометрии изделия.
Термокомпрессионный метод	Давление создается благодаря расширению при нагревании вкладыша из материала с высоким КЛТР (кремнийорганические эластомеры, полиамид), помещенного в формообразующую часть оснастки. Преимущество: Возможность развития высокого давления (до 2–3 МПа). Недостатки: Необходима высокая точность при изготовлении вкладыша, имеются ограничения по форме и геометрии изделия, сильная зависимость внутреннего давления от температуры (риск чрезмерного оттока связующего).
Формование сердечником из пенопласта	Давление создается путем сжатия вкладыша из пенопласта, исходные габариты которого превышают габариты замкнутой полости конечного изделия. Преимущество: Возможность получения изделий с полностью замкнутыми полостями. Недостатки: Повышенная вероятность брака из-за смещения или замытия слоев сырого препрега и хрупкого разрушения сердечника при сжатии заготовки в оснастке.

вания сердечником из пенопласта [3]. В основе технологии лежит принцип изготовления закрытопористого газонаполненного сердечника, способного при нагревании в свободном состоянии расширяться подобно эластичному мешку, или в замкнутой оснастке оказывать давление на стенку. Подобно термокомпрессионной технологии, внутреннее давление в оснастке зависит от температуры пеноматериала [4]. Газонаполненный сердечник получают расширением и монолитизацией полимерной композиции (или форполимера) в закрытой оснастке при повышенной температуре, таким образом, отсутствует необходимость во фрезеровании пеноматериала (как в технологии формования пенопластовым сердечником), и коэффициент использования полимерной композиции приближается к 100%.

В основе химического состава полимерной композиции находятся термопластичные полимеры (или форполимеры) в сочетании с инкапсулированными в термопластичные оболочки физическими порофорами и системой функциональных добавок. Из одной и той же полимерной композиции могут быть получены пенопласты разной плотности. Как правило, верхнее значение диапазона плотностей определяется кажущейся плотностью композиции, а нижнее значение зависит от рецептуры и составляет 50–200 кг/м³. Данная технология формования и полимерные композиции для изготовления закрытопористых газонаполненных сердечников зарегистрированы под торговой маркой «Синтерм»®. Подробная схема технологии «Синтерм» представлена на рис. 1.

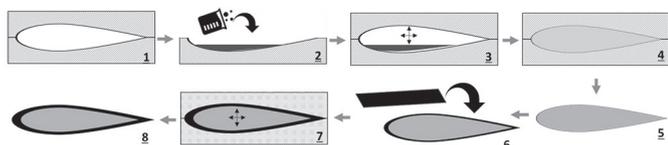


Рис. 1. Схема технологии «Синтерм»

В обработанную разделительным составом оснастку для изготовления сердечника (1) помещают навеску Синтерма (2), исходя из объема полости и планируемой плотности сердечника. Плотность сердечника определяет его внутреннее давление, которое будет развиваться на этапе формования ПКМ, и прочность в изделии. Масса навески Синтерма определяется по формуле:

$$m = k \cdot \rho \cdot V_0,$$

где m – масса навески Синтерма (г); k – корректирующий коэффициент; ρ – целевая плотность пеноматериала (г/см³); V_0 – объем формообразующей полости оснастки (см³).

Корректирующий коэффициент зависит от марки используемого Синтерма и обычно равен 1,01–1,05. Далее смыкают оснастку и производят первичный нагрев до температуры 110–160°C (3) (температура и время обработки зависят от марки Синтерма и массивности оснастки). В результате порошковая композиция Синтерм расширяется и спекается в монолитный сердечник (4). Оснастку охлаждают до температуры менее 50°C и извлекают закрытопористый газонаполненный сердечник (5). На сердечник или в оснастку конечного изделия выкладывают препрег (6), температура отверждения которого должна находиться в диапазоне 100–150°C. Полуфабрикат помещают в оснастку готового изделия (7) и нагревают в соответствии с рекомендациями на препрег. Сердечник из Синтерма нагревается и в зависимости от плотности создает внут-

реннее давление 0,2–1,2 МПа, что способствует качественной проформовке препрега. Оснастку охлаждают до 50°C, размыкают и извлекают готовое изделие (8). Так как расширение сердечника происходит во все стороны, то материал также способен качественно формовать закладные элементы или ребра жесткости внутри конструкции.

Изготовление сердечника из Синтерма и готового изделия ПКМ возможно организовать в одной оснастке, для этого по форме полости оснастки могут быть изготовлены композитные, силиконовые или напечатанные на 3D-принтере вкладыши, толщина стенки которых будет уменьшать габариты формы на необходимую для выкладки препрега толщину.

Различные марки Синтерма могут использоваться для придания отформованному изделию дополнительных свойств: высокой прочности и стойкости к удару, пониженной пожарной опасности, пониженной плотности. Также разработаны специальные марки Синтерма, обеспечивающие формование при пониженной температуре (от 100°C), растворимость в воде для изготовления пустотелых изделий, высокую мягкость и гибкость.

Краткое описание полимерных композиций Синтерм представлено в таблице 2.

Порошковые марки Синтерм используются для изготовления сердечников с толщиной стенки не менее 2 мм. Листовые марки Синтерм Флекс могут быть использованы при формовании тонкостенных изделий из ПКМ с толщиной стенки от 0,8 мм.

Пеноматериалы Синтерм 1732 и Синтерм 1750 хорошо себя рекомендовали для формования спортивного инвентаря, мебели и других композитных изделий, подвергающихся воздействиям ударных нагрузок ввиду высокой демпфирующей способности пеноматериала. Синтерм 1732 рекомендуется использовать при формовании ПКМ из препрегов с температурой отверждения в диапазоне 130–150°C, Синтерм 1750 рекомендуется использовать при переработке препрегов с температурами отверждения 100–120°C.

Зависимость прочностных характеристик сердечника из материала Синтерм 1732 от плотности представлена на рис. 2.

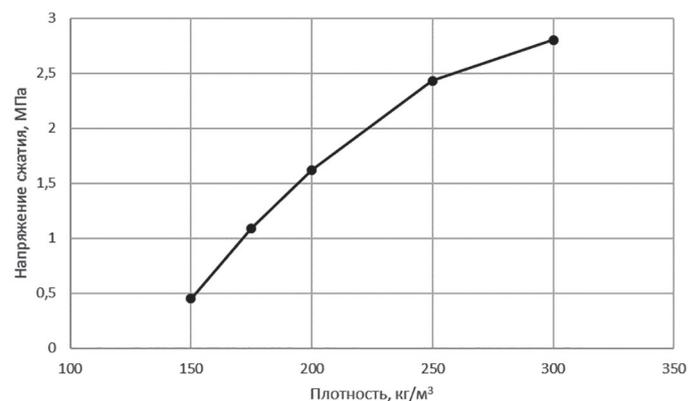


Рис. 2. Зависимость напряжения сжатия от плотности при деформации 5% для пеноматериалов на основе Синтерм 1732.

Пеноматериал на основе полимерной композиции Синтерм 1734 относится к категории самозатухающих материалов, что может быть использовано при изготовлении изделий из ПКМ с требованиями пониженной пожарной опасности, например, деталей интерьера гражданской авиации.

Таблица 2. Основные характеристики полимерных композиций Синтерм

Свойства	Марка Синтерм					
	1732	1750	1734	2315	Флекс Т100	Флекс Т150
Внешний вид	подвижный порошок белого или бежевого цвета				лист толщиной 0,5–3 мм	
Рекомендуемый диапазон плотностей пеноматериала сердечника, кг/м ³	150–300			60–250	250–900	
Температура формования сердечника из полимерной композиции, °С	140	110	140	140	110	150
Пожарная опасность	горючий		самозатухающий	горючий		
Температура формования изделия из ПКМ, °С	130–150	100–120	130–150	130–140	90–120	130–150
Диапазон термокомпрессионного давления при минимальной и максимальной плотности и средней температуре формования, МПа	0,16–0,38	0,22–0,40	0,20–0,40	0,22–0,85	0,25–1,5	0,2–1,2

Отличительной особенностью полимерной композиции Синтерм 2315 является способность к созданию давления термокомпрессии более 0,2 МПа при плотностях от 60 кг/м³, что необходимо для изделий, где ключевым параметром является низкий вес, например, лопасти летательных аппаратов [5] или элементы конструкций, такие как рама БПЛА. Зависимость давления термокомпрессии от плотности и температуры для сердечников из композиции Синтерм 2315 представлена на рис. 3 и 4 соответственно.

Пленочные форполимеры Синтерм Флекс Т100 и Синтерм Флекс Т150 базируются на полимерной композиции с вязкоупругими свойствами [6]. Пеноматериалы на их основе обладают гибкостью и мягкостью и могут быть использованы не только в качестве материала сердечника для формования изделий ПКМ, но и в качестве самостоятельных мягких вкладышей для защитной спортивной экипировки.

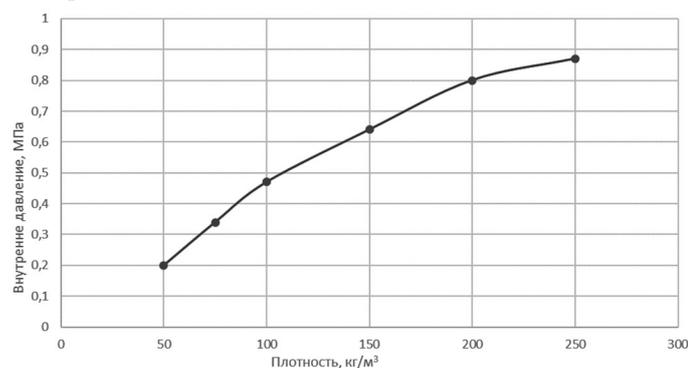


Рис. 3. Зависимость давления термокомпрессии от плотности для пеноматериалов из Синтерм 2315 при температуре 140°C.

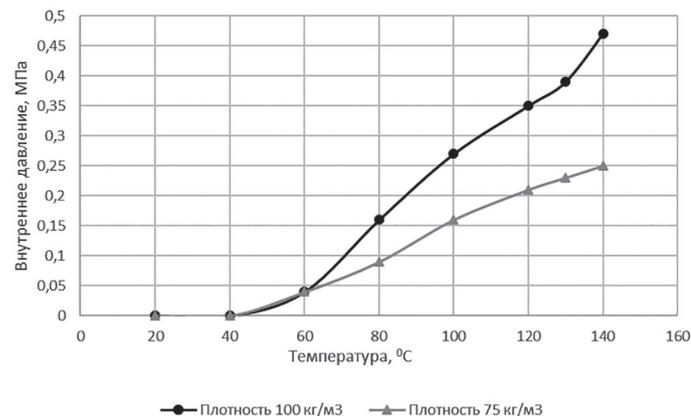


Рис. 4. Зависимость давления термокомпрессии от температуры пеноматериалов из Синтерм 2315 плотности 100 и 75 кг/м³.



Рис. 5. Пример углепластиковых изделий, изготовленных с использованием технологии «Синтерм». а - хоккейная клюшка «Заряд» Синтерм 1732; б - Подводное крыло гидрофйла Синтерм 2315.

Полимерная композиция Синтерм-Аква разработана на основе водорастворимого термопласта, порофора и системы наполнителей, облегчающих растворение материала в воде. Давление термокомпрессии для сердечника из Синтерм-Аква составляет до 1,2 МПа, температура использования 120–130°C. Сердечник из Синтерм-Аква может быть удален промывкой в воде с получением пустотелого изделия.

На рис. 5 представлены фотографии некоторых углепластиковых изделий, изготовленных при помощи технологии Синтерм [7].

Таким образом, разработана новая технология формования ПКМ из препрегов, заключающаяся в изготовлении и применении закрытопористого пенопластового сердечника из специализированной полимерной композиции в закрытой формообразующей оснастке. Благодаря этому коэффициент использования материала приближается к 100%, что выгодно отличается по экономическим и экологическим причинам от технологии фрезерования пенопластовой плиты из полиуретановых или пеноакрилимидных пен, где коэффициент использования материала не превышает 40%. На стадии изготовления сердечника возможно варьирование плотности пеноматериала в широком диапазоне. Изготовленный сердечник, подобно эластичному формующему мешку под давлением, способен к расширению в свободном объеме и созданию давления внутри закрытой оснастки до значений, необходимых для качественного формования препрегов, причем возможно формование не только стенок, но и ребер жесткости и конструктивных перегородок. Широкий марочный ассортимент полимерных композиций для изготовления сердечника со специальными свойствами позволяет выбрать материал практически для любого ПКМ изделия: с повышенной стойкостью к удару; пониженной массы; пустотелого, имеющего требования по пожарной опасности.

Литература

1. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. 2-е изд., испр. и доп. Санкт-Петербург: НОТ. 2010. 822 с.
2. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносое А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №11 (83). С. 22–36.
3. Бабин А.Н., Платонов М.М. Порошковый форполимер термокомпрессионного синтактического пенопласта / Патент РФ, RU 2 709 129 C1 (Опубл.16.12.2019. Бюл. №35).
4. Галиев А.Н., Бабин А.Н., Мыррин В.Н., Козловский А.В., Махотин Д.Н., Платонов М.М. Новые решения в области термокомпрессионного формования изделий из ПКМ // Полимерные материалы. 2022. №3. С. 8–14.
5. Галиев А.Н., Махотин Д.Н., Мыррин В.Н., Козловский А.В. Лопасть воздушного винта и способ ее изготовления / Патент РФ, RU 2 749 051 C1 (Опубл. 03.06.2021. Бюл. №16).
6. Бабин А.Н., Платонов М.М. Термопластичная эластомерная композиция с демпфирующими свойствами и способ ее применения / Патент РФ, RU 2 784 736 C1 (Опубл.29.11.2022. Бюл. №34).
7. Простая технология для сложных изделий. ООО НИЦ Современные полимерные материалы. URL: <https://synterm.ru> (дата обращения: ДД.ММ.ГГГГ).

Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей полиамидокислот

Properties of polyimide foams obtained using water-soluble salts of polyamide acids

*В.М. СВЕТЛИЧНЫЙ, К.С. ПОЛОТНЯНЩИКОВ, Е.М. ИВАНЬКОВА,
А.Г. ИВАНОВ, Г.В. ВАГАНОВ, Л.А. МЯГКОВА, Е.Н. ПОПОВА, В.Е. ЮДИН*

*V.M. SVETLICHNYI, K.S. POLOTNYANSHCHIKOV, E.M. IVAN'KOVA,
A.G. IVANOV, G.V. VAGANOV, L.A. MYAGKOVA, E.N. POPOVA, V.E. YUDIN*

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, Russia
konstantin.polotn@gmail.com

Осуществлен синтез пенополиимидов, получаемых в результате термообработки лиофилизированных водорастворимых триэтиламмонийных солей полиамидокислот на основе диангидридов 3,3',4,4'-дифенилоксид-, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Проведено исследование структуры и морфологии полученных пенообразцов. Представлены результаты по оценке механических свойств и термостойкости полученных пенополиимидов.

Ключевые слова: водорастворимые соли полиамидокислот, механические свойства, полиимиды, пенополиимиды, структура, термостойкость

The synthesis of polyimide foams obtained as a result of heat treatment of lyophilized water-soluble salts of polyamide acids based on dianhydrides of 3,3',4,4'-diphenyloxide-, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acids and 4,4'-diaminodiphenyl ether was carried out. A study of the structure and morphology of foam samples obtained was carried out. The results of evaluating the mechanical properties and thermal stability of the resulting polyimide foams are presented.

Keywords: water-soluble salts of polyamic acids, mechanical properties, polyimides, polyimide foams, structure, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-29-32

Введение

Полиимидные пены (ПИП) имеют перспективное применение в области микроэлектроники, космонавтики, воздухоплавания, морского применения и транспортировки благодаря отличной теплоизоляции, гашению вибрации, термической стабильности и огнестойкости [1–5].

Для получения полиимидных пен в основном используется процесс, который основан на применении химической реакции алкильного эфира тетракарбоновой кислоты с диамином и образованием соответствующего форполимера. При нагревании полученного форполимера в процессе вспенивания образующийся метанол и вода могут выступать в качестве вспенивающих агентов, а дальнейшее нагревание приводит к образованию имидной структуры [6–9]. Однако данный метод получения пористых материалов путем вспенивания форполимера требует учитывать такие факторы, как доступность и стоимость сырья, анизотропию свойств в объеме пеноматериала, его гибкость, а также технологичность процесса вспенивания [10].

Перспективной альтернативой вышеупомянутому методу вспенивания может быть метод получения пористой полиимидной структуры при использовании водорастворимой аммонийной соли полиамидокислоты [11], ее лиофилизации и дальнейшей термообработки.

Метод получения пенополиимидов на основе лиофилизированных солей ПАК имеет следующие преимущества: возможность получения однородных образцов заданной формы, экологичность (т.к. требует использования органического растворителя только на стадии получения полиамидокислоты), возможность регулирования структуры и свойств получаемых пенополиимидов без введения поверхностно активных веществ (ПАВ) или других добавок, т.к. образование пористой структуры происходит при заморозке водного раствора соли ПАК и возгонке растворителя (воды). Данная методика используется для приготовления полиимидных компо-

зитных аэрогелей с различными наполнителями, а получаемые пеноматериалы обладают хорошими механическими свойствами и термостойкостью [11].

В данной работе проведено исследование структуры и морфологии образцов пен, получаемых из лиофилизированных водорастворимых солей полиамидокислот различного химического строения и продуктов их имидизации – пенополиимидов. Представлены результаты по оценке механических свойств и термостойкости полученных пенополиимидов.

Материалы и методы

В работе исследовали продукты взаимодействия 4,4'-оксидифталевого ангидрида (ДФО, CAS 1823-59-2, $T_{пл} = 225–229^{\circ}\text{C}$, фирма Molekula), диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (диангидрид БЗФ, CAS 2421-28-5, $T_{пл} = 218–222^{\circ}\text{C}$, фирма Sigma-Aldrich) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ, CAS 101-80-4, $T_{пл} = 188–192^{\circ}\text{C}$, фирма Sigma-Aldrich). Также в качестве исходных веществ использовали триэтиламин (CAS 121-44-8, хч, фирма «Компонент-реактив») и N, N-диметилацетамид (CAS 127-19-5, хч, фирма «Экос-1», свежеперегранный).

ИК-спектры образцов полимеров регистрировали на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области ($4000–400\text{ см}^{-1}$) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

ТГА проводили на приборе марки TG 209 F1 (фирма NETZSCH, Германия), ДСК – на приборе DSC 204 F1 Phoenix того же производителя. Испытания проводили в диапазоне температур от 20 до 800°C при скорости нагрева 10 град/мин (ДСК) и 20 град/мин (ТГА) в инертной среде (аргон).

Микрофотографии срезов полученных пеноматериалов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия).

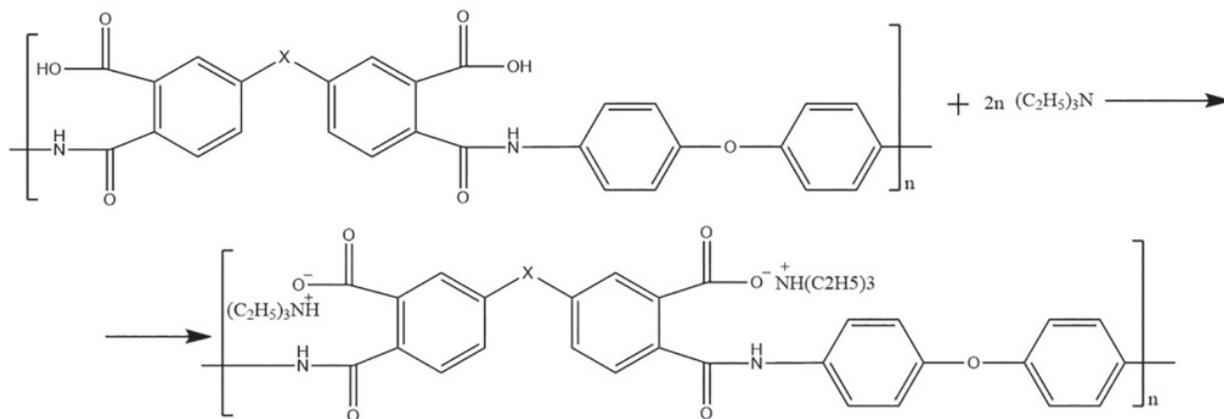


Рис. 1. Схема образования триэтилammониевой соли ПАК, где X – карбонильная или эфирная группа.

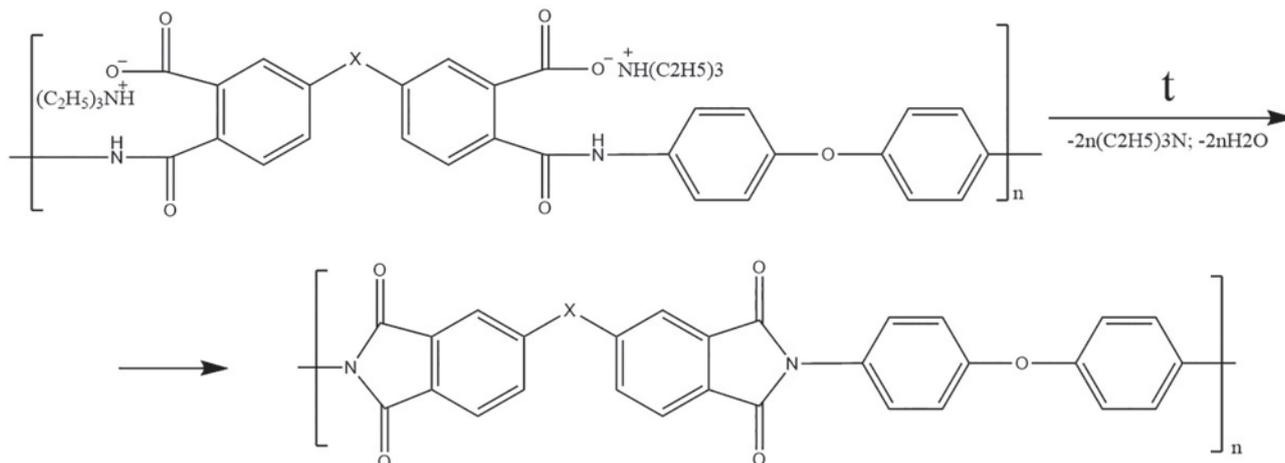


Рис. 2. Схема образования полиимида, где X – карбонильная или эфирная группа.

Для механических испытаний образцов полученных полиимидных пеноматериалов использовали испытательную машину Instron 5940.

Методика синтеза

20% растворы полиамидокислот (ПАК): ДФО–ДАДФЭ и БЗФ–ДАДФЭ в N,N-диметилацетамиде получали аналогично работе [12]. Полученный раствор ПАК разбавляли N,N-диметилацетамидом до концентрации 5% и высаживали ПАК в дистиллированную воду, многократно отмывали водой от растворителя, сушили. Затем

сухой ПАК растворяли в воде с добавлением триэтиламина (ТЭА) для получения 5% раствора соли; перемешивание раствора вели до полного растворения ПАК, схема реакции представлена на рис. 1.

Исходный раствор соли ПАК разбавляли водой до концентрации: 1, 2 и 3%, после чего новые полученные растворы помещали в лиофильную камеру в тefлоновых формах, где они сначала подвергались заморозке (скорость охлаждения 0,01 град/мин до минус 25°C), затем вода удалялась сублимацией под вакуумом в течение двух суток.

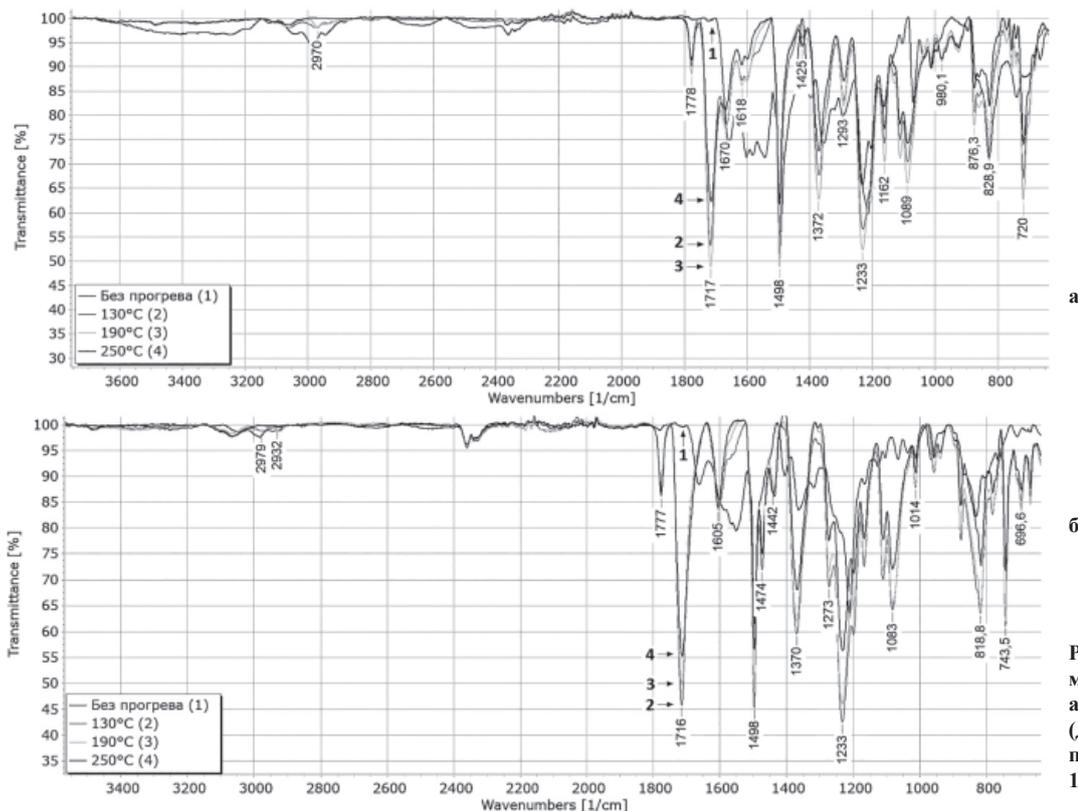


Рис. 3. ИК-спектры триэтилammонийной соли: а - ПАК (БЗФ-ДАДФЭ) и б - ПАК (ДФО-ДАДФЭ) до прогрева (1) и после прогрева при температуре 130°C (2), 190°C (3) и 250°C (4).

Полученные образцы сухой соли ПАК имидизовали в термостате в следующем режиме: нагрев до 250°C за 50 минут, затем выдержка при этой температуре в течение 60 минут (рис. 2) и получили образцы пенополиимида.

Обсуждение результатов

В результате заморозки водного раствора соли ПАК и мягкой возгонки воды формируется пористая структура. Следует отметить, что одним из основных факторов, влияющих на строение и свойства получаемого пористого образца в ходе лиофилизации, является концентрация использованного раствора соли ПАК.

Проведенная термообработка полученных лиофилизованных солей ПАК при 130, 190 и 250°C показала образование имидной структуры (рис. 2), которая подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 3 а и 3 б).

В спектрах обеих серий полимеров в области 3130–3050 см⁻¹ присутствуют полосы валентных ароматических С–Н колебаний. Полосы алифатических С–Н колебаний при 2970–2980 и 2930–2940 см⁻¹ обнаруживаются в спектрах образцов триэтиламмониевых солей ПАК и после их прогрева при 130°C. Данные полосы отсутствуют в образцах, прогретых при 190 и 250°C.

Образование полиимида подтверждается наличием полос валентных С=О колебаний имидного цикла при 1778 и 1717 см⁻¹ для структуры (БЗФ–ДАДФЭ) и 1777 и 1716 см⁻¹ для (ДФО–ДАДФЭ), отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям соответственно, а также полосы деформационных колебаний при 720 см⁻¹ в случае (БЗФ–ДАДФЭ) и 744 см⁻¹ для (ДФО–ДАДФЭ). Интенсивность поглощения данных полос растет с увеличением температуры прогрева полимера, что в совокупности с отсутствием полос в области 1650–1660 см⁻¹, отвечающих полосам С=О колебаний амидокислотных звеньев, указывает на отсутствие дан-

ных звеньев в прогретых образцах пенополиимидов, а следовательно, на их полную имидизацию.

Микрофотографии срезов образцов полученных пенополиимидов представлены на рис. 4 а и б.

С повышением концентрации исходного раствора солей ПАК уменьшается размер пор в пенополиимиде, что приводит к увеличению жесткости материала. При этом видно, что полученные пенополиимиды имеют различную структуру. В ДФО–ДАДФЭ наблюдаются пустоты вытянутой формы при более сферических порах в БЗФ–ДАДФЭ. Механические свойства и термостойкость образцов полученных пенополиимидов представлены в таблице 1.

С повышением концентрации исходного раствора соли ПАК увеличивается плотность, прочность и жесткость образцов ППИ. Обращает внимание, что система ДФО–ДАДФЭ демонстрирует более высокие значения прочности и жесткости. Так, при близких значениях плотности образцы пенополиимида, полученные из 2% раствора соли ПАК (ДФО–ДАДФЭ), имеют практически в 2,5 раза более высокие значения напряжения при сжатии и модуля упругости, чем в случае БЗФ–ДАДФЭ.

Полученные образцы пенополиимидов характеризуются высокой тепло- и термостойкостью. При этом образцы, полученные из растворов солей ПАК (ДФО–ДАДФЭ) и ПАК (БЗФ–ДАДФЭ) различных концентраций, практически не отличаются по термостойкости, а пенополиимиды структуры ДФО–ДАДФЭ характеризуются более низкой температурой стеклования.

Заключение

Таким образом, при использовании лиофилизаторов солей полиамидокислот получены пенополиимиды, характеризующиеся высокой тепло- и термостойкостью. Показана зависимость плотности, прочности и жесткости полученных образцов от концентрации

Таблица 1. Свойства пенополиимидов, полученных из лиофилизованных растворов солей ПАК после их имидизации.

Концентрация исходного раствора соли ПАК, %	Плотность, кг/м ³	Напряжение при сжатии при 10% деформации, КПа	Модуль упругости при 10% деформации, МПа	Индекс термостойкости τ_5 , °C	Температура стеклования, °C
БЗФ–ДАДФЭ					
1	10,13	0,717	0,011	552	281
2	20,39	2,643	0,035	545	281
3	34,31	15,561	0,178	553	278
ДФО–ДАДФЭ					
1	15,29	1,220	0,024	552	274
2	25,73	6,532	0,086	550	272
3	39,44	21,878	0,275	553	271

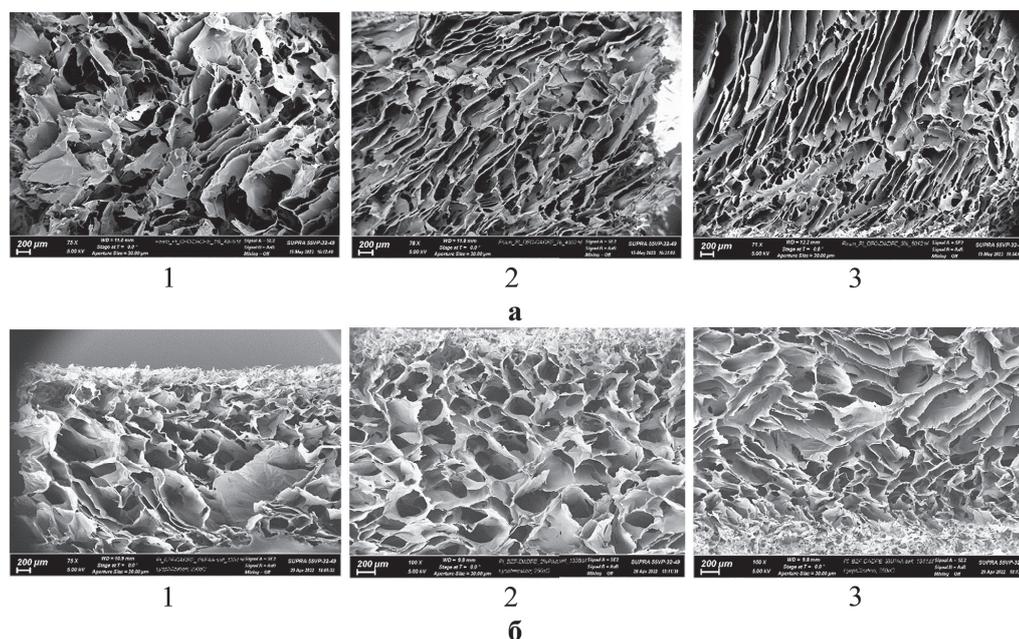


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии образцов пенополиимидов: а – ДФО–ДАДФЭ и б – БЗФ–ДАДФЭ, полученных из растворов солей ПАК разной концентрации: 1 – из 1%, 2 – из 2%, 3 – из 3%.

исходного раствора соли ПАК, а также от химической структуры пенополиимида.

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001, <https://rscf.ru/project/23-13-20001/> и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

Литература

1. Fabrication and Multifunctional Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V.12, №43. P. 48246–48258.
2. Wang Y., He T., Cheng Z., Liu M., Ji J., Chang X., Xu Q., Liu Y., Liu X., Qin J. Mechanically Strong and Tough Polyimide Aerogels Cross-Linked with Amine Functionalized Carbon Nanotubes Synthesized by Fluorine Displacement Reaction // *Composites Science and Technology*. 2020. V. 195, №2. P. 108204.
3. Xu L., Jiang S., Li B., Hou W., Li G., Memon M. A., Huang Y., Geng J. Graphene Oxide: A Versatile Agent for Polyimide Foams with Improved Foaming Capability and Enhanced Flexibility // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27, №12, P. 4358–4367.
4. Hou T.-H., Weiser E.S., Siochi E.J., St Clair T.L. Processing Characteristics of TEEK Polyimide Foam // *High Performance Polymers* 2004. V. 16, №4. P. 487–504.
5. Williams M.K., Holland D.B., Melendez O., Weiser E.S., Brenner J.R., Nelson G.L. Aromatic Polyimide Foams: Factors that Lead to High Fire Performance // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. V. 88, №1. P. 20–27.
6. Luo Y., Ni L., Yan L., Zou H., Zhou S., Liang M. Structure to Properties Relations of Polyimide Foams Derived from Various Dianhydride Components // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60, №26. P. 9489–9499.
7. Ni L., Luo Y., Qiu C., Shen L., Zou H., Liang M., Liu P., Zhou S. Mechanically flexible polyimide foams with different chain structures for high temperature thermal insulation purposes // *Materials Today Physics*. 2022. V. 26. P. 100720.
8. Pan L.Y., Zhan M.S., Wang K. Preparation and characterization of high temperature resistant polyimide foam // *Polymer Engineering & Science*. 2010. V. 50, No. 6. P. 1261–1267.
9. Qi K., Zhang G., Li S., Liu L., He Zh. Preparation and Properties of High Performance Polyimide Foam // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 221. P. 66–71.
10. Chen D.-S., Chen C.-H., Whang W.-T., Su C.-W. Novel Synthesis of Polyimide Foams with Aromatic and 1,6-Diaminohexane Imide Bonding // *Advances in Polymer Technology*. 2022. V. 2022. Article ID 3859792. doi.org/10.1155/2022/3859792
11. Wang Y.-Y., Zhou Z.-H., Zhou C.-G., Sun W.-J., Gao J.-F., Dai K., Yan D.-X., Li Z.-M. Lightweight and Robust Carbon Nanotube/Polyimide Foam for Efficient and Heat-Resistant Electromagnetic Interference Shielding and Microwave Absorption // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12, №7. P. 8704–8712.
12. Силинская И.Г., Светличный В.М., Калинина Н.А., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В. Структура растворов форполимеров аморфных и плавких частично кристаллических полиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44, №6. С. 1–6.

**Разработка новых композиционных полволоконных мембран
на основе полидецилметилсилоксана
на высокопроницаемых подложках из полисульфона для разделения C_{2+}/C_1**
**Development of novel composite polydecylmethylsiloxane hollow fiber membranes
on highly permeable polysulfone support for C_{2+}/C_1 separation**

Д.Н. МАТВЕЕВ, Е.А. ГРУШЕВЕНКО, Ю.И. МАТВЕЕВА, В.П. ВАСИЛЕВСКИЙ, И.Л. БОРИСОВ

D.N. MATVEEV, E.A. GRUSHEVENKO, YU.I. MATVEEVA, V.P. VASILEVSKY, I.L. BORISOV

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

dmatveev@ips.ac.ru

В работе была разработана новая композиционная полволоконная мембрана для выделения углеводородов C_{2+} из смеси с метаном. Была изготовлена высокоэффективная пористая полволоконная подложка из полисульфона (ПСФ). В качестве селективного слоя использовали полидецилметилсилоксан (ПДецМС) и полидиметилсилоксан (ПДМС). Сравнение результатов разделения бинарной смеси CH_4 и C_4H_{10} с использованием мембран ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ показало, что для модуля ПДецМС/ПСФ удельный поток ретентата и концентрация н-бутана в пермеате в 1,7 раза выше, а энергозатраты в 9 раз ниже.

Ключевые слова: композиционная полволоконная мембрана, пористая подложка, полисульфон, полидецилметилсилоксан, разделение углеводородов

A novel composite hollow fiber membrane has been developed for the separation of C_{2+} hydrocarbons from their mixture with methane. A high-performance porous polysulfone hollow fiber support was fabricated. Polydecylmethylsiloxane (PDecMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) were used as a thin selective layer. Comparison of the results of separation of binary mixture of CH_4 and C_4H_{10} using PDecMS/PSF and PDMS/PSF membranes showed that for the PDecMS/PSF module the specific retentate flux and n-butane concentration in the permeate are 1.7 times higher and energy consumption is 9 times lower.

Keywords: composite hollow fiber membrane, membrane, porous support, polysulfone, polydecylmethylsiloxane, hydrocarbon separation

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-33-35

Введение

Мембранное газоразделение – активно развивающаяся область применения мембранных технологий. Особый интерес представляет проблема разделения углеводородов (кондиционирование природного и попутного газа, извлечение газообразных мономеров и др.). В настоящее время имеется большой потенциал для развития этой области мембранного газоразделения с точки зрения разработки высокоселективных мембранных материалов.

Ранее нами был предложен полидецилметилсилоксан (ПДецМС) в качестве нового мембранного материала с повышенной селективностью по отношению к C_{2+} углеводородам [1]. Значение селективности ПДецМС по индивидуальным газам C_4H_{10}/CH_4 , равное 27, почти в два раза выше, чем у полидиметилсилоксана (ПДМС). Переход от индивидуальных газов к восьмикомпонентной смеси углеводородов C_1-C_4 и уменьшение толщины селективного слоя с 80 до 6 мкм (переход от плотных пленок к композиционным мембранам) привели к снижению селективности по н-бутану/метану с 27 до 16 [2, 3]. Тем не менее, это на 40 и 20% выше, чем у промышленных мембран на силоксановой основе: МДК (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) и ПОМС (HZG, Германия) соответственно. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование композиционных мембран на основе ПДецМС позволит значительно интенсифицировать процесс мембранного кондиционирования природного газа.

На сегодняшний день мембраны с селективным слоем из ПДецМС производились исключительно в плоской конфигурации. Однако с промышленной точки зрения для процессов разделения предпочтительны мембраны в виде полых волокон. Полволоконные мембраны имеют ряд преимуществ по сравнению с плоскими

мембранами, такие как высокая плотность упаковки на единицу объема, хорошая гибкость и т.д. [4].

Чем выше коэффициент проницаемости материала мембраны и чем тоньше селективный слой, тем выше будет поток пермеата через композиционную мембрану [5]. Однако при больших потоках относительный вклад подложки в общее сопротивление массопереносу не будет пренебрежимо мал. Таким образом, по мере увеличения проницаемости мембраны вклад сопротивления подложки будет становиться все заметнее. Поэтому при разработке высокопроницаемых композиционных мембран следует учитывать не только толщину тонкого селективного слоя, но и оптимизировать пористую структуру подложки для минимизации сопротивления потоку пермеата. Кроме того, нанесение селективного слоя на внешнюю поверхность полого волокна более эффективно, поскольку приводит к большой удельной поверхности мембраны в модулях.

Целью данного исследования была разработка высокопроизводительной композиционной мембраны с селективным слоем ПДецМС для эффективного разделения смеси C_{2+}/C_1 . Сравнение эффективности проводилось на мембранных модулях, состоящих из полых волокон с селективными слоями ПДецМС и ПДМС.

Экспериментальная часть

Для приготовления формовочных растворов использовали полисульфон (ПСФ, BASF), растворитель N-метилпирролидон (НМП, Acros Organics) и порообразующую добавку полиэтиленгликоль ($M_w = 400$ г/моль, Acros Organics).

Образцы полволоконных подложек из ПСФ были получены на установке, описанной в работе [6]. Для образования скин-слоя на внешней поверхности необходимо замедлить осаждение внутри

полого волокна и ускорить его снаружи. В данной работе это было обеспечено за счет подачи внутрь полого волокна инертного жидкого гексана (не смешивающегося с НМП и водой). В этом случае дистиллированная вода орошалась снаружи полимерного раствора, выходящего из устья формовочной фильеры.

Композиционные мембраны ПДецМС/ПСФ были изготовлены методом прямого нанесения покрытия погружением [7]. Подложку погружали в раствор ПДецМС на несколько минут, затем вынимали и сушили в сушильном шкафу в течение 24 часов при 100°C, где растворитель испарялся и происходило сшивание. Для сравнения на подложку из ПСФ наносили ПДМС (Sylgard-184, Dow).

Газотранспортные свойства полволоконной подложки из ПСФ исследовали волюметрическим методом с использованием индивидуальных газов гелия и углекислого газа. Объем газа, прошедшего через мембрану, измеряли с помощью газового счетчика Shinagawa (Япония). Измерения газопроницаемости проводились при комнатной температуре (23 ± 2°C) при трансмембранном давлении от 0,5 до 2 бар, в то время как давление пермеата поддерживалось постоянным на уровне 1 бар. Расчет коэффициента проницаемости проводился по формуле:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{p \cdot S} \quad (1)$$

где $(P/l)_i$ – проницаемость по индивидуальному газу i , м³/(м²·ч·атм); Q – объемный расход газа, который прошел через мембрану, м³/ч; p – трансмембранное давление, атм; S – площадь поверхности мембраны, м²;

Селективность α по паре газов рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{(P/l)_1}{(P/l)_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

Исследование газотранспортных характеристик композиционных мембран проводили по бинарной смеси газов (СН₄, н-С₄Н₁₀) на оборудовании, представленном на рис. 1.

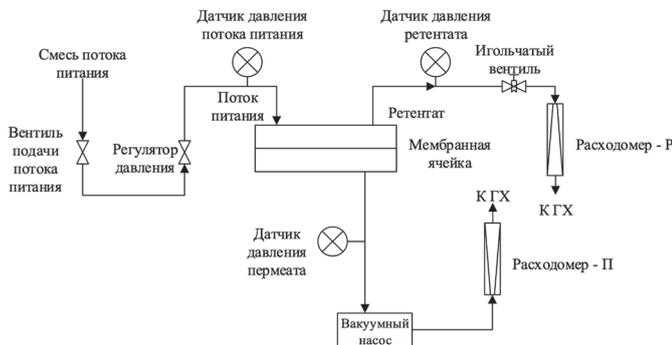


Рис. 1. Схема установки, используемой для измерения газотранспортных характеристик композиционных мембран по бинарной смеси газов.

Пористость полволоконных подложек из ПСФ определяли на приборе POROLIQ 1000 ML (POROMETER). Пористая структура характеризовалась диаметром наибольшей поры ($d_{\text{макс}}$) и диаметром наименьшей поры ($d_{\text{мин}}$), а также средним размером пор по потоку ($d_{\text{ср}}$).

Структуру мембран изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы мембран получали путем их разламывания в среде жидкого азота, затем наносили на них слой золота с помощью установки для нанесения покрытий DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золота составляла 5 нм.

Расчет мембранного газоразделительного модуля проводили по схеме, представленной на рис. 2. Расчет производился для газоразделительного мембранного модуля, необходимого для концентрирования метана от 76 об.% до 97 об.% при подаче исходной бинарной смеси С₁-С₄ с расходом 12500 м³ч⁻¹ при 25 бар. Для расчета принималась модель со следующими допущениями:

- бинарная смесь СН₄ и С₄Н₁₀;
- использовалась модель идеального вытеснения;
- структура потоков в напорном пространстве приближается к модели идеального вытеснения;

- концентрация селективно-проникающего компонента в полости высокого давления изменяется от y_f до y_p ;
- состав пермеата во всех точках дренажного пространства постоянен и равен y_p ;
- коэффициенты проницаемости компонентов в течение процесса постоянны и не зависят от парциального давления.

Основные уравнения модели:

$$\frac{y_{ph}}{1-y_{ph}} = \alpha^0 \frac{y_{fi} - p_r y_{ph}}{1-y_{fi} - p_r(1-y_{ph})} \quad (3)$$

$$\frac{y_{pk}}{1-y_{pk}} = \alpha^0 \frac{y_{ri} - p_r y_{pk}}{1-y_{ri} - p_r(1-y_{pk})} \quad (4)$$

$$F = \frac{\delta q_f \theta}{\lambda P_1} \left(\frac{y_{ph}}{y_{fi} - p_r y_{ph}} + \frac{y_{pk}}{y_{ri} - p_r y_{pk}} \right) \quad (5)$$

где y_{ph}, y_{pk} – концентрация легкопроникающего компонента (ЛПК) в пермеате в начале и в конце модуля соответственно;

y_{fi}, y_{ri} – концентрация ЛПК в исходной смеси и ретенгате соответственно; α^0 – фактор разделения; p_r – отношение давлений под и над мембраной (P_2/P_1); P_1 – давление над мембраной, Па; λ/δ – проницаемость моль/(м²·ч·Па); q_f – поток исходной смеси, моль/с; θ – доля отбора.

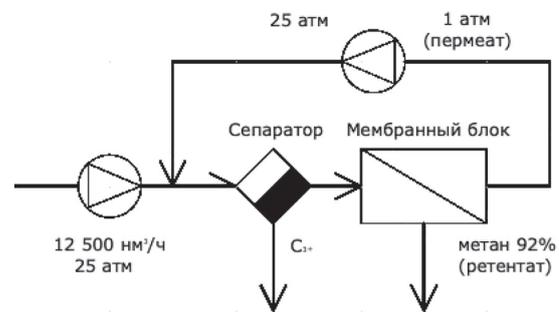


Рис. 2. Схема для расчета мембранного газоразделительного модуля.

Результаты и обсуждение

На рис. 3а показано СЭМ-изображение поперечного сечения полволоконной подложки из ПСФ. Можно заметить, что образцы полволоконных мембран имеют асимметричную структуру с тонким скин-слоем и пористым слоем, пронизанным пальцеобразными макропустотами. Мембрана имеет скин-слой на внешней поверхности.

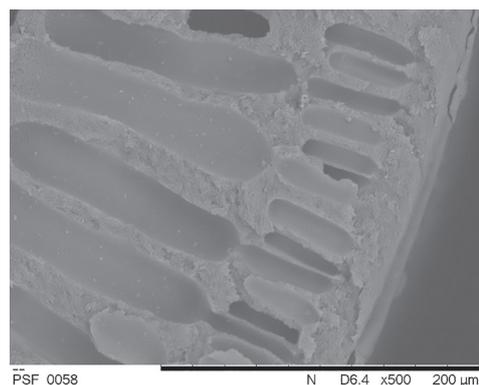
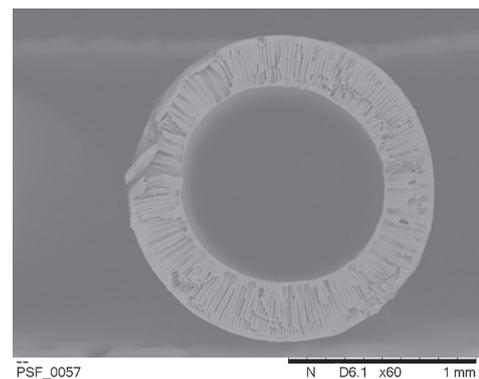


Рис. 3. СЭМ изображения поперечного сечения: а) полволоконная подложка из ПСФ, б) селективный слой из ПДецМС.

Половолоконная подложка из ПСФ демонстрирует высокую газопроницаемость по He ($165 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$) и селективность по газам He/CO₂ (3,0). Следует отметить, что значения идеальной селективности для пары газов He/CO₂ свидетельствуют о том, что в полученных мембранах реализуется транспорт, близкий к кнудсеновскому режиму течения газа. В режиме Кнудсена идеальная селективность для пары газов He/CO₂ составляет 3,3.

По результатам порометрии средний размер пор подложки из ПСФ составляет 11 нм. Такая мелкопористая структура облегчает нанесение бездефектных тонких селективных слоев. По данным СЭМ установлено, что на внутренней поверхности подложки из ПСФ имеется большое количество пор размером 1–1,5 мкм.

Селективный слой ПДецМС был нанесен на внешнюю поверхность волоконной подложки (рис. 3б). Метод нанесения позволил получить селективный полимерный слой толщиной $2,5 \pm 0,5$ мкм. При разделении бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с использованием волоконной мембраны ПДецМС/ПСФ выявлено незначительное снижение селективности по отношению к плоской композиционной мембране [3] (селективность н-C₄H₁₀/CH₄ – 13,9), проницаемость по н-C₄H₁₀ – $1,67 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$. Сравнение разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с помощью мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ показало, что модуль с мембранами ПДецМС/ПСФ демонстрирует селективность примерно в 2,5 раза выше, чем ПДМС/ПСФ, с разницей в производительности примерно на 20 процентов (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение разделения с использованием мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ.

Газ	ПДецМС/ПСФ		ПДМС/ПСФ	
	CH ₄	н-C ₄ H ₁₀	CH ₄	н-C ₄ H ₁₀
Проницаемость, м ³ (н.у.)/(м ² ·атм·ч)	0,12	1,67	0,40	2,20
Селективность C ₄ H ₁₀ /CH ₄	–	13,9	–	5,5

В таблице 2 представлены результаты сравнения эффективности разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀ с использованием мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ. Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод, что для ПДецМС/ПСФ: - в 1,7 раза выше удельный поток ретентата; - в 9 раз ниже потребление энергии; - в 1,7 раза выше концентрация н-бутана в пермеате.

Таблица 2. Сравнение эффективности разделения мембранных модулей ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ.

	ПДецМС/ПСФ	ПДМС/ПСФ
Удельный поток ретентата, м ³ /м ²	4,2	7,3
Доля отбора	0,66	0,27
Концентрация н-C ₄ H ₁₀ в пермеате, об. %	29	50
Потребление энергии, кВт·ч/м ³ ретентата	4,5	0,5

Выводы

Была изготовлена высокопроницаемая волоконная подложка из ПСФ со скин-слоем на внешней поверхности. Проницаемость по He данной подложки составляла $165 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$, а селективность He/CO₂ – 3,0. С использованием полимера ПДецМС была разработана новая композиционная волоконная мембрана ПДецМС/ПСФ. На основании полученных экспериментальных данных о транспортных свойствах мембран ПДецМС/ПСФ и ПДМС/ПСФ выполнен расчет эффективности разделения бинарной смеси CH₄ и C₄H₁₀. В результате моделирования было показано, что для модуля с мембранами ПДецМС/ПСФ удельный расход ретентата (обогащенный метаном поток) и концентрация н-бутана в пермеате в 1,7 раза выше, а энергозатраты – в 9 раз ниже.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №19-19-00647, <https://rscf.ru/project/19-19-00647/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХ РАН.

Литература

- Grushevenko E., Borisov I., Bakhtin D., Bondarenko G., Levin I., Volkov A. Silicone rubbers with alkyl side groups for C3+ hydrocarbon separation // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. V. 134. P. 156–165.
- Borisov I., Grushevenko E., Anokhina T., Bakhtin D., Levin I., Bondarenko G., Volkov V., Volkov A. Influence of side chains assembly on the structure and transport properties of comb-like polysiloxanes in hydrocarbon separation // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 22. P. 100598.
- Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 241. P. 116696.
- Peng N., Widjojo N., Sukitpaneevit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T.S., Lai J.Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future // *Progress in Polymer Science*. 2012. V. 37, №10. P. 1401–1424.
- Mokarizadeh H., Moayedfard S., Maleh M.S., Mohamed S.I.G.P., Nejati S., Esfahani M.R. The role of support layer properties on the fabrication and performance of thin-film composite membranes: The significance of selective layer-support layer connectivity // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 278. P. 119451.
- Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevsky V.P. Effect of draw ratio on the morphology of polysulfone hollow fiber membranes // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. P. 35–356.
- Liang C.Z., Yong W.F., Chung T.S. High-performance composite hollow fiber membrane for flue gas and air separations // *Journal of Membrane Science*. 2017. V. 541. P. 367–377.

Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий при Кабардино-Балкарском государственном университете (КБГУ)

Center for Advanced Materials and Additive Technologies at Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМАТ) при Кабардино-Балкарском государственном университете (КБГУ) берет начало с 60–70-х годов XX века, когда в КБГУ одним из ведущих ученых нашей страны в области науки о полимерах профессором А.К. Микитаевым (1942–2017) были созданы отраслевая лаборатория «Термостойкие полимеры в электронной технике», НИИ высокомолекулярных соединений и ОКТБ «Марс».

На базе этих структур в 2008 году был сформирован научно-образовательный центр «Полимеры и композиты» (НОЦ) Кабардино-Балкарского государственного университета.



Рис. 1. Центр передовых материалов и технологий при Кабардино-Балкарском государственном университете (КБГУ).

В период функционирования НОЦ «Полимеры и композиты» был получен ряд оригинальных научных результатов в области синтеза поликонденсационных полимеров различного класса, разработки рецептур и технологий изготовления композитных и нанокомпозитных материалов на основе поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и органоимодифицированных глин, поддержанных в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России», Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

Коллективом НОЦ успешно выполнены два проекта по созданию высокотехнологичного производства новой полимерной продукции в рамках Постановления №218 Правительства Российской Федерации.



Рис. 2. Добро пожаловать в наш Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМАТ).

В 2014 году на базе НОЦ совместно с Фондом перспективных исследований создана Лаборатория прогрессивных полимеров, которую возглавила ученица профессора А.К. Микитаева, доктор химических наук, профессор С.Ю. Хаширова.

В 2017 году Лаборатория прогрессивных полимеров была преобразована в научно-исследовательский Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМАТ) при Кабардино-Балкарском государственном университете.

Работа центра направлена на обеспечение технологического суверенитета страны в области стратегически важных полимерных материалов.

Работу Центра возглавляет доктор химических наук, профессор С.Ю. Хаширова.

К выполнению научных работ на сегодняшний день привлечено 27 высококвалифицированных молодых специалистов в области материаловедения полимерных материалов и аддитивных технологий (из них 3 доктора, 20 кандидатов химических и технических наук по специальности «Высокомолекулярные соединения»).

В сферу научных интересов Центра входит шесть основных направлений:

- синтез и исследование свойств новых мономеров, олигомеров и полимеров на их основе;
 - синтез конструкционных и суперконструкционных полимеров (полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов, полиимидов, полифениленсульфида), а также композитов на их основе;
 - разработка связующих, пластификаторов, адгезивов, функциональных композитных материалов – электропроводящих, радионепрозрачных, антифрикционных, огнестойких и др.;
 - разработка и совершенствование технологий 3D печати полимерных материалов;
 - аддитивное изготовление из конструкционных и суперконструкционных полимеров изделий для авиационно-космической отрасли, оборонно-промышленных предприятий и медицины;
 - синтез и исследование полимеров медицинского назначения (полиэлектролитов, биосовместимых полимеров).
- В настоящее время в ЦПМАТ работают следующие специализированные лаборатории:
- лаборатории синтеза полимеров;
 - лаборатория полимеров специального назначения;
 - лаборатория функциональных полимеров;
 - лаборатория биомедицинских полимеров;
 - лаборатория полимерных композиционных материалов;
 - лаборатория структурных и термических исследований;
 - лаборатория физико-химии полимеров;
 - лаборатория хроматографических исследований;
 - лаборатория реологии полимеров;
 - лаборатория исследования огнестойкости полимеров;
 - лаборатории аддитивных технологий и моделирования;
 - лаборатории аддитивного производства персонализированных имплантатов.



Рис. 3. Лаборатория по синтезу новых полимеров



Рис. 4. В лаборатории исследования огнестойкости полимеров



Рис. 5. Установка по производству филамента из полимерных материалов.



Рис. 6. Лаборатория аддитивных технологий и моделирования - 3D – принтеры (FDM, SLS, SLA) и новое изделие из полимерных материалов, полученное 3D-печатью.

В Центре проводится полный инновационный цикл разработок: от синтеза полимера и создания композиционного материала до переработки их в изделие экструзией, литьем, 3D-печатью, фрезерованием, прессованием и комплексных испытаний на эксплуатационные свойства.

В 2023 году открыто новое направление исследований по развитию технологии создания объёмных моделей на клеточной основе с использованием 3D-печати и создана оборудованная лаборатория 3D-биопринтинга.

В Центре функционируют более десяти 3D принтеров, основанных на различных методах печати (FDM, SLS, SLA). Принтеры размещены в «Лаборатории аддитивных технологий и моделирования» и «Лаборатории аддитивного производства персонализированных имплантатов».

Впервые в РФ разработан 3D принтер для лазерного спекания суперконструкционных полимеров (разработаны КД, ПО и собран демонстрационный образец, который успешно прошел испытания для спекания полиэфирэфиркетон).

По заказу ПАО «Иркут» разработаны специальные композиты для 3D-печати узлов системы кондиционирования воздуха магистрального самолета МС-21.

Центр оснащен участком опытно-промышленного производства, в котором расположено оборудование полупромышленного назначения для синтеза и переработки полимеров и композитов.



Рис. 7. Литье под давлением и экструзия изделий из супертермостойких полимерных материалов.

ЦПМАТ тесно сотрудничает с исследовательскими центрами нашей страны. Выполняются совместные проекты с АО «Композит» (Роскосмос), Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Федеральным исследовательским центром проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), созданы сетевые лаборатории по полимерным композиционным материалам с Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого (СПбПУ), Тульским государственным университетом (ТулГУ).

Коллективом ЦПМАТ успешно выполнены более десяти крупных научных проектов, и в настоящее время реализуются четыре проекта в области синтеза высокоэффективных полимерных материалов, разработки полимерных композиционных материалов, полимерных аддитивных технологий.

В рамках выполненных к настоящему времени проекта с Фондом перспективных исследований и двух проектов с АО «Композит» (Роскосмос) в рамках Федеральной целевой программы Министерства образования и науки РФ, сформирован уникальный

научно-технический задел в области создания новых прогрессивных отечественных суперконструкционных полимеров и технологий их 3D печати. Сформирован обширный банк экспериментальных данных о свойствах целого ряда суперконструкционных полимеров и композитов на их основе, который стал основой для создания цифровых двойников материалов совместно с Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого.

С Фондом перспективных исследований разработана линейка отечественных суперконструкционных полимеров и композитов для применения в аддитивных технологиях методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити и селективного лазерного спекания.

По Постановлению Правительства РФ от 7 мая 2022 г. № 1130-р коллектив Центра совместно с ГК «Титан» является исполнителем КНТП «Нефтехимический кластер» и разрабатывает технологии создания новых катализаторов и экологически безопасных и высокоэффективных марок полиэтилентерефталата и композитов на его основе.

Полученные результаты интеллектуальной деятельности защищены более чем 150 патентами РФ и «ноу-хау». Результаты проектов, выполненных коллективом Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, удостоены ряда наград на ведущих международных отраслевых выставках: 47-ая Международная выставка изобретений в Женеве «Inventions Geneva» (2019 г.); Международная выставка интеллектуальной собственности, изобретений, инноваций и технологий в Бангкоке (IPITEch 2019); Международная ярмарка изобретений в Сеуле (SIIF 2018); 69-я Международная выставка «Идеи-Инновации-Новые разработки» «iENA» (2017 г.).

Центр принимает активное участие в подготовке инженерных кадров, поддержке инновационной деятельности молодежи региона, на базе центра функционирует фабрика стартапов в области полимерных композитов и аддитивных технологий, повышают квалификацию и проходят стажировки молодые ученые со всей страны.

Коллектив Центра является соорганизатором крупнейшей в нашей стране Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», которая ежегодно собирает на своей площадке ведущих ученых и специалистов в области полимерной химии. В 2023 году в работе Конференции приняло участие более 700 человек. В рамках конференции уже второй год проходит «Полимерная школа молодых ученых».

В дальнейших планах Центра – расширение консорциумов с научными и научно-образовательными организациями для развития, наряду со сложившимися научными направлениями, междисциплинарных тематик на стыке полимерной химии с физикой, биологией, микроэлектроникой, сельским хозяйством, информационными технологиями, а также активное участие в развитии малотоннажной химии передовых полимерных материалов для укрепления технологического суверенитета нашей страны.

Руководитель
Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий
С.Ю. Хаширова

Влияние примесей ртути в сырьевом потоке «этилен» на процессы газофазной полимеризации этилена

Effect of mercury impurities in ethylene feed stream on ethylene gas-phase polymerisation processes

Т.В. КОМАРОВА, В.В. ШАШКОВ, Н.Е. КАЛАЙТАНОВА

T.V. KOMAROVA, V.V. SHASHKOV, N.E. KALAYTANOVA

ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия
Stavrolen LLC, Budennovsk, Stavropol region, Russia
Tatyana.V.Komarova@lukoil.com

Исследовано влияние примесей ртути на процесс газофазной полимеризации этилена. Влияние каталитического яда «Ртуть» на процесс полимеризации этилена двояк: яды взаимодействуют с активными центрами катализатора, тем самым подавляя их активность, а также реагируют с молекулой образующегося полимера, обрывая растущую цепь. Это приводит в результате к снижению активности катализатора за счет отравления активных центров и уменьшению молекулярной массы образующегося полимера из-за преждевременного обрыва цепи. При этом увеличивается показатель текучести расплава синтезируемого полиэтилена, снижается размер получаемых частиц порошка полимера и увеличивается плотность, поскольку сомономер не вступает в реакцию.

Ключевые слова: этилен, примеси ртути, катализатор, полиэтилен

The effect of mercury impurities on the process of gas-phase polymerization of ethylene has been studied. The effect of the MERCURY catalytic poison on the ethylene polymerization process is twofold: the poisons interact with the active centers of the catalyst, thereby suppressing their activity, and also react with the molecule of the resulting polymer, breaking the growing chain. This results in a decrease in the activity of the catalyst due to poisoning of the active centers and a decrease in the molecular weight of the resulting polymer due to premature chain termination. At the same time, the flow index increases and the size of the obtained polymer particles decreases, since the comonomer does not react.

Keywords: ethylene, mercury impurities, catalyst, polyethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-39-42

Производство полиэтилена в газовой фазе остается наиболее популярной технологией в России и в мире благодаря механической простоте и возможности производить полиэтилен в широком диапазоне ассортимента – полиэтилен высокой (ПЭВП) и средней (ПЭСП) плотности, линейный (ЛПЭНП) и бимодальный полиэтилен [1].

Основной проблемой в технологиях синтеза полимеров является повышение съема продукции с единицы массы используемого катализатора. Поэтому очень большое внимание уделяется очистке поступающего в реакторы сырья от примесей («ядов»), вызывающих дезактивацию катализаторов, и постоянному контролю содержания указанных примесей в сырье после очистки.

Производство полиэтилена низкого давления на ООО «Ставролен» осуществляется по газофазному методу. Необходимый для синтеза основной сырьевой компонент – этилен – получают путем фракционирования широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), а также прямогонного бензина, технического бутана и пропан-бутановой фракции.

ШФЛУ – сжиженный углеводородный газ, являющийся продуктом переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) и газового конденсата, поступающих с месторождений им. В. Филановского и Ю. Корчагина на газоперерабатывающую установку (ГПУ-1).

Полимеризация этилена в соответствии с технологией, реализуемой на ООО «Ставролен» (рис. 1), осуществляется в реакторах «А», «В» и «С».

Для производства полиэтилена одного сырьевого потока этилена недостаточно. Необходим катализатор, сомономер, водород, другие материалы и энергоресурсы.

Катализаторами полимеризации являются катализаторы собственного производства S-2 и S-9, представляющие собой органические соединения хрома, адсорбированные и хемосорбированные

на активированной двуокиси кремния. В реакторе «С» возможно и применение каталитической системы ВМС.

На рис. 1 представлена блок-схема производства порошка полиэтилена на ООО «Ставролен».

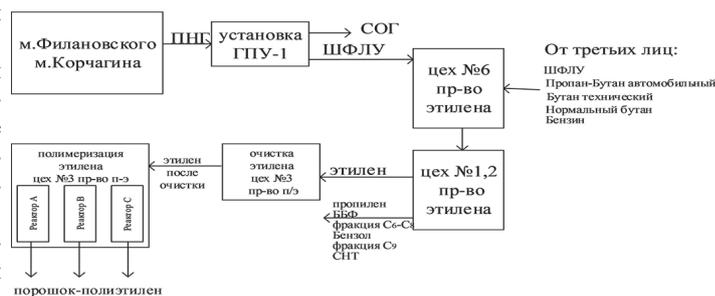


Рис. 1. Блок-схема полимеризации этилена на производстве полиэтилена ООО «Ставролен».

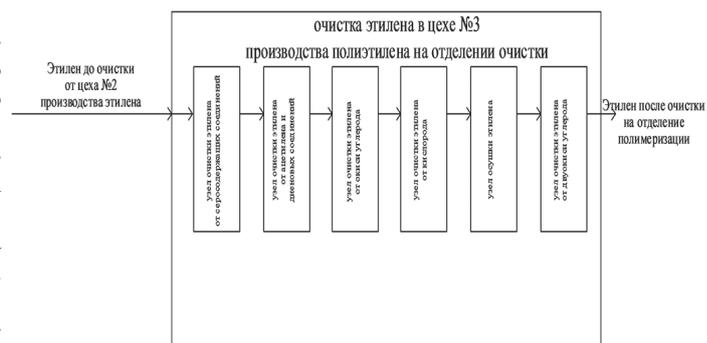


Рис. 2. Схема очистки этилена на производстве полиэтилена.

Таблица 1. Требования по содержанию в этилене каталитических ядов после прохождения стадии очистки в цехе №3.

Примесь	Сероводород, ppm масс.	Метанол, ppm об.	Ацетилен, ppm об.	O ₂ , ppm об.	Вода, ppm об.	CO, ppm об.	CO ₂ , ppm об.
Допустимое содержание, не более	0,05	0,3	0,5	0,1	0,2	0,02	0,5

Технологический процесс производства порошка газофазного полиэтилена предусматривает стадию очистки этилена от примесей в цехе №3. Согласно технологическому регламенту, поступающий из цеха №2 этилен очищается от серосодержащих соединений, ацетилена и диеновых соединений, от окиси и двуокиси углерода, от кислорода и влаги (рис. 2).

Очистка этилена от вышеперечисленных соединений перед его подачей в отделение полимеризации предусмотрена технической документацией предприятия, которая устанавливает допустимые концентрации серосодержащих примесей, непредельных углеводородов, кислорода, влаги, оксида и диоксида углерода (таблица 1). Очистка этилена от следов ртути в рассматриваемом технологическом процессе не предусматривается.

(полиэтилена, полипропилена и др.), так как ее присутствие в этилене приводит к отравлению катализаторов, поскольку она является каталитическим ядом.

Большинство отечественных стандартов и технических условий не предъявляют требований к содержанию ртути в нефти, и, как следствие, к содержанию ртути в попутном нефтяном газе (далее – ПНГ). Однако в публикации [2] указано, что при поставках на экспорт легкой нефти желательной считается концентрация ртути ≤ 1 млрд⁻¹ по массе.

С целью сбора данных для анализа технологического режима производства этилена при увеличении доли ШФЛУ в общем пуле сырья пиролиза был проведен опытно-промышленный пробег печей пиролиза с нагрузкой по ШФЛУ до 50 т/час (соотношение по массе бензин/газовое сырьё – 50/50. Средняя нагрузка по ШФЛУ составляет 25 т/час, соотношение по массе бензин/газовое сырьё – 70/30).

В данной работе был проведен анализ влияния изменения нагрузки по ШФЛУ (газового сырья) на процесс полимеризации этилена. Для анализа были использованы режимные листы реакторной системы «С» за период опытно-промышленного пробега печей с увеличенной нагрузкой на катализаторе S-2, а также режимные листы реакторной системы «С» при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час. Из отчета по опытно-промышленному пробегу использовались данные о нагрузке по ШФЛУ. Результаты анализов, полученные с использованием программы MINITAB, представлены на рис. 3–5.

На рис. 3 и 4 видно, что расход сомономера и катализатора зависит от нагрузки по ШФЛУ. С увеличением нагрузки по ШФЛУ расход сомономера и катализатора увеличивается. На рис. 5 наблюдается снижение концентрации этилена в реакторе полимеризации при увеличении нагрузки по ШФЛУ.

Очистка от ртути, которая является каталитическим ядом, поступающего в реактор газового сырья не предусмотрена в технологической цепочке производства порошка-полиэтилена (рис. 2).

Появление ртути в системе трубопроводов и технологического оборудования в значительной степени определяется ее способностью адсорбироваться на поверхности металлов. Катализатор S-2 в своей основе имеет бистрифенилсилилхромат, который отравляется ртутью по механизму блокировки: происходит блокировка активной поверхности катализатора ртутью, после чего его активность уменьшается пропорционально количеству адсорбированной ртути. При больших концентрациях ртути ее адсорбция происходит повторно на ранее дезактивированных участках. В связи с этим растет расход катализатора и количество побочных продуктов. При этом снижается концентрация основного продукта – этилена (рис. 5). То есть ртуть, блокируя активные центры катализатора, тем самым увеличивает его расход на проведение реакции полимеризации (рис. 4).

Учитывая способность ртути адсорбироваться на катализаторах очистки газовой смеси, можно предположить, что поток этилена, проходя последовательную цепочку очистки на производстве полиэтилена и проходя через аппарат очистки от серосодержащих примесей, в которых в качестве адсорбента используется смесь ZnO и CuO, донасыщается незначительным количеством ртути.

Ртуть может присутствовать в углеводородах в различных формах [2]:

- Элементарной (Hg). Встречается наиболее часто. Обладает высокой растворимостью в углеводородах.
- Органической (например, диметилртуть (CH₃)₂Hg). Часто встречается в тяжелых фракциях газового конденсата. Растворима в углеводородах;
- Ионной (HgCl₂). Обладает высокой растворимостью в воде и низкой в углеводородах;
- Частиц, т.е. ртути, адсорбированной на нерастворимых частицах, например частицах ржавчины. Эта ртуть нерастворима. Отделяется обычной фильтрацией.

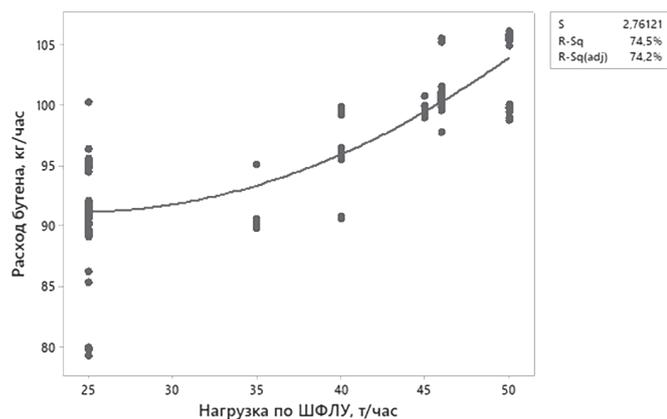


Рис. 3. Зависимость расхода бутена-1 (сомономер) от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

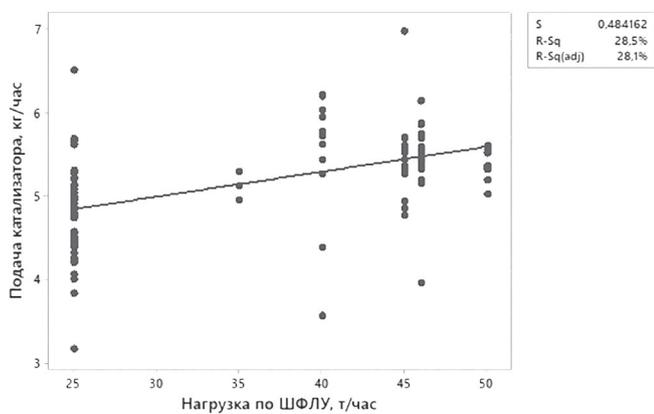


Рис. 4. Зависимость расхода катализатора (S-2) от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

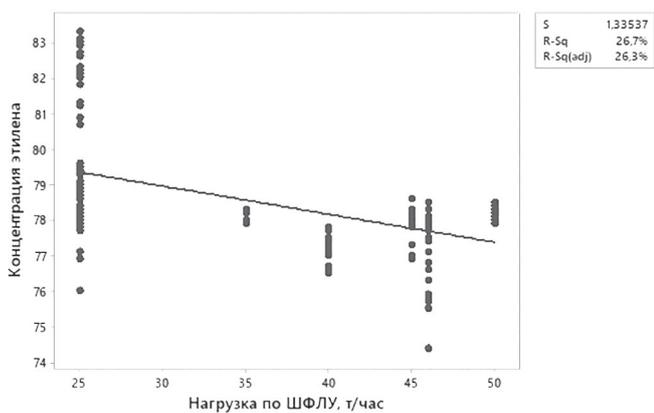
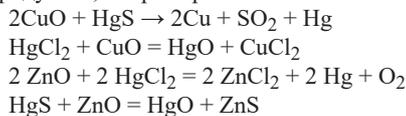


Рис. 5. Зависимость концентрации этилена [масс.%] в реакционной смеси от нагрузки по ШФЛУ в процессе полимеризации этилена.

Контроль содержания ртути очень важен при производстве полупродуктов, которые используются для синтеза полимеров

В электрохимическом ряду напряжений металлов ртуть находится правее относительно меди и цинка, т.е. является металлом с низкой активностью, поэтому реакция с оксидами данных металлов в чистом виде не пойдет.

Если ртуть находится в ионном соединении (например, в виде хлорида или сульфида ртути, она легко взаимодействует с галогенами или соединениями, содержащими серу), то при высоких температурах реакция с оксидами металлов пойдет с выпадением ртути в осадок и образованием побочных серо/хлоросодержащих продуктов, например:



Данное предположение подтверждают результаты анализов этилена, выполненных лабораторией ООО «Ставролен» до очистки (перед аппаратом очистки от серосодержащих соединений) и после очистки потока этилена (после аппарата очистки от серосодержащих соединений) (рис. 6) при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час

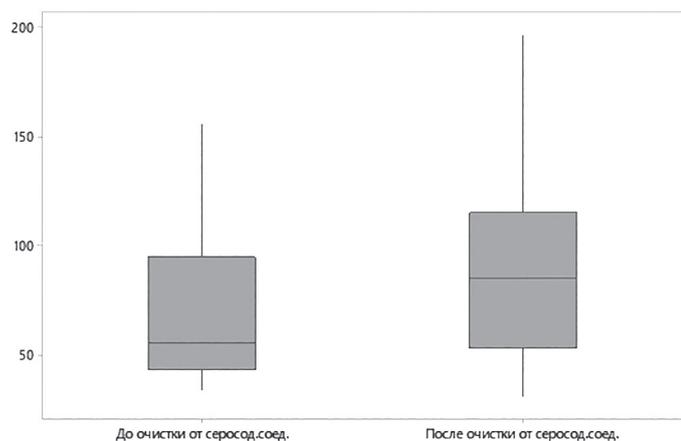


Рис. 6. Содержание ртути (нг/м³) в этилене до аппарата очистки от серосодержащих соединений и после аппарата очистки от серосодержащих соединений при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час [соотношение масс.% газовое сырьё/бензин – 33/66].

Анализ по определению содержания ртути выполняются в лаборатории ООО «Ставролен» автоматическим пиролизным анализатором содержания ртути в нефти и нефтепродуктах Mercury/PE-1000 [3]. Данный анализатор представляет собой систему элементного анализа, которая может легко измерить количество ртути, содержащейся в нефти или в природном газе, быстрым, сверхчувствительным и очень точным способом. Метод детектирования – атомная флуоресцентная спектроскопия с пределом детектирования – 0,003 нг.

Наличие каталитических ядов приводит не только к отравлению катализатора и снижению его активности, но и к образованию олигомеров и полимеров с меньшей длиной цепи в результате преждевременной реакции обрыва цепи. Олигомеры имеют более низкую температуру размягчения и плавления и, следовательно, более высокую адгезию частиц друг к другу и к поверхности аппаратов и трубопроводов. Результатом этого является возникновение налипания и забивки распределительной плиты реактора, а также линий выгрузки агломерата порошка полиэтилена, представляющего собой слипшиеся разных размеров куски порошка полиэтилена.

С учетом перспективы развития нефтегазового сектора России очевидно, что продолжится рост объемов производства по переработке газового сырья. Так, на ООО «Ставролен» планируется к 2027 году объем производства полиэтилена довести до 420 тыс. т/год. [4]. Поэтому важно провести анализ влияния содержания ртути на образование агломератов порошка полиэтилена (сырья полиэтиленового марки А2) на этапе полимеризации этилена.

Для анализа влияния содержания ртути на количество образующего агломерата порошка полиэтилена (сырьё полиэтиленовое марки А2 согласно ТУ 6-05-40-16-95 «Сырьё полиэтиленовое

и вторичный полиэтилен») был проведен ряд исследований по анализу содержания ртути в потоке «этилен после очистки» и определению количества агломерата во вскрываемом переходе линии выгрузок реакторной системы «С» полимеризации этилена.

На рис. 7 приведена зависимость количества образующегося агломерата от содержания ртути в этилене. Из-за небольшого объема выборки на момент подготовки статьи данная зависимость имеет качественный характер.

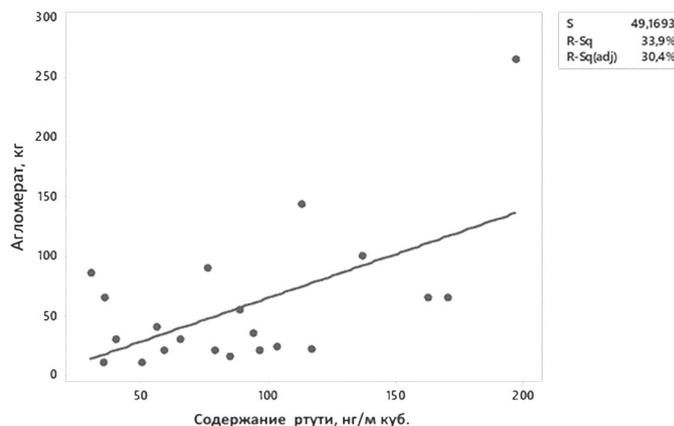


Рис. 7. Влияние содержания ртути в потоке «этилен после очистки» на образование агломерата при средней нагрузке по ШФЛУ 34,5 т/час [соотношение масс.% газовое сырьё /бензин 33/66]

Кроме того, проведен анализ показателей качества порошка полиэтилена (плотность и показатель текучести расплава (далее ПТР) при температуре 190°C и нагрузке 5 кгс.) Для сравнения использовались такие показатели качества порошка полиэтилена, как плотность (метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69) и ПТР при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ более 40 т/час.

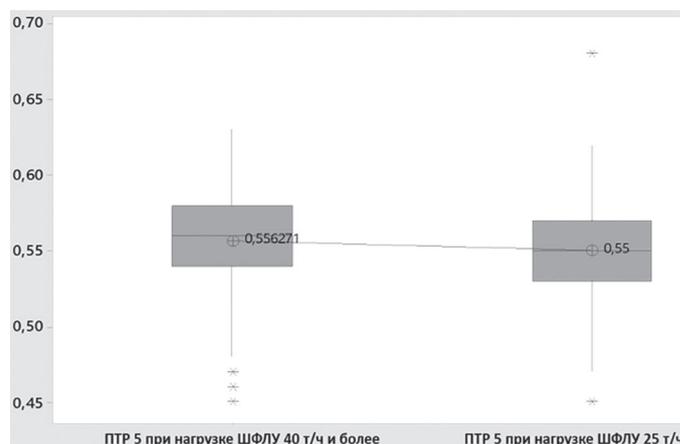


Рис. 8. Показатели текучести расплава порошка полиэтилена при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ более 40 т/час.

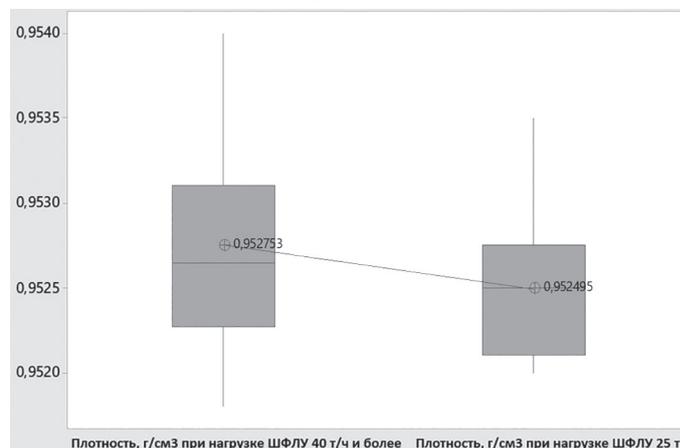


Рис. 9. Плотность порошка полиэтилена (г/см³) при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час и нагрузке по ШФЛУ 40 т/час и более.

Из анализа данных, приведенных на рис. 8 и 9, можно сделать вывод, что ширина колебания показателей качества по плотности

и ПТР при нагрузке 5,0 кг при нагрузке ШФЛУ 25 т/час снижается. Также при нагрузке по ШФЛУ 25 т/час средние значения и значения медианы совпадают, что является хорошим показателем. Отметим, что качество порошка полиэтилена при разных нагрузках по ШФЛУ было в пределах норм качественных показателей за счет подбора режима технологических параметров при процессе полимеризации персоналом цеха. Необходимость постоянного подбора технологических параметров процесса полимеризации в зависимости от качества сырья влечет за собой риск выпуска некачественной продукции.

По результатам проведенных исследований установлено, что присутствие следов ртути в потоке «этилен после очистки» оказывает негативное влияние на процесс полимеризации. Влияние каталитического яда «Ртуть» на процесс полимеризации состоит в том, что яды взаимодействуют с активными центрами катализатора, тем самым подавляя их активность, а также реагируют с молекулой образующегося полимера, обрывая цепь. В результате реакций снижается активность катализатора за счет отравления активных центров и уменьшается молекулярная масса образующегося полимера из-за преждевременного обрыва цепи. При этом растет показатель текучести, снижается размер получаемых частиц полимера и увеличивается плотность, так как сомономер не вступает в реакцию.

Если со снижением активности катализатора можно бороться путем увеличения его расхода, то последствия преждевременного обрыва цепи и образования олигомеров с более низкой температурой размягчения и плавления практически невозможно предотвратить путем изменения технологических параметров. Основным негативным последствием такой ситуации является низкая молекулярная масса продукта, повышенная адгезия частиц порошка друг к другу и к металлу, более низкие, чем у полимера, температуры плавления и размягчения. Все эти явления приводят к налипанию частиц олигомеров на внутренние поверхности реакторов и трубопроводов, изменению теплового баланса процесса синтеза, расширению ММР продукта, образованию агломератов, снижению выхода полиэтилена на единицу массы катализатора.

На данном этапе исследования установлена необходимость систематического контроля содержания ртути в этилене до очистки от серосодержащих соединений в зависимости от подачи ШФЛУ и установки оборудования для удаления ртути после очистки этилена от серосодержащих соединений.

Литература

1. ИТС 32-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. М.: Бюро НТД. 2017. [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.standard.gost.ru>. – 20.06.2023.
2. Шевкунов С.Н. Процессы переработки газового конденсата с повышенным содержанием ртути. //Актуальные проблемы добычи газа, 2018, №1(33). С. 207–215.
3. Инструкция по эксплуатации. Автоматический пиролизный анализатор содержания ртути в нефти и нефтепродуктах Mercury/PE-1 и Mercury/PE-1000. NIC Nippon instruments Corporation. 7 с.
4. Neftegaz.RU: [Электронный ресурс]. – режим доступа:
5. <https://neftegaz.ru/news/Gazohimija/683892-lukoyl-v-2027-g-zavershit-stroitelstvo-kompleksa-pererabotki-gaza-na-ploshchadke-stavrolena>. – 20.06.2023.

Исследование стойкости к гидроабразивному износу термопластичных полимеров, применяемых для защиты внутренней поверхности гидротранспортных систем

Research of resistance to hydro-abrasive wear of thermoplastic polymers used to protect the inner surface of hydraulic transport systems

В.И. СКРЕБНЕВ¹, С.Л. СЕРЖАН², Е.В. КАЛУГИНА^{1,3}

V.I. SKREBNEV¹, S.L. SERZHAN², E.V. KALUGINA^{1,3}

^{1,3} ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

² Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

² Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

³ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

vladimir.skrebnev@polyplastic.ru

В работе представлены результаты испытаний материалов на стойкость к гидроабразивному износу, а также величины эрозии исследованных материалов. Установлено, что применение термопластичных вулканизатов (ТПВ) в качестве соэкструдированного покрытия внутренней поверхности полимерных трубных систем позволяет значительно увеличить время жизни пульпопроводов при воздействии гидросмесей, в частности, хвостов обогащения железных руд. В модельном эксперименте, максимально приближенном к реальным условиям эксплуатации трубопровода, показано, что покрытия из ТПВ и термопластичного полиуретана (ТПУ) значительно превосходят по стойкости полиэтилен высокой плотности (ПЭПВ) и сталь.

Ключевые слова: пульпа, гидротранспорт, пульпопроводы, износостойкость, эрозия труб, гидроабразивный износ, гидросмеси, хвосты обогащения

The results of tests of materials for hydro-abrasive wear resistance, as well as the erosion values of studied materials, are presented. It has been found that the use of thermoplastic vulcanizates (TPV) as a co-extruded coating of the inner surface of polymer pipe systems can significantly increase the lifetime of slurry pipelines when exposed to hydraulic mixtures, in particular iron ore tailings. In a model test simulating actual operating conditions of the pipeline, it was shown that TPV and thermoplastic polyurethane (TPU) coatings are significantly superior in wear resistance to high-density polyethylene (HDPE) and steel.

Keywords: pulp, hydraulic transport, pulp pipelines, wear resistance, pipe erosion, hydro-abrasive wear, hydraulic mixtures, enrichment tails

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-43-47

Введение

При выборе материалов для изготовления технологических трубопроводов обычно руководствуются особенностями конструкции, возможностью технического обслуживания, безопасностью, экономическими и экологическими аспектами. Также необходимо соблюдать отраслевые стандарты, нормы и правила, включающие обязательные требования к технологическим трубопроводам и рекомендации. Непрерывное развитие и распространение технологий, обновление регламентирующей документации в конечном счете привели к появлению на рынке промышленных трубопроводных систем, произведенных с применением полимерных композиционных материалов (ПКМ) – термопластов, реактопластов, эластомеров и термоэластопластов. При этом ПКМ используются как для изготовления конструктивных слоев, так и для формирования дополнительных покрытий/оболочек металлических и полимерных трубопроводных систем с целью улучшения их эксплуатационных характеристик. Стеклопластиковые трубопроводы, как правило, производятся из композиций на основе полиэфирных смол и характеризуются высокой жесткостью, теплостойкостью и химической стойкостью. Резиноармированные трубопроводы обычно применяются там, где требуется повышенная стойкость к истиранию, гибкость, стойкость к агрессивным химическим средам. Трубы из крупнотоннажных термопластичных полимеров, таких как полиэтилен высокой плотности, полипропилен и поливинилхлорид, также находят приме-

нение в промышленности, но в основном используются для строительства магистральных и бытовых систем водоснабжения и стоков. Для улучшения гидромеханических свойств и защиты от коррозии наружной/внутренней поверхности трубопроводных систем из углеродистой стали часто используют покрытия на базе полиуретана, полимочевины, эпоксидных или полиэфирных смол, реже – футеровку из полиолефинов. С целью повышения стойкости к гидроабразивному износу внутреннюю поверхность стальных трубопроводов обычно футеруют резиной или полиуретаном. Полиуретановые эластомеры характеризуются высокой износостойкостью и химической стойкостью к разным средам при допустимых рабочих температурах. В отличие от резин, полиуретаны могут быть как реактопластами (для отверждаемых покрытий), так и термопластами (ТПУ), которые можно наносить на поверхность трубопровода из расплава. Следует отметить, что к настоящему моменту сохраняется импортозависимость в части одного из основных компонентов полиуретанов – изоцианатов [1–16].

В горнорудной промышленности экономическая эффективность гидротранспортирования в целом определяется энергоемкостью этого процесса и долговечностью трубопровода. Энергоемкость процесса обуславливается потерями напора, которые будут определяться величиной коэффициента гидравлического сопротивления, характеризующего, в свою очередь, внутреннюю поверхность трубопроводной системы. Эти вопросы ранее рассмотрены на примере труб с рабочей поверхностью из углеродистой стали,

полиэтилена и термопластичных эластомеров в [17]. Срок службы пульпопровода определяется его химической стойкостью и стойкостью к изнашиванию под воздействием гидроабразивной среды. Выход из строя трубопроводов в результате истирания потоками гидросмесей может приводить к загрязнению окружающей среды и простоям производства, приводящим, в свою очередь, к снижению производительности и дополнительным трудовым и финансовым затратам. Поэтому повышение долговечности трубопроводов является одной из наиболее актуальных задач, которая решается при проектировании и эксплуатации трубопровода.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы в форме пластин и труб.

Пластины изготавливали методом литья под давлением из следующих материалов: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) трубной марки ПЭ 273-83; термопластичный вулканизат (ТПВ) марки Армлен ПП ТЭП 12-55А производства ЗАО НПЦ «ПОЛИПЛАСТИК», специально разработанный для применения в ударно-динамическом режиме нагружения; термопластичный полиуретановый эластомер (ТПУ) зарубежного производства, который рекомендуется для изготовления шлангов для горнодобывающей промышленности. Основные характеристики материалов представлены в таблице 1. Пластины из углеродистой стали класса Ст 3сп изготовили механической обработкой.

Таблица 1. Характеристики материалов.

№	Показатель	ПЭВП	ТПВ	ТПУ
1	Условная прочность при растяжении, МПа	25*	4	35
2	Относительное удлинение при разрыве, %	530	605	590
3	Модуль упругости при растяжении, МПа	863	8	21
4	Твердость по Шор А	97	55	85
5	Относительная остаточная деформация сжатия (24 ч., 70°C), %	–	39	25
6	Плотность, кг/м ³	950	890	1119

* Предел текучести при растяжении

В модельном эксперименте использовали образцы в виде труб (табл. 2): труба многослойной конструкции с внутренним слоем из ТПВ Армлен ПП ТЭП-12-55А (№1); труба из ПЭВП марки ПЭ2НТ11-9 (РЕ 100), выпущенная в соответствии с требованиями ГОСТ 18599 (№2); труба стальная Ст 3сп электросварная прямошовная по ГОСТ 10704 (№3); трубки из ТПУ (№4–6), которые рекомендуются для футеровки стальных труб.

Таблица 2. Характеристики исследуемых труб.

№ образца	Внутренний диаметр	Количество слоев	Материал
1	25	2	Наружный несущий слой: ПЭВП класса РЕ 100 Внутренний слой: ТПВ
2	25	1	ПЭВП класса РЕ 100
3	25	1	Углеродистая сталь Ст3сп
4, 5, 6	25	1	ТПУ

Методы исследования

Тестирование материалов на стойкость к истиранию проводили по методу определения износа при высокоскоростном воздействии абразивных суспензий на основе требований ISO 15527, сущность которого заключается в измерении величины потери массы образца за единицу времени. Образец установленной формы (рис. 1) помещают в емкость со смесью песка и воды. Вал с образцом приводится во вращение со скоростью не менее 1200 об/мин. Износ определяют по отношению к эталонному образцу, изготовленному из трубной марки ПЭВП. Показатель «степень истирания» рассчитывается как отношение потери массы/объема образца к потере массы/объема эталона.

Интенсивность износа образцов труб в модельном эксперименте, максимально приближенном к условиям эксплуатации пульпо-

провода, оценивали на лабораторном стенде, разработанном в Санкт-Петербургском горном университете (рис. 2) [17]. Стенд представляет собой замкнутую гидравлическую систему, состоящую из расходного бака 1, наполненного гидросмесью (вода/пульпа), двух центробежных насосов 2, секций трубопроводов, запорной (3, 6, 10) и контрольно-измерительной аппаратуры (4, 5, 7–9, 12), а также теплообменного аппарата (11), по которой циркулирует гидравлическая смесь заданной концентрации.

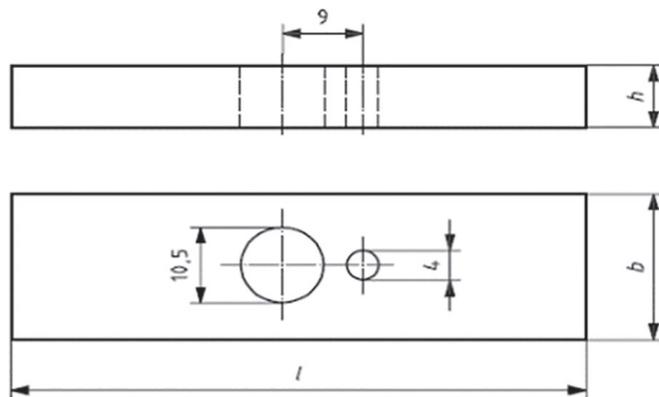


Рис. 1. Образец для оценки степени истирания на приборе для определения износа по методу ISO 15527:2010: 1 – толщина (*h*) 6,35 мм ± 0,10 мм, ширина (*b*) 25,4 мм ± 0,20 мм, длина (*l*) 76,20 мм ± 0,20 мм

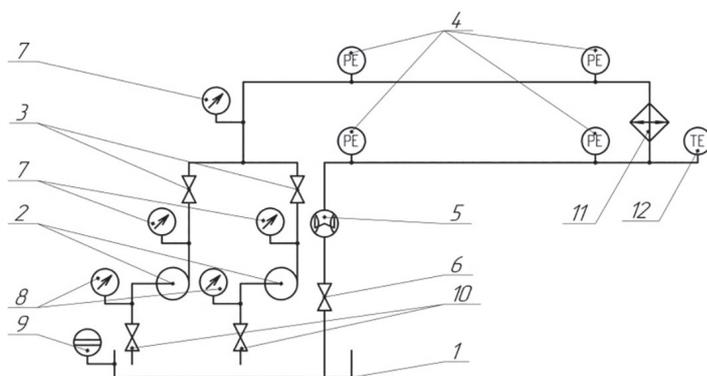


Рис. 2. Принципиальная гидравлическая схема лабораторного стенда: 1 – бак; 2 – центробежные насосы; 3, 6, 10 – шаровые краны; 4 – реле давления; 5 – расходомер; 7 – манометры с разделителями сред; 8 – вакуумметры с разделителями сред; 9 – указатель уровня; 11 – теплообменник; 12 – термометр.

Образцы для тестирования вставляли в подготовленную секцию трубопровода, которая монтировалась в систему трубопроводов фланцевыми соединениями. Система представляет собой замкнутый гидравлический контур между насосом и расходным баком. После запуска насоса гидросмесь, перемещаясь по системе трубопроводов, изнашивает внутреннюю поверхность образцов. Величина гидроабразивного износа оценивалась по потере массы образцов. Для измерения массы образцов лабораторная установка останавливалась, производился демонтаж образцов, их промывка и естественная (при комнатной температуре 25°C в течение 24 часов) и/или искусственная (в печи при температуре 70–90°C в течение 20 часов) сушка. После сушки образцы взвешивали, повторно монтировали трубопровод и проводили запуск следующего цикла испытаний.

Условия проведения испытаний:

- температура среды – до 40°C;
- давление в системе – до 0,125 МПа;
- скорость потока в образцах – до 8 м/с;
- в качестве твердого материала для получения гидросмеси использовали хвосты обогащения железной руды со средневзвешенным диаметром частиц $d_{cp} = 0,07789$ мм и средней плотностью частиц грунта – 3,1 г/см³;

Лабораторные испытания проводились в несколько циклов, отличающихся временем наработки, массовой концентрацией гидросмеси, способом сушки образцов (таблица 3). Общий объем прокачанной гидросмеси для образцов №1 и №2 составил 5704 м³, для образцов №3–6 – 6400 м³.

Анализ топографии внутренней поверхности труб до и после взаимодействия с гидросмесью проводили с помощью инвентированного светового микроскопа Leica DMILM.

Таблица 3. Этапы проведения лабораторных исследований.

№ цикла	Наработка, ч / Объем прокачанной гидросмеси, м ³	Массовая концентрация, %	Исследуемые образцы	Способ сушки
1	50/369	10–25	№ 3, 4, 5, 6	Естественная
2	50/327	30	№ 3, 4, 5, 6	Естественная
3	100/1069	38–42	№ 1, 2, 3, 4, 5, 6	Естественная
4	100/1279	38–42	№ 1, 2, 3, 4, 5, 6	Естественная
5	300/3356	40–50	№ 1, 2, 3, 4, 5, 6	Искусственная и естественная

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний образцов в форме пластин при высокоскоростном вращении в абразивной суспензии на основе смеси кварцевого песка и воды представлены в таблице 4.

Вопросы взаимосвязи динамических механических характеристик и других свойств полимеров с их стойкостью в условиях гидроабразивного воздействия ранее подробно рассмотрены в [18]. Проведенные исследования [18] показали, что шитые структуры, такие как ТПВ и резины, характеризуются максимальной стабильностью к динамическим нагрузкам. Согласно полученным данным, близкие по своим характеристикам к резине материалы ТПВ и ТПУ демонстрируют высокую стойкость к гидроабразивному износу, значительно превосходящую стойкость ПЭВП и стали (табл. 1 и 4).

Таблица 4. Степень истирания образцов в абразивной суспензии.

Тип материала	Степень истирания, %	Состав
ТПВ	3	Термопластичный вулканизат на базе этилен-пропилен-диенового каучука
ТПУ	4	Термопластичный полиуретан, представляющий собой сегментированный блок-сополимер
ПЭВП	100	Полиэтилен высокой плотности, предназначенный для производства напорных труб
Сталь	43	Углеродистая сталь класса Ст 3сп

Результаты испытаний трубных образцов в замкнутом гидравлическом контуре представлены на рисунках 3–6. Образец трубы, выполненный из материала Ст 3сп (рис. 3), на протяжении всего эксперимента теряет массу, причем зависимость потери массы от объема прокачанной гидросмеси – линейная. Для трубы из РЕ 100 также наблюдается линейное уменьшение массы (рис. 4).

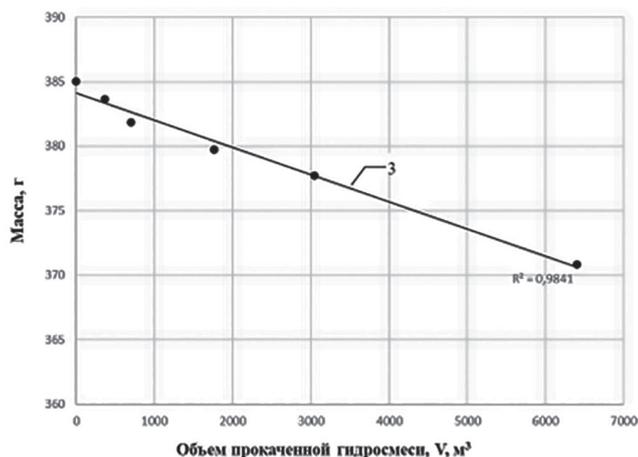


Рис. 3. Зависимость массы образца от объема прокачанной гидросмеси для стальной трубы.

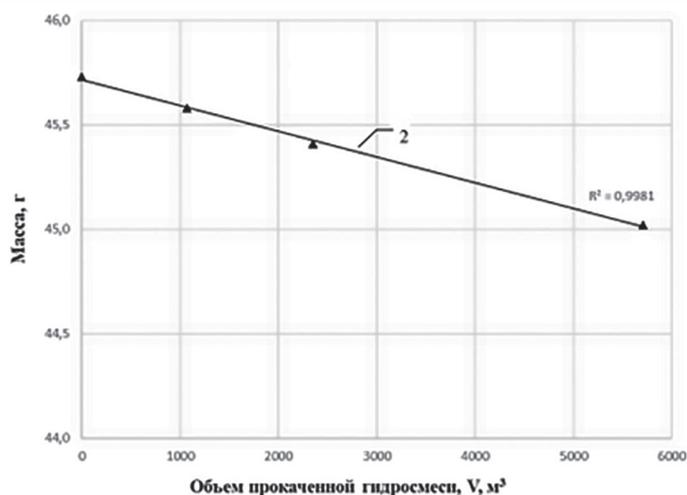


Рис. 4. Зависимость массы образца от объема прокачанной гидросмеси для полиэтиленовой трубы.

Результаты исследований [19, 20] показывают, что с увеличением концентрации гидроабразива износ возрастает линейно. Однако стоит отметить, что износ прямо пропорционален концентрации гидроабразива при значениях с только в диапазоне от 0 до 0,25% [21], а дальнейшее увеличение концентрации сказывается на износе значительно меньше. В работе [22] для образцов, изготовленных из различных марок чугунов и сталей (в т.ч. Ст 3сп), рост интенсивности износа от концентрации по линейному закону наблюдается до концентраций 4–6%, а при значениях более 10–12% концентрация не оказывает влияния на износ. Среди возможных причин замедления скорости изнашивания при определенных значениях концентраций рассматриваются такие, как увеличение частоты соударений частиц друг с другом и экранирующий эффект из-за осаждения абразивного материала в трубопроводе [16, 23]. В настоящем исследовании минимальная концентрация гидросмеси составляла 10%, а максимальная – 50%, и по полученным зависимостям массы образца от объема прокачанной гидросмеси (рис. 3 и 4) видно, что изменение содержания твердой фракции не оказало влияния на характер кривой, описывающей потерю массы.

Для образцов труб с внутренней поверхностью из ТПУ масса возрастает до определенной критической точки (максимума), после которого начинается ее уменьшение (рис. 5), что отражает экстремальный характер износа.

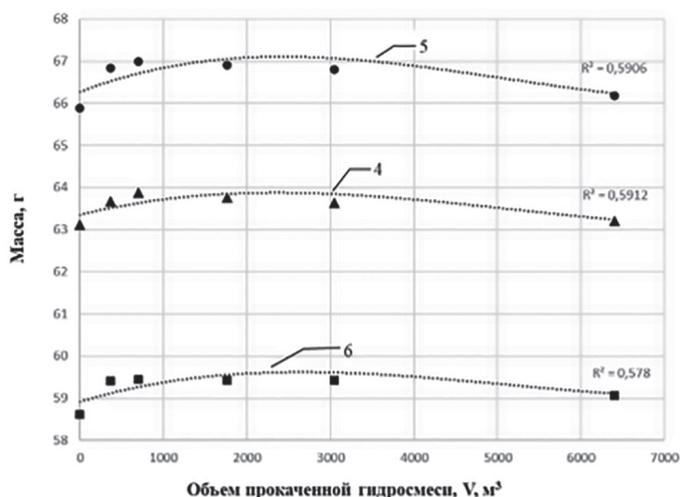


Рис. 5. Зависимости массы образца от объема прокачанной гидросмеси для труб из ТПУ.

В рамках настоящего эксперимента для образца трубы с внутренним слоем из ТПВ в исследованном временном диапазоне потери массы не зафиксированы. Характер изменения массовых потерь ТПВ аналогичен образцам из ТПУ: увеличение массы, затем стагнация – остановка увеличения массы (рис. 6), за которой должно последовать плавное снижение, которого так и не удалось достичь из-за ограниченного времени эксперимента. Явление стагнации можно объяснить наличием инкубационного периода процесса разрушения, который сопровождается набором массы

образца, обусловленным внедрением твердой фракции абразивной гидросмеси в эластичную мягкую рабочую поверхность ТПВ или ТПУ. При этом на основании полученных данных можно предположить, что у ТПВ Армлен ПП ТЭП 12-55А-901 инкубационный период по времени более продолжительный, чем у исследованных ТПУ, что вполне коррелирует с показателем твердости.

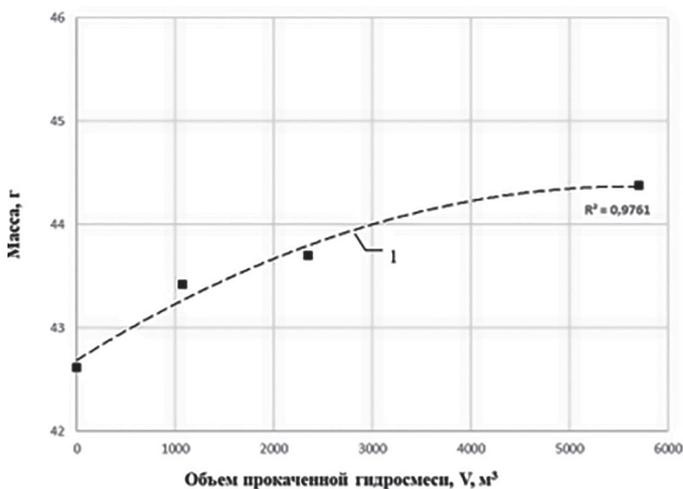


Рис. 6. Зависимость массы образца от объема прокачанной гидросмеси для трубы с рабочей поверхностью из ТПВ.

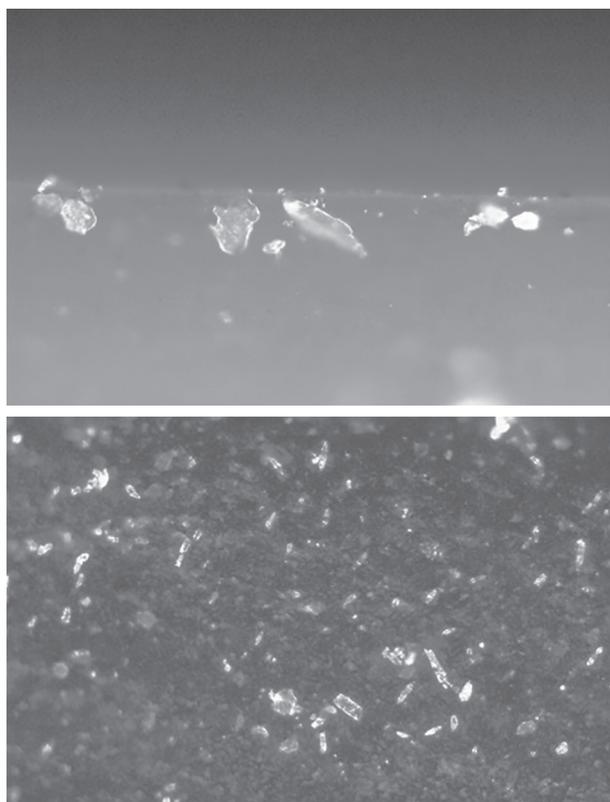


Рис. 7. Внутренняя поверхность образцов из ТПУ (а) и ТПВ (б) после взаимодействия с гидросмесью.

В работе [24] было установлено, что под ударным воздействием металлических шариков у хрупких полимеров, таких как полистирол, массовые потери можно было наблюдать с самого начала эксперимента, а отделение фрагментов материала у более пластичных полимеров начиналось только спустя определенный промежуток времени, при этом наблюдалось увеличение массы образцов вследствие внедрения эрозийных частиц. Однако по прошествии инкубационного периода масса образцов начинала линейно уменьшаться. Для подтверждения факта внедрения твердой фракции гидросмеси в поверхность образцов труб из ТПВ и ТПУ их внутренняя поверхность была рассмотрена под микроскопом. Результаты осмотра поверхности образцов представлены на рис. 7, где хорошо видны включения твердой фракции гидросмеси. В [16] отсутствие весового износа у резины в течение

длительного времени объясняется наличием продолжительного инкубационного периода процесса разрушения. При этом подчеркивается, что к моменту отделения фрагмента материала в поверхности под сошедшим слоем уже накоплено некоторое количество микрповреждений, в связи с чем инкубационный период становится в несколько раз меньше и образование трещин происходит быстрее.

Удельная интенсивность износа, выраженная в $\text{см}^3/\text{м}^3$, определена по формуле:

$$I = \frac{\Delta m}{\rho \cdot V}, \quad (1)$$

где Δm – убыль массы исследуемого образца (абсолютный износ), г; ρ – плотность материала исследуемого образца, $\text{г}/\text{см}^3$; V – суммарный объем гидросмеси, прошедший через испытуемый образец, м^3 .

Результаты расчета удельного гидроабразивного износа испытанных образцов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Интенсивность изнашивания полиэтиленовой и стальной труб.

Образец	Объем прокачанной гидросмеси V_1 , м^3	Плотность образца ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	Изменение объема ΔV , см^3	Интенсивность износа I , $\text{см}^3/\text{м}^3$ (гидросмесь №1)
PE100	5704	0,959	1,22	$1,3 \times 10^{-4}$
Ст 3сп	6400	7,850	2,36	$2,8 \times 10^{-4}$

Для образца трубы с внутренним слоем из ТПВ и образцов ТПУ величина интенсивности износа численно не определена, так как значения массы оказались выше первоначальных. Наибольшая величина изменения объема и интенсивности износа наблюдается у образца стальной трубы и составляет $2,8 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{м}^3$, а интенсивность износа полиэтиленовой трубы составила $1,3 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{м}^3$. При сравнении образцов из стали и PE 100 можно сделать вывод, что интенсивность износа у стального образца примерно в 2 раза выше.

Заключение

В процессе прокачивания гидросмеси объемом более 5700 м^3 и общей наработки более 600 часов, ТПВ и ТПУ продемонстрировали высокую стойкость к гидроабразивному износу. С учетом данных о степени истирания материалов при высокоскоростном вращении в абразивной суспензии и наличия достаточно продолжительного инкубационного периода процесса разрушения, который обычно характерен для износостойких марок резин, установлено, что в условиях гидротранспорта хвостовой пульпы интенсивность изнашивания труб с рабочей поверхностью из ТПУ и ТПВ значительно ниже, чем у напорной трубы из ПЭВП (ПЭ 100) и трубы из стали Ст 3сп, причем ПЭВП и Ст 3сп характеризуются близкими значениями объемных потерь. Проведенный сравнительный анализ интенсивности изнашивания показал, что специально разработанная экструзионная марка ТПВ Армлен ПП ТЭП12-55А демонстрирует аналогично ТПУ высокую стойкость к гидроабразивному износу. Применение труб двухслойной конструкции с внутренним износостойким слоем из Армлен ПП ТЭП12-55А, являющимся стойким к ударно-динамическим нагрузкам, гарантирует долговечность пульпопровода.

Литература

1. Дэвид А. Уиллоуби. Полимерные трубы и трубопроводы. Справочник / Дэвид А. Уиллоуби, Р. Додж Вудсон, Рик Суверленд; пер. с англ. под ред. В.В. Ковриги. – СПб: 2010. 488 с.
2. Низьев, С.Г. О противокоррозионной защите магистральных и промышленных трубопроводов современными полимерными покрытиями / С.Г. Низьев // Территория Нефтегаз. 2009. №10. С. 34–43.
3. Мустафин Ф.М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями / Ф.М. Мустафин // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Mustafin/Mustafin_3.pdf, свободный.
4. S.D. Probert. Materials for internally lining pipes / S.D. Probert, C.Y. Chu // Applied Energy. 1980. №6. P. 385–393.

5. Гуммированные детали машин / Н.С. Пенкин, В.Г. Копченков, В.М. Сербин, А.Н. Пенкин; ред. Н.С. Пенкина – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение. 2013. 245 с.
6. Metso Slurry Handling Solutions. Slurry Hose Systems. Design Manual. – 1st Edition. – Manual No. 2630-06-11-SBL/Ersmark – ENG (UK). – Sweden: Metso® Minerals (Sweden) AB, 2012. 62 p.
7. Перспективы применения полимерных материалов в гидромеханизации / Е.А. Чижов, А.Е. Чижов, С.Г. Новиков, Ю.А. Толкачев // Горный аналитический информационный бюллетень. – 2009. №51. С. 367–383.
8. Weir minerals: Linatex Rubber Products. Hose Range [сайт]. – URL: <https://www.global.weir/product-catalogue/hoses-pipes-and-spools> (дата обращения: 27.10.2021). Текст: электронный.
9. Ram Narayanaswamy. The Process of Materials Selection for Pipeline Systems Optimization for Life Cycles / Ram Narayanaswamy // Proceedings of ASME IOGPC2017. – New York, N.Y: American Society of Mechanical Engineers. 2017. Pap. №IOGPC2017-2404.
10. An overview of burst, buckling, durability and corrosion analysis of lightweight FRP composite pipes and their applicability / M. Manoj Prabhakar, N. Rajini, Nadir Ayrimlis at al. // Composite Structures. 2019. V. 230. Pap. № 111419.
11. David J. Chapman. Custom Fiberglass Reinforced Plastic Piping (FRP) Applications in Mineral Processing / David J. Chapman, Anthony M. Zacharewych // Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy – Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018. P. 1233–1244.
12. Clive Maier. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook / Clive Maier, Theresa Calafut. Norwich, NY: Plastics Design Library a division of William Andrew inc, 1998. 432 p..
13. Devesh Tripathi. Practical Guide to Polypropylene / Devesh Tripathi. – Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd.. 2002. 104 p.
14. Веселовский, Д.Р. Исследование гидроабразивного износа ремонтных полимерных композиций / Д.Р. Веселовский, Н.В. Савицкий, Р.А. Веселовский // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия: Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения: сб. научн. тр. – Днепропетровск, 2008. – №47. С. 165–168.
15. Amir Samimi. Application Polyurethane as Coating in Oil and Gas Pipelines / Amir Samimi, Soroush Zarinabadi // International Journal of Science and Engineering Investigations. 2012. V.1 (8). P. 43 – 45.
16. Hossein Ashrafizadeh. Erosive and Abrasive Wear Resistance of Polyurethane Liners / Hossein Ashrafizadeh, Andre McDonald, Pierre Mertiny // Aspects of Polyurethanes / Faris Yilmaz (ed.). Rijeka: IntechOpen, 2017. P. 131–154.
17. Сержан, С.Л. Исследование влияния шероховатости стальных и полимерных труб на потери напора в условиях гидротранспорта хвостовой пульпы пульпопроводов / С.Л. Сержан, В.И. Скребнев, Д.В. Малеванный // Обогащение руд. 2023. №4. С. 41–49.
18. Оценка работоспособности материалов для применения в качестве износостойкого слоя полимерных пульпопроводов / В.И. Скребнев, В.В. Битт, Е.В. Калугина, А.Н. Крючков // Пластические массы. – 2018. – №7–8. С. 56–59.
19. Козырев С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации. М: Машиностроение. 1964. 139 с.
20. Смолдырев А.Е., Архипова Л.А. Гидравлический напорный транспорт угля с высокими концентрациями // Уголь. 1963. №2.
21. Смолдырев А.Е. Трубопроводный транспорт. Изд. 3, перераб. и доп. М.: Недра.1980. 293 с.
22. Борохович А.И. и др. Некоторые вопросы износа, расчета и конструирования углесосно-насосного оборудования. Новокузнецк, 1968. 148 с.
23. N-M. Barkoula, J. Karger-Kocsis. Review. Processes and influencing parameters of solid particle erosion of polymers and their // Journal of materials science. 2002. № 37. P. 3807 – 3820.
24. Klaus Frisdrieh. Erosive wear of polymers surfaces by steel ball blasting / Klaus Frisdrieh // Journal of Materials Science. 1986. V. 21 (9). P. 3317–3332.

Термопластичные пленочные материалы для демпфирования инженерных конструкций

Thermoplastic film materials for damping in mechanical engineering

А.И. СЯТКОВСКИЙ

A.I. SYATKOVSKIY

ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

Plastpolymer JSK, St Petersburg, Russia

nauka@plastpolymer.com

Эффективным способом демпфирования инженерных конструкций является использование в них элементов, образованных совокупностью жестких и мягких чередующихся слоев. Внешние жесткие слои, изготовленные из конструкционных материалов, воспринимают силовые воздействия, в то время как мягкие слои из вязкоупругих полимеров обеспечивают диссипацию энергии слоистой структуры. В работе обобщаются результаты исследований по созданию типорядов тонких термопластичных пленок из пластифицированного поливинилацетата, полибутилметакрилата и полиметилметакрилата, обладающих сверхвысокими диссипативными свойствами и используемых в качестве вибропоглощающего компонента составных конструкций. Показано, что высокие демпфирующие свойства реализуются в пленках толщиной 0,1–0,05 мм, что дает возможность получения двух- и трехслойных вибропоглощающих пленок с расширенным температурным интервалом эффективного демпфирования в структурах вида металл-полимер-металл.

Ключевые слова: термопластичные пленки, поливинилацетат, полибутилметакрилат, полиметилметакрилат, вибродемпфирующие материалы

An effective way of damping engineering structures is to use elements formed by a combination of hard and soft alternating layers. The outer rigid layers, made of structural materials, take up force influences, while the soft layers of viscoelastic polymers provide energy dissipation of the layered structure. The paper summarizes the results of research on the development of thin thermoplastic films of plasticized polyvinyl acetate, polybutylmethacrylate and polymethylmethacrylate which have ultra-high dissipative properties and are used as a vibration-absorbing component of composite structures. It is shown that high damping properties are realized in films with thickness of 0.1–0.05 mm, which makes it possible to obtain two- and three-layer vibration-absorbing films with an extended temperature interval of effective damping in the metal-polymer-metal structures.

Keywords: thermoplastic films, polyvinyl acetate, polybutylmethacrylate, polymethylmethacrylate, vibration-damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-48-52

Возникновение в конструкциях вибрационных полей связано с возбуждением в них колебаний под действием изменяющихся во времени силовых воздействий. Основной задачей вибродемпфирования является контроль над процессами, связанными с вибрацией. В общем случае демпфирование (вибропоглощение) определяется как необратимый отвод энергии от колеблющейся системы и перевод ее в тепловую.

Эффективным способом повышения демпфирования является применение неоднородных элементов конструкций, образованных совокупностью жестких и мягких слоев. Внешние жесткие слои, изготовливаемые из конструкционных материалов, воспринимают силовые воздействия, в то время как мягкие слои из вязкоупругих полимеров обеспечивают диссипацию энергии слоистой структуры [1–3]. Наибольшее распространение получили трехслойные конструкции, состоящие из двух жестких несущих слоев и обеспечивающего их совместную работу мягкого слоя. Вязкоупругий полимер мягкого слоя характеризуется низким модулем сдвига, порождающим высокую сдвиговую податливость трехслойной конструкции. Эта особенность работы, присущая всем работающим на изгиб многослойным структурам, с точки зрения прочности и жесткости нежелательна [3, 4]. Однако при вибрационных нагрузках такой недостаток превращается в достоинство, т.к. вязкоупругий полимер в процессе сдвигового квазигармонического деформирования рассеивает значительную часть подводимой механической энергии, уменьшая тем самым амплитуду колебаний. По существу, тот же самый механизм реализуется и в вибропоглощающих покрытиях с армирующим слоем (CLD), где слой полимерного связующего помещен между демпфируемой поверхностью и армирующей пластиной с высокой механиче-

ской жесткостью [2, 3]. Рациональный выбор толщины полимера мягкого слоя и места его расположения внутри конструкции позволяет существенно увеличить демпфирование слоистой структуры по сравнению с однородной конструкцией близкой массы, жесткости и несущей способности. Поэтому одно из наиболее актуальных направлений работ в этой области связано с расширением круга вязкоупругих полимерных связующих. Они должны обладать высокими механическими потерями в определенном (желательно – максимально широком) температурном и частотном диапазонах, соответствовать ограничениям по жесткости на сдвиг и быть адаптированными к конкретному применению. Использование в качестве полимерного связующего тонких вязкоупругих пленок или листов, которые монтируются в многослойную (сэндвичевую) конструкцию, является одним из наиболее рациональных путей изготовления слоистых вибродемпфирующих композитов и вибродемпфирующих покрытий с армирующим слоем [5, 6].

Многочисленные исследования сэндвичевых структур, содержащих внутренние слои из вязкоупругих полимерных материалов, показали, что коэффициент механических потерь в конструкции прямо пропорционален коэффициенту механических потерь внутреннего полимерного слоя [3, 7]. Таким образом, полимер – потенциальный кандидат в качестве диссипативного слоя в многослойных вибродемпфирующих материалах – должен иметь высокий коэффициент механических потерь. Гомополимеры, статистические сополимеры, смеси термодинамически совместимых полимеров обычно имеют высокие коэффициенты механических потерь, но относительно узкий спектр времен релаксации, и поэтому интенсивно поглощают колебательную энергию в сравнительно узком диапазоне температур и частот. Как следствие,

в слоистых структурах высокоэффективное демпфирование достигается в относительно узком диапазоне частот и температур. Этот эффект, обусловленный физико-химическими свойствами высокомолекулярных гомо- и сополимеров, является принципиальным недостатком рассматриваемого способа демпфирования, и поиск путей его преодоления зачастую является одной из основных проблем [7]. Так, было показано, что направленное создание в материале локальной микрогетерофазности приводит к расширению спектра времен релаксации, и как следствие – к расширению интервала температур и частот эффективного демпфирования. Традиционные подходы к получению гетерогенной морфологии включают смешивание полимеров с умеренной несовместимостью, создание взаимопроникающих полимерных сеток, введение градиентов поперечных связей в структуру и т.п. [7]. Такими методами можно расширить температурно-частотный интервал демпфирования полимерного материала, но при этом происходит существенное снижение пиковой интенсивности диссипации энергии и уменьшение абсолютных максимальных значений коэффициента потерь [8], что в ряде практических задач совершенно неприемлемо.

Основным способом решения этой проблемы является создание типорядов сходных по строению демпфирующих материалов, подбираемых под требуемые условия и, в то же время, перекрывающих широкий диапазон температур эксплуатации. Используемыми в технике типичными примерами таких типорядов могут являться адгезивы ISD-110, ISD112, ISD-113, ISD-830 производства фирмы 3M; связующие DYAD 601, DYAD 606, DYAD 609 производства фирмы Soundcoat Inc.; связующие EAR C-1002, EAR C-2003 производства фирмы EAR; демпфирующие адгезивы RA970, RA925, RA980, RA990 производства фирмы Roush NVH Products [7]. В этом случае проблему расширения температурного интервала демпфирования конструкции можно решать не путем создания нового полимерного материала, а оптимизацией расположения в «сэндвиче» нескольких различных демпфирующих полимерных пленок, например, путем их «объединения» в единый многослойный материал или путем их рационального размещения на демпфируемой поверхности с конкретной геометрической конфигурацией [9, 10].

Несмотря на преимущества вибродемпфирующих материалов, способных работать в сэндвичевых конструкциях, над мастичными, их производство в России ограничивается гаммой каучук-наполненных мембран и смесевых каучук-битумных материалов, нанесенных для повышения эффективности в ряде случаев на армирующий слой из алюминиевой фольги.

Толщина используемых покрытий составляет 2–6 мм, и по своим техническим характеристикам они существенно уступают лучшим зарубежным аналогам. Такая ситуация обусловлена, главным образом, ограниченным ассортиментом промышленно производимых пленочных полимерных материалов, которые могли бы послужить полуфабрикатом для изготовления компонентов слоистых вибропоглощающих конструкционных материалов и покрытий.

Ранее сообщалось об успешном опыте использования в составе сэндвичевых конструкций типорядов термопластичных пластифицированных пленок на основе поливинилацетата (ПВА). Эти материалы в совокупности обладают чрезвычайно высокими коэффициентами механических потерь η в интервале температур $-10^{\circ}\text{C} - +50^{\circ}\text{C}$, но имеют ряд принципиальных недостатков [11, 12]. По этой причине нами была предпринята попытка дополнить типоряд пленок из ПВА ассортиментом полимерных пленок на основе промышленно выпускаемых полиакрилатов различного строения.

Целью представленной работы является обобщение результатов исследований по созданию ассортимента отечественных пленочных термопластичных вибродемпфирующих материалов на основе поливинилацетата (ПВА), полибутилметакрилата (ПБМА) и полиметилметакрилата (ПММА), для различного рода многослойных конструкций и вибропоглощающих покрытий. Разработанные материалы обладают очень высокими коэффициентами потерь колебательной энергии, способны эффективно работать в тонких слоях, в рабочем интервале температур $-10 - +100^{\circ}\text{C}$ и в широком диапазоне частот $1-10000$ Гц.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимеров использовали ПБМА, ПВА и ПММА со следующими молекулярно-массовыми характеристиками:

- ПБМА: $M_W = 222800$, $M_n = 95500$, $M_W/M_n = 2,33$
- ПВА: $M_W = 601000$, $M_n = 99700$, $M_W/M_n = 6,03$
- ПММА: $M_W = 94150$, $M_n = 49000$, $M_W/M_n = 1,92$

Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА, ПММА или ПВА с пластификаторами и другими добавками в смесителе с последующим экструдированием через лабораторную шнековую машину в пленки. Отдельные образцы готовились прессованием на ручном прессе. Содержание пластификаторов варьировали в интервале от 0 до 40 об.%; использовали совместимые с соответствующими полимерами пластификаторы: трихлорэтилфосфат (ГОСТ 31385-2016), трибутилфосфат (ТУ 2435-305-05763458-01), дибутилфталат, диоктилфталат (ГОСТ 8728-88), хлорпарафин ХП-52 (ТУ2493-277-00203312-2007). Пластификаторы использовались без дополнительной очистки. Многослойные вибродемпфирующие пленки изготавливали из промышленно выпускаемых термопластичных пластифицированных пленок ВПНС-4, ВПС-2,5 и ВПНС-1 (ТУ 4515-001-00203521-93).

Измерения механических показателей образцов осуществляли на приборе ДМА 8000 фирмы Perkin Elmer в режимах «динамическое растяжение» и «трехточечный изгиб» в интервале температур от -50°C до $+150^{\circ}\text{C}$, в режиме нагревания со скоростью 1°C в минуту. Образцы трехслойных композитных материалов вида металл-полимер-металл (М-Р-М), содержащие внутренний полимерный слой из различных пленок и внешние металлические слои одинаковой толщины, готовили по методу, описанному в [12]. Подготовка образцов для ДМА испытаний также описана в работе [12]. Экспериментальные данные по динамическим механическим свойствам получали в виде зависимостей параметров модуля накопления E^1 и коэффициента механических потерь η от температуры при фиксированной частоте 1 Гц. По данным ДМА испытаний определяли: η^{\max} – максимальное значение параметра η , достигаемое при температуре $T_{\eta^{\max}}$. Дополнительной характеристикой демпфирующих свойств полимерного материала, определяемой из ДМА спектров, является интервал температур эффективного демпфирования $\Delta T_{0,3}$ – интервал температур, в котором для данного материала выполняется условие $\eta \geq 0,3$.

Разновидность классического метода Оберста для трехслойных металл-полимер-металл консольно-закрепленных стержней со свободным концом использована для измерения механических свойств пленок из ПВА и ПБМА в тонких слоях [13]. Метод основан на определении коэффициента потерь в фиксированной точке консольно-закрепленного трехслойного стержня, на который воздействует периодическое возмущение с варьируемой частотой при постоянной температуре. Измерения производятся по уширению отклика сигнала на частоте первого резонанса. Образцы изготавливаются в виде трехслойных стержней (рис. 1).

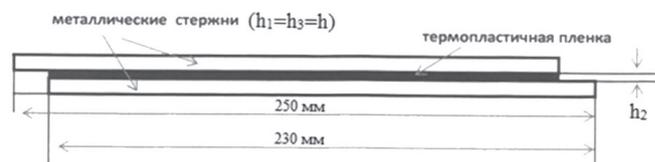


Рис. 1. Образец для измерения коэффициента механических потерь, где $h_1 = h_3 = h$ – толщина металлических стержней (внешних армирующих слоев), h_2 – толщина внутреннего высокоупругого слоя пленки, длина стержней – 230 мм, ширина – 10 мм.

Определяли резонансные частоты f_1 для первых мод колебаний и соответствующие им значения коэффициентов механических потерь η_1 . Для повышения точности каждое измерение проводилось на пяти параллельных образцах.

Результаты

Полимерный материал, способный эффективно демпфировать в составе слоистых конструкций, должен отвечать целому ряду требований, важнейшим из которых является высокий коэффициент механических потерь – $\eta(T)$. Среди термопластичных

полимерных материалов со сверхвысокими диссипативными свойствами (иными словами, обладающими $\eta^{\max} \geq 1,5$), поливинилацетат (ПВА) является своеобразным рекордсменом по этому показателю [11]. Чрезвычайно высокими диссипативными свойствами обладают и два других объекта нашего исследования – полибутилметакрилат (ПБМА) и полиметилметакрилат (ПММА) [7, 12]. Эти полимеры, хотя и несколько уступают ПВА по абсолютным значениям (η), но имеют перед ним преимущества в других показателях. Одним из недостатков ПВА является его низкая температуростойкость (рабочие температуры ≤ 120 – 130°C). Это свойство существенно препятствует возможности его применения в качестве вязкоупругого слоя в составе многослойных композитных материалов, получаемых путем термического формования. В этом плане альтернативой пленок из ПВА могут служить полимерные композиции на основе полибутилметакрилата (ПБМА) или полиметилметакрилата (ПММА), обладающих существенно более высокой температуростойкостью. Другим недостатком ПВА является его низкая водостойкость, что препятствует использованию композитов с такими пленками в позициях, предполагающих контакт с водными средами. В работе [15] было показано, что пластифицированные пленки из ПБМА имеют существенные преимущества перед пленками из ПВА по водостойкости. Особенностью ПММА является его высокая температура стеклования, что предполагает возможность разработать на его основе полимерные вибродемпфирующие композиции, способные работать при температурах 50 – 100°C .

Классическим методом изменения температуры стеклования полимерного материала является введение в него пластификаторов. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по влиянию пластификаторов на температуру максимального демпфирования $T_{\eta^{\max}}$ пластифицированных ПВА, ПБМА и ПММА.

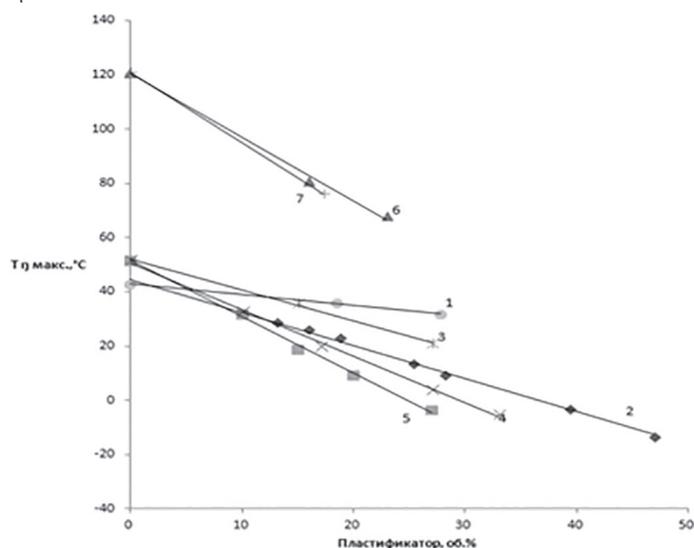


Рис. 2. Зависимость $T_{\eta^{\max}}$ пластифицированных ПВА (1–2), ПБМА (3–5) и ПММА (6–7) от вида и количества введенного пластификатора. Пластификаторы: ХП-52 (1, 3); ТХЭФ (2, 7); ДОФ (4); ТБФ (5); ДБФ (6).

Линейные зависимости $T_{\eta^{\max}}$ от объемной доли введенного пластификатора показывают, что все три полимера совместимы с целым рядом пластификаторов в достаточно широком интервале составов. Это позволяет получить из них простым смешением ряд термопластичных полимерных композиций с различной температурой стеклования и, следовательно, активных в демпфировании при различных температурах (типоряды вибропоглощающих материалов).

На рис. 3 приведены данные по влиянию пластификаторов на коэффициент механических потерь η (рис. 3а) и модуль накопления E^1 (рис. 3б) для пластифицированных полимерных композиций на основе ПВА, ПБМА и ПММА.

Из сопоставления данных на рис. 3 видно, что динамические механические свойства всех трех материалов (температурный интервал эффективного демпфирования для ПММА сдвинут в область $+60$ – 120°C) имеют между собой много общего:

- введение пластификатора в полимер приводит к снижению температуры максимального демпфирования $T_{\eta^{\max}}$, при этом аб-

солютные значения η^{\max} пластифицированных композиций, по крайней мере, не меньше, чем у исходных полимеров;

- высокие значения коэффициентов механических потерь для каждой пленки реализуются в относительно узком интервале температур ($\Delta T_{0,3} \approx 30$ – 40°C), что является общим свойством для гомополимеров;

- зависимости модулей упругости E^1 от температуры в исследуемом диапазоне имеют выраженные зоны стеклообразного состояния, переходные зоны и области высокоэластичных деформаций. Значения модулей E^1 при $T_{\eta^{\max}}$ для всех исследованных пластифицированных композиций находятся в интервале от 1 до 20 МПа.

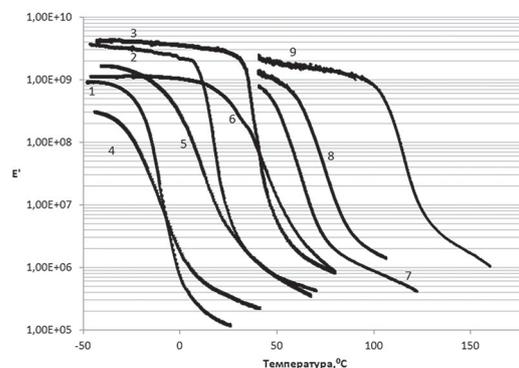
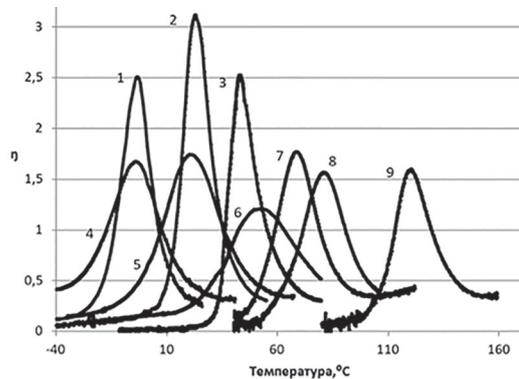


Рис. 3. Зависимость коэффициента механических потерь η и модуля упругости E^1 (Па) от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для непластифицированных (3, 6, 9) и пластифицированных (1, 2, 4, 5, 7, 8) полимерных пленок на основе ПВА (1, 2, 3), ПБМА (4, 5, 6) ПММА (7, 8, 9) с различным содержанием пластификаторов: трибутилфосфата — 20 об.% (5), 27 об.% (4); трихлорэтилфосфата — 27 об.% (2), 40 об.% (1); дибутилфталата — 10 об.% (8), 20 об.% (7).

В то же время пленки на основе ПБМА и ПММА по абсолютному значению коэффициентов механических потерь при температурах максимального демпфирования уступают соответствующим пленкам на основе ПВА. При этом демпфирующие свойства и модули упругости пленок из ПБМА, по сравнению с пленками из ПВА, в несколько меньшей степени меняются при отклонениях от температуры максимального демпфирования, что связано с более широким спектром времен релаксации. Тот же эффект наблюдается и для пленок из ПММА, хотя он выражен в более слабой степени. Ранее на примере термопластичных пластифицированных композиций из ПВА и ПБМА было показано, что при постоянной температуре, близкой к оптимальной для данной марки, высокие вибродемпфирующие свойства реализуются в широком интервале частот 1 – 1000 Гц [11, 14]. Достигнутый комплекс свойств позволяет успешно использовать разработанные материалы в различных позициях судостроения и авиастроения [6, 16].

Фактически под действием вибрации вязкоупругая сердцевина сэндвичевой конструкции циклически деформируется при сдвиге из-за относительного движения внешних оболочек сэндвича, что приводит к важному тепловому диссипативному эффекту и, таким образом, к значительному снижению энергии вибрации конструкции. Однако применение толстых вязкоупругих слоев, как уже отмечалось, сильно снижает общую изгибную жесткость конструкции, что нежелательно. Толщина вязкоупругого слоя действует одновременно на два основных вклада в общую энергию деформации: количество или объем вязкоупругого материала, который деформируется под действием вибрации, и величину

относительной деформации сдвига. Хотя вязкоупругий слой малой толщины представляет собой уменьшенный объем для диссипации энергии деформации (что ведет к снижению эффективности демпфирования), этот эффект может быть скомпенсирован за счет значительно большей относительной деформации сдвига, когда внешние части конструкции совершают изгибное движение во время вибрации [17]. Поскольку соотношение этих двух вкладов в общую энергию деформации является индивидуальным свойством каждого вязкоупругого материала и зависит от его строения, принципиальным является изучение возможности демпфирования колебаний в сэндвичевых структурах тонкими и сверхтонкими полимерными пленками. Результаты такого исследования для пленок на основе ПВА и ПБМА в составе трехслойных структур металл-полимерная пленка-металл (М-Р-М) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические параметры трехслойных стержней (рис. 1), содержащих внутренние слои из пленок ПВА (№1–9) и ПБМА (№10–18), η_1 – коэффициент механических потерь при $T = +23^\circ\text{C}$. Содержание пластификаторов: ПВА – 27 об.% ТХЭФ, ПБМА – 25 об.% ТБФ.

№ образца	$h_1 = h_3 = h$, мм	h_2 , мм	h_2/h	f_1 , Гц	η_1
1	3	0,06	0,02	284	0,34
2	3	0,22	0,07	320	0,42
3	3	0,5	0,17	345	0,81
4	2	0,06	0,03	207	0,25
5	2	0,29	0,15	253	0,29
6	2	0,52	0,26	250	0,53
7	1,5	0,1	0,07	178	0,35
8	1,5	0,25	0,17	180	0,55
9	1,5	0,45	0,30	165	0,96
10	3	0,06	0,02	223	0,30
11	3	0,26	0,09	285	0,80
12	3	0,44	0,15	255	0,79
13	2	0,08	0,04	150	0,31
14	2	0,25	0,13	197	0,74
15	2	0,48	0,24	208	0,76
16	1,5	0,10	0,05	140	0,36
17	1,5	0,20	0,13	165	0,66
18	1,5	0,50	0,33	170	0,92

Как следует из экспериментальных данных, представленных в таблице 1, независимо от толщины внешних металлических слоев (h_1 и h_3 , $h_1 = h_3$), с увеличением толщины внутреннего вязкоупругого слоя h_2 , коэффициент механических потерь η_1 возрастает так же, как и значение собственной частоты f_1 . Это свидетельствует о том, что высокое демпфирование для толстых вязкоупругих слоев сопровождается уменьшением жесткости всей трехслойной конструкции М-Р-М [3]. В то же время достаточно высокие коэффициенты механических потерь $\eta_1 \geq 0,3$ достигаются при толщинах пленки 0,06–0,1 мм уже при соотношениях $h_2/h_1 = 0,02$.

Исследования влияния толщины вязкоупругого полимерного слоя из термопластичной пластифицированной пленки на основе поливинилацетата (ПВА) марки ВПС-2,5 на эффективность демпфирования армированного вибропоглощающего покрытия подтверждают эти выводы: при толщине полимерного слоя в 0,2 мм удается достичь снижения уровня вибрации на 25–30 дБ в диапазоне частот 1–2500 Гц. Особенно принципиальной является возможность эффективного демпфирования вибрации в области 1–200 Гц, где большинство полимерных материалов не работает [16].

Главным недостатком вибродемпфирующих материалов на основе гомополимеров, как уже отмечалось во введении, является сравнительно узкий температурный диапазон эффективного демпфирования. Этот недостаток может быть в значительной мере компенсирован не за счет варьирования химического состава полимерного компонента, а за счет рационального размещения

нескольких различных пленочных материалов в сэндвичевой конструкции, в частности – путем создания многослойной пленки.

Для оценки демпфирующих свойств комбинированных двухслойных и трехслойных пленок на основе ПВА было изготовлено три вида образцов (1–3), состоящих каждый из двухслойных комбинированных пленок из ПВА:

1. [ВПНС-4 + ВПС-2,5] – двухслойная пленка из ВПНС-4 и ВПС-2,5;
2. [ВПС-2,5 + ВПНС-1] – двухслойная пленка из ВПС-2,5 и ВПНС-1;
3. [ВПНС-4 + ВПНС-1] – двухслойная пленка из ВПНС-4 и ВПНС-1; и три вида образцов (4–6), состоящих каждый из трехслойных комбинированных пленок из ПВА:
4. [ВПНС-4 + ВПС-2,5 + ВПНС-1] – трехслойная пленка со средним слоем из ВПС-2,5;
5. [ВПНС-4 + ВПНС-1 + ВПС-2,5] – трехслойная пленка со средним слоем из ВПНС-1;
6. [ВПС-2,5 + ВПНС-4 + ВПНС-1] – трехслойная пленка со средним слоем из ВПНС-4.

Во всех двух- и трехслойных комбинированных материалах использовали индивидуальные вязкоупругие пленки с одинаковой толщиной 0,4 мм каждая, разделенные между собой алюминиевой фольгой толщиной 0,05 мм.

ДМА температурные зависимости коэффициентов механических потерь сэндвичевых композитов М-П-М с однослойными, двухслойными и трехслойными пленками, полученные методом трехточечного изгиба, представлены на рис. 4.

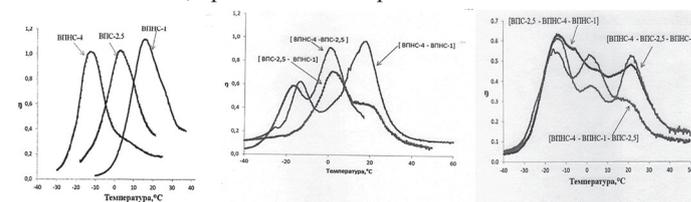


Рис. 4. ДМА температурные зависимости η для сэндвичей вида металл-полимер-металл, с внутренними слоями из термопластичных пластифицированных пленок на основе ПВА: однослойные пленки (4а); двухслойные ПВА пленки (4б); трехслойные ПВА пленки с различным порядком расположения слоев (4в).

Анализируя графики на рис. 4а–4в, можно заметить значительную разницу как в величине коэффициента потерь, так и в ширине температурного интервала демпфирования. М-Р-М композиты с однослойными пленками ВПНС-4, ВПС-2,5 и ВПНС-1 имеют узкий температурный интервал демпфирования ($\Delta T_{0,3} \approx 30^\circ\text{C}$), тогда как при использовании комбинированных двух- или трехслойных пленок наблюдается расширение температурного диапазона демпфирования $\Delta T_{0,3} \approx 60^\circ\text{C}$, хотя максимальные коэффициенты потерь при этом уменьшаются. Из данных на рис. 4в также видно, что эффективность демпфирования трехслойной пленки зависит от порядка внутреннего расположения слоев: максимальный эффект наблюдается в случае, когда внутренним слоем является слой из низкотемпературной пленки ВПНС-4.

Способность разработанных термопластичных пленок обеспечивать эффективную диссипацию колебательной энергии в тонких слоях делает их перспективными компонентами для создания многослойных композитных материалов, обладающими повышенными демпфирующими свойствами [6, 18].

Таким образом, из полибутилметакрилата, поливинилацетата и полиметилметакрилата путем введения различных пластификаторов получены термопластичные пленочные материалы, высокоэффективные в качестве промежуточного вязкоупругого вибропоглощающего слоя в составе металлоконструкций, покрытый с армирующим слоем и в качестве компонента многослойных демпфирующих композитных материалов.

Литература

1. Mohan D. Rao. Recent application of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. // J. Sound and Vibration. 2003. V. 262. P. 457–474. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00106-8).
2. Nakra B. C. Vibration control in machines and structures using viscoelastic damping. // J. Sound and Vibration. 1998. V. 211. №3. P. 449–465.

3. E.M. Kerwin, Jr., E. E. Ungar. Requirements Imposed on Polymeric Materials by Structural Damping Applications // *Sound and Vibration Damping with Polymers: ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1990*. P. 317–345.
4. Chen C.P., Lakes R.S. Analysis of high loss viscoelastic composites // *J. Materials Science*. 1993. V. 28, P. 4299–4304.
5. Amr M. Baz. Active and passive vibration damping // *John Wiley & Sons*. 2018. P. 752. ISBN: 978-1-118-53760-2.
6. Платонов М.М., Шульдешов Е.М., Нестерова Т.А., Сагомонова В.А. Акустические полимерные материалы нового поколения // *Труды ВИАМ*. 2016. Т. 40. №4. С. 76–84. dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2016-04-9-9 11.
7. Chakraborty B.C., Debdatta Ratna. Polymer for vibration damping applications // *Elsevier*. 2020. P. 348. eBook ISBN: 9780128192535.
8. Hartmann B. Relation of Polymer Chemical Composition to Acoustic Damping // *Sound and Vibration Damping with Polymers: ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1990*. P. 317–345.
9. Rong Chen, Haitao Luo, Hongguang Wang, Weijia Zhou. Topology optimization of partial constrained layer damping treatment on plate for maximizing modal loss factors // *Composites and Advanced Materials*. 2021. V. 30, P. 1–19.
10. Нашиф А., Джоунс Д., Хендерсон Дж. Демпфирование колебаний // Пер. с англ. под ред. Э. И. Григолоука. М.: Мир, 1988. [Nashif Ahid D., Johnes David I. G., Henderson John P. *Vibration Damping*. John Wiley & Sons, 1985].
11. Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92, №7. С. 881–887.
12. Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Трофимов Д.Н., Мазур А.С. Влияние параметров композитных материалов на основе поливинилацетата на их диссипативные свойства // *Журнал прикладной химии*. 2020, т. 93. Вып. 4, С. 575–580.
13. Сятковский А.И., Рюткянен Е. А., Кудяев А.В., Демпфирование в трехслойных конструкциях металл-полимер-металл с термопластичной пленкой из поливинилацетата // *Noise Theory and Practice*, 2022, v. 8, №2, P. 24–34.
14. Сятковский А. И., Скуратова Т. Б., Трофимов Д. Н., Симонов-Емельянов И. Д. Диссипативные свойства термопластичных полимерных пленок и композитных материалов на основе полибутилметакрилата. // *Материаловедение*, 2021, №11, С. 10–16.
15. Сятковский А. И., Скуратова Т. Б., Крылова Ю. В., Симонов-Емельянов И. Д. Термопластичные пленки для вибропоглощающих материалов с улучшенной водостойкостью. // *Пластические массы*, 2021, №1–2, С. 19–21.
16. Кирпичников В.Ю., Сятковский А.И., Шлемов Ю. Высокоэффективные средства низкочастотного вибродемпфирования с упругим элементом из полимерной пленки // *Судостроение*. 2020, №1, С. 44–47.
17. Sher B. R., Moreira R. A. S. Dimensionless analysis of constrained damping treatments // *Composite Structure*. 2013. V. 99. P. 241–254.
18. Кирпичников В.Ю., Смольников В.Ю., Кудяев А.В., Гусева Е.В., Сятковский А.И. Экспериментальные исследования вибродемпфирующих свойств композитных материалов на основе бумажно-слоистых пластиков НРЛ, содержащих встроенные слои из термопластичных пленок ВПС-2,5 // *Noise Theory and Practice*, 2022, Vol. 8, №4, P. 40–48.