

2024 05

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

сентябрь-октябрь

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства		Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Термические свойства материалов на основе этиленвинилацетата и различных антипиренов при термоокислительном разложении. <i>А.А. Галигузов, Н. В. Яшин, В.В. Авдеев</i>	3	◇ Зависимость реологических характеристик эпоксидного клеяющего связующего от степени гомогенности премиксной композиции. <i>Р.К. Салахова, Е.А. Вешкин, Ю.И. Судьин, А.Б. Тихообразов</i>	33
◇ Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными физико-механическими характеристиками (обзор). <i>Р.Р. Яруллин</i>	11	Применение	
◇ Исследование термических свойств фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных бензиламином. <i>М.Н. Амирасланова, А.П. Алиева, Н.М. Алиева, А.Д. Кулиев, М.Дж. Ибрагимова, М.Б. Гусейнова, Р.А. Рустамов, Ш.Р. Алиева</i>	18	◇ Исследование молниестойкости ПКМ на основе функционального покрытия с интегрированной металлической вязано-паяной сеткой (ВПС). <i>Н.Н. Панина, А.И. Лукина, А.Е. Лутюшкина, А.В. Савельев, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, М.Л. Мараховская</i>	38
Синтез и технология		◇ Современное состояние исследований в области конструкций устройств для 3D-печати с использованием фотополимерных композиций (обзор). <i>Е.С. Бочкарёв, И.С. Торубаров, Ю.М. Мкртчян, Н.В. Сидоренко, А.В. Дроботов, М.А. Ваниев</i>	42
◇ Особенности окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола в присутствии медно-аминных каталитических комплексов. <i>М.Н. Лёшина, К.В. Ширшин, Н.В. Зайцева</i>	23	◇ Модификация полиуретановых латексов марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами для производства волокнисто-пористых полимерных композиционных материалов. <i>Г.М. Коваленко, Е.С. Бокова, Н.Р. Лотоцкий, О.В. Кожевникова</i>	49
Анализ и методы расчёта			
◇ Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения полимеров с использованием эвристических методов. <i>Э.Н. Мифтахов</i>	26		
◇ Определение температуры стеклования силиконовых каучуков на основе метода токов термостимулированной деполяризации и термодинамических функций при фазовых переходах первого рода. <i>Н.Н. Матвеев, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова</i>	30		

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.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

д.т.н., проф. В.П. Луконин

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 30.10.2024 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

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

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 1165

Термические свойства материалов на основе этиленвинилацетата и различных антипиренов при термоокислительном разложении

Thermal properties of materials based on ethylene vinyl acetate and various flame retardants during thermal oxidative degradation

А.А. ГАЛИГУЗОВ, Н. В. ЯШИН, В.В. АВДЕЕВ

A.A. GALIGUZOV, N.V. YASHIN, V.V. AVDEEV

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Россия
Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Chemical Technology and New Materials, Moscow, Russia
agaliguzov@yandex.ru

В работе представлено сравнительное исследование влияния различных антипиренов на процесс термоокислительного разложения этиленвинилацетата. Описана степень влияния различных групп антипиренов на термостойкость полимерного состава, на процессы деструкции этиленвинилацетата на разных стадиях в широком температурном интервале. Установлено, что используемые антипирены, как правило, увеличивают термостойкость полимерного состава, смещают интервалы разложения полимера в более высокотемпературную область, при этом снижая значение потери массы. Антипирены образуют тугоплавкие и высококонденсированные фазы, которые влияют на процесс газовой выделенности при разложении полимерных составов.

Ключевые слова: этиленвинилацетат, антипирен, термический анализ, термостойкость

The paper presents a comparative study of the influence of various flame retardants on the process of thermo-oxidative decomposition of ethylene vinyl acetate. The degree of influence of different groups of flame retardants on the thermal stability of the polymer composition, on the processes of ethylene vinyl acetate degradation at different stages in a wide temperature range is described. It was found that the flame retardants used tend to increase the thermal stability of the polymer composition, shift the intervals of polymer decomposition to a higher temperature region, while reducing the value of mass loss. Flame retardants form refractory and highly condensed phases that affect the process of outgassing during decomposition of polymer compositions.

Keywords: ethylene vinyl acetate, fire retardant, thermal analysis, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-3-10

Введение

В настоящее время сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА) широко используются для создания различных материалов: клеев-расплавов, электрических проводов и кабелей, товаров медицинского и бытового назначения, при изготовлении лакокрасочных материалов [1]. Однако ввиду высокой воспламеняемости и низкого кислородного индекса (до 23%) их применение ограничено либо требует введения различных антипиренов в составы на их основе [2, 3].

Наиболее часто для повышения огнестойкости материалов на основе ЭВА используются неорганические антипирены: гидроксид алюминия [4, 5], гидроксид магния [1, 4, 6], полифосфат аммония [1, 7, 8], красный фосфор [8, 9], борат цинка [10, 11]. Также в ряде исследований показана высокая огнезащитная эффективность органических антипиренов: цианурата [3, 12], фосфата [13], полифосфата [14, 15] и бората меламина [5]. В ряде исследований отмечено синергетическое действие комбинаций антипиренов [1, 3, 5, 8].

Термическая деструкция ЭВА – это двухстадийный процесс. Первая стадия протекает в температурном интервале 280–400°C и сопровождается образованием уксусной кислоты, при этом потеря массы пропорциональна количеству ацетатных групп [16]. Помимо основной реакции деацелирования, на первой стадии протекают вторичные реакции с образованием небольших количеств кетена, монооксида и диоксида углерода, воды, которые являются продуктами разложения уксусной кислоты [16, 17]. Вторая стадия разложения начинается при температуре более 400°C и происходит в результате разрыва основной цепи с образованием ряда основных и вторичных продуктов: аланов и алкенов с количеством атомов углерода от 8 до 26, а также этилена, метана, бутена-1, диоксида углерода [18].

Действие антипиренов основано, главным образом, на том, что при их термической деструкции происходит выделение негорючих газов, которые разбавляют продукты разложения полимеров, тем самым снижая температуру в зоне реакции горения. Так, при разложении гидроксидов алюминия и магния выделяются пары воды [19]. Также образуются тугоплавкие оксиды, которые создают барьерный эффект при распространении пламени [3]. При использовании этих антипиренов для подавления горения полиолефинов их количество должно быть значительным – более 45 масс.% [1, 20, 21]. Действие кислотных антипиренов (фосфата и полифосфата аммония, фосфата, полифосфата и цианурата меламина) основано на выделении кислот при разложении, которые имеют высокую удельную теплоту испарения и являются хорошими замедлителями горения [22]. Кроме того, в процессе деструкции антипиренов в результате реакций поликонденсации низкомолекулярных соединений происходит образование пористого углеродного остатка, который выполняет функцию барьерного слоя [22–24]. При разложении антипиренов, содержащих меламина, образуются негорючие аммиак и углекислый газ, которые разбавляют продукты разложения полиолефинов [24, 25].

Участие антипиренов в процессах деструкции составов на основе ЭВА приводит к изменению термических свойств исходного полимера.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований термических свойств композиций на основе ЭВА и антипиренов различного состава при термоокислительном разложении.

Экспериментальная часть

Для исследования были изготовлены опытные образцы полимерных композиций на основе этиленвинилацетата марки СЭВИЛЕН 11808-340 с массовой долей звеньев винилацетата 26–30% (ТУ 20.16.10-211-00203335-2017) и одного из антипиренов:

- ультрадисперсный гидроксид алюминия марки TS 303 (ТУ 20.13.25.117-001-23374430-2022, РФ) с размером частиц D90 15 мкм;
- гидроксид магния марки Фрамитекс 02-97 (ТУ 2133-011-40705684-2005, РФ) с размером частиц D98 15 мкм;
- полифосфат аммония марки ПФА 202 (ТУ 20.13.42.130-033-67017122-2019, РФ) с низкой степенью полимеризации ($n < 100$) и температурой начала разложения менее 150°C, размер частиц менее 40 мкм;
- полифосфат аммония марки Exflam APP 201 (производство Китай) с высокой степенью полимеризации ($n > 1500$) и температурой начала разложения более 275°C, средний размер частиц 10–15 мкм;
- фосфат меламина марки JLS-MP (производство Китай) с размером частиц менее 50 мкм;
- полифосфат меламина марки ПФМ-101 (ТУ 20.13.42-037-67017122-2020, РФ) с размером частиц менее 40 мкм;
- цианурат меламина марки JLS-MC15 (производство Китай) с размером частиц менее 15 мкм;
- борат меламина (БМ) марки БМ 302 (ТУ 20.14.52.110-034-67017122-2019, РФ) с размером частиц менее 40 мкм.

Во всех случаях содержание антипирена в композиции составляло 20 масс. %.

Все композиции были изготовлены методом смешения на холодных вальцах (модель CM 350 150/150: диаметр валков 150 мм, рабочая ширина валков 350 мм, скорость вращения 24/34 об /мин, фрикция 1:1,4, зазор 2–3 мм) до получения однородной пленки.

Термические свойства полученных образцов ЭВА, антипиренов и композиций на их основе были определены с применением термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха (60 см³/мин) с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (Netzsch, Германия) в температурном интервале 40–900°C при скорости повышения температуры 20 К/мин. В результате были получены кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). Термостойкость композиций была определена как температура начала разложения [26].

Результаты и их обсуждение

Этиленвинилацетат – это продукт сополимеризации этилена и мономера винилацетата. В зависимости от доли звеньев винилацетата марки ЭВА отличаются термическими показателями первой стадии деструкции, на которой происходят реакции деацилирования, а именно: температурой начала деструкции, температурой максимальной скорости деструкции и потерей массы [15, 27]. Так, для марки СЭВИЛЕН 11808-340 с массовой долей звеньев винилацетата 26–30% температура начала деструкции и температура максимальной скорости деструкции составляют 318 и 345°C, соответственно (таблица 1, рис. 1).

Таблица 1. Основные характеристики термического разложения ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 в атмосфере воздуха.

Характеристика	Значение
Реакция деструкции 1	
Температура начала разложения, T_{onset1} , °C	318
Температура эндотермического пика, T_{peak1} , °C	345
Температура окончания разложения, T_{end1} , °C	372
Потеря массы, Δm_1 , масс. %	26
Температурный интервал потери массы, ΔT_1 , °C	54
Реакция деструкции 2	
Температура начала разложения, T_{onset2} , °C	436
Температура эндотермического пика, T_{peak2} , °C	452
Температура окончания разложения, T_{end2} , °C	468
Потеря массы, Δm_2 , масс. %	71
Температурный интервал потери массы, ΔT_2 , °C	32
Реакция деструкции 3	
Температура начала разложения, T_{onset3} , °C	505
Температура эндотермического пика, T_{peak3} , °C	529
Температура окончания разложения, T_{end3} , °C	552
Потеря массы, Δm_3 , масс. %	3
Температурный интервал потери массы, ΔT_3 , °C	47
Температурный интервал разложения, ΔT , °C	582
Остаток при 900 °C, Δm , масс. %	0

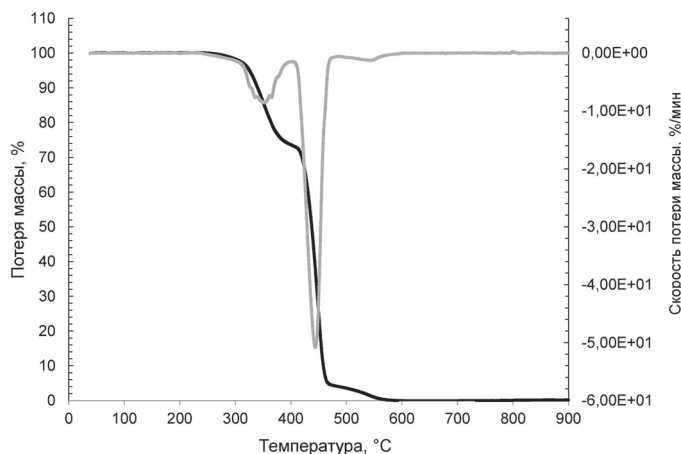


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые для ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 при термоокислительном разложении.

Как видно на рис. 1, на первых двух стадиях происходит значительная потеря массы (до 97%), которая обусловлена реакциями деацилирования (первая стадия) и деструкции этиленовых звеньев (вторая стадия).

Ниже приведены термические характеристики использованных антипиренов (таблица 2, рис. 2).

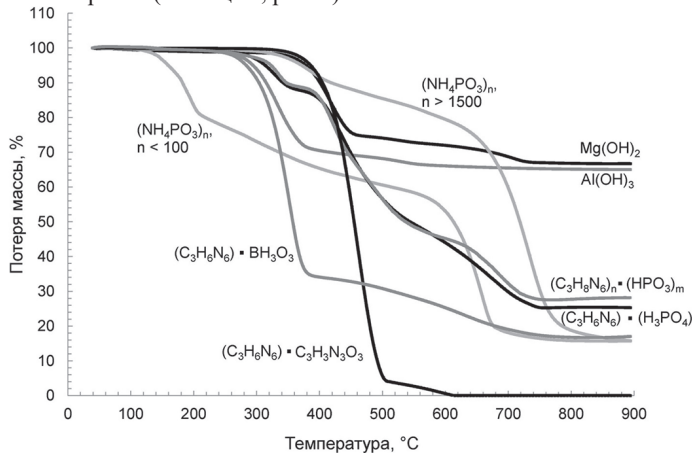


Рис. 2. ТГ-кривые для антипиренов при термоокислительном разложении.

В целом использованные антипирены можно разделить на три группы:

- 1) кристаллогидраты: гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и гидроксид магния $Mg(OH)_2$ – при разложении образуют воду и тугоплавкие оксиды [20];
- 2) полифосфаты аммония: низкомолекулярный полифосфат аммония $(NH_4PO_3)_n$, $n < 100$ (фаза I) и высокомолекулярный полифосфат аммония $(NH_4PO_3)_n$, $n > 1500$ (фаза II) – при разложении образуют полифосфорную кислоту и аммиак [22]; в зависимости от степени полимеризации имеют различную температуру начала разложения и различный температурный профиль разложения;
- 3) производные соединения меламина: фосфат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot (H_3PO_4)$, полифосфат меламина $(C_3H_8N_6)_n \cdot (HPO_3)_m$, цианурат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot C_3H_3N_3O_3$ и борат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot BH_3O_3$ – при разложении образуют ряд газов, в том числе воду, аммиак, азот, меламин, углекислый газ, оксиды азота, которые являются активными разбавителями при окислении [28, 29], при термоокислительном разложении бората меламина также образуется тугоплавкий нитрид бора [30].

В зависимости от химической природы антипирена происходит несколько процессов [31]:

- охлаждение системы в результате эндотермического разложения антипирена;
- формирование защитного слоя в результате образования инертной фазы как из антипирена, так и при взаимодействии антипирена и полимерного материала. Это может быть как образование углеродного слоя, так и формирование тугоплавких продуктов разложения и высококонденсированной фазы;
- разбавление газовой среды при пиролизе полимера в результате выделения инертных газов при разложении антипиренов.

Таблица 2. Основные характеристики термического разложения антипиренов в среде воздуха.

Характеристика	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	(NH ₄ PO ₃) _n , n < 100	(NH ₄ PO ₃) _n , n > 1500	(C ₃ H ₆ N ₆) · (H ₃ PO ₄)	(C ₃ H ₈ N ₆) _n · (HPO ₃) _m	(C ₃ H ₆ N ₆) · C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	(C ₃ H ₆ N ₆) · BH ₃ O ₃
Стадия 1								
Температура начала разложения, T _{onset1} , °C	290	369	133	337	290	305	415	297
Температура эндотермического пика, T _{peak1} , °C	332	407	–	377	319	327	454	334
Температура окончания разложения, T _{end1} , °C	373	445	–	417	348	349	492	371
Потеря массы, Δm ₁ , масс. %	30,6	27,0	4,6	14,3	12,0	10,9	96,4	66,7
Температурный интервал потери массы, ΔT ₁ , °C	83	76	–	80	58	44	77	74
Стадия 2								
Температура начала разложения, T _{onset2} , °C	503	659	178	684	405	398	564	518
Температура эндотермического пика, T _{peak2} , °C	590	697	193	787	446	467	592	628
Температура окончания разложения, T _{end2} , °C	676	734	207	889	486	535	619	738
Потеря массы, Δm ₂ , масс. %	4,3	6,1	17,3	70,0	39,0	43,5	3,7	16,6
Температурный интервал потери массы, ΔT ₂ , °C	173	75	29	205	81	137	55	220
Стадия 3								
Температура начала разложения, T _{onset3} , °C	–	–	282	–	619	643	–	–
Температура эндотермического пика, T _{peak3} , °C	–	–	331	–	673	690	–	–
Температура окончания разложения, T _{end3} , °C	–	–	379	–	726	737	–	–
Потеря массы, Δm ₃ , масс. %	–	–	17,8	–	23,5	17,2	–	–
Температурный интервал потери массы, ΔT ₃ , °C	–	–	97	–	107	94	–	–
Стадия 4								
Температура начала разложения, T _{onset4} , °C	–	–	618	–	–	–	–	–
Температура эндотермического пика, T _{peak4} , °C	–	–	649	–	–	–	–	–
Температура окончания разложения, T _{end4} , °C	–	–	679	–	–	–	–	–
Потеря массы, Δm ₄ , масс. %	–	–	44,6	–	–	–	–	–
Температурный интервал потери массы, ΔT ₄ , °C	–	–	61	–	–	–	–	–
Температурный интервал разложения, ΔT, °C	386	365	501	552	436	432	204	441
Остаток при 900°C, Δm, масс. %	65,0	66,7	15,7	15,7	25,3	28,2	0,4	17,0

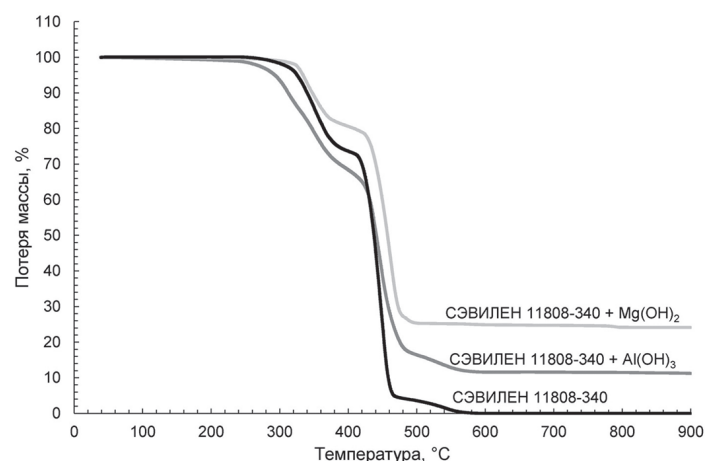


Рис. 3. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов кристаллогидратов.

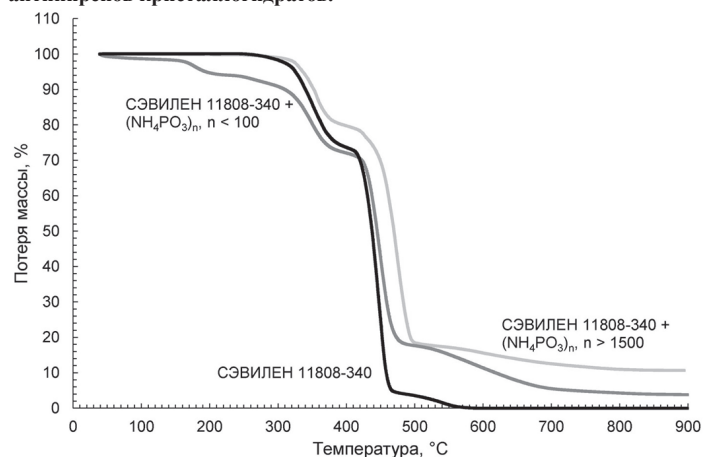


Рис. 4. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов на основе полифосфатов аммония.

В целом при деструкции полиолефинов и их сополимеров происходит случайный разрыв углеводородной цепи и полностью отсутствуют реакции сшивки, в результате чего при пиролизе таких

соединений почти отсутствует коксовый остаток [32]. При пиролизе образуются, как правило, горючие газы, которые смешиваются с кислородом и вызывают интенсивное горение. Ниже представлены результаты термического анализа композиций на основе ЭВА и антипиренов при термоокислительном разложении (рис. 3–5, таблица 3).

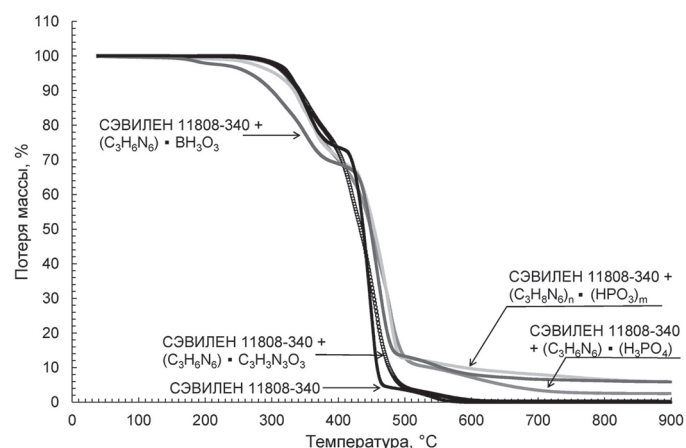


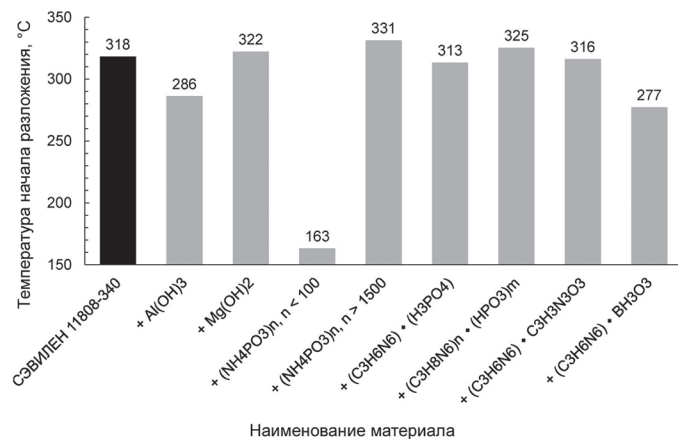
Рис. 5. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов, производных соединений меламмина.

Температура начала разложения – ключевой фактор с точки зрения технологичности переработки полимерного состава методами экструзии, литья под давлением и горячего прессования. Как видно из полученных результатов, введение антипиренов по-разному влияет на температуру начала разложения ЭВА. В случае гидроксида магния Mg(OH)₂, высокомолекулярного полифосфата аммония (NH₄PO₃)_n, n > 1500 и полифосфата меламмина (C₃H₈N₆)_n·(HPO₃)_m происходит повышение температуры начала разложения на 4, 13 и 7°C, соответственно (таблица 3, рис. 6). Наблюдаемое небольшое увеличение этого показателя может быть связано с двумя причинами: 1) наполнители имеют низкую теплопроводность, что приводит к возникновению температурного градиента и, следовательно, смещению температуры разложения в область более высоких значений; 2) введенные наполнители увеличивают вязкость системы, что приводит к снижению диффузии

Таблица 3. Основные характеристики термического разложения материалов на основе ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808–340 и антипиренов в среде воздуха.

Характеристики	ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 + 20 масс. % антипирена из ряда:							
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	(NH ₄ PO ₃) _n , n < 100	(NH ₄ PO ₃) _n , n > 1500	(C ₃ H ₆ N ₆) · (H ₃ PO ₄)	(C ₃ H ₈ N ₆) _n · (HPO ₃) _m	(C ₃ H ₆ N ₆) · C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	(C ₃ H ₆ N ₆) · BH ₃ O ₃
Стадия 1								
Температура начала разложения, T_{onset1} , °C	286	322	163	331	313	–	316	277
Температура эндотермического пика, T_{peak1} , °C	303	345	180	352	343	–	339	325
Температура окончания разложения, T_{end1} , °C	320	367	197	372	373	–	367	372
Потеря массы, Δm_1 , масс. %	14,7	19,0	6,0	20,2	29,1	3,2	22,5	28,7
Температурный интервал потери массы, ΔT_1 , °C	34	45	34	41	60	–	51	95
Стадия 2								
Температура начала разложения, T_{onset2} , °C	340	436	322	452	433	325	415	436
Температура эндотермического пика, T_{peak2} , °C	355	456	345	472	466	344	448	457
Температура окончания разложения, T_{end2} , °C	370	476	368	462	498	376	480	477
Потеря массы, Δm_2 , масс. %	15,8	56,8	21,5	61,8	68,2	27,6	77,0	55,8
Температурный интервал потери массы, ΔT_2 , °C	30	40	46	10	65	51	65	41
Стадия 3								
Температура начала разложения, T_{onset3} , °C	430	–	431	566	–	445	–	524
Температура эндотермического пика, T_{peak3} , °C	447	–	449	643	–	467	–	554
Температура окончания разложения, T_{end3} , °C	464	–	466	720	–	488	–	583
Потеря массы, Δm_3 , масс. %	52,7	–	54,6	7,2	–	56,4	–	7,3
Температурный интервал потери массы, ΔT_3 , °C	34	–	35	154	–	43	–	59
Стадия 4								
Температура начала разложения, T_{onset4} , °C	517	–	532	–	–	533	–	–
Температура эндотермического пика, T_{peak4} , °C	541	–	602	–	–	582	–	–
Температура окончания разложения, T_{end4} , °C	564	–	672	–	–	631	–	–
Потеря массы, Δm_4 , масс. %	5,3	–	14,0	–	–	6,7	–	–
Температурный интервал потери массы, ΔT_4 , °C	47	–	140	–	–	98	–	–
Температурный интервал разложения, ΔT , °C	278	154	509	389	185	306	164	306
Остаток при 900°C, Δm , масс. %	11,2	24,1	3,8	10,9	2,5	5,9	0	5,9

выделяющихся газов [33]. Кроме того, эти антипирены в чистом виде имеют более высокие температуры начала разложения и при температуре 318°C сами по себе не приводят к потере массы композиции (369, 337 и 305°C, соответственно).

**Рис. 6. Изменение термостойкости материалов на основе ЭВА при добавлении различных антипиренов.**

В случае гидроксида алюминия Al(OH)₃, низкомолекулярного полифосфата аммония (NH₄PO₃)_n, n < 100, фосфата, цианурата и бората меламина, ((C₃H₆N₆) · (H₃PO₄), (C₃H₆N₆) · C₃H₃N₃O₃ и (C₃H₆N₆) · BH₃O₃, соответственно) наблюдается снижение температуры начала разложения на 32, 155, 5, 2 и 41 °C, соответственно. В чистом виде большинство из перечисленных антипиренов имеет существенно более низкие температуры начала разложения, чем ЭВА: Al(OH)₃ – 290°C; (NH₄PO₃)_n, n < 100 – 133°C; C₃H₆N₆ · (H₃PO₄) – 290°C; (C₃H₆N₆) · BH₃O₃ – 297°C, что приводит к снижению термостойкости соответствующих полимерных композиций. Введение цианурата меламина, который обладает высокой термостойкостью (415°C), не оказывает существенного влияния на

термостойкость полимерной композиции на его основе. Согласно литературным данным [34–36], несмотря на высокую температуру начала разложения (свыше 330°C, в зависимости от конкретной марки), цианурат меламина также незначительно снижает или существенно не изменяет термостойкость других полимеров, например, полиамида и полипропилена.

Рассмотрим влияние антипиренов на реакции разложения ЭВА (деацилирование, распад углеводородной цепи).

Стадия 1. Реакция деацилирования

Реакция деацилирования чистого полимера происходит в температурном интервале 318–372°C ($\Delta T = 54^\circ\text{C}$) с потерей массы 26% и максимумом скорости разложения при 352°C (таблица 1). На рисунках 7 и 8 представлены ТГ- и ДТГ-кривые для чистого полимера и композиций с антипиренами. Все использованные антипирены практически не оказывают влияния на положение данного пика при разложении полимерных составов – их разложение с максимальной скоростью происходит в температурном интервале 348–355°C. Необходимо отметить, что в данном температурном интервале наблюдается несколько отчетливых пиков потери массы, которые соответствуют разложению антипирена и выделению уксусной кислоты.

Например, для Al(OH)₃ характерно наличие двух пиков потери массы, один из которых соответствует выделению воды, а второй – выделению уксусной кислоты. При этом положение первого пика смещается в низкотемпературную область на 20°C, что свидетельствует о взаимодействии OH-групп антипирена с кислотными центрами полимера [18].

Как видно на рисунке 8, скорость потери массы, как правило, снижается в присутствии всех антипиренов, кроме высокомолекулярного полифосфата аммония. Для него это значение возрастает на 20–25%. Отмечается [37], что полифосфат аммония за счет наличия кислотных центров оказывает каталитическое действие на разложение ЭВА.

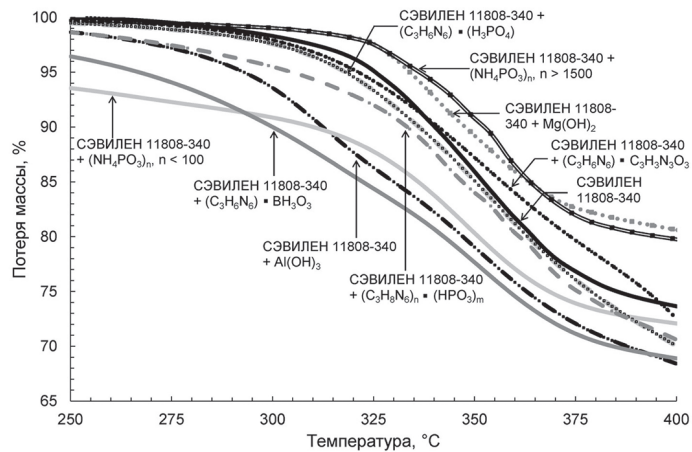


Рис. 7. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 250–400°C.

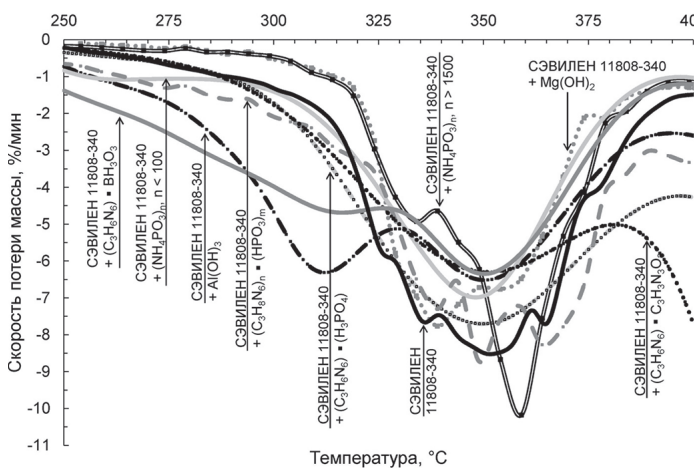


Рис. 8. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 250–400°C.

При разложении полимерных композиций величина потери массы в этом температурном интервале изменяется с 26% до 15–29% для чистого ЭВА и композиций, соответственно. Это значение не пропорционально количеству введенного антипирина и суммирует потерю массы как полимера, так и антипирина.

Наименьшую потерю массы в интервале температур 250–400°C имеют составы с $\text{Al}(\text{OH})_3$ (14,7%) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (16,4%), наибольшую – низкомолекулярный полифосфат аммония (29,1%). Первое связано с наличием неорганического антипирина, который снижает диффузию кислорода воздуха к полимерной матрице; второе – с интенсивным разложением ПФА в этом температурном интервале.

Введение антипиринов также оказывает влияние на температурный интервал реакции деацилирования, который при разложении полимерных составов 1) смещается в высокотемпературную область на 5–35°C и 2) сужается с $\Delta T = 54^\circ\text{C}$ до $\Delta T = 30\text{--}50^\circ\text{C}$. Наименьший температурный интервал реакции соответствует составу ЭВА с высокотемпературным ПФА.

2. Распад углеводородной цепи

Важным критерием при выборе антипирина является совпадение температурных интервалов выделения горючих продуктов разложения полимера и обугливания и разложения антипирина [37]. При разложении ЭВА горючие продукты выделяются на стадии разложения углеводородной цепи в интервале 436–468°C ($\Delta T = 32^\circ\text{C}$) с максимальной скоростью выделения летучих веществ при температуре 452°C. На этой стадии потеря массы составляет 71% (таблица 1, рис. 1). Как видно на рисунке 10, введение антипиринов в используемый ЭВА снижает скорость разложения на 35–50% и на несколько градусов смещает пик потери массы в высокотемпературную область (до 30°C). Кривые потери массы для композиций с $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ схожи и соответствуют приблизительно равным скоростям разложения.

Процесс деструкции на данной стадии лимитируется диффузией газообразных продуктов распада через частицы соответствующих

оксидов, которые также выполняют функцию термического барьера [38]. Для полифосфатов значения скорости разложения равны, максимум разложения для высокомолекулярной формы (форма II) на 27°C выше, чем для низкомолекулярной формы (форма I). Известно, что при пиролизе формы II остаточная масса на несколько процентов больше, чем у формы I, что связано с образованием сшитых полифосфорных кислот [22]. Смещение максимума разложения можно объяснить тем, что при пиролизе композиции с формой II перенос тепла внутри образца затруднен вследствие наличия частиц с низкой теплопроводностью.

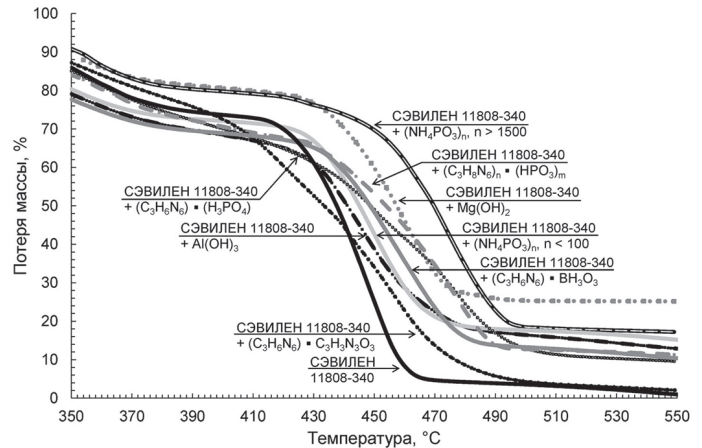


Рис. 9. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 350–550°C.

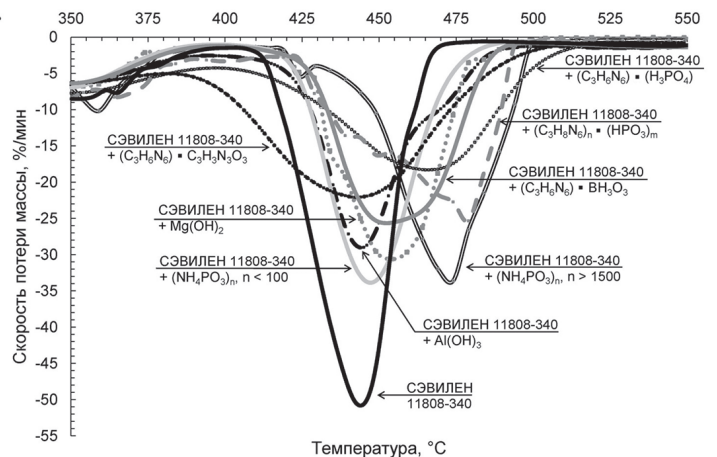
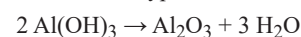


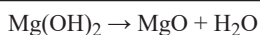
Рис. 10. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 350–550°C.

Использование в качестве антипиринов производных меламин снижает скорость разложения ЭВА вдвое, при этом расширяя температурный интервал разложения на этой стадии с 32°C до 41–65°C. Кроме того, потеря массы в этом интервале снижается с 71%, в среднем, до 60%. Исключение составляет композиция с циануратом меламин (увеличение потери массы с 71% до 77%), для которого в узком температурном интервале характерно интенсивное газовыделение с полным распадом на газообразные продукты (рис. 5).

При термоокислительном разложении ЭВА характерно наличие углеродного остатка после распада линейной цепи, который образуется при взаимодействии выделяющихся продуктов деструкции с кислородом воздуха [39, 40]. Для чистого полимера его масса составляет до 3%. При дальнейшем росте температуры он окисляется до окислов углерода в температурном интервале 505–552°C, при этом процесс окисления не является линейным и имеет максимум потери массы в области 545°C (рис. 11–12).

Для кристаллогидратов на данной стадии происходит потеря массы за счет окисления углерода до образования соответствующего оксида. Разница в количестве прокаленного остатка объясняется стехиометрическим распадом гидроксидов до оксидов на более ранних стадиях по уравнениям:





Согласно данным рисунка 2 и таблицы 2, термоокислительный распад чистых полифосфатов аммония имеет схожий характер, за исключением двух факторов: распад формы II значительно смещен в высокотемпературную область и масса прокаленного остатка для формы II выше, о чем было сказано ранее. Поведение полимерных композиций с ПФА при разложении в температурном интервале выше 500°C имеет также симпатный характер. На данной стадии происходят два процесса: окисление остаточного углерода и термический распад антипирена в температурной области свыше 500°C, где ПФА образуют азеотропные смеси полифосфорных кислот, максимум разложения которых приходится на область 560–630°C [41], что объясняет положение кривых для формы I и II относительно друг друга.

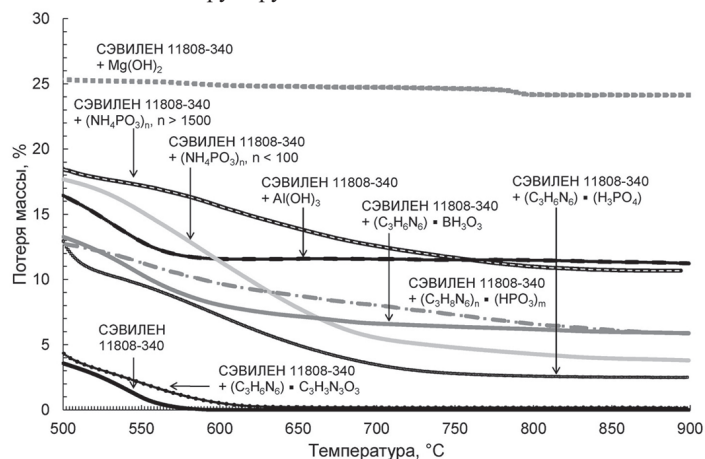


Рис. 11. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 500–900°C.

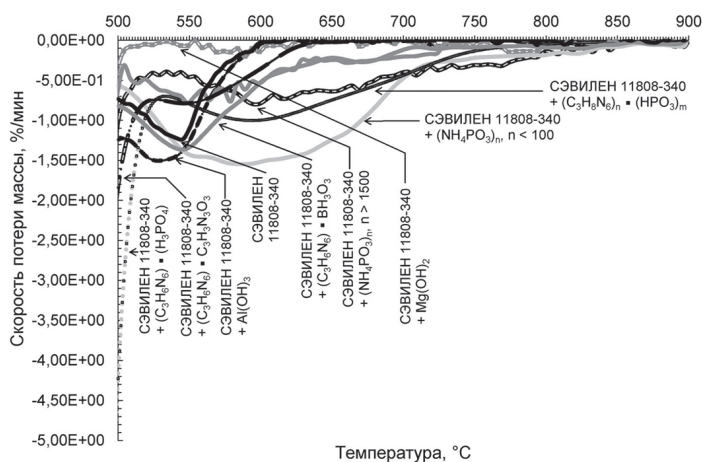
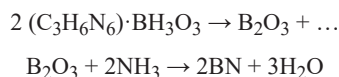


Рис. 12. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 500–900°C.

Для полимерных композиций с производными меламина происходит последовательная убыль массы в результате разложения антипирена в этой температурной области, что характерно для самих производных меламина (рис. 2, таблица 2). Разложение полимерной композиции с циануратом меламина заканчивается при температуре около 600°C, что практически совпадает с разложением СЭВИЛЕН 11808-340. Композиция с боратом меламина показывает последовательную убыль массы до прокаленного остатка 6%, что соответствует смеси оксида и нитрида бора по уравнениям [30]:



Согласно рисунку 2 и таблице 2, кривые термоокислительного разложения фосфата и полифосфата меламина схожие. Остаток при прокаливании составляет соответственно 25 и 28% и включает полифосфаты и пиррофосфаты меламина и меламина – продуктов высокотемпературной конденсации меламина [28].

При окислении полимерных композиций до температуры 710–720°C наблюдается убыль массы, связанная с разложением антипиренов, а выше 720°C – окисление остаточного углерода на поверхности пиролизата. В этом случае окисление остаточного углерода происходит в высокотемпературной области.

Согласно полученным результатам, введение антипиренов, которые образуют тугоплавкие или высококонденсированные фазы, приводит к увеличению температурного интервала окисления остаточного углерода в высокотемпературной области. Как видно на рисунке 12, для чистого полимера окисление остаточного углерода происходит до температуры 600°C, что характерно и для композиции с циануратом меламина, деструкция которого как чистого компонента также завершается при этой температуре. В случае антипиренов, образующих тугоплавкие оксиды и конденсированные фазы, интервал окисления остаточного углерода незначительно увеличивается, что хорошо видно при сравнении кривых разложения чистых антипиренов и полимерных составов на их основе. Это увеличение в большей степени наблюдается для органических фосфатов и полифосфатов и связано, главным образом, с диффузией кислорода через слой дисперсной фазы.

Заключение

В работе было проведено сравнительное исследование влияния различных антипиренов на термоокислительное разложение этиленвинилацетата марки СЭВИЛЕН 11808-340. В качестве антипиренов были использованы кристаллогидраты алюминия и магния, полифосфат аммония с различной степенью полимеризации, а также фосфат, полифосфат, цианурат и борат меламина. В результате было установлено:

1. Термостойкость полимерного состава смещается в высокотемпературную область на 4–13°C, что может быть связано с двумя причинами: а) с низкой теплопроводностью антипирена и, следовательно, возникновению температурного градиента при нагревании полимерного состава и б) введенные антипилены-наполнители увеличивают вязкость системы, что приводит к снижению диффузии выделяющихся газов.

2. Наличие антипирена в составе полимерной композиции оказывает значительное влияние на скорости реакций термоокислительного разложения – реакции деацилирования, распада линейной цепи и окисления углеродного остатка:

- введение большинства антипиренов приводит к снижению скорости потери массы в ходе реакции деацилирования и снижению скорости потери массы в данном интервале температур (с 26% до 15–29%); интервал реакции деацилирования смещается в высокотемпературную область (на 5–35°C) и сужается с $\Delta T = 54^\circ\text{C}$ до $\Delta T = 30\text{--}50^\circ\text{C}$;
- введение антипиренов снижает скорость разложения при распаде линейной цепи (на 35–50%); на этой стадии наблюдается расширение температурного интервала разложения и снижение потери массы с 71% до 60%;

- на стадии окисления пиролизата в высокотемпературной области процесс термоокислительного разложения определяется содержанием тугоплавкой или высококонденсированной фазы, наличие которой расширяет температурный интервал окисления остаточного углерода в пиролизате.

Благодарности

Статья подготовлена в рамках работ по теме «Разработка технологических процессов производства новых огнезащитных материалов и изделий на их основе», договор № 202/23 от 01.02.23.

Литература

1. Wang Y., Liu G., Zhang L., Sha J., Zhuo J. Influence of ammonium polyphosphate on flame-retardant behavior and smoke suppression property of EVA/magnesium hydroxide composites // *Ferroelectrics*. 2018. V.523. P. 1–13. DOI: 10.1080/00150.
2. Chang M.-K., Hwang S.-S., Liu S.-P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. No. 4. P. 1596–1601. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.08.004.
3. Xu S., Li J., Ye Q., Shen L., Lin H. Flame-retardant ethylene vinyl acetate composite materials by combining additions of aluminum hydroxide and melamine cyanurate: Preparation and characteristic

- evaluations // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 589. P. 525–531. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.01.026.
4. Camino G., Maffezzoli A., Braglia M., De Lazzaro M., Zammarrano M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer // *Polymer Degradation and Stability*. 2001. V. 74. No. 3. P. 457–464. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00167-7.
 5. Hoffendahl C., Fontaine G., Duquesne S., Taschner F., Mezger M., Bourbigot S. The combination of aluminum trihydroxide (ATH) and melamine borate (MB) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (EVA) // *Polymer Degradation and Stability*. 2015. V. 115. P. 77–88. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2015.03.001.
 6. Cao R., Deng Z.L., Ma Y.H., Chen X.L. Effect of EVA on thermal stability, flammability, mechanical properties of HDPE/EVA/Mg(OH)₂ composites // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. No. 213. P. 1–8. DOI: 10.1088/1757-899X/213/1/012002.
 7. Zhang Y., Wang B., Sheng H., Yuan B., Yu B., Tang G., Jie G., Feng H., Taod Y., Hu Y. Enhanced fire-retardancy of poly(ethylene vinyl acetate) electrical cable coatings containing microencapsulated ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant // *RSC Advances*. 2016. No. 6. P. 85564–85573. DOI: 10.1039/C6RA15314C.
 8. Tang M., Qi F., Chen M., Sun Z., Xu Y., Chen X., Zhang Z., Shen R. Synergistic effects of ammonium polyphosphate and red phosphorus with expandable graphite on flammability and thermal properties of HDPE/EVA blends // *Polymers for Advanced Technologies*. 2015. V. 27. No. 1. P. 52–60. DOI: 10.1002/pat.3596.
 9. Du L., Qu B., Xu Z. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. V. 91. No. 5. P. 995–1001. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2005.08.004.
 10. Bourbigot S., Le Bras M., Leeuwendal R., Shen K.K., Schubert D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. V. 64. No. 3. P. 419–425. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00130-X.
 11. Bourbigot S., Carpentier F., Le Bras M. Thermal Degradation and Combustion Mechanism of EVA-Magnesium Hydroxide-Zinc Borate. In *Fire and Polymers. Hazards Identification and Prevention*. Ed. by Nelson G.L. Washington, DC: American Chemical Society, 2001. P. 173–185. DOI: 10.1021/bk-2001-0797.ch014.
 12. Di H.-W., Deng C., Li R.-M., Donga L.-P., Wang Y.-Z. A novel EVA composite with simultaneous flame retardation and ceramifiable capacity // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 51248–51257. DOI: 10.1039/C5RA05781G.
 13. Wang Z.Z., Liu L., Jie G.X., Jiang P.K. Flame Retardance and Thermal Decomposition of EVA Composites Containing Melamine Phosphate and Dipentaerythritol // *Advanced Materials Research*. V. 284–286. P. 1831–1835. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284–286.1831.
 14. Sun H., Chen K., Liu Y., Wang Q. Improving flame retardant and smoke suppression function of ethylene vinyl acetate by combining the piperazine pyrophosphate, expandable graphite and melamine phosphate // *European Polymer Journal*. 2023. V. 194. P. 24. P. 112148. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112148.
 15. Nyambo C., Kandare E., Wilkie C.A. Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. No. 4. P. 513–520. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2009.01.028.
 16. Sultan B.-A., Sorvik E. Thermal Degradation of EVA and EBA-A Comparison. 1. Volatile Decomposition Products // *Journal of Applied Polymer Science*. 1991. V. 43. No. 9. P. 1737–1745. DOI: 10.1002/app.1991.070430917.
 17. Marin M.L., Jimenez A., Lopez J., Vilaplana J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) // *Journal of thermal analysis*. 1996. V. 47. P. 247–258. DOI: 10.1007/BF01982703.
 18. Costache M.C., Jiang D.D., Wilkie C.A. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46. No. 18. P. 6947–6958. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.084.
 19. Delfosse L., Baillet C., Brault A., Brault D. Combustion of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Aluminium and Magnesium Hydroxides // *Polymer Degradation and Stability*. 1989. V. 23 No. 4. P. 337–347. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90056-6.
 20. Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. №6. С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
 21. Zhang L., Li C.Z., Zhou Q., Shao W. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: Effect of the interfacial compatibilizer and the particle size // *Journal of Materials Science*. 2007. V. 42. No. 12. P. 4227–4232. DOI: 10.1007/s10853-006-0630-6.
 22. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19. №8. С. 11–58.
 23. Hu F., Cheng B., Cong K., Li D., Zhang W., Qin Z., Yang R. Enhancing Char Formation and Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/Aluminum Hydroxide (ATH) Composites by Grafting Ladder Phenyl/Vinyl Polysilsesquioxane (PhVPOSS) // *Polymers*. 2023. V. 15. No. 15. P. 3312. DOI: 10.3390/polym15153312.
 24. Wan L., Deng C., Zhao Z.-Y., Chen H., Wang Y.-Z., Wang Y.-Z. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress // *Polymers*. 2020. V. 12. No. 2. P. 429. DOI: 10.3390/polym12020429.
 25. König A., Fehrenbacher U., Kroke E. Thermal Decomposition Behavior of the Flame Retardant Melamine in Slabstock Flexible Polyurethane Foams // *Journal of Fire Sciences*. 2009. V. 27. No. 3. P. 187–211. DOI: 10.1177/0734904108099329.
 26. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластикатов различного состава // *Пластические массы*. 2023. №11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25.
 27. Wenwei Z., Xiaoguang Z., Li Y., Yuefang Z., Jiazhen S. Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis // *Polymer*. 1994. V. 35. No. 15. P. 3348–3350. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90148-1.
 28. Wang Z., Lv P., Hu Y., Hu K. Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. V. 86. No. 1. P. 207–214. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.06.007.
 29. Zhang Z.X., Zhang J., Lu B.-X., Xin Z.X., Kang C.K., Kim J.K. Modifying Specific Properties: Flammability – Flame Retardants // *Composites Part B: Engineering*. 2012. V. 43. No. 2. P. 150–158. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.06.020.
 30. Hoffendahl C., Duquesne S., Fontaine G., Bourbigot S. Decomposition mechanism of melamine borate in pyrolytic and thermo-oxidative conditions // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 590. P. 73–83. DOI: 10.1016/j.tca.2014.06.016.
 31. *Fire Retardancy of Polymers New Strategies and Mechanisms*. Ed. by Hull T.R., Kandola B.K. Cambridge: RSC Publishing, 2009. P. 10.
 32. Wilkie C.A., Morgan A.B. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. P. 20.
 33. Altay L., Sarikanat M., Saglam M., Uysalman T., Seki Y. The effect of various mineral fillers on thermal, mechanical, and rheological properties of polypropylene // *Research on Engineering Structures and Materials*. 2021. V. 7. No. 3. P. 363–373. DOI: 10.17515/resm2021.258ma0213.
 34. Malkappa K., Ray S.S. Thermal Stability, Pyrolysis Behavior, and Fire-Retardant Performance of Melamine Cyanurate@Poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyl diphenol) Hybrid Nanosheet-Containing Polyamide 6 Composites // *ACS Omega*. V. 4. No. 6. P. 9615–9628. DOI: 10.1021/acsomega.9b00346.
 35. Casu A., Camino G., De Giorgi M., Flath D., Morone V., Zenoni R. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer // *Polymer Degradation and Stability*. 1997. V. 58 No. 3. P. 297–302. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00061-X.
 36. Zhao P., Guo C., Li L. Flame retardancy and thermal degradation properties of polypropylene/wood flour composite modified with aluminium hypophosphite/melamine cyanurate // *Journal of*

- Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 135. P. 3085–3093. DOI: 10.1007/s10973-018-7544-9.
37. Riva A., Camino G., Fomperie L., Amigouet P. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions // Polymer Degradation and Stability. V. 82. No. 2. P. 341–346. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00191-5.
38. Yucesoy A., Tamer Y.B., Berber H. Improvement of flame retardancy and thermal stability of highly loaded low density polyethylene/magnesium hydroxide composites // Journal of Applied Polymer Science. 2023. V. 140. No. 30. P. e54107. DOI: 10.1002/app.54107.
39. Xu B., Ma W., Bi X., Shao L., Qian L. Synergistic Effects of Nano-zinc Oxide on Improving the Flame Retardancy of EVA Composites with an Efficient Triazine-Based Charring Agent // Journal of Polymers and the Environment. V. 27. P. 1127–1140. DOI: 10.1007/s10924-019-01400-7.
40. Matula G., Tomiczek B., Krol M., Szatkowska A., Sotomayor M.E. Application of thermal analysis in the selection of polymer components used as a binder for metal injection moulding of Co–Cr–Mo alloy powder // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 134. P. 391–399. DOI: 10.1007/s10973-018-7543-x.
41. Levchik G.F., Selevich A.F., Levchik S.V., Lesnikovich A.I. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate—inorganic compound mixtures. Part 1. Talc // Thermochimica Acta. 1994. V. 239. P. 41–49. DOI:10.1016/0040-6031(94)87054-3.
-
-

Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными физико-механическими характеристиками (обзор)

Modification of epoxy resins as a method to prepare composites with specified mechanical properties (review)

Р.Р. ЯРУЛЛИН

R.R. YARULLIN

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia
yarullin_r@mail.ru

Проанализировано современное состояние материаловедения в области получения функциональных композиционных материалов с широким спектром физико-механических свойств. Рассмотрены методы модификации полимеров путем введения в структуру эпоксидной матрицы как инертных, так и реакционноспособных модифицирующих добавок. Обсуждено применение в качестве модификаторов отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одно из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зелёной» химии. Особое внимание уделено перспективам использования модифицирующих компонентов, полученных термохимической переработкой растительных отходов.

Ключевые слова: эпоксидные биополимеры, физико-механические свойства, модификация, пиролиз, сельскохозяйственные отходы

The current state of Materials Science in the field of obtaining functional polymer composite materials with a wide range of mechanical and physical properties is analyzed. The modification of polymers by introducing inert and reactive additives into the epoxy matrix are considered. The use of industrial and agricultural waste as modifiers is discussed as one of the directions of import replacement and developing the principles of “green” chemistry. Special attention is paid to the prospects of using modifying components obtained by thermochemical processing of vegetable wastes.

Keywords: bio-based epoxy, mechanical properties, modification, pyrolysis, agricultural waste

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17

Введение

Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств, таких как высокая удельная механическая прочность, химическая и коррозионная стойкость к агрессивным средам, отличные диэлектрические, термические, акустические, виброизоляционные свойства, низкие коэффициенты трения, эпоксидные полимерные материалы широко применяются практически во всех отраслях промышленности в качестве защитных покрытий, уплотнителей, клеев, связующих в композитах, заливочных компаундов и т.д. [1–4].

Согласно данным [5], основной объем рынка потребления эпоксидной смолы (ЭС) составляют универсальные смолы на основе бисфенола А. 39% рынка составляют модифицированные смолы – это соединения, состоящие из нескольких компонентов и предназначенные для решения определенных задач в той или иной сфере промышленности [6]. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители, модификаторы и наполнители с целью регулирования и оптимизации эксплуатационных и технологических характеристик, снижения стоимости конечного изделия, а также их усиления.

В целом способы модификации ЭС разделяются на три группы: химические, физико-химические и физические. Основное внимание уделяют методам химической и физико-химической модификации, а именно: варьируют тип отвердителя, вводят реакционноспособные добавки, совмещают олигомер с неактивными разбавителями (например стирол, дибутилфталат, метилметакрилат, хлорированные фенолы и др.) и наполняют высокодисперсными твердыми веществами [7].

Модификация эпоксидных полимеров целесообразна для комплексного решения четырех задач: достижение высоких эксплуатационно-технических показателей, технологичности компози-

ций и процесса изготовления, экономичности и экологической полноценности [7]. Задачи экономичности и экологической полноценности вполне могут не противоречить друг другу, если рассматривать, например, в качестве модификаторов продукты утилизации растительных отходов. При этом возможно улучшение экономических показателей за счет удешевления материала и снижения расходов на охрану окружающей среды. В литературе последних лет все чаще встречаются термины «зеленая» химия, “eco-friendly”, “bio-based epoxy”, “bio-epoxy”, касающиеся эпоксидных полимеров на основе биологического сырья, что подтверждает актуальность исследований в этом классе полимеров [8–12].

В работе дан анализ литературных источников в области получения функциональных эпоксидных полимеров с широким спектром физико-механических свойств. Обсуждено применение в качестве модификаторов отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одного из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зелёной» химии.

Модификация эпоксидных полимеров

В исходном виде ЭС почти не применяются. За многие годы применения эпоксидных полимеров и композитов в изделиях военного и гражданского назначения накоплен большой опыт по их модификации. При разработке новых материалов на основе базового эпоксидного полимера путем его модификации [13] перед технологами обычно стоит одна из двух задач:

- 1) достижение максимальных показателей эксплуатационных свойств, как правило, физико-механических (повышение прочности, ударной вязкости, трещиностойкости и т.д.);
- 2) сохранение эксплуатационно-технических свойств на уровне исходного материала, но при значительном улучшении технологи-

ческих и экономических показателей (снижение вязкости, температуры текучести, расхода полимера и т.д.).

Более сорока лет назад был впервые обнаружен и систематически исследован эффект антипластификации сетчатых эпоксидных полимеров [14], заключающийся в значительном повышении их когезионной прочности, жесткости и плотности в стеклообразном состоянии при введении в исходные олигомеры перед их отверждением до 30–40% растворимых низкомолекулярных разбавителей. Выше этой концентрации начинается снижение прочности и модуля упругости стеклообразного полимера, так же, как и при обычной пластификации. Использование для целей антипластификации дешевых промышленных продуктов открывает эффективные пути повышения экономических показателей эпоксидных связующих и материалов на их основе. Например, введение в смолу ЭД-20 перед ее отверждением 30–40 масс.% полихлордифенила (ПХД) улучшает технологические свойства эпоксидного полимера, а после отверждения – эксплуатационно-технические [14].

Систематизированные данные о влиянии вида и химического строения выпускаемых на тот период ЭС, отвердителей и ускорителей на физико-механические свойства полимеров и стеклопластиков представлены в работе [15]. Показана возможность изменения физико-механических свойств получаемых полимеров в широком диапазоне – от пластичных резиноподобных до жестких высокопрочных и высокомодульных – путем использования различных отвердителей и применением диановых смол с различной длиной молекулярной цепи.

В настоящее время в литературе описано много способов физико-химической модификации полимеров с целью улучшения их деформационно-прочностных, адгезионных, трибологических и теплофизических свойств. Эта тема настолько обширна, что полностью осветить ее не получилось и в недавно вышедшей монографии [16]. Следует отметить, что в качестве наиболее распространенных модификаторов ЭС можно выделить большое число различных синтетических каучуков, твердые и жидкие карбоксилсодержащие сополимеры бутадиена, гидроксилсодержащие каучуки, уретановые и эпоксиуретановые сополимеры, нитрильные, метилвинилпиридиновые и другие эластомеры. Пластификаторы и модификаторы, такие как дибутилфталат, тиокол, полиэфир, повышают эластичность и ударную прочность, снижают вязкость эпоксидных композиций.

Как правило, в эпоксидные композиции в качестве наполнителя вводят тонкодисперсный минеральный порошок. Этот компонент снижает расход смолы, повышает твердость и теплостойкость композиции, уменьшает усадку при отверждении и увеличивает тепло- и электропроводность. Наполнителем могут быть, например, молотый кварцевый песок, маршалит, асбест, технический углерод.

В качестве активных разбавителей применяют такие вещества, как моно- и диглицеридовые эфиры алкилфенолов и алифатических спиртов, глицериновые эфиры фенола, фурфурилового, бутилового и бензилового спиртов [17]. Содержание одной эпоксидной группы в молекулах активных разбавителей способствует уменьшению частоты шивки за счет прекращения роста пространственной полимерной сетки.

Наряду с традиционными и наиболее распространенными модификаторами, упомянутыми выше, в данном обзоре рассмотрим достаточно редкие, но не менее эффективные материалы.

Авторы [18] исследовали изменение комплекса адгезионных и физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров за счет введения в структуру молотого карбоната кальция. Было показано, что данный наполнитель способствует повышению модуля упругости, когезионной и адгезионной прочности, при этом незначительно снижаются температура стеклования и деформационная способность. Установлено [18], что молотый карбонат кальция является достаточно эффективным наполнителем для эпоксидных полимеров, позволяющим существенно снизить стоимость материалов без заметного ухудшения их физико-механических и адгезионных характеристик.

В работе [19] исследовано влияние нанопорошков диоксида циркония (ZrO_2) на деформационно-прочностные, адгезионные, трибологические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров

на основе промышленной смолы ЭД-20. Были рассмотрены нанопорошки с разными размерами частиц и удельной поверхностью, фазовым составом, наличием легирующей добавки – оксида иттрия, а также разной термической предисторией. При введении нанопорошка удалось достичь увеличения прочности при растяжении, модуля упругости и работы разрушения материала на 100, 80 и 200% соответственно, по сравнению с ненаполненным образцом.

Авторы [20–22] исследовали физико-механические и релаксационные свойства эпоксидных композиций, наполненных природным и синтетическим волластонитом. Волластонит представляет собой недорогой отечественный минеральный наполнитель с дисперсными частицами в форме игольчатых кристаллов с ярко выраженной пространственно-геометрической анизотропностью. Подобная форма частиц за счет микроармирующего действия способствует повышению прочностных характеристик эпоксидных полимерных материалов. Модификация смолы ЭД-20 природным волластонитом марки Миволл 10-97, активированным поверхностно-активными веществами класса четвертичных аммонийных солей, позволила увеличить твердость, а также прочность при сжатии. При этом модуль упругости сохранился практически на уровне ненаполненного полимера. В то же время, более высокие значения релаксационных характеристик, таких как динамический модуль и модуль потерь, наблюдаются для эпоксидных композиций, наполненных синтетическим волластонитом с равным содержанием оксида кремния и карбоната кальция. Этому способствует большая густота формируемой в их присутствии пространственной сетки и меньшая адсорбция ЭС на поверхности наполнителя.

Для повышения адгезионных характеристик связующего на основе смолы ЭД-20 в качестве модификатора были использованы эпокси фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры [23]. Данная модификация привела к существенному росту теплостойкости и прочностных характеристик ЭС: адгезионная прочность клеевого соединения со сталью при сдвиге увеличилась на 20%, прочность соединений с волокнами возросла на 20–80%. Прочность связующего при изгибе увеличилась в два раза, а его ударная вязкость – в 2,5–3,0 раза. Модификация ЭС эпокси фосфазенами способствовала формированию областей с более «рыхлой» упаковкой структурных элементов в узлах сетки. Именно такие неплотно упакованные области стали диссипаторами энергии ударного воздействия.

Одним из методов повышения ударной вязкости материалов на основе ЭС является модификация термопластами, такими как, например, поливинилформальдегид (винифлекс) [24]. Использование 5 масс.ч. винифлекса в виде 10% раствора в этаноле, а также подбор оптимального температурного режима отверждения позволили увеличить ударную вязкость эпоксидной композиции более чем в два раза.

Деформационно-прочностные характеристики немодифицированных и модифицированных эпоксидных компаундов были исследованы при испытаниях на сжатие [25] в соответствии со стандартом ISO 604. В качестве модификатора использовался монтмориллонитовый наполнитель в форме ZR2 Нанобента, представляющий собой глинистый минерал вулканического происхождения, относящийся к подклассу слоистых силикатов. Исследования проводились на образцах, выдержанных как при комнатной температуре, так и при воздействии температур в диапазоне 40–80°C в течение одного и двух месяцев. По результатам выполненного исследования было установлено, что влияние на прочность и деформацию при сжатии эпоксидных компаундов оказали как модификация, так и условия выдержки. В большинстве случаев добавка наполнителя в виде монтмориллонита привела к незначительному увеличению прочности эпоксидных компаундов.

Существует метод модификации композиционных полимерных материалов путем использования в качестве минерального наполнителя кальций-магниевого силиката (диопсида – $CaMg(Si_2O_6)$) [26]. Природный диопсид используется в составе различных видов керамики, фаянса, бетона, сухих смесей и др. благодаря его высоким электрофизическим и прочностным характеристикам, твердости, а также устойчивости к действию кислот. Однако доро-

говизна добычи приводит к ограничению разработок месторождений диопсидовых полиминеральных пород и почти полному исчезновению дисперсного диопсидсодержащего наполнителя с отечественного рынка. В связи с этим авторы [27] предложили синтез диопсидсодержащих наполнителей на основе сырья из металлургических шлаков и золы рисовой шелухи и провели анализ физико-механических характеристик эпоксидных композиций, наполненных данными наполнителями. Как показали результаты исследований, эпоксидные материалы с диопсидсодержащими наполнителями имеют значительно более низкий коэффициент трения, более высокую твердость, износостойкость и адгезионные характеристики, и могут быть рекомендованы для модификации эпоксидных полимеров.

Широкое применение эпоксидных полимерных материалов в качестве защитных покрытий обуславливает, наряду с улучшением деформационно-прочностных и адгезионных характеристик, увеличение их износостойкости и антифрикционных свойств [28]. Для повышения твердости, жесткости, нагрузочной способности и износостойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ) в ЭС вводят как традиционные наполнители (графит, кокс, дисульфид молибдена, металлы и их оксиды, различные волокнистые материалы), так и низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, полиэтилен, кремнийорганические смолы, диоксид титана и другие специальные добавки. Однако проблемы дефицита и дороговизны данного полимерного сырья ставят перед производителями эпоксидных композиций задачи удешевления рецептур и использования в их составе отечественных ингредиентов, полученных из отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Установлено [29, 30], что введение в рецептуру эпоксидных материалов золы гречневой и рисовой шелухи, полученной при различных температурах, заметно снижает их износ. Частицы оксидов металлов, входящие в состав золы гречневой и рисовой шелухи, препятствуют развитию деформаций в полимерной матрице и затрудняют скольжение вдоль плоскостей сдвига. При применении золы гречневой шелухи антифрикционные свойства увеличиваются в 2 раза, а золы рисовой шелухи – в 3 раза.

ПКМ на основе ЭС обычно используются в качестве изоляторов для высоковольтных систем, таких как кабели, генераторы, двигатели, сухие трансформаторы из литой смолы и т.д. Дело в том, что в исходном состоянии эпоксидные полимерные материалы – диэлектрики, их удельное сопротивление $>10^9$ Ом·м [31]. Однако для применения в производстве антистатических изделий, электромагнитных защитных покрытий, высокоомных резисторов, электрических неметаллических нагревателей, токопроводящих лаков, а также радиозкранирующих оболочек, ПКМ на основе ЭС должны иметь электропроводящие свойства [32]. Для обеспечения электропроводности ПКМ в их состав в большинстве случаев вводятся электропроводящие микродисперсные наполнители (сажа, технический углерод, графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) [4, 33]. Однако для того, чтобы добиться необходимой электропроводности полимерных композитов, необходимо введение большого количества таких добавок (>10 масс. %), что, в свою очередь, создает локальные концентраторы напряжений, ухудшающие физико-механические характеристики ПКМ.

Ситуация изменилась с момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) [34], представляющих собой протяженные структуры в виде полого цилиндра диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. УНТ имеют рекордные значения прочности при малом удельном весе, а также электропроводность в осевом направлении. Сочетание уникальных эксплуатационных характеристик и удешевление способов производства [35] привели к бурному развитию данной области знаний.

Многочисленные исследования [36–49], посвященные разработкам электропроводящих ПКМ на основе ЭС, показали, что включение в эпоксидную композицию даже 0,005 масс.% одностенных и/или многостенных функционализированных УНТ приводит не только к изменению электрических свойств ПКМ, но и заметно улучшает механические характеристики.

Описанные выше способы модификации эпоксидных полимеров основываются на сырье, полученном из невозобновляемых природных ископаемых. В последнее время большой практический интерес представляют технологии производства, обеспечивающие соответствие принципам «зеленой» химии. ПКМ, произведенные по этому принципу, не должны содержать токсичные растворители, должны быть биоразлагаемыми [50]. Кроме этого, при производстве ПКМ может использоваться возобновляемое растительное сырье [51], а также продукты переработки отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [52]. В следующем разделе работы будет рассмотрен опыт применения в качестве модификаторов ЭС отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одного из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зеленой» химии.

Эпоксидные биополимеры

За последние 10 лет применение возобновляемого растительного сырья для получения нетоксичных компонентов полимерных материалов представляет большой практический интерес. Растительные масла, сахара, полифенолы, природные смолы и лигнин являются наиболее известными прекурсорами для изготовления ЭС на биологической основе [53]. Данные полимеры могут быть армированы различными наноматериалами, такими как наночастицы углерода, глины, целлюлозы и кремнезема, и могут применяться как антикоррозийные, антибактериальные покрытия, пленки с памятью формы. Использование гибридных наночастиц, введение биоотвердителей и синтез биоэпоксидных терморезистивных полимеров, способных к вторичной переработке, являются новыми тенденциями в производстве «зеленых» нанокompозитов.

Группа исследователей под руководством Е.М. Готлиб успешно применяла в качестве наполнителей ЭС продукты утилизации сельскохозяйственных и промышленных отходов, таких как: синтетический метасиликат кальция (волластонит) и кальций-магнийевый силикат (диопсид) на основе золы рисовой шелухи [54, 55]; саму золу рисовой шелухи, активированную четвертичными аммониевыми солями КАТАПАВ [56]; силикаты, полученные на основе отходов производства риса [57]; циклокарбонаты эпоксидированных растительных масел, взаимодействующие с первичными аминами с последующим образованием гидроксильных и уретановых групп [58]. Показано, что модификация перечисленными выше наполнителями позволяет обеспечить высокую износостойкость, твердость, адгезионные и прочностные характеристики с одновременным улучшением антифрикционных показателей эпоксидных композиций. В дальнейшем авторы [59] исследовали биоразлагаемость модифицированных растительными маслами эпоксидных покрытий в конце жизненного цикла и установили, что модификация эпоксидных материалов маслом каучукового дерева и смесью соевого масла с олеиновой кислотой существенно ускоряет процессы их биоразложения в почве и уменьшает устойчивость к воздействию микроорганизмов [59, 60].

Принципы «зеленой» химии были полностью реализованы при синтезе ЭС из катехиновых соединений водного экстракта японского зеленого чая (*Camellia sinensis*), а природным отвердителем являлся лигнин, экстрагированный из эвкалипта [61]. Было установлено, что ЭС на биологической основе не уступают по своим термическим и механическим свойствам характеристикам классических эпоксидных композиций и имеют потенциал применения в области электроники. Кроме этого, было предложено решение вопроса утилизации промышленных чайных отходов.

В работе [62] авторы получили ЭС, состоящие полностью из биологического сырья. Основой для синтеза ЭС был новый биофункциональный эпоксидный мономер на основе магнолола, органического соединения, экстрагированного из ствола магнолии лекарственной, и два аминных отвердителя на основе фурана, которые были синтезированы из фурфуриламины биологического происхождения. Дополнительно использовался ацетон, полученный из жмыха сельскохозяйственных отходов, бензальдегид, полученный путем каталитического крекинга масла горького миндаля, и эпихлоргидрин, регенерированный из глицерина [63]. Результаты исследования показали превосходные термомехани-

ческие свойства новых ЭС (например, модуль упругости и температура стеклования), что позволило рекомендовать их для замены коммерческих ЭС и использования в условиях высоких температур.

Для всестороннего улучшения характеристик классической ЭС авторы исследования [64] добавили в композицию прекурсор тетрафункциональной ЭС биологического происхождения, полученный также из магнолола [62]. Были оценены термическая стабильность, механические свойства и огнестойкость полученной ЭС. Результаты исследования показали, что модификация ЭС привела к повышению прочности и модуля упругости при изгибе, ударной вязкости и твердости. Добавление 50 масс.% модификатора позволило повысить огнестойкость получаемого полимера до уровня V-0 согласно стандарту UL-94. Приведенные в работе [65] результаты подтвердили новые подходы по улучшению характеристик ЭС модификаторами на биологической основе.

Успешным примером коммерциализации принципов «зеленой» химии является компания Sicomin (Франция), ведущий производитель высокоэффективных ЭС, включая лидирующую на рынке линейку биосмол GREENPOXY. К сожалению, компания не раскрывает структуру продуктов, сообщая только то, что это эпоксидная система нового поколения, состоящая из более 50% компонентов, производимых из растений и растительных веществ. Биосмолы GREENPOXY обладают высокими механическими свойствами, очень хорошей адгезией к различным материалам, высокой прозрачностью, очень низкой вязкостью в сочетании с отличными смачивающими свойствами, высокой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и высокой огнестойкостью. Подходят как для ручной укладке стеклянных, углеродных, арамидных, натуральных и синтетических волокон, так и для ламинирования, инъекции, филаментной намотки, прессования и заливки. Совмещение биосмолы GREENPOXY с растительными волокнами, такими как, например, сосновые иголки [66], волокна конопли [67, 68], льна [69], позволяют создавать композиционные материалы полностью на растительной основе, именуемые биокомпозиты [70].

За последние десятилетия произошли существенные изменения в глобальной энергетической и экологической политике, способствующие разработке новых высокотехнологичных методов переработки сельскохозяйственных отходов [71], а также включению их в производственные процессы как в качестве возобновляемых источников энергии [72], так и сырья для производства биокомпозитов [73, 74].

Среди огромного количества ежегодно образующихся в нашей стране отходов значительную долю составляют отходы лесозаготовительного и деревоперерабатывающего комплексов [75, 76]. Одним из перспективных видов переработки древесных отходов является пиролиз. Процесс пиролиза заключается в термическом разложении органических соединений биомассы в отсутствие окислителя при относительно низких температурах 450–550°C, он позволяет получать газообразные, жидкие и твердые продукты. Количество, свойства и применение этих трех основных продуктов зависят от параметров сырья, типа реактора и технологических условий реализации процесса (скорости нагрева, конечной температуры пиролиза, атмосферы пиролиза и т.д.). С практической точки зрения наибольший интерес представляют жидкие и твердые продукты пиролиза, поскольку пиролитический газ чаще всего используется для собственных технологических нужд [77–80].

Твердый продукт пиролиза, так называемый «биоуголь», содержит большое количество углерода, имеет высокую щелочность, большую удельную поверхность и хорошо выраженную микропористость. По этим причинам он может быть рассмотрен как возможная замена более дорогих углеродных наполнителей в ПКМ (УНТ, графен) [81]. В составе ЭС биоуголь использовался в качестве наполнителей для улучшения механических и электрических свойств, а также придания противомикробных и огнезащитных характеристик [82–85].

Жидкие продукты пиролиза, которые называются в литературе жидкое биотопливо [86], бионефть [87], пиролизная жидкость [88], имеют весьма богатый химический состав. Установлено, что пиролизная жидкость на основе древесины содержит в своем составе более 255 соединений и групп веществ, таких как кислоты,

фенолы, спирты, сахара, сложные эфиры и другие [89–91]. В настоящее время известны исследования, касающиеся применения пиролизной жидкости из древесного сырья в качестве заменителя фенола при производстве фенолоформальдегидных смол [92], для производства смолы древесной омыленной, пленкообразующих материалов, добавок для упрочнения грунта [93], в составе композиций битумного вяжущего для дорожного строительства [94], при синтезе новолачных смол на биологической основе [95].

Известны успешные попытки синтеза ЭС с использованием пиролизной жидкости из твердых пород древесины (дуба) методом двухстадийного глицидилрования эпихлоргидрином в присутствии бензилтриэтиламмония хлорида (BnEt_3NCl) в качестве катализатора фазового переноса и гидроксида натрия [96, 97]. Результаты исследований показали, что механические свойства ЭС на основе пиролизного масла были лучше, чем у коммерческих аналогов (ЭС EPON 828 и ЭС Entropy Super Sap 100).

ЭС на основе бисфенола А (Epon 828) смешивали в весовых соотношениях от 1:3 до 1:8 с пиролизной жидкостью древесины (сосна, лиственные породы) и использовали в качестве растворителя тетрагидрофуран [98] и ацетон [99]. Было обнаружено, что увеличение концентраций пиролизной жидкости в составе ЭС приводило к снижению температуры стеклования T_g , плотности сшивания и прочности на сдвиг. Однако при использовании предварительной обработки пиролизной жидкости растворителями удалось добиться почти 50% замены ЭС пиролизной жидкостью без потери эксплуатационных характеристик. Было высказано предположение о возможности использования пиролизной жидкости древесины для отверждения ЭС вследствие наличия в составе алифатических и фенольных гидроксильных групп (–ОН).

Пиролизную жидкость и биоуголь, полученные в результате медленного пиролиза пшеничной соломы и скорлупы фундука при температуре 600°C, использовали в качестве модификаторов ЭС совместно с использованием в качестве отвердителя тетраэтиленпентамина (ТЕРА) [100]. Сначала ЭС смешивали с пиролизной жидкостью, предварительно обработанной ацетоном в соответствии с [99], в концентрациях 5 и 10 масс.%. Затем полученные смеси смешивали с биоуглем, также в концентрациях 5 и 10 масс.%. Отверждение смесей проводили при 50°C в течение 8 ч., далее 12 ч. при температуре 65°C. Результаты проведенных методом рамановской спектроскопии исследований показали, что введение в структуру эпоксидной композиции пиролизной жидкости и биоугля незначительно повлияло на степень сшивания смесей (примерно 70% для модифицированных композиций, 72,161% – для чистой ЭС), что указало на хорошую совместимость используемых компонентов. В целом введение модификаторов привело к увеличению деформационно-прочностных характеристик эпоксидной композиции, при этом наилучшие механические характеристики показала смесь 10 масс.% пиролизной жидкости и 10 масс.% биоугля, полученных на основе скорлупы ореха.

В целом применение возобновляемого растительного сырья для производства ЭС на биологической основе приводит к уменьшению негативного воздействия химической промышленности на окружающую среду, а модификация эпоксидных полимеров жидкими и твердыми продуктами пиролиза растительных отходов, помимо решения вопросов по эффективному обращению с отходами сельского хозяйства и производства, за счет снижения себестоимости их получения может привести к снижению стоимости конечного продукта [101].

Несмотря на выявленные преимущества ЭС на биологической основе и постоянные исследования в этой области, перспективы замены традиционных ЭС еще не очевидны и требуют дальнейшего изучения [102]. Среди основных направлений исследований можно выделить следующие: достижение физико-механических характеристик, сопоставимых или превышающих характеристики традиционных ЭС на основе бисфенола А; обеспечение стабильности термических и химических свойств продуктов переработки растительного сырья и, как следствие, получаемых ЭС; снижение вязкости ЭС, модифицированных жидкими и твердыми продуктами пиролиза растительных отходов, растворителями природного происхождения; модификация ЭС на биологической основе нанонаполнителями для обеспечения высоких физико-механи-

ческих и химических свойств; разработка технологического процесса термохимической переработки растительных отходов и производства ЭС на основе полученного сырья.

Заключение

Проведенный анализ литературы продемонстрировал широкие возможности применения ЭС для получения ПКМ различного функционального назначения. Высокая реакционная способность эпоксидных групп позволяет модифицировать ЭС как инертными, так и реакционноспособными модифицирующими добавками, и получать композиции с высокими физико-механическими свойствами, хорошей адгезией к различным материалам, высокой прозрачностью, низкой вязкостью в сочетании с отличными смачивающими свойствами, высокой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, высокой огнестойкостью и т.п. Модификация углеродсодержащими наполнителями позволяет полностью менять электрофизические характеристики ЭС – от чистых диэлектриков до материалов с высокими показателями электропроводности.

Возникшие в последнее время проблемы дефицита и дороговизны импортного полимерного сырья ставят перед производителями эпоксидных композиций задачи удешевления рецептур и использования в их составе отечественных ингредиентов. Возможным решением данных проблем является уход от невозобновляемых природных ископаемых и применение в качестве компонентов возобновляемого растительного сырья, а также отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Данные технологии не только приводят к уменьшению негативного воздействия химической промышленности на окружающую среду и обеспечивают соответствие принципам «зеленой» химии, но и приводят к снижению стоимости конечного продукта.

Одним из перспективных способов получения сырья для модификации ЭС является термохимическая переработка растительных отходов. Продукты пиролиза, имеющие богатый химический состав с содержанием как алифатических, так и фенольных гидроксильных групп (–ОН), представляются многообещающей основой для развития ЭС на биологической основе. Однако требуются дальнейшие исследования в этом направлении, нацеленные на достижение высоких физико-механических характеристик и стабильности свойств получаемых композиций.

Литература

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
2. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
3. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
4. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей. М.: РАН, 2022. 288 с.
5. Гладунова О.И., Лукичева Н. С. Непростые времена для композитной отрасли или еще один шанс? // Композитный мир. 2022. №4(101). С. 20–28.
6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
9. Савельев Е.А., Черепанова А.Д., Сапунов В.Н. Получение био-разлагаемого пластификатора поливинилхлорида // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, №7. С. 84–86.
10. S. Essid et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin. // Int J Adhes Adhes. 109 (2021) 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
11. B. Sala et al. Creep behaviour of eco-friendly sandwich composite materials under hygrothermal conditions. // Composites Part B. 247 (2022) 110291. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110291>.
12. S.N. Sarmin et al. Enhancing the properties of date palm fibre reinforced bio-epoxy composites with chitosan – Synthesis, mechanical properties, and dimensional stability. // J. King Saud Univ. Sci. 35 (2023) 102833. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102833>.
13. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования. 2008. №4. С. 102–104.
14. Хозин В.Г., Фаррахов А.Г., Воскресенский В.А. Антипластификация эпоксидных полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21, №8. С. 1757–1764.
15. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова думка, 1986. 93 с.
16. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 576 с.
17. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С. 73–85. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
18. Кочергин Ю.С., Попова О.С., Григоренко Т.И. Свойства эпоксидных композиционных материалов, наполненных карбонатом кальция // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №2. С. 53–56.
19. Кочергин Ю.С., Попова О.С., Григоренко Т.И. Свойства эпоксидных полимеров, наполненных нанопорошками диоксида циркония // Строительные материалы и технологии. 2017. Т. 73, №5. С. 123–130.
20. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Эпоксидные композиции повышенной твердости для машиностроения // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2016. №1. С. 40–42.
21. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Влияние активированного волластонита на прочность при сжатии и модуль упругости эпоксидных материалов для машиностроения // Вестник БГТУ. 2018. Т. 63, №2. С. 66–70. DOI: 10.12737/article_5ac49dc5c104f0.55028360.
22. Готлиб Е.М., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Релаксационные свойства эпоксидных композиций, модифицированных синтетическим и природным волластонитом // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, №1. С. 38–42.
23. Онучин Д.В. и др. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпоксиэфосфазеном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2019. Т. 61, №3. С. 195–203.
24. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Хлаинг Зо У., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальдегидом // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 56–58. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58.
25. A. Rudawska. Mechanical properties of unmodified and montmorillonite-modified epoxy compounds. Part I: compression test // Appl Adhes Sci. 2021. V. 9, №6. P. 1–23. <https://doi.org/10.1186/s40563-021-00136-9>.
26. Козик В.В., Бородина И.А., Борило Л.П., Слизов Ю.Г. Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2004. №1. С. 112–115.
27. Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Галимов Э.Р., Долгова А.В., Гимранова А.Р. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных композициях диоксидсодержащих наполнителей на основе техногенного и растительного сырья // Известия КГАСУ. 2023. Т. 65, №3. С. 36–44. DOI: 10.52409/20731523_2023_3_36, EDN: ENUXGX.
28. Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Никитина И.В., Савелов А.С. Полимерные композиты в узлах трения машин и механизмов северного исполнения // Вопросы материаловедения. 2017. №3. С. 83–100.
29. Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С. Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. №3. С. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.
30. Готлиб Е.М., Валеева А.Р., Ямалеева Е.С., Твердов И.Д., Долгова А.В. Сравнение модифицирующего действия золы рисовой и гречневой шелухи в эпоксидных антифрикционных покрытиях // Вестник югорского государственного университета. 2021. Т. 63, №4. С. 9–15. DOI: 10.17816/byusu20210409-15.
31. Plesa I., Notingher P.V., Schlögl S., Sumeder C., Muhr M. Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications // Polymers. 2016. V. 8 (5), №173. P. 1–63. DOI: 10.3390/polym8050173.

32. Гроздов Л.Г., Косарева Е.Л., Штылева О.Л., Е Тун Наиг, Цейтлин Г.М. Электропроводящие полимеры // Химическая промышленность сегодня. 2007. №5. С. 1–5.
33. Клоев И.Ю. Электрофизические свойства композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной наноразмерными углеродными наполнителями. Дис. ... канд. тех. наук. М.: ФИЦ ХФ РАН, 2020.
34. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
35. Singjai P., Changsam S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 443. P. 42–46. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.042.
36. Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite // Compos Sci Technol. 2002. V. 62. P. 1993–1998.
37. Gofny F.H., Wichmann H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // Compos Sci Technol. 2005. V. 65. P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021.
38. Zhou Y., Pervin F., Lewis L., Jeelani S. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 452–453. P. 657–664. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.066.
39. Guo P. et al. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites // Compos Sci Technol. 2007. V. 67. P. 3331–3337. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.03.026.
40. Yeh M.K., Hsieh T.H., Tai N.H. Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 483–484. P. 289–292. DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.138.
41. Kim K.S. et al. Rheological behaviors and mechanical properties of graphite nanoplate/carbon nanotube-filled epoxy nanocomposites // J Ind Eng Chem. 2010. V. 16. P. 572–576. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.017.
42. Guadagno L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites // Carbon. 2011. V. 49. P. 1919–1930. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.017.
43. Захарычев Е.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: ННГУ им. Лобачевского. 2013.
44. Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов // Вестник ТГУ. Химия. 2016. №3 (5). С. 15–23. DOI: 10.17223/24135542/5/2.
45. Garipov R.R. et al. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1833191>.
46. Оводок Е.А., Ивановская М.И., Позняк С.К., Мальтанова А.М., Гаевская Т.В., Курило В.С. Эпоксидные композиты, наполненные углеродными нанотрубками и графеном // Свиридовские чтения. 2021. №17. С. 65–74.
47. Garipov R.R., L'vov S.G., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2021. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1986484>.
48. Samankan S., Ayatollahi M.R., Shadlou S. Mechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube nanocomposites with different resin matrices // Physical Mesomechanics. 2021. V. 24, №2. P. 219–224. DOI: 10.1134/S1029959921020120.
49. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С., Аюпов Д.А., Эльрефаи А.Э.М.М. Аномальные эффекты изменения вязкости эпоксидных смол и пластичности битума при введении углеродных нанотрубок // Строительные материалы. 2019. №1–2. С. 11–15. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-11-15>.
50. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А. Связующие для полимерных композиционных и функциональных материалов. Предшествующий опыт, современное состояние, перспективы развития // Новости материаловедения. Наука и техника. 2017. №2 (26). С. 34–46.
51. Jin F-L., Li X., Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // J Ind Eng Chem. 2015. V. 29. P. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
52. Väisänen T., Haapala A., Lappalainen R., Tomppo L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review // Waste Manage. 2016. V. 54. P. 62–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037>.
53. Ebrahimnezhad-Khaljiri H., Ghadi A. Recent advancement in synthesizing bio-epoxy nanocomposites using lignin, plant oils, saccharides, polyphenols, and natural rubbers: A review // Int. J. Biol. Macromol. 2024. V. 256. 128041. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128041>.
54. Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Волластонит и диопсид, содержащие наполнители эпоксидных материалов на основе сельскохозяйственных и техногенных отходов // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, №8. С. 164–173. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_8_164.
55. Твердов И.Д., Готлиб Е.М., Нцуму Р.Ш., Ямалеева Е.С. Диопсид как наполнитель эпоксидных полимеров // Южно-Сибирский научный вестник. 2023. №4 (50). С. 11–15. DOI: 10.25699/SSSB.2023.50.4.017.
56. Готлиб Е.М., Валеева А.Р., Черезова Е.Н., Соколова А.Г. Эпоксидные материалы, наполненные активированной четвертичными аммониевыми солями золы рисовой шелухи // Известия вузов. Строительство. 2022. №2. С. 31–41. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-758-2-31-41.
57. Готлиб Е.М., Зенитова Л.А., Гимранова А.Р., Соколова А.Г. Влияние способа получения наполнителя из отходов производства риса на их состав, свойства и модифицирующее действие в эпоксидных композициях // Известия вузов. Строительство. 2023. №1. С. 35–49. DOI: 10.32683/0536-1052-2023-769-1-35-49.
58. Готлиб Е.М., Нгуен А., Соколова А.Г. Модификация эпоксидных полимеров циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел // Вестник МГСУ. 2018. Т. 13, Вып. 12. С. 1491–1498. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1491-1498.
59. Готлиб Е.М., Нгуен А., Вдовина Т.В., Ракова О.М., Соколова А.Г. Исследование биоразлагаемости модифицированных растительными маслами эпоксидных покрытий // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14, Вып. 12. С. 1572–1583. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1572-1583.
60. Готлиб Е.М., Вдовина Т.В., Ямалеева Е.С. Повышение биоразлагаемости эпоксидных материалов за счет модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10, №4. С. 700–707. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707>.
61. Basnet S. et al. Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (*Camellia sinensis*) for the synthesis of bio-based epoxy resin // Ind Crops Prod. 2015. V. 73. P. 63–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.091>.
62. Bu M., Zhang X., Zhou T., Lei C. Fully bio-based epoxy resins derived from magnolol and varying furan amines: Cure kinetics, superior mechanical and thermal properties // Eur. Polym. J. 2022. V. 180. 111595. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111595>.
63. Gu H. et al. Enhancing the comprehensive performance of bisphenol A epoxy resin via blending with a bio-based counterpart // Polymer. 2023. V. 280. 126038. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126038>.
64. Almena A., Martin M. Technoeconomic analysis of the production of epichlorohydrin from glycerol // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 3226–3238. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02555>.
65. Xiao Y. et al. Biomass-derived polyphosphazene toward simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins // Chemosphere. 2023. V. 311. 137058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137058>.
66. Mengual A., Juarez D., Balart R., Ferrandiz S. Mechanical characterization of composite materials based on pine needle residues processed by thermocompression // Procedia Manufacturing. 2017. V. 13. P. 315–320. 10.1016/j.promfg.2017.09.081.

67. Sala B. et al. Influence of the stress level and hygrothermal conditions on the creep/recovery behaviour of high-grade flax and hemp fibre reinforced GreenPoxy matrix composites // *Composites Part A*. 2021. V. 141. 106204. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106204>.
68. Sala B. et al. Variability in the elastic and time-delayed properties of structural hemp fibre composites // *Composites Part A*. 2022. V. 161. 107116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107116>.
69. Essid S. et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin // *Int J Adhes Adhes*. 2021. V. 109. 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
70. Manu T. et al. Biocomposites: A review of materials and perception // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 31. 103308. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103308>.
71. Duque-Acevedo M., Belmonte-Ureña L.J., Cortés-García F.J., Camacho-Ferre F. Agricultural waste: review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses // *Glob. Ecol. Conserv.* 2020. V. 22. e00902. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
72. Kovalev A.A. et al. Innovative organic waste pretreatment approach for efficient anaerobic bioconversion: Effect of recirculation ratio at pre-processing in vortex layer apparatus on biogas production // *Int J Hydrogen Energ.* 2024. V. 53. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.044>.
73. Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource // *npj Clim Atmos Sci.* 2019. 2. 35. <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>.
74. Das O., Sarmah A.K., Bhattacharyya D. Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties // *Waste Manag.* 2016. V. 49. P. 560–570. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>.
75. Колесникова А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // *Актуальные вопросы экономических наук*. 2013. №33. С. 116–120.
76. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // *Инженерный вестник Дона*. 2015. Ч. 2. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011>.
77. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Валеев И.А. Пиролиз отходов деревообрабатывающих предприятий // *Химия и химическая технология*. 2006. Т. 49, Вып. 10. С. 104–108.
78. Грачев А.Н. Исследование быстрого пиролиза биомассы растительного происхождения // *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51, Вып. 12. С. 110–113.
79. Karaeva J. et al. Pyrolysis of Amaranth Inflorescence Wastes: Bioenergy Potential, Biochar and Hydrocarbon Rich Bio-Oil Production // *Agriculture*. 2023. V. 13. P. 260. <https://doi.org/10.3390/agriculture13020260>.
80. Karaeva J. et al. Exploring the Prospective of Weed Amaranthus retroflexus for Biofuel Production through Pyrolysis // *Agriculture*. 2023. V. 13. P. 687. <https://doi.org/10.3390/agriculture13030687>.
81. Khan A. et al. Low-Cost Carbon Fillers to Improve Mechanical Properties and Conductivity of Epoxy Composites // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 642. <https://doi.org/10.3390/polym9120642>.
82. Giorcelli M., Savi P., Khan A., Tagliaferro A. Analysis of biochar with different pyrolysis temperatures used as filler in epoxy resin composites // *Biomass and Bioenergy*. 2019. V. 122. P. 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.007>.
83. Giorcelli M., Bartoli M. Development of Coffee Biochar Filler for the Production of Electrical Conductive Reinforced Plastic // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1916. <https://doi.org/10.3390/polym11121916>.
84. Chang B.P., Rodriguez-Urabe A., Mohanty A.K., Misra M. A comprehensive review of renewable and sustainable biosourced carbon through pyrolysis in biocomposites uses: Current development and future opportunity // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 152. 111666. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111666>.
85. Das C., Tamrakar S., Kiziltas A., Xie X. Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 2663. <https://doi.org/10.3390/polym13162663>.
86. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Таймаров М.А., Гильфанов К.Х., Тунцев Д.В. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки // *Проблемы энергетики*. 2009. №11–12. С. 80–83.
87. Прокопьев С.А., Пильщиков Ю.Н., Молодцев Ю.А., Киповский А.Я., Пилякин В.Н. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья // *Лесной журн*. 2007. №6. С. 96–103.
88. Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // *Лесной вестник*. 2012. №7. С. 131–135.
89. Achladas G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols // *Journal of Chromatography*. 1991. V. 542. P. 263–275.
90. Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass // *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, Dordrecht. 1997. P. 409–424. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_32.
91. Микულიнцева М.Ю., Пономарев Д.А., Грачев А.Н., Покрышкин С.А., Косяков Д.С. Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины // *Лесн. журн*. 2019. №3. С. 132–142. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132.
92. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Черезова Е.Н. Модификация фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17, №10. С. 97–100.
93. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, №15. С. 101–103.
94. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Грачев А.Н. Зависимость адгезионной прочности битумной композиции от содержания жидких продуктов термического разложения древесины березы // *Воронежский научно-технический Вестник*. 2014. Т. 3, №3 (9). С. 98–102.
95. Xu J. et al. Biobased novolac resins cured with DGEBA using water-insoluble fraction of pyrolysis bio-oil: Synthesis and characterization // *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2022. V. 138. 104464. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104464>.
96. Sibaja B. et al. Fast Pyrolysis Bio-Oil as Precursor of Thermosetting Epoxy Resins // *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. P. 1296–1307. DOI: 10.1002/pen.24694.
97. Barde M., Adhikari S., Via B.K., Auad M.L. Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil // *Green Materials*. 2018. V. 6(2). P. 76–84. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00038>.
98. Celikbag Y. et al. Pyrolysis oil substituted epoxy resin: Improved ratio optimization and crosslinking efficiency // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132 (28). DOI:10.1002/app.42239.
99. Liu Y. et al. Preparation and Characterization of Epoxy Resin Cross-Linked with High Wood Pyrolysis Bio-Oil Substitution by Acetone Pretreatment // *Polymers*. 2017. V. 9 (106). <https://doi.org/10.3390/polym9030106>.
100. Hidalgo P., Salgado L., Ibacache N., Hunter R. Influence of Biochar and Bio-Oil Loading on the Properties of Epoxy Resin Composites // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1895. <https://doi.org/10.3390/polym15081895>.
101. Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy*. 2012. V. 38. P. 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
102. Agbo P., Mali A., Deng D., Zhang L. Bio-Oil-Based Epoxy Resins from Thermochemical Processing of Sustainable Resources: A Short Review // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 374. <https://doi.org/10.3390/jcs7090374>.

Исследование термических свойств фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных бензиламином

Study of thermal properties of phenolformaldehyde oligomers functionalized by benzylamine

М.Н. АМИРАСЛАНОВА, А.П. АЛИЕВА, Н.М. АЛИЕВА, А.Д. КУЛИЕВ,
М.ДЖ. ИБРАГИМОВА, М.Б. ГУСЕЙНОВА, Р.А. РУСТАМОВ, Ш.Р. АЛИЕВА

M.N. AMIRASLANOVA, A.P. ALIYEVA, N.M. ALIYEVA, A.D. KULIYEV,
M.DZ. IBRAGIMOVA, M.B. QUSEYNOVA, R.A. RUSTAMOV, SH.R. ALIYEVA

Институт Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Баку

Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku
amenzer@mail.ru

Исследованы термические свойства фенолформальдегидных олигомеров, функционализированных бензиламином. Изучена зависимость термических характеристик от состава олигомеров, а также продуктов их превращения. Термогравиметрические и дифференциально-термические исследования проведены как в инертной среде – в атмосфере азота, так и в среде воздуха. Сделаны соответствующие выводы.

Ключевые слова: фенолформальдегидные олигомеры, бензиламин, поликонденсация, этерификация, н-бутанол, термические свойства

The thermal properties of phenol-formaldehyde oligomers functionalized with benzylamine were investigated. The dependence of thermal characteristics on the composition of oligomers, as well as their conversion products, has been studied. Thermogravimetric and differential-thermal studies were carried out both in an inert medium – in a nitrogen atmosphere, and in an air medium. The appropriate conclusions are made.

Keywords: phenol-formaldehyde oligomers, benzylamine, polycondensation, esterification, n-butanol, thermal properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-18-22

Разнообразие областей применения фенолформальдегидных олигомеров (ФФО) делает их одними из перспективных среди высокомолекулярных соединений. ФФО часто используют в рецептурах покрытий, связующих, теплоизоляционных материалов, клеев, герметиков, пропиточных составов и др. Улучшение характеристик использованием различных способов получения [1, 2], а также модификацией их рядом органических соединений [3–5], в том числе азотсодержащими соединениями [6–8], связано с реакционной способностью ФФО и определяет актуальность исследований в этом направлении. Среди свойств ФФО немаловажное значение имеет их термическая стойкость, так как во многих случаях она является основным показателем пригодности материала к эксплуатации. Учитывая вышеизложенное, проведено исследование термических характеристик ФФО, функционализированных бензиламином.

Синтезированы ФФО, модифицированные бензиламином по известной методике [9]. Далее полученные олигомеры подвергнуты повторной поликонденсации в среде растворителя, с последующей этерификацией н-бутиловым спиртом. Цель проведённых исследований обоснована в предыдущих публикациях [10, 11]. Для исследования выбраны олигомеры резольного типа, полученные при мольном соотношении фенола, формальдегида и модификатора 1:1,2:(0,2–0,4), обладающие наиболее удовлетворительными показателями физико-механических характеристик в составе эпоксидных композиций.

Проведены исследования термических свойств модифицированных олигомеров методом термического анализа. Анализы (ТГ/dТГ, ДТА/dДТА) проведены на термоанализаторе Yupiter STA449F₃ (NETZSCH, Германия) в атмосфере азота в диапазоне температур 25–600°C, скорость повышения температуры 10°C/мин. Изучено изменение массы в зависимости от температуры. Ниже приведены кривые термогравиметрического анализа (ТГА) для резольного олигомера, модифицированного 0,2 молями бензиламина (рис. 1),

продукта его повторной поликонденсации (рис. 2) и этерификации последнего н-бутанолом (рис. 3).

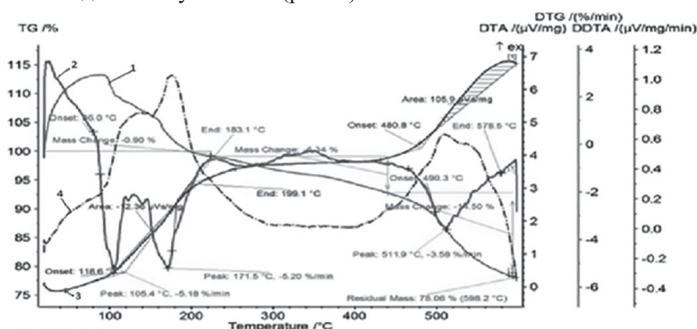


Рис. 1. Кривые ТГА ФФО, модифицированного 0,2 моль бензиламина на 1 моль фенола: 1 – ТГ, 2 – dТГ, 3 – ДТА, 4 – dДТА.

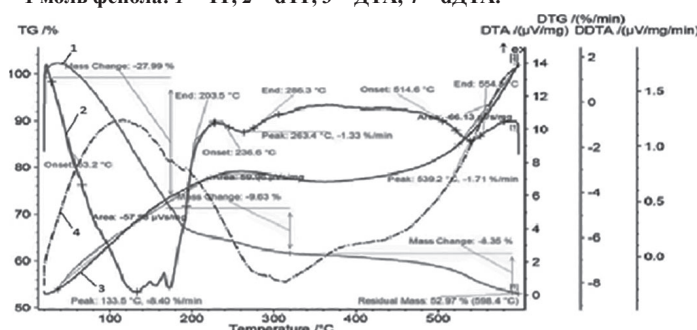


Рис. 2. Кривые ТГА продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного 0,2 моль бензиламином на 1 моль фенола: 1 – ТГ, 2 – dТГ, 3 – ДТА, 4 – dДТА.

Числовые значения результатов ТГА приведены в таблицах 1 и 2. В результате анализа кривых выявлено, что среди анализируемых образцов у ФФО, модифицированных бензиламином, при 100°C

потери в массе не наблюдается, а наоборот – остаточная масса выше 100% с разницей 10,5%. Учитывая отсутствие вероятности окисления, а также экзоэффектов (образцы подвергаются деструкции в инертной атмосфере), это может быть связано с набуханием и вспениванием образцов, поры при котором заполняются инертным газом из среды. Значительная потеря массы образцов до 200°C, сопровождаемая эндоэффектами, может быть связана с выделением низкомолекулярных веществ. Однако следует отметить, что в случае исходного олигомера этого не наблюдается, а для продуктов его превращения этими веществами являются диоксан – для образца №2, н-бутанол – для образца №3. Выше 300°C деструктивные процессы сравнительно заметно выражены у модифицированного бензиламином ФФО. Так как, если у этого образца потери массы в интервале температур 300–600°C равны 18,5%, то для двух последующих продуктов его превращения данный показатель составляет соответственно 12% и 9%. Следовательно, последние термически более стабильны в сравнении с исходным олигомером. В общем, остаточная масса всех продуктов при температуре 600°C довольно высокая – от 53 до 78%.

Таблица 1. Изменение массы образцов в зависимости от температуры.

№ п/п	Образцы олигомеров 100	Остаточная масса, %, при температуре, °C					
		200	300	400	500	600	
1	ФФО, модифицированный бензиламином	110,5	100	96,5	94,5	87,5	78
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином	92	67	65	62	60	53
3	Этерифицированный бензиламинсодержащий ФФО	89	74	70	69	65	61

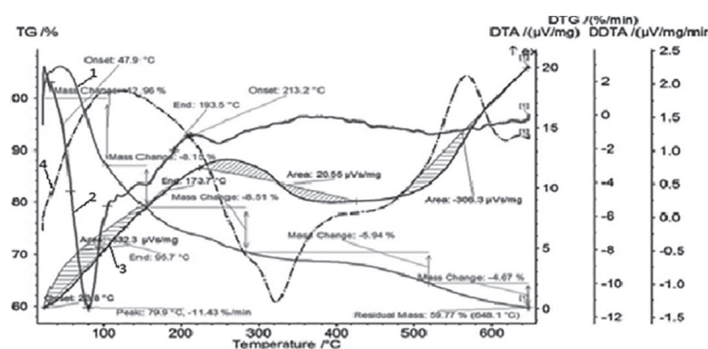


Рис. 3. Кривые ТГА этерифицированного бензиламинсодержащего ФФО: 1 – ТГ, 2 – dTG, 3 – ДТА, 4 – dDTA.

Что касается тепловых эффектов при деструкции ФФО, функционализированных бензиламином, у исходного олигомера термическое разложение протекает в двух, а для продуктов его превращения – в трёх стадиях. Значительные эндоэффекты у исходного олигомера выражены в интервале температур от 86 до 183,1°C, и тепловой эффект, оцененный по площади, соответствующей интервалу эндотермического процесса и выраженной на dDTA кри-

Таблица 2. Тепловые эффекты и температурные показатели ФФО, функционализированных бензиламином, при термической деструкции в интервале температур 25–650°C в среде азота.

№	№ стадий деструкции	Образцы олигомеров	Начальная температура деструкции, °C	Конечная температура деструкции, °C	Температура, соответствующая пику эндоэффекта на ДТГ кривых, °C	Тепловой эффект, оцененный по площади, на кривых ДДТА, соответствующий отдельным стадиям деструкции, мкВс/мг
1	I	ФФО, модифицированный бензиламином	86	183,1	105,4 и 171,5	1236
	II		490,3	600	511,9	105,9
2	I	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином	53,2	203,5	133,5	57,58
	II		236,6	286,3	263,4	59,96
	III		514,6	554,8	539,2	66,13
3	I	Этерифицированный бензиламинсодержащий ФФО	47,9	95,7/193,5	79,9	632,3
	II		> 200	–	–	20,55
	III		~ 480	–	–	306,3

вых, приобретает высокое значение – 1236 мкВс/мг. Эндоэффекты могут быть связаны с выделением низкомолекулярных веществ, например, воды, остатков исходных фенола, формальдегида, а также частичным разрушением слабых связей в олигомерных макромолекулах, разложением метилольных групп с выделением воды и т.д. Несмотря на многостадийность деструкционных процессов, у образцов 2 и 3 они начинаются при сравнительно низкой температуре, но протекают в более широком температурном интервале по сравнению с исходным олигомером, соответственно от 53,2 до 203,5°C и от 47,9 до 193,5°C, но тепловые эффекты небольшие, особенно у образца №2. Различие в температурах деструкции свидетельствует о различном характере процессов разложения, которые сопровождаются низкими тепловыми эффектами у двух продуктов превращения. Очевидно, после ~200°C глубоких деструкционных процессов не наблюдается, кривые дифференциально-термического анализа находятся почти параллельно оси абсцисс. Аналогичные высказывания уместны и относительно термогравиметрических показателей.

Для более детального изучения термических свойств проведены исследования в атмосфере воздуха. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведён на дериватографе LINSEIS марки STA RT 1600 производства Германии в атмосферных условиях со скоростью повышения температуры 10°C/мин в интервале до 1000°C. Зафиксированы изменения массы образцов.

Анализы проведены для олигомеров, описанных выше, с числом молей бензиламина на 1 моль фенола – 0,2. Также для сравнения исследованы образцы, полученные с использованием 0,4 моль бензиламина на 1 моль фенола. Термогравиметрические кривые образцов показаны на рисунках 4–9.

Изменение массы образцов олигомеров в зависимости от температуры приведено в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, деструкционные процессы наблюдаются до температуры 700°C, а при дальнейшем повышении температуры до 1000°C значительных изменений не зафиксировано. При 100°C для всех образцов потери в массе невеликие, и в ряду олигомеров с различным числом молей бензиламина (образцы 1, 2, 3 и 4, 5, 6) выражено уменьшение остаточной массы образцов. При данной температуре улетучиваются вода, растворители – диоксан (у образцов 2 и 5), диоксан и н-бутанол (у образцов 3 и 6) и т.д. Увеличение содержания бензиламина в аналогичных олигомерных составах (образцы 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6) приводит к меньшей потере массы. Схожая картина наблюдается и при 200°C, но массовые потери несколько больше. Следует отметить, что до 400°C изменения не существенны, но вышеуказанные закономерности в основном соблюдаются. То же самое можно сказать о процессах, имеющих место при температуре 500°C. Как правило, при отмеченной температуре деструкционные показатели ограничиваются незначительными эндоэффектами, что указывает на отсутствие окислительных процессов. Основательные изменения на кривых ТГ и ДТА зафиксированы выше 500°C, и продолжаются почти до 700°C. При этой температуре образцы теряют основную массу, но это является результатом окисления олигомеров, сопровождающегося ярко выраженными экзо-эффектами на кривых. Разница в остаточных массах олигомеров выше 700°C небольшая в отличие от аналогичных показателей, наблюдаемых до 600°C. Но остаточная масса этерифицированных олигомеров при всех

Таблица 3. Изменение массы образцов олигомеров в зависимости от температуры.

№	Олигомеры	Масса образцов, %, при температуре, °С									
		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	95,2	76,1	74,2	71,0	62,0	34,0	10,0	7,0	7,0	8,0
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	87,5	54,0	52,0	49,1	43,0	20,0	10,0	10,0	10,0	10,0
3	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола)	65,5	29,5	27,0	24,5	17,0	7,0	6,0	6,0	6,0	6,0
4	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	96,0	79,0	71,5	67,5	59	32,0	8,0	8,0	8,0	8,0
5	Продукт повторной поликонденсации ФФО, мод. бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	93,5	71,5	66,0	59,5	48,5	19,5	10,0	10,0	10,0	10,0
6	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,4 моль на 1 моль фенола)	80,5	55,5	50,8	46,0	39,0	19,5	10,5	10,0	10,0	10,0

температурах меньше, как в сравнении с исходным олигомером, так и с продуктом его повторной поликонденсации в растворителе – диоксане. Но по кривым не наблюдаются глубокие деструкционные процессы, связанные с разрушением олигомерной цепочки макромолекул, скорее всего, происходит выделение легко-

летучих компонентов или же разложение с выделением последних. Возможно протекание процессов отверждения с взаимодействием функциональных групп отдельных олигомерных молекул (например, метилольных, гидроксильных, аминных групп) с выделением воды, CO₂, NH₃ и т.д.

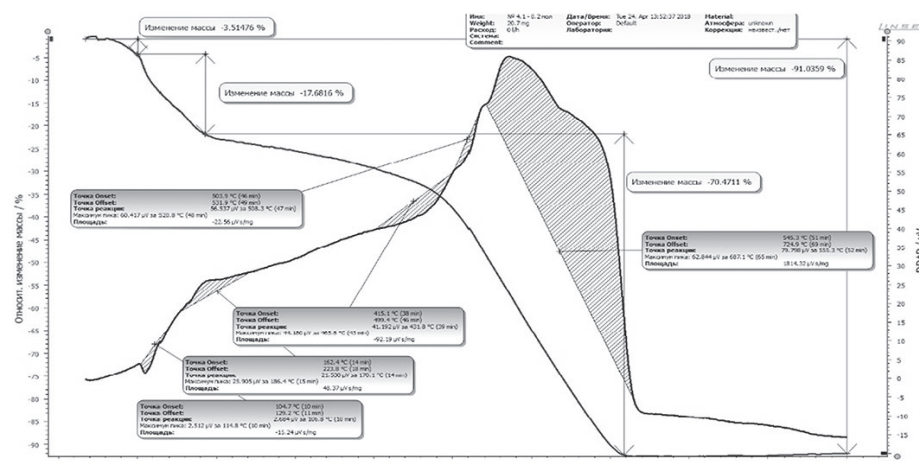


Рис. 4. ТГ кривые ФФО, модифицированного бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола.

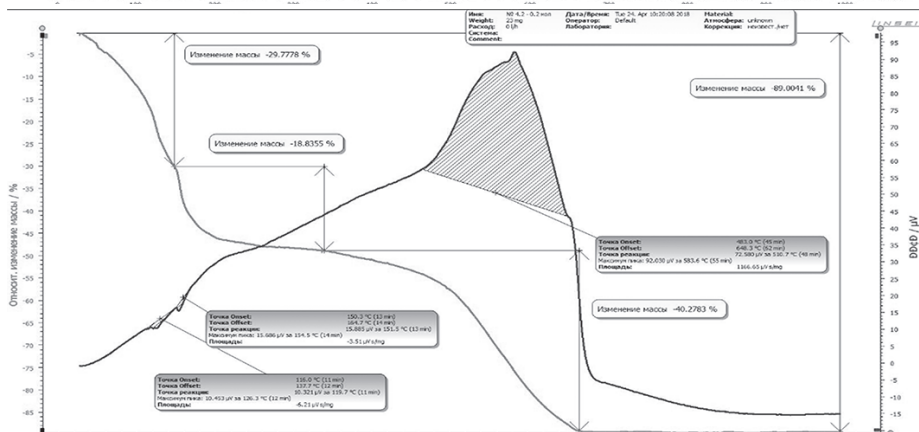


Рис. 5. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола.

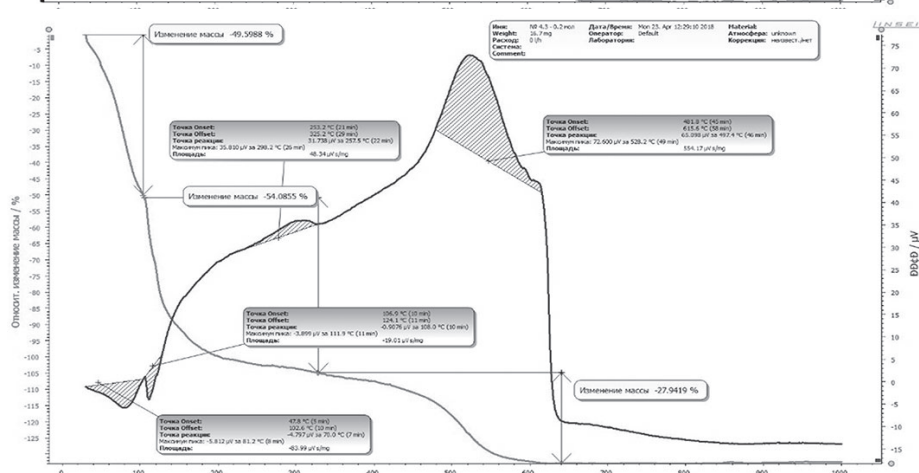


Рис. 6. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, этерифицированного н-бутанолом (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола).

Таблица 4. Тепловые эффекты и температурные показатели ФФО, функционализированных бензиламином при термической деструкции в среде воздуха в интервале температур от 25 до 1000°С.

№	Образцы олигомеров	№ стадий деструкции	Начальная температура деструкции, °С	Конечная температура деструкции, °С	Температура пика деструкции, °С	Тепловой эффект, соответствующий отдельным стадиям деструкции, мкВтс/мг
1	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	I	104,7	129,2	114,8	-15,24
		II	162,4	223,8	186,4	48,37
		III	415,1	499,4	465,6	-92,19
		IV	503,9	531,9	520,8	-22,56
		V	545,3	724,9	687,1	1814,32
2	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,2 моль на 1 моль фенола	I	116,0	137,7	126,3	-6,21
		II	150,3	164,7	154,5	-3,51
		III	483,0	648,3	583,6	1166,65
3	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,2 моль на 1 моль фенола)	I	47,8	102,6	81,2	-83,99
		II	106,9	124,1	111,9	-19,01
		III	253,2	325,2	298,2	48,34
		IV	481,8	615,6	528,2	554,17
4	ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	I	92,8	118,9	106,4	-
		II	184,0	224,0	199,9	-
		III	412,7	510,8	466,9	-133,64
		IV	529,4	687,6	568,6	526,32
5	Продукт повторной поликонденсации ФФО, модифицированный бензиламином в расчете 0,4 моль на 1 моль фенола	I	141,1	156,9	146,3	-4,92
		II	241,4	312,5	292,1	34,60
		III	530,5	551,4	534,7	8,64
		IV	565,9	622,4	580,3	152,28
6	Этерифицированный н-бутанолом продукт повторной поликонденсации ФФО (число молей бензиламина в исходном олигомере 0,4 моль на 1 моль фенола)	I	27,9	125,6	107,1	-147,03
		II	137,8	166,5	158,6	-4,96
		III	303,5	384,5	330,5	-92,51
		IV	486,5	542,4	518,8	34,32
		V	550,0	636,5	626,1	784,76

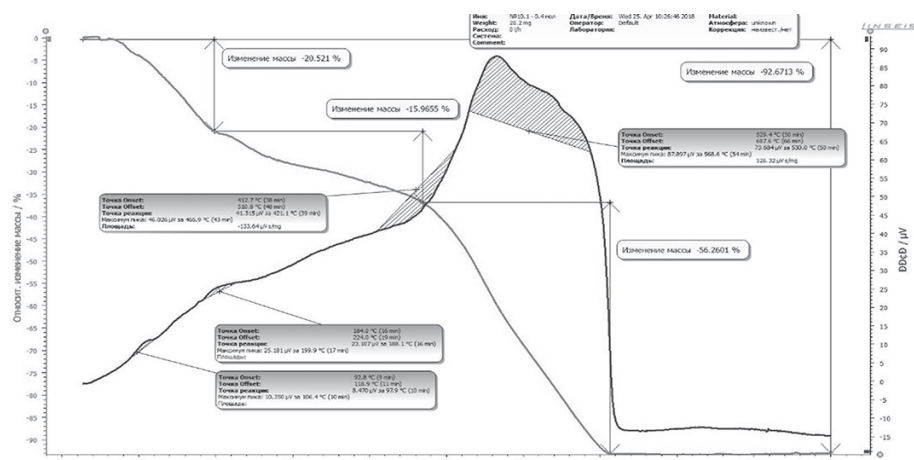


Рис. 7. ТГ кривые ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,4 моль на 1 моль фенола.

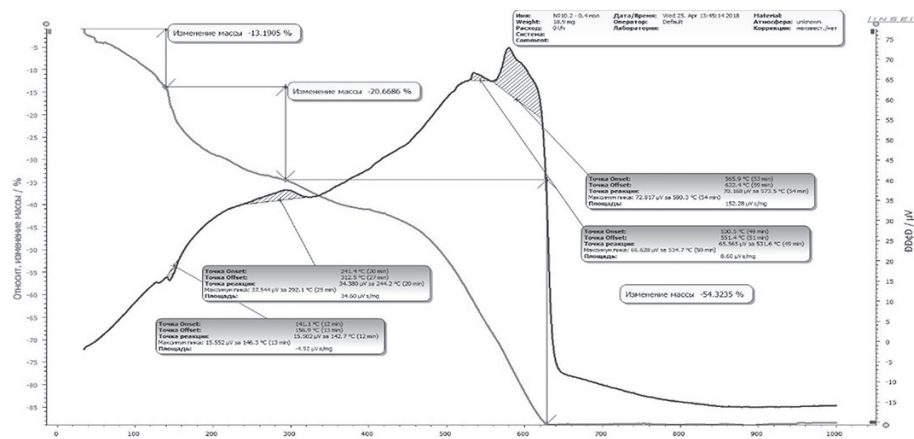


Рис. 8. ТГ кривые продукта повторной поликонденсации ФФО, модифицированного бензиламином в расчёте 0,4 моль на 1 моль фенола.

Исследованы тепловые эффекты (эндо- и экзоэффекты), наблюдаемые в отдельных стадиях термической деструкции. Определены температуры, при которых наблюдается максимальная деструкция на каждой стадии. По полученным данным сделаны предположения

о характере деструкционных процессов (выделение легколетучих веществ, разложение, отверждение, окислительные процессы и т.д.). Вышеуказанные показатели приведены в таблице 4. В таблице описаны пики, указывающие на поглощение или выделение теплоты.

Особенности окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола в присутствии медно-аминных каталитических комплексов

Features of oxidative dehydropolycondensation of 2,6-dimethylphenol in the presence of copper-amine catalytic complexes

М.Н. ЛЁШИНА¹, К.В. ШИРШИН^{1,2}, Н.В. ЗАЙЦЕВА³

M.N. LYOSHINA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}, N.V. ZAYTSEVA³

¹ ООО «Компания Хома», Дзержинск, Россия

² Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

³ ЗАО «Химгазсервис», Москва, Россия

¹ Homa Company, Dzerzhinsk, Russia

² Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

³ CJSC Himgazservice, Moscow, Russia

Leshina-m@homa.ru

Проведено сравнение относительной активности медно-аминных каталитических комплексов в процессе окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола. Исследовано влияние состава и концентрации каталитического комплекса на протекание реакции поликонденсации и молекулярную массу образующегося поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида. Рассмотрено влияние природы растворителей на показатель молекулярной массы образующегося полимера.

Ключевые слова: медно-аминные каталитические комплексы, 2,6-диметилфенол, дегидрополиконденсация, поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид, молекулярная масса

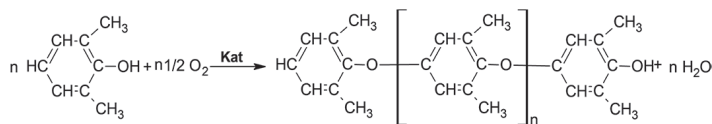
The relative activity of copper-amine catalytic complexes in the oxidative dehydropolycondensation of 2,6-dimethylphenol has been compared. The influence of the composition and concentration of the catalytic complex on the polycondensation reaction and the molecular weight of the resulting poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide has been investigated. The influence of the nature of solvents on the molecular weight index of the formed polymer is considered.

Keywords: copper-amine catalytic complexes, 2,6-dimethylphenol, dehydropolycondensation, poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, molecular weight

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-23-25

Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) обладает рядом уникальных эксплуатационных свойств, что позволяет использовать его в качестве конструкционного и электроизоляционного материала во многих отраслях промышленности [1]. Не случайно мировое производство ПФО в последние десятилетия увеличивается примерно на 10% в год. В настоящее время в России ПФО не производится, и все потребности в полимере компенсируются за счёт импортных поставок. В связи с этим разработка отечественной современной промышленной технологии его производства является актуальной задачей.

Так как окислительная поликонденсация 2,6-диметилфенола (ДМФ) является каталитическим процессом, то выбор эффективного катализатора представляется одной из основных задач при создании технологии получения этого полимера. Процесс получения полимера описывается следующей общей схемой:



Механизм окислительной поликонденсации заключается в отщеплении атомов водорода от гидроксильной группы и от углерода бензольного кольца в пара-положении в результате взаимодействия молекул мономера с кислородом в присутствии каталитического комплекса. Образовавшийся в ходе процесса окисления фенильный радикал последовательно взаимодействует со свободными фенольными гидроксильными группами с образованием ПФО.

Чаще всего в качестве катализаторов используют медно-аминные комплексы, которые образуются в зоне реакции при взаимодействии солей меди, аминов и фенола. Известно, что активность катализатора может зависеть от ряда факторов, например, от мольного соотношения компонентов, объема аминного лиганда, спо-

собности образовывать соли с фенолом и способности этих солей распадаться с образованием феноксильных радикалов [2]. Это, в свою очередь, должно влиять на скорость реакции поликонденсации, выход и молекулярную массу (ММ) образующегося полимера.

В присутствии данных комплексов реакция полимеризации протекает достаточно быстро при сравнительно невысоких температурах. В литературе описаны многочисленные составы медно-аминных катализаторов, где в качестве солей меди применяют хлористую медь [3], бромистую медь [4], азиды меди и соли органических кислот (формиаты, ацетаты, бензоаты, бутираты и пропионаты меди). В качестве аминного компонента используют первичные, вторичные и третичные алифатические, циклоалифатические и гетероциклические моно- и полиамины или их смеси [5].

Целью данной работы является исследование влияния состава и природы медно-аминных каталитических систем на протекание реакции поликонденсации и ММ ПФО.

Экспериментальная часть

ДМФ (Hangzhou Dayangchem Co., Китай) с содержанием основного вещества 99,88 масс.% использовали без дополнительной очистки. Амины и соли меди с содержанием основного вещества не менее 99,0 масс.% фирмы Sigma-Aldrich (США) использовались без дополнительной очистки.

Конверсию ДМФ оценивали методом газо-жидкостной хроматографии. Газо-жидкостную хроматографию проводили на приборе GX-1000 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой Verti Bond (60 м × 0,32 мм × 0,5 мкм), расход газа-носителя (азота) – 40 см³/мин; температура испарителя 270°C, термостата колонок – 100°C.

Молекулярную массу ПФО определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Определение проводили на приборе «Хромос ЖХ-301» фирмы «Химаналитсервис». В качестве детек-

тора использовали Waters 2410 RefractiveIndexDetector (30°C). Набор из пяти колонок Stirigel с диаметром пор от 100 до 10⁶ Å. Растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола.

Синтез ПФО при атмосферном давлении

Синтез ПФО проводили в стеклянном реакторе, снабжённом механическим перемешивающим устройством, термостатирующим оборудованием, холодильником и барботирующим устройством для ввода воздуха или кислорода. В реактор при комнатной температуре загружали 30 г (0,246 моль) 2,6-диметилфенола, расчётное количество соли меди и амина, 345 г толуола. Содержимое реактора нагревали до 30°C и пропускали воздух или кислород. Затем из реакционной массы выделяли ПФО добавлением ацетона. Выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом при температуре 80–110°C.

Синтез ПФО при избыточном давлении кислорода

Синтез ПФО проводили в автоклаве, снабжённом манометром, механическим перемешивающим устройством и термостатирующим оборудованием. В автоклав при комнатной температуре загружали 30 г (0,246 моль) 2,6-диметилфенола, расчётное количество бромид меди (I) и амина, 345 г растворителя. Автоклав герметизировали, включали перемешивающее устройство, смесь нагревали до 30°C и при избыточном давлении кислорода в газовой фазе 3 бара перемешивали в течение 180 минут. Затем из реакционной массы выделяли полимер добавлением ацетона. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили под вакуумом при температуре 80–110°C.

Исследования по изучению синтеза ПФО были начаты с проведения сравнительной оценки активности каталитических комплексов процесса окислительной поликонденсации ДМФ на основе галогенидов меди (I), а также ароматического (пиридин) и алифатического (н-дибутиламин) аминов. Как показали предварительные эксперименты, в присутствии каталитических систем на основе CuBr : н-дибутиламин, CuCl : н-дибутиламин и CuCl : пиридин уже через 2–3 часа достигается практически полная конверсия ДМФ (99,7–99,9%). Отсутствие свободного фенола в реакционной системе позволяет сделать вывод о том, что дальнейший рост полимерной цепи происходит за счёт взаимодействия олигомерных фракций, и реакция поликонденсации протекает как ступенчатый процесс. Единственным исключением оказалась система на основе CuI : н-дибутиламин, при использовании которой максимальная конверсия во всех опытах не превышала 50%. При проведении исследования было также отмечено, что состав использованного в реакции комплекса оказывает заметное влияние на ММ продуктов реакции поликонденсации (рис. 1).

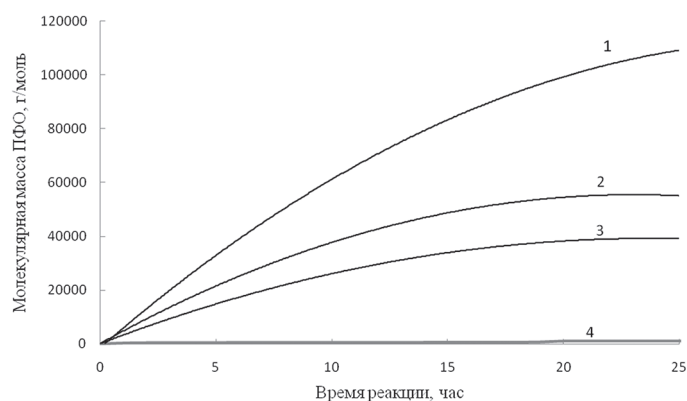


Рис. 1. Влияние состава каталитической системы и времени реакции на ММ ПФО (ДМФ : соль Cu : Амин = 1 : 0,006 : 0,65, концентрация ДМФ – 8% масс, растворитель – толуол). Катализаторы – CuBr : н-дибутиламин (1), CuCl : н-дибутиламин (2), CuCl : пиридин (3), 4 – CuI : н-дибутиламин (4).

Как видно из представленных данных, комплекс на основе хлорида меди (I) и пиридина (кривая 3) обладает достаточно низкой каталитической активностью по сравнению с комплексом на основе CuCl и н-дибутиламина (кривая 2) в выбранных условиях процесса поликонденсации. Это может быть связано с большей устойчивостью каталитического комплекса на основе хлорида меди (I) и силь-

ноосновного н-дибутиламина (pK_b = 3,22), чем ароматического амина (pK_b = 8,8). Отмечено, что замена хлорида меди на бромид меди приводит к заметному повышению ММ продукта поликонденсации (кривая 1). Так, если через 5–6 часов проведения процесса отличие в ММ полимеров составляло порядка 50%, то уже через 25 часов разница в молекулярных массах полимеров была почти двукратной (увеличение с 57000 г/моль до 111000 г/моль). Применение йодида меди, напротив, не только характеризовалось низкой конверсией ДМФ, но и не приводило к увеличению ММ ПФО (кривая 4).

Скорость подачи воздуха в реакционную массу в проведённых экспериментах составляла 800–900 см³/мин, что обусловлено оптимальным технологическим режимом проведения процесса поликонденсации. При повышении скорости подачи окислителя наблюдался унос из зоны реакции реагентов и растворителя. Невысокая (400–600 см³/мин) скорость подачи воздуха приводила к замедлению процесса поликонденсации, что, вероятно, связано с недостаточной концентрацией окислителя в зоне реакции.

Была проведена также серия опытов, в которых вместо воздуха использовали кислород. В таблице 1 представлены данные по влиянию концентрации наиболее активной каталитической системы на основе CuBr и н-дибутиламина на протекание реакции поликонденсации и ММ полимера в присутствии кислорода (при скорости подачи окислителя 800–900 см³/мин). Концентрацию соли меди в комплексе изменяли в диапазоне от 0,006 до 0,2 моль/моль ДМФ. ММ полученных полимеров представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние концентрации каталитической системы CuBr : н-дибутиламин на ММ полимера (ДМФ : н-дибутиламин = 1 : 0,65, растворитель – толуол, концентрация ДМФ = 8 масс.%).

№ опыта	1	2	3	4
Концентрация CuBr, моль/моль ДМФ	0,006	0,01	0,1	0,2
Средневесовая молекулярная масса через 3 ч	77500	121000	132000	110000
Средневесовая молекулярная масса через 6 ч	100000	156000	160000	120000

Как видно из данных, представленных в табл. 1, активность катализатора заметно зависит от соотношения амина и меди в комплексе. Чем меньше это соотношение, тем ниже ММ продукта реакции. Увеличение концентрации бромид меди в составе каталитического комплекса до 0,1 моль/моль ДМФ приводит к росту ММ ПФО. Дальнейший рост концентрации соли вызывает снижение ММ продукта.

В следующей серии экспериментов изучили влияние строения аминов на ММ полимера в присутствии бромид меди (I). Опыты, представленные в таблице 2, проводились под избыточным давлением кислорода.

Таблица 2. Влияние состава каталитической системы на ММ ПФО (ДМФ : CuBr : Амин = 1 : 0,1 : 0,65, растворитель – толуол, концентрация ДМФ = 8 масс.%, время реакции – 3 ч, избыточное давление кислорода – 3 атм).

Наименование аминного компонента	Молекулярная масса ПФО, г/моль
Н-дибутиламин	132000
Гексаметилендиамин	20000
N-гидроксиэтилморфолин	93000
Триэтиламин	20000
Трибутиламин	23000
Триэтилендиамин	98000
Диметиламинопропиламин	100000

Из данных табл. 2 видно, что в присутствии каталитических систем, полученных на основе таких аминов, как триэтилендиамин, диметиламинопропиламин, N-гидроксиэтилморфолин и н-дибутиламин в условиях избыточного давления кислорода ММ продуктов реакции составляет 90000–130000. В присутствии остальных использованных в работе аминов получили полимеры с заметно меньшей ММ.

На примере системы CuBr : н-дибутиламин было показано качественное влияние концентрации окислителя в реакционной системе на ММ полимера. Из сравнительных данных рис. 1 и таблиц 1 и 2 видно, что в случае использования в качестве окислителя воздуха ММ продукта составляет 25000 г/моль, кислорода – 77500 г/моль. Проведение реакции под давлением кислорода позволило увеличить ММ до 132000 г/моль за одно и то же время реакции.

Известно, что в качестве реакционной среды в реакции поликонденсации применяют амины, хлорированные и ароматические углеводороды, амиды, спирты или кетоны, а также смеси этих растворителей. Логично было предположить, что природа растворителей также будет оказывать воздействие на характеристики получаемого полимера. С целью оценки влияния природы растворителей на ММ образующегося ПФО провели ряд экспериментов (табл. 3)

Таблица 3. Влияние природы растворителя на ММ полимера (ДМФ : CuBr : н-дибутиламин = 1 : 0,1 : 0,649, концентрация ДМФ = 8 масс.%, время реакции 3 ч., избыточное давление кислорода 3 атм).

Растворитель	Молекулярная масса ПФО, г/моль
Толуол	132000
Хлорбензол	129000
Трихлорметан	138000
Пиридин	119000
N-метилформамид	≤ 1000
Ацетон	13000

Высокие показатели ММ полимера были получены в присутствии ароматических и хлорированных углеводородов, в то время как в растворах кетонов и амидов ММ полимера не превышала 13000 г/моль. Низкая ММ ПФО при проведении синтеза в ацетоне связана с ограниченной растворимостью полимера в растворителе. При использовании для проведения реакции N-метилформамида ММ полимера в течение всего синтеза оставалась крайне низкой, что могло быть связано с дезактивацией каталитического комплекса в присутствии высокополярного органического растворителя. Так, если у всех используемых растворителей значение диэлектрической проницаемости составляет от 2 до 21 Ф/м, то у N-метилформамида – 182,4 Ф/м.

Выводы

1. Изучено влияние состава и природы каталитических систем на протекание окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола.
2. Показано, что варьирование природы и состава каталитического комплекса позволяет изменять молекулярную массу ПФО в широком диапазоне (от 1000 до 138000).
3. Изучено влияние концентрации бромиды меди в составе каталитического комплекса CuBr : н-дибутиламин. Показано, что увеличение содержания бромиды меди в реакционной смеси приводит к росту молекулярной массы ПФО.
4. Определено влияние природы растворителя на показатели молекулярной массы ПФО. Установлено, что в реакциях окислительной дегидрополиконденсации предпочтительно использовать растворители ароматической природы.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия. 2006. 624 с.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. / пер. с англ. Я.С. Выгодского. М.: Химия. 1972. 280 с.
3. Лёшина М.Н., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Удут В.Н., Зайцева Н.В., Дунаев Д.Г., Виноградов Н.Е. Способ получения поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида / Патент РФ, МПК C08G65/44 C08F2/06, RU 2806582 (подано 2023-01-30, опубл. 2023-11-01).
4. Yoshida Kioyoshi, Ohsaki Naoto, Fuji Hiroya. Process for producing polyphenylene ether / U.S. Patent, IPC C08J11/02, US 6759507B1, (Publication date 06.07.2004).
5. Бюллер К.-У. [Büller] Тепло- и термостойкие полимеры / Перевод с нем. Н. В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. М.: Химия. 1984. 1056 с.

Решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения полимеров с использованием эвристических методов

Solution of the inverse problem of forming molecular mass distribution of polymers using heuristic methods

Э.Н. МИФТАХОВ

E.N. MIFTAKHOV

Уфимский университет науки и технологий, Республика Башкортостан, Уфа
Ufa University of Science and Technology, Republic of Bashkortostan, Ufa
promif@mail.ru

Разработана методика решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения и оценки кинетической неоднородности катализаторов с использованием эвристических методов оптимизации. Поскольку количество активных центров полимеризации, определяющее число искомых параметров системы, неизвестно, то для гарантированного решения задачи выбран генетический алгоритм. Представлены основные шаги реализации алгоритма, позволяющего на основании единственного допущения о том, что распределение на каждом типе активных центров описывается одним из модельных распределений, в автоматическом режиме решить задачу подбора числа активных центров и долей каждого типа. Разработанная методика апробирована при исследовании кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена.

Ключевые слова: кинетическая неоднородность, молекулярно-массовое распределение, полимер

A technique has been developed for solving the inverse problem of forming a molecular weight distribution and assessing the kinetic heterogeneity of catalysts using heuristic optimization methods. Since the number of active polymerization centers, which determines the number of required parameters of the system, is unknown, a genetic algorithm was chosen to ensure a guaranteed solution to the problem. The main steps of implementing an algorithm are presented, which allows, based on the single assumption that the distribution on each type of active centers is described by one of the model distributions, to solve automatically the problem of selecting the number of active centers and the proportions of each type. The developed method was tested in the study of the kinetic heterogeneity of a catalytic system based on gadolinium chloride solvate in the production of 1,4-cis-polyisoprene.

Keywords: kinetic heterogeneity, molecular weight distribution, polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-26-29

Актуальной проблемой исследования сложных физико-химических процессов является решение задачи восстановления кинетического механизма элементарных реакций на основании известных экспериментальных данных, что в свое время стало причиной появления новой области – обратных задач.

Если рассматривать частные случаи подобных сложных систем, представленные полимеризационными процессами, то идентификация их механизма сводится к исследованию первичной физико-химической информации – кривой молекулярно-массового распределения (ММР). Анализ этих кривых позволяет судить как о кинетической схеме процесса, так и скоростях отдельных реакций, поскольку существует достаточно большое количество кинетически обоснованных математических моделей, характеризующих ММР продукта. В тех случаях, когда распределение не может быть описано ни одной из имеющихся модельных функций, мы говорим о наличии кинетической неоднородности системы и наличии нескольких типов активных центров, инициирующих процесс полимеризации. Наиболее ярко явление полицентровости проявляется в ходе промышленного получения стереорегулярных полидиенов [1, 2] с использованием катализаторов Циглера–Натта.

Для числовой оценки характера кинетической неоднородности требуется решение обратной задачи формирования ММР. Классический подход к численному ее решению определяет необходимость использования метода регуляризации, предложенного академиком А.Н. Тихоновым [3] и адаптированного для решения задач разложения исходного ММР [4]. Однако сложность интерпретации получаемых данных, высокая чувствительность к погрешности лабораторных измерений и необходимость в проведении дополнительного анализа требуют поиска новых эффективных

способов оценки кинетической неоднородности. Одним из таких подходов, предлагаемых в данной работе, является использование эвристических методов с целью оценки неизвестных параметров системы, а возможность их использования для оценки кинетической неоднородности вызывает научный и практический интерес.

Цель работы – создание методики решения обратной задачи формирования ММР и оценки кинетической неоднородности катализаторов с использованием эвристических методов оптимизации.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Существуют различные подходы к оценке кинетической неоднородности катализатора, в основе которых лежит идея представления исходного ММР полимерного продукта в виде суперпозиции из модельных распределений [5], характерных для каждого типа:

$$q^{\text{экс}}(M) = p_1 K(\lambda_1, M) + p_2 K(\lambda_2, M) + \dots + p_n K(\lambda_n, M), \quad (1)$$

где λ – статистический параметр Френкеля, M – молекулярная масса, $K(\lambda, M)$ – выражение, определяющее одно из модельных распределений.

Для большей части катализаторов Циглера–Натта характерно, что модельной функцией, характеризующей кривую ММР полимера, является распределение Флори:

$$K(\lambda, M) = \lambda^2 M e^{-\lambda M}. \quad (2)$$

В работах [5–7] достаточно подробно рассмотрена проблема существования нескольких типов активных центров и предложен способ решения обратной задачи формирования ММР путем ввода и рассмотрения некоторой функции $\phi(\lambda)$, характеризующей

распределение активных центров и определяемой исходя из выражения:

$$q^{эксн}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda. \quad (3)$$

Далее на основании вида $\varphi(\lambda)$ делаются соответствующие выводы о вкладе каждого активного центра в суммарное ММР. Задача вида (3) относится к интегральным уравнениям Фредгольма первого рода, корректное решение которых допускает метод регуляризации, предложенный академиком А.Н. Тихоновым. Ранее данный подход успешно применялся для определения характера кинетической неоднородности каталитической системы на основе титана [2], неодима [8–9] и гадолиния [10].

Однако проведенный анализ эффективности данного подхода показал высокую чувствительность результатов решения обратной задачи к точности имеющихся экспериментальных данных. В частности, рост погрешности лабораторных измерений приводил к «размытию» вида кривой распределения активных центров [10] и невозможности оценки доли активных центров, на которых образуются фракции полимеров с наиболее низкой молекулярной массой.

В работе [11] был предложен альтернативный имитационный подход к решению обратной задачи. В основе этого подхода лежит идея воспроизведения различных сценариев процесса, предопределяемых числом/долей активных центров и кинетических параметров, определяющими значение статистического параметра Френкеля λ .

В отличие от метода регуляризации, данный подход позволял определять число и доли активных центров без необходимости в дополнительной обработке кривой $\varphi(\lambda)$, однако скорость выполнения была крайне низкой даже в условиях приближенной оценки, поскольку требовался перебор всех возможных сценариев процесса полимеризации.

В данной работе предлагается альтернативный подход к решению обратной задачи, в основе которого лежит использование эвристических методов оптимизации [12] с целью идентификации неизвестных параметров разложения. Для этого определяется функционал вида:

$$F(p_i, \lambda_i) = \left(q^{эксн}(M) - \sum_{i=1}^n p_i K(\lambda_i, M) \right)^2, \quad i = 1..n, \quad (4)$$

минимизация которого позволяет идентифицировать соответствующие параметры p_i и λ_i ($i = 1..n$). Использование классических методов оптимизации невозможно в силу высокой размерности пространства параметров и наличия большого количества локальных решений. Поскольку на начальном этапе решения обратной задачи неизвестно количество искомого параметров системы, то оптимальным выбором среди прочих эвристических методов являются генетические алгоритмы [13, 14]. Способность генетического алгоритма одновременно исследовать как новые области пространства параметров, так и улучшать найденные решения, позволяет гарантированно достигать глобального оптимума задачи.

В основе реализации генетического алгоритма лежит идея нахождения оптимального решения путём последовательного комбинирования и вариации искомого параметров с использованием механизмов, напоминающих биологическую эволюцию. Основное наполнение генетического алгоритма представляет собой итерационное выполнение четырех основных операторов: селекции, скрещивания (скрещивания, репродукции), мутации и создания нового поколения.

Опишем основные шаги генетического алгоритма и адаптируем их для решения обратной задачи формирования ММР.

Шаг 1. Проводится оценка полидисперсности P продукта полимеризации в виде отношения среднemasсовой M_w и среднечисленной M_n молекулярных масс. Если $P = M_w/M_n > 2$, то речь идет о широком ММР, которое не может быть описано одним типом активных центров, в связи с чем формируется начальное предположение о существовании как минимум двух различных типов ($n = 2$). В этом случае требуется идентифицировать параметры системы: p_1, p_2 и соответствующие им λ_1, λ_2 . При этом $p_1 + p_2 = 1$.

Шаг 2. Задается начальная популяция из потенциальных решений для каждого из искомого параметров системы p_i и λ_i ($i = 1..n$).

На каждый из параметров действуют ограничения

$$\underline{p}_i \leq p_i \leq \overline{p}_i, \quad \underline{\lambda}_i \leq \lambda_i \leq \overline{\lambda}_i,$$

на основании которых рекомендуется вектор начальной популяции для каждого из них сформировать из точек заданного отрезка на равном удалении друг от друга:

$$p^{iter} = p_{ij}(0) = \underline{p}_i + \frac{\overline{p}_i - \underline{p}_i}{(K-1)} \cdot (j-1),$$

$$\lambda^{iter} = \lambda_{ij}(0) = \underline{\lambda}_i + \frac{\overline{\lambda}_i - \underline{\lambda}_i}{(K-1)} \cdot (j-1), \quad j = 1..K,$$

где граничные условия для p_i обычно определяются в виде

$$\underline{p}_i = 0 \text{ и } \overline{p}_i = 1.$$

Шаг 3. Рассчитывается значение целевой функции (4) и проверяется критерий остановки алгоритма для каждого предложенного варианта решения

$$F(p_j^{iter}, \lambda_j^{iter}) \leq \varepsilon, \quad j = 1..K. \quad (6)$$

Если условие (5) выполняется для одного из j , то алгоритм следует остановить и вывести найденное решение как оптимальное.

Шаг 4. В случае продолжения работы алгоритма требуется выбрать наилучшие варианты из сформированных популяций решений с целью дальнейшей репродукции системы и их улучшения. Выбор каждого такого решения выполняется с использованием стохастического закона по методу Монте-Карло, а его вероятность определяется на основании полученного значения целевой функции:

$$p(X_j^{iter}) = \frac{(1 - F(p_j^{iter}, \lambda_j^{iter}))^2}{\sum_{j=1}^K (1 - F(p_j^{iter}, \lambda_j^{iter}))^2}. \quad (7)$$

Таким образом, чем ближе расчетная кривая ММР при заданных параметрах p_j, λ_j к исходной экспериментальной кривой $q^{эксн}(M)$, тем меньше значение целевой функции (3) и выше вероятность выбора такого решения в качестве потенциального.

Шаг 5. На основании найденного множества потенциальных решений, формирующих «родительский» пул, проводится процедура получения K «потомков» с использованием одного из заранее определенных операторов «скрещивания» (кроссинговера) [15–17].

В частности, если на некоторой итерации случайным образом были выбраны две родительские особи

$$p^u = (p_1^u, p_2^u, \dots, p_n^u) \text{ и } p^w = (p_1^w, p_2^w, \dots, p_n^w), \quad 1 \leq u, w \leq K,$$

то в случае использования арифметического оператора «скрещивания» значения вектора потомка образуются по правилу

$$p_i = a \cdot p_i^u + (1-a) \cdot p_i^w, \quad i = 1..n, \quad (8)$$

где a – параметр, определяемый в интервале (0,1), n – предполагаемое количество активных центров.

Шаг 6. Для внесения разнообразия в образуемое множество решений и устранения проблемы преждевременного «вырождения» популяции вводится некоторый параметр «мутации» $\mu \in (0,1)$, определяющий вероятность случайного изменения элементов вектора образованных потомков, что позволяет избежать проблемы сходимости к локальному экстремуму. Элементы вектора, попадающие под процедуру «мутации», меняются по правилу $x_i = x_i \pm a \cdot \delta$, где δ определяет допустимый интервал изменения, а параметр a является поправочным коэффициентом и определяется в интервале от 0 до 1.

Шаг 7. Для образованной популяции «потомков» рассчитывается значение целевой функции, и в случае соответствия критерию остановки

$$G(X_j^{iter}) \leq \varepsilon, \quad j = 1..K, \quad (9)$$

алгоритм следует остановить и вывести полученное решение. Иначе, перейти к четвертому шагу с целью дальнейшей репродукции.

Критерием остановки итерационного выполнения шагов 4–7 может быть также достижение предельного количества итераций выполнения алгоритма или критически малое изменение значения функции приспособленности в течение нескольких итераций. В этом случае необходимо перейти к шагу 8.

Шаг 8. Поскольку не удается подобрать параметры $p_i, \lambda_i, i = 1..n$, для которых выполняется условие (6), то требуется увеличить количество активных центров $n = n + 1$, т.к. изначально предложенного количества недостаточно. Затем необходимо перейти к шагу 2 для поиска более расширенной группы параметров.

Итерационное выполнение представленных шагов алгоритма позволяет идентифицировать не только количество активных центров, но и соответствующие параметры каждого из них.

Результаты исследования

Апробация созданного генетического алгоритма для решения обратной задачи формирования ММР проводилась для процесса получения 1,4-цис-полиизопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния [10] с мольным составом $GdCl_3 \cdot ni-PrOH/Al(i-C_4H_9)_3/пиперилен = 1/20/2,5$.

Процесс полимеризации проводили в периодическом режиме в реакторе автоклавного типа $V = 2$ л с перемешивающим устройством и рубашкой для подачи теплоносителя. После предварительного удаления кислорода в реактор загружали расчетное количество раствора изопрена в изопентане с концентрацией 16,7 масс.%. С помощью шприца в реактор вводили 3%-й раствор диизобутилалюминийгидрида в толуоле из расчета $3,6 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль изопрена. Далее добавляли гадолиниевый каталитический комплекс в расчете 1 моль гадолиния на $15,6 \cdot 10^3$ моль изопрена. Весь процесс проводился при избыточном давлении 2 кг/см² и температуре 38°C до конверсии изопрена 70%.

Полученный полиизопрен исследовался методом гель-проникающей хроматографии [18] с использованием жидкостного хроматографа Alliance GPCV-2000 (Waters, США), оснащенный рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Результаты анализа в виде кривой ММР представлены на рис. 1. Ширина молекулярно-массового распределения продукта представлена значением полидисперсности $P = 4,44$.

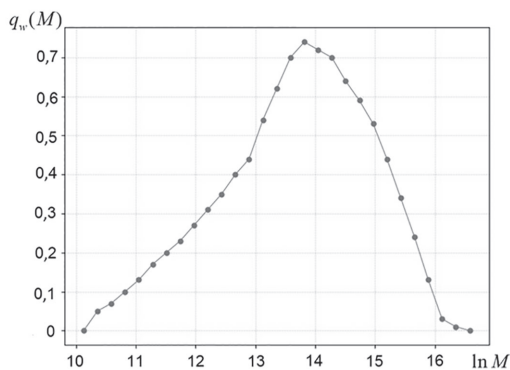


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации изопрена на каталитической системе $GdCl_3 \cdot ni-PrOH/Al(i-C_4H_9)_3/пиперилен$.

Поскольку ширина молекулярно-массового распределения превышает значение 2, то реализация генетического алгоритма началась с предположения о существовании как минимум $n = 2$ различных типов активных центров. С целью идентификации параметров $p_i, \lambda_i, i = 1..n$ был сформирован вектор $q_w^{экс}$ из $m = 29$ точек, определяющих равномерное дискретное разбиение исходного ММР для различных значений и определен функционал, который требовалось минимизировать:

$$F(p_1, p_2, \lambda_1, \lambda_2) = \sum_{i=1}^m (q_w^{экс}[i] - p_1 K(\lambda_1, M[i]) - p_2 K(\lambda_2, M[i]))^2, i = 1..m. \tag{10}$$

С использованием заданных граничных точек $(\ln M)_{\min} = 10,13$ и $(\ln M)_{\max} = 16,58$ на основании соотношения $\ln \lambda = -\ln M$ были рассчитаны параметры $\lambda_{\min} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ и $\lambda_{\max} = 4 \cdot 10^{-5}$, используемые при определении граничных условий при формировании начальной популяции потенциальных решений. В качестве критерия остановки алгоритма использовалось значение $\epsilon = 5 \cdot 10^{-3}$. Параметр p_1 был равномерно задан на отрезке от 0 до 1, а параметр p_2 определялся, исходя из выражения $p_1 + p_2 = 1$, за счет чего задача свелась к нахождению трех параметров системы $p_1, \lambda_1, \lambda_2$.

Процедура получения потенциальных «потомков» на пятом шаге реализации алгоритма проводилась с использованием в ка-

честве основного оператора арифметического кроссингвера с параметром $a = 0,5$. Параметр мутации определялся значением $\mu = 0,3$.

В ходе вычислительных испытаний было обнаружено, что заданный критерий эффективности не был достигнут, а генетический алгоритм прекратил свою работу по истечении предельного количества итераций. Наилучшее приближение расчетной кривой ММР к экспериментальной было достигнуто при следующих параметрах: $\lambda_1 = 3,51 \cdot 10^{-6}, \lambda_2 = 7,93 \cdot 10^{-7}, p_1 = 0,45, p_2 = 0,55$. Минимальное значение целевой функции (10) при этом составило $F(p_1, p_2, \lambda_1, \lambda_2) = 0,138$. Полученная расчетная кривая ММР для каждого типа АЦ и их суперпозиция представлены на рис. 2.

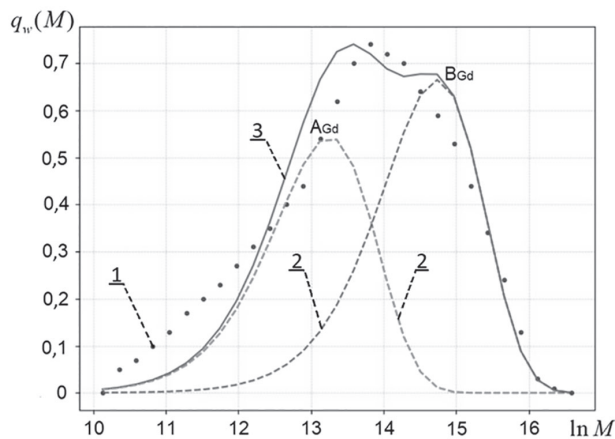


Рис. 2. Сравнение экспериментальной и расчетной кривой ММР. 1 – исходная экспериментальная кривая ММР (точки); 2 – расчетная кривая для каждого из двух АЦ (штрих); 3 – суммарная расчетная кривая ММР (линия).

Графическое представление расчетной кривой ММР и полученное значение целевой функции продемонстрировали, что данное ММР нельзя описать двумя типами активных центров, поэтому их количество было увеличено до $n = 3$, и задача оптимизации свелась к идентификации уже пяти параметров системы $p_i, \lambda_i (i = 1..3)$, поскольку $p_3 = 1 - p_1 - p_2$.

Продолжение работы генетического алгоритма для обновленного значения позволило достичь заданного критерия эффективности, а итерационный поиск прекратился при достижении значения целевой функции – $4,7 \cdot 10^{-3}$. Наилучшее приближение расчетной кривой ММР к экспериментальной было достигнуто при следующих значениях параметров: $\lambda_1 = 1,23 \cdot 10^{-5}, \lambda_2 = 2,34 \cdot 10^{-6}, \lambda_3 = 6,85 \cdot 10^{-7}$ при соответствующих $p_1 = 0,142, p_2 = 0,447, p_3 = 0,411$. Поскольку итерационное выполнение алгоритма прекратилось по достижению заданного значения критерия эффективности, то полученные результаты можно считать окончательными. Таким образом, результаты вычислительных испытаний показали, что по результатам работы генетического алгоритма можно выделить три типа активных центров: А – $\ln M = 11,31$, В – $\ln M = 12,96$ и С – $\ln M = 14,19$, при этом содержание активных центров типа А в катализаторе составляет 14,2%, типа В – 44,7% и типа С – 41,1%.

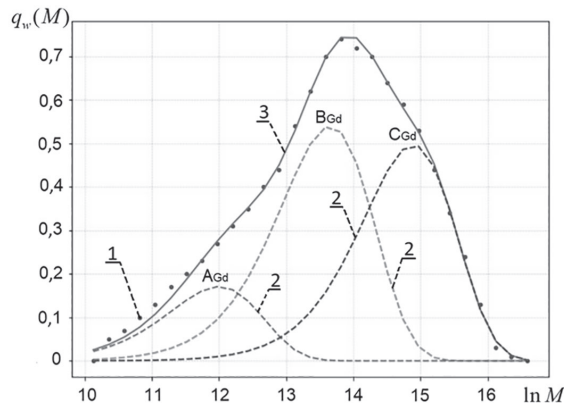


Рис. 3. Сравнение экспериментальной и расчетной кривой ММР. 1 – исходная экспериментальная кривая ММР (точки); 2 – расчетная кривая для каждого из трех АЦ (штрих); 3 – суммарная расчетная кривая ММР (линия).

Полученная расчетная кривая ММР для каждого типа активных центров и их суперпозиция представлены на рис. 3. Анализ полученных кривых позволяет убедиться в адекватности получаемых расчетных результатов, а незначительное отклонение расчетной кривой ММР от экспериментальной наблюдается лишь в области низкомолекулярных фракций.

Заключение

Таким образом, разработан алгоритм оценки кинетической неоднородности катализатора, позволяющий на основании единственного допущения о том, что распределение на каждом типе активных центров описывается одним из модельных распределений, в автоматическом режиме решить задачу подбора числа активных центров и долей каждого типа с использованием эвристического метода оптимизации. В силу достаточно высокой размерности пространства параметров и наличия большого количества локальных решений для решения обратной задачи выбран генетический алгоритм, способность которого одновременно исследовать как новые области пространства параметров, так и улучшать найденные решения позволяет гарантированно достигать глобального оптимума задачи.

Определены итерационные шаги генетического алгоритма, в основе которого лежит вариативность количества различных типов активных центров, определяющего количество неизвестных параметров системы. Апробация генетического алгоритма для продукта полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния с мольным составом $GdCl_3 \cdot n\text{-PrOH}/Al(i-C_4H_9)_3/\text{пиперилэн} = 1/20/2,5$ позволила идентифицировать наличие трёх типов активных центров: А – $\ln M = 11,31$; В – $\ln M = 12,96$ и С – $\ln M = 14,19$. Содержание активных центров типа А в катализаторе составляет 14,2%, типа В – 44,7% и типа С – 41,1%.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-21-00380, <https://rscf.ru/project/24-21-00380/>.

Литература

1. Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. 397 p.
2. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Берлин А.А., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А., Захарова Е.М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // Химическая физика. 2015. Т. 34, №3. С. 69–75.
3. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
4. Усманов Т.С., Усманов А.С., Усманов С.М., Ягола А.Г. Обратные задачи формирования молекулярно-массового распределения в процессах полимеризации // Вычислительные методы и программирование. 2006. Т. 7, №4. С. 294–299.
5. Усманов Т.С., Спивак С.И., Усманов С.М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. 252 с.
6. Бигаева Л.А., Усманов А.С., Гайсин Ф.Р., Усманов С. М. Обратная задача молекулярно-массового распределения и анализ функций распределения // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21, №2. С. 65–59.
7. Усманов А.С., Спивак С.И., Насыров И.Ш., Усманов С.М. Расчет функции распределения активных центров в процессе ионно-координационной полимеризации // Системы управления и информационные технологии. 2004. №4. С. 34–38.
8. Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М., Насыров И.Ш., Жаворонков Д.А. Совершенствование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, №6. С. 967–971.
9. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Морозкин Н.Д., Насыров И.Ш. Оценка эффективности влияния трубчатого турбулентного аппарата на кинетику процессов получения полимеров // Инженерные технологии и системы. 2023. Т. 33, №3. С. 388–402.
10. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю. Исследование кинетической неоднородности каталитической системы на основе сольвата хлорида гадолиния в производстве 1,4-цис-полиизопрена // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95, №3. С. 375–381.
11. Miftakhov E.N., Mustafina S., Akimov A., Mustafina S. Simulation approach to study kinetic heterogeneity of gadolinium // e-Polymers. 2024. V. 24(1).
12. Пантелеев А.В., Скавинская Д.В., Алёшина Е.А. Мета-эвристические алгоритмы поиска оптимального программного управления. М.: Инфра-М, 2024. 396 с.
13. Simon D. Evolutionary Optimization Algorithms. Wiley, John Wiley & Sons Limited, 2013. 776 p.
14. Katoch S., Chauhan S.S., Kumar V. A review on genetic algorithm: past, present, and future // Multimedia Tools and Applications. 2021. Vol. 80(5). P. 8091–8126.
15. Kii T., Yaji K., Fujita K., Sha Z., Seepersad C. Latent Crossover for Data-Driven Multifidelity Topology Design // Journal of Mechanical Design. 2024. Vol. 146(5).
16. Aladdin A., Rashid T. A New Lagrangian Problem Crossover – A Systematic Review and Meta-Analysis of Crossover Standards // Systems. 2023. Vol. 11(3).
17. Pretorius K., Pillay N. Neural network crossover in genetic algorithms using genetic programming // Genet Program Evolvable Mach. 2024. Vol. 25(7).
18. ГОСТ Р 57268.1-2016 (ИСО 16014-1:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.

Определение температуры стеклования силиконовых каучуков на основе метода токов термостимулированной деполяризации и термодинамических функций при фазовых переходах первого рода

Estimation of the silicone rubbers glass transition temperature using the method of thermally stimulated depolarization currents and thermodynamic functions at the first-order phase transitions

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

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

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

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

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье для силиконовых каучуков марок СКТ, СКТВ и СКТВ-1 определяется температура стеклования по температурному положению максимума плотности тока термостимулированной деполяризации. Для анализа экспериментальных данных используется метод синтетических сетей. Расчет термодинамических функций по результатам экспериментов подтверждает связь поляризационного состояния образцов СКТВ с фазовыми переходами первого рода типа «расплав-кристалл» в большом классе кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: стеклообразное состояние силиконовых каучуков, метод токов термостимулированной деполяризации, термодинамические функции, поляризация силиконовых каучуков

The glass transition temperature for silicone rubbers of the SKT, SKTV and SKTV-1 brands is determined by the temperature position of the maximum current density of thermally stimulated depolarization. The synthetic network method is used to analyze experimental data. Calculation of thermodynamic functions based on the results of experiments confirms the association between the polarization state of SCTV samples and first-order phase transitions of the “melt–crystal” type in a large class of crystallizing polymers.

Keywords: glassy state of silicone rubbers, method of thermally stimulated depolarization currents, thermodynamic functions, polarization of silicone rubbers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-30-32

Изучение стеклообразного состояния и переходов «стекло-жидкость» началось довольно давно и подробно описано в монографии П.П. Кобеко [1]. Поскольку вещество вблизи температуры перехода из стеклообразного физического состояния в высокоэластическое (температуры стеклования) находится в неравновесном состоянии, необходимо исследовать его термодинамические и релаксационные свойства. Эти свойства, как известно, определяют весь комплекс эксплуатационных характеристик стеккол (реологических, электрических, оптических и др. – см., например, [1]).

В процессе стеклования вещество при определенных условиях приобретает присущие твердому телу механические свойства, а по структурным характеристикам остается жидкостью [2]. В стеклующихся полимерных системах при переходе от высокоэластического состояния к стеклообразному ряд физических свойств претерпевает существенные изменения [3, 4]. Условия стеклования могут быть достигнуты различными способами [2, 3, 5, 6]:

- изменением температуры;
- изменением давления;
- изменением состава системы.

Наибольшее распространение в практике исследований получили эксперименты по изучению стеклования систем в результате изменения температуры, так как температура стеклования определяет область применения полимерных материалов, а также изменение такой физической характеристики, как теплоёмкость. При переходе через область стеклования одни свойства аморфного тела изменяются непрерывно (объём, энтальпия, энтропия), другие – скачком (коэффициенты термодинамического расширения, изотермического сжатия, теплоёмкости) [2, 7].

В данной работе для определения температуры стеклования T_c применяется метод токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [7, 8] и зависимости поляризованности, образующейся в результате стеклования, от величины и направления внешнего поляризующего поля $E_{\text{п}}$ [7]. На рис. 1 представлены термограммы плотностей токов ТСД $j(T)$ для силиконового каучука марки СКТВ. Поляризующее поле напряженностью $E_{\text{п}}$ прикладывалось при температуре $T_{\text{п}} = 199$ К в течение $t_{\text{п}} = 30$ минут.

Поляризованность при фиксированной температуре T всегда может быть определена численным интегрированием соответствующего участка зависимости $j(T)$ [7]:

$$P(T') = \frac{1}{\beta} \int_{T'}^{\infty} j(T) dT, \quad (1)$$

где β – скорость изменения температуры.

В рамках применения метода синтетических сетей поляризованность рассчитывалась по экспериментальным данным с помощью рекуррентного соотношения:

$$P(T_i) = P(T_{i-1}) + \frac{j(T_{i-1}) + j(T_i)}{2} (T_i - T_{i-1}), \quad (2)$$

где начальные значения $P(T_0)$, $j(T_0)$ определялись экспериментально. При > 130 К наблюдается появление тока ТСД, величина которого проходит через максимум при $T = 147–149$ К в зависимости от градиента температуры между измерительными электродами. Отметим, что знак проекции напряженности поляризующего поля $E_{\text{п}}$ по отношению к направлению градиента температуры определяет знак образующейся при расстекловании полимера поляризованности. По температурному положению максимума плотности тока ТСД определяли температуру стеклования, которая лежала в интервале (147–149) К. Сравнение этого результата с

представленными в источниках [3, 5, 9] для силиконовых каучуков марок СКТ, СКТВ и СКТВ-1 температурами стеклования (143–148) К дает хорошее согласование. Зависимость образующейся при расстекловании максимальной поляризованности P_{max} от величины и направления внешнего поля представлена на рис. 2.

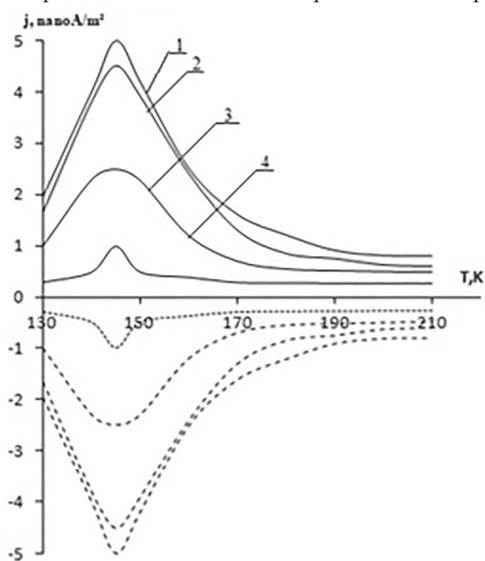


Рис. 1. Термограммы плотностей токов ТСД силиконового каучука марки СКТВ при расстекловании в зависимости от величины и направления поляризующего поля $E_{п}$: 1 – $E_{п} = 25$ кВ/см; 2 – $E_{п} = 20$ кВ/см; 3 – $E_{п} = 15$ кВ/см; 4 – $E_{п} = 10$ кВ/см. Сплошные линии соответствуют процессу стеклования, пунктирные – расстеклования.

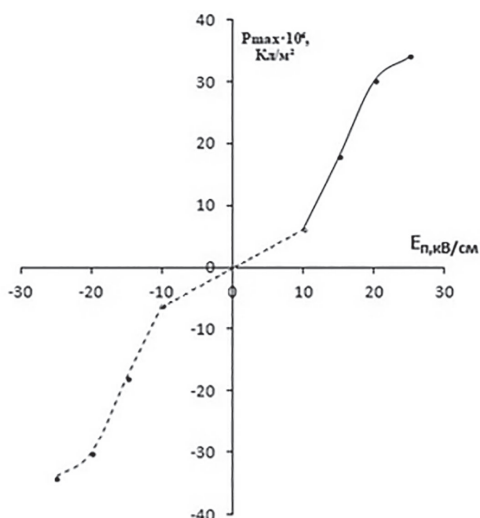


Рис. 2. Зависимость P_{max} при расстекловании силиконового каучука марки СКТВ от величины и направления $E_{п}$. Сплошная линия соответствует положительному направлению напряженности поляризующего поля, пунктирная – отрицательному.

При малых значениях напряженности $E_{п}$ поляризованность P_{max} меняется незначительно, в области значений $E_{п} = 10–20$ кВ/см наблюдается её резкий рост, а при предпобойных значениях напряженности $E_{п} = 25$ кВ/см она выходит на насыщение. Изменение направления $E_{п}$ на противоположное приводит к изменению знака поляризованности, но характер её изменения сохраняется.

Использование термодинамических функций при исследовании фазовых переходов первого рода типа «расплав-кристалл» является одной из информативных характеристик определения температурного интервала фазового перехода. В данном исследовании нами применен метод, разработанный на основе измерения токов поляризации в электрических полях термического происхождения в неоднородном температурном поле, позволяющий определять эти температурные интервалы по сингулярности изменений функции Гиббса, энтальпии, энтропии и вклада изменения теплоемкости в области фазового перехода.

Наши предположения базируются на том, что закономерности изменения токов поляризации в исследуемых образцах являются следствием особенностей динамики надмолекулярной структуры в СКТВ в процессе фазовых превращений. Поэтому из термограмм

токов деполяризации и поляризации можно рассчитать изменение активационных термодинамических функций, т.е. описать особенности фазовых переходов в СКТВ на языке термодинамики [10].

При измерении токов поляризации и деполяризации эффективное время τ перехода из состояния с поляризованностью P_1 при температуре T_1 в состояние с поляризованностью P_2 при температуре T_2 представляет собой наиболее вероятное время релаксации [7]:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (3)$$

где ΔG – свободная энергия активации дипольной релаксации; h и k – постоянные Планка и Больцмана; R – универсальная газовая постоянная. Для расчетов используются данные экспериментов, в которых в исследуемых образцах формировалось неоднородное температурное поле определенных градиентов. Время изменения поляризованности для любой фиксированной температуры из термограмм ТСД однозначно определяется соотношением [7]:

$$\tau(T') = \frac{1}{\beta j(T')} \int_{T'}^{\infty} j(T) dT. \quad (4)$$

Если рассматривать температуру T_0 , при которой $j(T) = j_{max}$, то время изменения поляризованности, определяемое из (4), можно считать эквивалентным времени уменьшения заряда при заданной температуре. Поэтому с учетом (1) и (2) оценка времени релаксации для каждой из температур в рамках синтетических сетей проводилась по соотношению:

$$\tau(T_i) = \frac{P(T_i)}{j(T_i)}. \quad (5)$$

Учитывая, что для активационных величин основные термодинамические соотношения сохраняются, можно получить температурные зависимости вклада поляризуемой фазы в изменение энтальпии ΔH , энтропии ΔS , а также вклад в изменение интегральной теплоемкости ΔC_p СКТВ при фазовых переходах. Из уравнения (3) следует, что

$$\Delta G = RT_0 \ln\left(\frac{kT\tau}{h}\right). \quad (6)$$

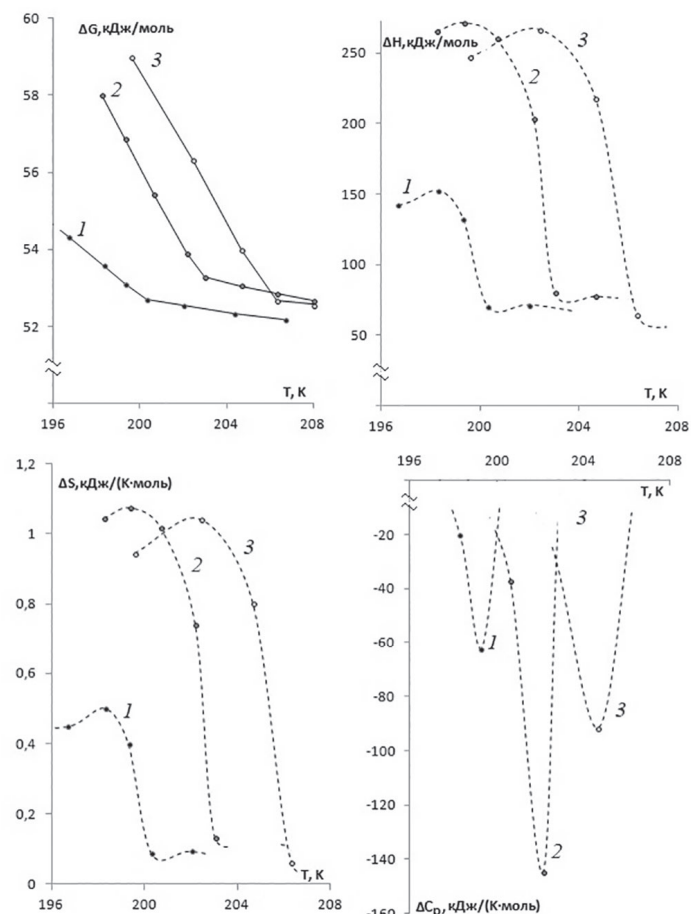


Рис. 3. Температурные зависимости изменения термодинамических функций Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), вклада в теплоемкость ΔC_p при кристаллизации СКТВ при разных значениях градиента температуры: 1 – $4 \cdot 10^4$ К/м; 2 – $6,5 \cdot 10^4$ К/м; 3 – $7,8 \cdot 10^4$ К/м.

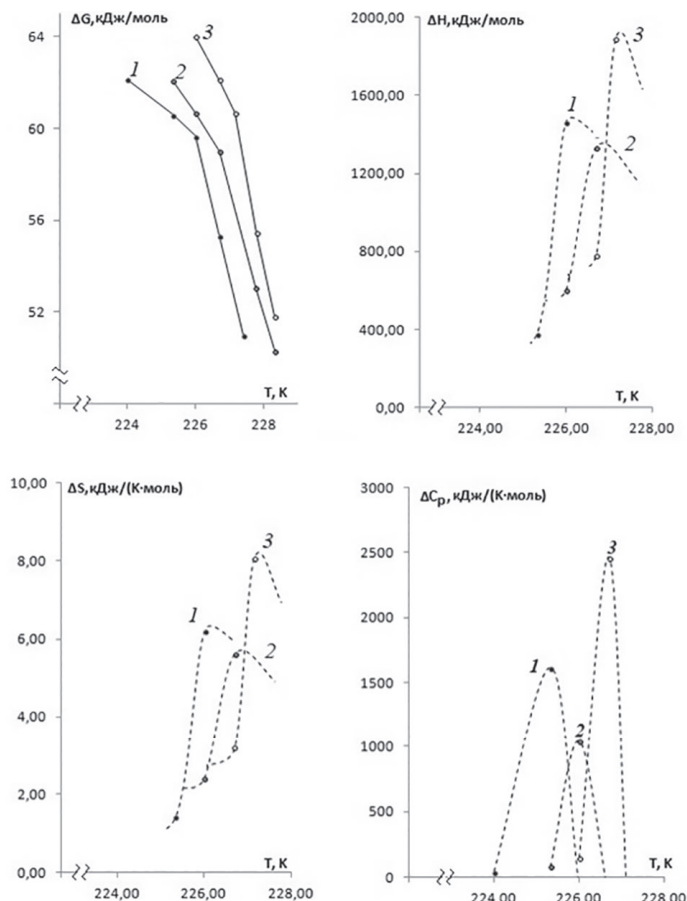


Рис. 4. Температурные зависимости изменения термодинамических функций Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), вклада в теплоёмкость ΔC_p при плавлении СКТВ при разных значениях градиента температуры: 1 – $4 \cdot 10^4$ К/м; 2 – $6,5 \cdot 10^4$ К/м; 3 – $7,8 \cdot 10^4$ К/м.

Дифференцирование соотношения (5) по температуре дает

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = -\frac{1}{T} + \frac{1}{RT_0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}. \quad (7)$$

Известно, что изменение энтропии в изобарическом процессе

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad \text{тогда} \quad \Delta G = -RT_0 \left(1 + \frac{\partial \tau}{\partial T} \right) - T \Delta S. \quad (8)$$

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, найдем вклад активационной составляющей энтальпии:

$$\Delta H = -RT_0 \left(1 + \frac{\partial \tau}{\partial T} \right). \quad (9)$$

Используя (8) и (9), получим

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) T^{-1}, \quad (10)$$

откуда определим вклад в изменение теплоёмкости при фазовом переходе как

$$\Delta C_p = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T}. \quad (11)$$

Рассчитанные температурные зависимости для изменения термодинамических функций ΔG , ΔH , ΔS и вклада в теплоёмкость ΔC_p при кристаллизации и плавлении СКТВ представлены на рис. 3 и 4.

Согласно известной термодинамической классификации фазовых переходов, при температуре, соответствующей фазовому переходу первого рода, функция Гиббса имеет излом, а её первые производные (ΔH , ΔS) претерпевают скачок. Именно эти особенности мы видим на рис. 3 и 4 для термодинамических функций СКТВ, что ещё раз подтверждает связь поляризационного состояния образцов СКТВ с фазовыми переходами первого рода типа «расплав-кристалл» в большом классе кристаллизующихся полимеров [7, 11].

Таким образом, в работе показано и обосновано, что по температурному положению максимума плотности токов термостимулированной деполаризации можно определять температуру стеклования кристаллизующихся полимеров.

Литература

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества: Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. Москва; Ленинград: Издательство Академии наук СССР, 1952. 432 с.
2. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Ленинград: Химия, 1987. 190 с.
3. Пряхина Т.А., Шрагин Д.И., Стрелкова Т.В., Котов В.М., Бузин М.И., Демченко Н.В., Музафаров А.М. Синтез и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных дещильными и метилундециленатными заместителями // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. №6. С. 1416–1422.
4. Матвеев Н.Н., Farberovich O., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Влияние структурных неоднородностей на формирование пироэлектрической фазы в полимерах // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, №6. С. 1131–1133.
5. Соболевский М.В. Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.
6. Ganicz T., Pakula T., Fortuniak W., Bialecka-Florjańczyk E. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes // Polymer. 2005. Vol. 46, Iss. 25. P. 11380–11388. / <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.052>.
7. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н. Ю. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокмпозиционных материалах в неоднородном температурном поле. Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛТУ», 2022. 311 с. ISBN 978-5-7994-0970-8.
8. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполаризационного анализа. М.: Наука, 1981. 174 с.
9. Wolf M.P., Salieb-Beugelaar G.B., Hunziker P. PDMS with designer functionalities – Properties, modifications strategies, and applications // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 83. P. 97–134. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.001>.
10. Керзон Хуанг. Статистическая механика / пер. с английского Плакиды Н.М. и Хозяинова В.Т.; под редакцией Церковникова Ю.А. Москва: Мир, 1966. 520 с.
11. Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, №10. С. 1911–1915. DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46517.124.

Зависимость реологических характеристик эпоксидного клеевого связующего от степени гомогенности премиксной композиции

Dependence of rheological characteristics of epoxy adhesive binder on the degree of homogeneity of the premix composition

P.K. САЛАХОВА, Е.А. ВЕШКИН, Ю.И. СУДЬИН, А.Б. ТИХООБРАЗОВ

R.K. SALAKHOVA, E.A. VESHKIN, Y.I. SUDIN, A.B. TIKHOBRZOV

Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт», Ульяновск, Россия

Ulyanovsk Scientific and Technological Center VIAM – National Research Center

untcviam@viam.ru

Представлены результаты микроскопических исследований гомогенности премиксных композиций из смеси эпоксидной смолы и отвердителя АПС-94, отличающихся способом диспергирования отвердителя. Проведены реологические и механические испытания клеевых связующих ВСК-14-1, изготовленных с использованием премиксов различной гомогенности, а также исследована реокинетика отверждения клеевых препрегов КМКС на основе вышеуказанных связующих. Установлено, что появление включений в виде белых пятен в препрегах КМКС связано с наличием в премиксе нерастворенных частиц отвердителя АПС-94 дисперсностью от 100 до 300 мкм. Экспериментально определен критерий степени гомогенности премикса, обеспечивающий получение качественного клеевого связующего и препрега на его основе (дисперсность частиц отвердителя АПС-94 не должна превышать 80 мкм).

Ключевые слова: клеевое связующее ВСК-14-1, отвердитель АПС-94, премиксная композиция, дисперсность частиц, гомогенность системы, кинетика отверждения, клеевой препрег, температура стеклования

The results of microscopic studies of the homogeneity of premix compositions from a mixture of epoxy resin and APS-94 hardener, differing in the method of dispersing the hardener, are presented. Rheological and mechanical tests of VSK-14-1 adhesive binders made using premixes of various homogeneities, were carried out, and the rheokinetics of curing of KMKS adhesive prepregs based on the above mentioned binders was studied. It has been established that the appearance of inclusions in the form of white spots in KMKS prepregs is associated with the presence in the premix of undissolved particles of the APS-94 hardener with a dispersion of 100 to 300 microns. A criterion for the degree of homogeneity of the premix was experimentally determined, ensuring the production of high-quality adhesive binder and prepreg based on it: the dispersion of particles of the APS-94 hardener should not exceed 80 microns.

Keywords: VSK-14-1 adhesive binder, APS-94 hardener, premix composition, particle dispersion, system homogeneity, curing kinetics, adhesive prepreg, glass transition temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-33-37

Введение

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с развитием самых перспективных на сегодня материалов – композитов, поэтому двадцать первое столетие без преувеличения можно назвать веком композиционных материалов. Они окружают нас повсюду и превратились из уникальных и редких материалов, использовавшихся когда-то только в производстве специальной техники, в обычные конструкционные материалы, широко применяемые в различных отраслях промышленности [1–4]. Первая отрасль индустрии, в которой стали широко использоваться композитные материалы – аэрокосмическая, в свое время именно прогресс в космической сфере стал стимулом для развития полимерных композиционных материалов (ПКМ). С тех пор с каждым годом доля композиционных материалов в летательных аппаратах как гражданского, так и военного назначения, неуклонно растет, и на сегодняшний день в беспилотных летательных аппаратах может достигать 90% [5–9].

При разработке летательных аппаратов нового поколения возникла необходимость создания нового класса ПКМ с улучшенным комплексом свойств, сочетающего весовую эффективность, механическую прочность, долговечность и радиопрозрачность при высокой технологичности [10, 11]. Этим требованиям отвечают композиционные материалы клеевые (КМК), разработанные на основе долгоживущих клеевых препрегов ещё в конце прошлого столетия [12]. В настоящее время во ФГУП ВИАМ разработан широкий ассортимент клеевых препрегов с углеродными упрочняющими материалами (КМКУ) и со стеклянными тканями на-

полнителями (КМКС) с рабочей температурой до 175°C [13, 14]. В качестве связующего используют полимерную основу высокопрочных эпоксидных клеев, полученных путем модификации связующих расплавного типа с регулируемыми реологическими, деформационно-прочностными и физико-химическими характеристиками [15].

Реологические свойства являются важнейшими физико-химическими характеристиками веществ. В узком смысле термин «реология» иногда относят только к изучению течения вязких и пластичных тел, хотя объектами реологии являются самые разнообразные материалы: полимеры, дисперсные системы (пены, эмульсии, пасты), металлы и сплавы (особенно при высоких температурах), нефтепродукты, строительные материалы и т.д. Знание реологических свойств материалов имеет первостепенное значение для инженерных расчетов оборудования и оснастки для переработки пластмасс, для создания и совершенствования процессов переработки полимеров на стадиях уплотнения полуфабриката и формования изделия [16].

В настоящее время область реологии, изучающая кинетику реакций полимеризации, получила название «реокинетика» [17, 18]. Именно реокинетика занимается исследованием химических процессов отверждения и гелеобразования связующих, а также изучает зависимость вязкости от времени и температуры в процессе отверждения.

Эпоксидные композиции, как известно, представляют собой терморезистивные связующие, способные при определенных условиях переходить в полимеры пространственного строения с образованием

трехмерной сетки. Формирование пространственно-сшитой структуры представляет собой сложный многостадийный процесс, который до гелеобразования характеризуется изменением вязкости во времени, т.е. определенными реокинетическими закономерностями процесса отверждения. Начало этого процесса отмечается резким возрастанием вязкости системы с переходом в нетекучее состояние и образованием неплавкого нерастворимого продукта полимеризации – геля. Точка начала гелеобразования является важным технологическим параметром и фактически определяет жизнеспособность связующего [19, 20].

Одно из основных условий получения достоверных результатов измерения вязкости полимерных систем – однородность исследуемого объекта. Смысл этого требования заключается в том, что испытуемый образец должен реагировать на сдвиг одинаково по всему объёму. Если образцы являются дисперсиями или эмульсиями, то все ингредиенты, а также капли или пузырьки, должны быть существенно малы по сравнению с толщиной слоя дисперсионной среды, подвергаемой сдвигу. В таком случае дисперсию можно считать гомогенной [21–23]. Чтобы результаты реологических испытаний можно было корректно интерпретировать, необходимо стремиться к выполнению требования однородности исследуемых образцов.

Цель работы:

- исследование зависимости реологических характеристик клеевых связующих ВСК-14-1 от однородности предварительно полученной смеси смолы и отвердителя;
- оценка влияния однородности связующего ВСК-14-1 на теплофизические свойства полученного препрега КМКС;
- экспериментальное определение критерия степени однородности премикса (допустимый диапазон размера частиц отвердителя, распределенных в дисперсионной среде), обеспечивающего получение качественного клеевого связующего и препрега на его основе.

Материалы и методы

Объекты исследования:

1. Полиангидридный отвердитель АПС-94. Отвердитель АПС-94 представляет собой продукт конденсации себациновой кислоты с уксусным ангидридом, используется для горячего отверждения эпоксидных смол с целью получения теплостойких и эластичных полимеров. Физико-химические показатели отвердителя АПС-94 представлены в таблице 1 (ТУ 2494–521–04872688–2016).
2. Премиксные композиции (Премикс А, Премикс Б, Премикс В), изготовленные из смеси эпоксидной смолы ЭД-22 и отвердителя АПС-94, отличающиеся способом диспергирования отвердителя АПС-94.
3. Клеевые связующие ВСК-14-1, изготовленные с использованием Премикс А, Б, В: ВСК-14-1(А), ВСК-14-1(Б), ВСК-14-1(В);
4. Клеевые препреги КМКС – 1.80-Т10.55 на основе связующих ВСК-14-1(А), ВСК-14-1(Б), ВСК-14-1(В): КМКС (А), КМКС (Б), КМКС (В).

Следует добавить, что в состав клеевых связующих также входят премиксы других составов. Технология их изготовления предполагает после смешения компонентов проводить перетирацию массы на трехвалковом станке с пошаговым изменением зазоров между валками до 0,03–0,01 мм, что обеспечивает в итоге получение однородной массы.

Исследуемые в работе премиксы А, Б, и В изготавливаются механическим перемешиванием компонентов (эпоксидная смола + АПС-94) при повышенной температуре, соответственно, их однородность зависит прежде всего от способа диспергирования частиц отвердителя АПС-94. Именно поэтому этот вид премикса и стал объектом исследования в данной статье.

Диспергирование отвердителя АПС-94 выполняли в две стадии: ударное дробление твердой массы с помощью слесарного молотка с последующим измельчением частиц в мельнице роторного типа (ножевая). Дисперсность частиц отвердителя и анализ однородности полученных премиксов исследовали на оптическом микроскопе при (25–50)-кратном увеличении путем нанесения пробы на предметные стекла микроскопа.

Кинетику процесса отверждения связующих ВСК-14-1 (А), ВСК-14-1 (Б), ВСК-14-1 (В) и препрегов на их основе исследовали

на дифференциальном сканирующем калориметре с тау-сенсором по ГОСТ 56755–2015. Условия проведения испытаний: нагрев от 25 до 320°C со скоростью 10°C/мин; охлаждение до 60°C со скоростью 15°C/мин; продувочный и защитный газ – азот (степень очистки 99,999%), скорость подачи азота – 200 мл/мин.

Таблица 1. Физико-химические характеристики отвердителя АПС-94.

№	Наименование показателей	Значение	Метод контроля
1.	Внешний вид	Твердая аморфная масса цвета топленого молока со слабым запахом уксусной кислоты	Визуальный
2.	Кислотное число, мг КОН/г	625	Прямое титрование
3.	Содержание свободных карбоксильных групп, %	8	Прямое титрование
4.	Температура плавления, °С	83	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

При помощи универсальной испытательной машины проводили испытания на сдвиг клеевого соединения связующих с образцами алюминиевого сплава Д16Ат в соответствии с ГОСТ 14759–69 (температура испытания 20°C, скорость сдвига 20 мм/с). Контроль массового содержания летучих веществ в клеевых связующих – по ТУ 1-595-14-1034.

Температуру стеклования отвержденных связующих ВСК-14-1 (А), ВСК-14-1 (Б), ВСК-14-1 (В) оценивали методом пенетрации с использованием динамического механического анализатора по ГОСТ Р 56753–2015. Условия проведения испытаний: нагрев от 25 до 250°C со скоростью 5°C/мин; продувочный и защитный газ – азот, скорость 50 мл/мин (степень очистки 99,999%); частота 1 Гц; динамическое усилие – 2 Н, коэффициент нагрузки 1,1; амплитуда – 10,00 мкм.

Кажущуюся вязкость связующих определяли при помощи ротационного вискозиметра Брукфильда системы «конус-плита» при скорости сдвига 5 об/мин и температуре (64,0±0,1)°С.

Микрофотографии получали с использованием оптического микроскопа с цифровой камерой в проходящем свете.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

В таблице 2 и на рисунке 1 представлены результаты исследования технологических проб композиций связующего, полученных путем смешивания (1:1) смолы и отвердителя АПС-94, измельченного двумя способами. Микроскопическое исследование с описанием внешнего вида премиксной композиции проводилось после перемешивания массы в течение 3 часов при температуре 85°C.

Как видно из данных таблицы 2 и микрофотографий микроскопических исследований, диспергирование отвердителя АПС-94 в две стадии с применением измельчения в мельнице обеспечивает высокую степень однородности композиции связующего.

В лабораторном реакторе согласно технологическому процессу были изготовлены экспериментальные партии связующих ВСК-14-1(А), ВСК-14-1(Б), ВСК-14-1(В) на основе соответствующих Премикс А, Б, В и проведен выходной контроль полученных партий: определение массового содержания летучих веществ, испытание на сдвиг клеевого соединения, комплекс теплофизических и реологических исследований.

Массовое содержание летучих веществ в связующих ВСК-14-1(А), ВСК-14-1(Б), ВСК-14-1(В) – не более 1,5%, прочность клеевого соединения при сдвиге – 27 МПа (при температуре 23°C) и 33 МПа (при температуре 80°C), что соответствует требованиям ТУ 1-595-14-1034–2008.

На рисунке 2 представлены кривые зависимости кажущейся вязкости связующих от времени при температуре 64,0 ± 0,1°C,

диапазон повышения вязкости для связующих ВСК-14-1 (А), ВСК-14-1 (Б), ВСК-14-1 (В) практически совпадает, независимо от вида добавленного премикса, и составляет 43,0–77,5 Па·с.

Таблица 2. Результаты исследования гомогенности композиций связующего.

№	Наименование композиции связующего	Дисперсность частиц отвердителя АПС-94	Внешний вид композиции	Результаты микроскопического исследования
1	Премикс А	Фракция 5 мм (80%), ударное дробление молотком	Прозрачная жидкость с нерастворенными частицами	Частицы отвердителя размером от 100 до 300 мкм
2	Премикс Б	Фракция 1 мм (80%), ударное дробление молотком	Прозрачная однородная жидкость без видимых включений	Частицы отвердителя размером от 30 мкм до 80 мкм
3	Премикс В	Фракция 0,2 мм (80%), ударное дробление молотком, затем измельчение в мельнице	Прозрачная однородная жидкость без видимых включений	Частицы отвердителя размером от 10 мкм до 20 мкм

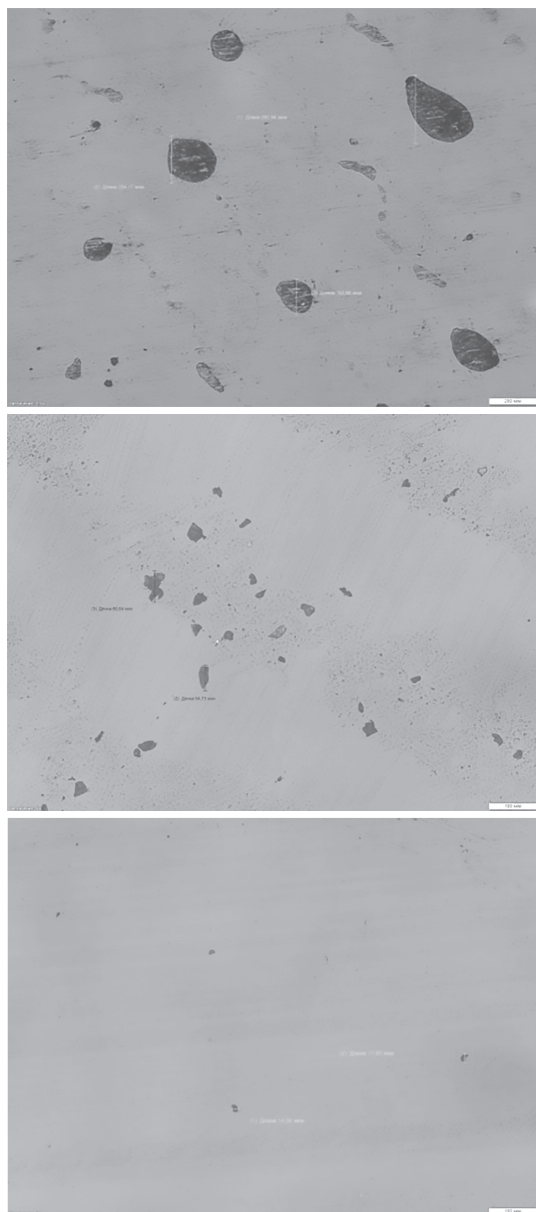


Рис. 1. Результаты микроскопического исследования гомогенности композиций связующего: а – Премикс А, ×25; б – Премикс Б, ×50; в – Премикс В, ×50.

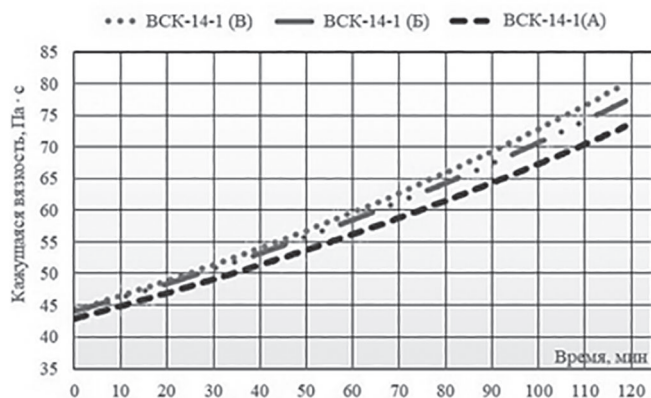


Рис. 2. Кажущаяся вязкость связующих при температуре 64 ± 0,1 °С.

Результаты исследования кинетики процессов отверждения связующих приведены на рисунке 3.

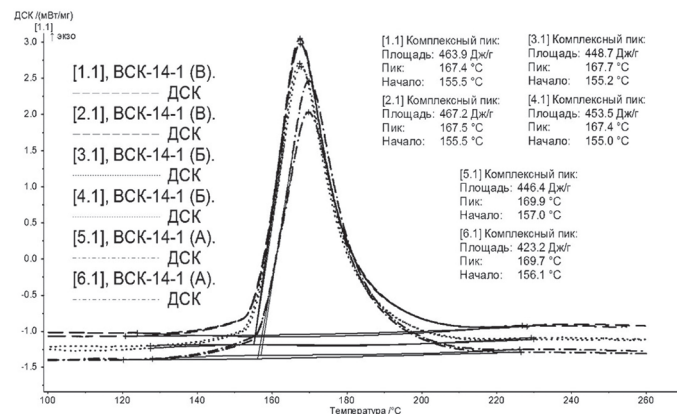


Рис. 3. Зависимость удельной тепловой мощности от температуры для связующих ВСК-14-1 (А), ВСК-14-1 (Б), ВСК-14-1 (В).

По результатам проведенных испытаний видно, что тепловой эффект реакции отверждения экспериментальных связующих незначительно увеличивается при переходе от связующего с Премиксом А к связующему с Премиксом В (на 7%), что как раз и объясняется повышением степени гомогенности испытуемых проб связующего. Показатели термограмм ДСК связующих (температурный интервал реакции отверждения, температура максимума пика) практически совпадают. Кривые ДСК, отвечающие ВСК-14-1(В) и ВСК-14-1(Б), образуют плотный пучок на графике зависимости удельной тепловой мощности от температуры. Для связующего ВСК-14-1 (А) наблюдается незначительное смещение температуры начала отверждения вправо (примерно на 2°С).

С применением динамического механического анализатора методом пенетрации определена температура стеклования экспериментальных партий клеевых связующих (рис. 4). Наблюдается незначительное увеличение температуры стеклования (примерно на 2°С) при переходе от связующего с Премиксом А к связующему с премиксом В.

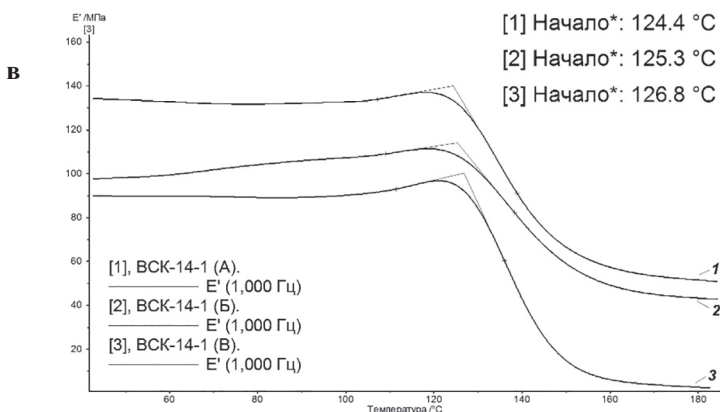


Рис. 4. Кривые динамического механического анализа зависимости модуля упругости от температуры.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно резюмировать, что степень гомогенности премиксной компо-

зиции, зависящая от способа диспергирования отвердителя АПС-94, практически не оказывает влияния на реологические и теплофизические характеристики клеевого связующего марки ВСК-14-1.

На пропиточной машине «РУСИС-4» с использованием онлайн-технологии на основе вышеуказанных связующих были изготовлены экспериментальные партии клеевых препрегов КМКС (А), КМКС (Б), КМКС (В). При визуальном контроле на образцах партии препрега КМКС (А) обнаружены включения в виде белых и беловатых (тускло-белых) пятен размером не более 5 мм. Внешний вид пятен представлен на рисунке 5.



Рис. 5. Фото внешнего вида пятен на поверхности препрега КМКС (А).

При этом на поверхности образцов препрегов КМКС (Б), КМКС (В) каких-либо изъянов, видимых невооруженным глазом, не обнаружено. Данный факт свидетельствует о том, что появление белых пятен вызвано наличием в связующем микровключениях нерастворенных частиц отвердителя АПС-94. Отсюда появилась необходимость исследовать и сравнить реакционную способность препрега с включениями – КМКС (А) и продуктов без отклонений – КМКС (Б), КМКС (В). Термограммы ДСК с температурными характеристиками реакций отверждения образцов препрегов представлены на рисунке 6.

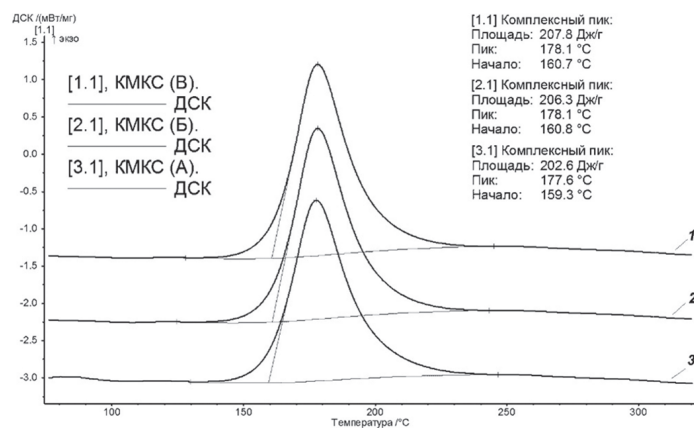


Рис. 6. Результаты исследования кинетики реакций отверждения образцов препрегов КМКС.

Совокупность полученных данных, а именно идентичность полученных ДСК кривых, соответствующих реакциям отверждения препрегов, и результаты визуально-оптического исследования их поверхностей позволяют предположить, что включения на поверхности препрега КМКС (А) в виде белых пятен не являются браковочным признаком. Но следует отметить, что в местах локализации нерастворенных частиц отвердителя возникает вероятность появления непроклеев, вызванных отсутствием адгезионной связи на границе «матрица – волокно». При этом можно утверждать, что наличие включений с размерами, соизмеримыми с зазором валов пропиточной машины, некритично и не повлечет появление видимых несовершенств в результате растворения частиц отвердителя в процессе пропитки стеклоткани.

Для оценки характера вышеописанных белых пятен, их классификации по дефектной принадлежности [24] и оценки допустимого размера частиц в полимерной матрице необходимо провести дальнейшие сравнительные исследования механических, физико-химических и теплофизических свойств стеклопластиков, изготовленных из экспериментальных партий препрегов КМКС (А), КМКС (Б), КМКС (В).

Выводы

Наличие в премиксе нерастворенных частиц отвердителя АПС-94 размерами от 10 до 300 мкм не оказывает влияния на реологические свойства связующего ВСК-14-1 и препрега на его основе.

Появление включений в виде белых пятен в препрегах КМКС, изготовленных на основе связующего ВСК-14-1, связано с наличием в премиксе нерастворимых частиц отвердителя АПС-94 с размерами от 100 до 300 мкм.

Для исключения возможности появления в препреге КМКС видимых белых пятен необходимо дробить (измельчать) массу отвердителя АПС-94 до получения частиц размером не более 1 мм. Рекомендуется проводить измельчение дробленого отвердителя в мельнице до порошкообразного состояния и проводить экспресс-анализ полученного премикса на гомогенность состава (дисперсность частиц не должна превышать 80 мкм).

Литература

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра. // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. N S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМа. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, №5. С. 79–82.
4. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б., Кирилин С.Г. Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2020. Т. 28, N 3. С. 13–21.
5. Мишкин С.И. Применение углепластиков в конструкциях беспилотных аппаратов (обзор). // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2022. №5 (111). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 29.09.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-87-95.
6. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. N S. С. 344–348.
7. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения. // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 5 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50.
8. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б., Кирилин С.Г. Никелирование угле- и стеклопластика в целях повышения эрозионной стойкости конструкций из ПКМ. // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2021. Т. 17. №5 (197). С. 221–227.
9. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор). // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2021. N 7 (101). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 02.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
10. Каблов Е.Н., Чурсова Л. В., Бабин А. Н, Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов. // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2, №2. С.37–42.
11. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Е.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. N S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.
12. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №8. (44). С. 52–59 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 26.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.

13. Петрова А.П., Демьенева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонполнителях. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. С. 86–93. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 26.10.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
14. Антипов В.В., Котова Е.В., Серебренникова Н.Ю., Петрова А.П. Клеевые связующие и клеевые препреги для алюмополимерных композиционных материалов. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №5 (65). С. 44–54. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-44-54.
15. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор). // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3(56) С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
16. Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Хасанов Р.Р., Петрова А.А. и др. Исследование реологических свойств эпоксидных олигомеров в широком диапазоне температур. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, №2. С. 69–73.
17. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Вязкостные характеристики и реокинетика эпоксидного олигомера с активным разбавителем. // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 12–13.
18. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю. Кербер М.Л., Самардуков Е.В. Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т.37, №3. С. 533–536.
19. Онучин Д.В., Бригаднов К.А., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С. и др. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД 20, модифицированного эпоксифосфазенами. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. №5. С. 322–327.
20. Углова Т.К., Ходакова Н.Н., Блазнов А.Н., Самойленко В.В. и др. Вязкостные свойства и реокинетика эпоксиангидридных связующих намоточного назначения // Ползуновский вестник. №4 Т. 1. 2016. С. 200–203.
21. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №11 (71). С. 35–44 URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 02.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.
22. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС. 2003. 312 с.
23. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия. 1979. 368 с.
24. Диков И.А., Яковлева С.И., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю. Классификация дефектов в 2D-армированных полимерных композиционных материалах (обзор). // Труды ВИАМ электрон. науч.-технич. журн. 2023. №3 (121). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 20.11.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-67-83.

Исследование молниестойкости ПКМ на основе функционального покрытия с интегрированной металлической вязано-паяной сеткой (ВПС)

Investigation of the lightning resistance of PCM based on a functional coating with an integrated metal knitted-soldered mesh

Н.Н. ПАНИНА¹, А.И. ЛУКИНА¹, А.Е. ЛУТОШКИНА¹, А.В. САВЕЛЬЕВ¹,

Т.А. ГРЕБЕНЕВА¹, Л.В. ЧУРЦОВА¹, М.Л. МАРАХОВСКАЯ²

N.N. PANINA¹, A.I. LUKINA¹, A.E. LUTOSHKINA¹, A.V. SAVELYEV¹,

T.A. GREBENEVA¹, L.V. CHURSOVA¹, M.L. MARAKHOVSKAYA²

¹ АО «Препрег-СКМ», Юматекс, Росатом, Москва, Россия

² ООО НПЦ «УВИКОМ», Москва, Россия

¹ JSC Prepreg-SKM, Umatex, Rosatom, Moscow, Russia

² Uvicom Co Ltd., Moscow, Russia

L.chursova@umatex.ru

Цели: исследование молниестойкости ПКМ на основе функционального покрытия с интегрированной металлической вязано-паяной сеткой (ВПС) при различных параметрах тока высоковольтных разрядов, имитирующих ток молнии.

Методы: испытательная установка ГТМ-4, обеспечивающая значения нормированного разряда тока молнии в соответствии с требованиями КТ-23.0 КТ-160G для молниепопасной зоны 1А.

Результаты: установлено, что на исследуемых образцах при взаимодействии моделируемого разряда молнии в соответствии с комбинацией компонентов А, В, С (молниепопасная зона 1А) образуются области повреждений, характеризующиеся фрагментированием, повреждением волокон, подгарами ПКМ и приспособлений для заземления.

Выводы: исследована молниестойкость ПКМ на основе функционального покрытия с интегрированной металлической вязано-паяной сеткой (ВПС) при различных параметрах тока высоковольтных разрядов, имитирующих ток молнии.

Ключевые слова: молниестойкость, ПКМ, молниезащита, высоковольтный разряд, авиационная техника, углеродные препреги, функциональное покрытие

Objectives: investigation of the lightning resistance of a PCM based on a functional coating with an integrated metal knitted-soldered mesh at various current parameters of high-voltage discharges simulating lightning current.

Methods: GTM-4 test facility providing the values of normalized lightning current discharge in accordance with the requirements of КТ-23.0 КТ-160G for lightning hazard zone 1A.

Results: It was established that on the studied samples, when exposed to a simulated lightning discharge in accordance with the combination of components A, B, C (lightning hazardous zone 1A), areas of damage are formed, characterized by fragmentation, damage to fibers, burns of the PCM and grounding devices.

Conclusions: the lightning resistance of a PCM based on a functional coating with an integrated metal knitted-soldered mesh has been studied at various current parameters of high-voltage discharges simulating lightning current.

Keywords: lightning resistance, lightning protection, high-voltage discharge, aviation equipment, carbon prepregs, functional coating

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-38-41

Введение

Взаимодействие атмосферного электричества (молнии) с летательным аппаратом может приводить к различным неблагоприятным последствиям, которые возникают вследствие воздействия тока молнии. Последствия прямого удара молнии в летательный аппарат могут быть фатальными – от отказа отдельных узлов, выполняющих критически важные функции, до взрывов, пожаров и гибели людей, находящихся на борту.

Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных самолетов показывает, что невозможно исключить удара молнии в самолет. Это связано с тем, что в большинстве случаев удар молнии в самолет происходит не в грозовой обстановке, а, как правило, при полетах в слоистой, в слоисто-дождевой облачности, или при облете грозовых облаков [1]. Удары молнии в самолеты отмечались практически на всех широтах. Статистика показывает, что для территорий со средней интенсивностью грозовой деятельности (средние широты) один удар молнии в самолет приходится на 400–2000 часов полета [1, 2, 3].

Принцип молниезащиты волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ) реализуется путем снижения поверхностного электросопротивления конструкции (например, обшивки самолёта) за счёт расположенных в наружном слое композитного материала электропроводящих покрытий. В большинстве технических решений – это сплошные или дискретные металлические слои, металлизированные частицы, отделенные от несущего материала конструкции слоем диэлектрика, металлические волокна, вплетенные непосредственно в волокнистую текстуру армирующего материала, и др. Металлические слои, волокна и частицы принимают на себя электрическую энергию молнии, отводят ее от центрального канала по своим разветвлениям, преобразуют в тепловую и рассеивают. Слои диэлектрика в виде полимерной композиции выполняют изолирующую функцию – препятствуют распространению электрического разряда молнии в материал несущей конструкции [4]. Эффективность защиты ПКМ от прямых ударов молнии зависит от применяемых способов металлизации поверхностей изделий, подверженных воздействию грозовых разрядов.

В последние годы получило промышленное развитие отечественное производство молниезащитных проволочных сеток, которое основано на технологии изготовления металлических трикотажных полотен. В настоящее время российское предприятие Научно-производственный центр углеродных волокон и композитов (ООО «НПЦ «Увиком») освоило промышленную технологию изготовления молниезащитных металлических вязано-паяных сеток. Для их создания используются покрытые легкоплавким припоем медные микропроволоки с низким электросопротивлением, высокой теплопроводностью и достаточной прочностью. Проволочные петли соединяются между собой на каждом контакте легкоплавким припоем, что обеспечивает формирование проволочного каркаса с определенным уровнем жесткости и прочности, а также способствует повышению электропроводности сетки. Пропаянные контакты между петлями не позволяют затекать полимерному связующему в межпроволочное пространство при формировании композитов с молниезащитными системами, что обеспечивает стабильность электропроводимости сеточного полотна и гарантирует надежную защиту от ударов молнии [5, 6].

На производстве композитных конструкций традиционно применяют двухэтапный технологический процесс размещения молниезащитных металлических поверхностей на защищаемой композитной конструкции: сначала наносится клейкая пленка (полимерное связующее или пленочный клей), а затем, на втором этапе, внедряют металлическую сетку в клейкий полимерный слой.

С целью упрощения этой технологии и повышения эффективности размещения молниезащитных систем АО «Препрег-СКМ» предлагает новейшую разработку – многослойное функциональное покрытие для молниезащиты изделий из ПКМ. Многослойное функциональное покрытие содержит предварительно встроенную токопроводящую вязано-паяную сетку и пленочное полимерное связующее.

По правилам международной организации гражданской авиации (International Civil Aviation Organization, ICAO) ни один самолет не может использоваться для пассажирских перевозок без детальных испытаний на молниестойкость. Методика испытаний имитирует последствия воздействия на летательный аппарат прямого удара молнии с предельными параметрами. Учитывая вышесказанное, целью работы является исследование молниестойкости образцов из ПКМ при воздействии высоковольтных разрядов, моделирующих разряд молнии, соответствующий максимальной молниеподобной зоне 1А (IMA = 200 кА, Q(B + C) = 39 Кл).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы ПКМ, армированные волокнистым угленаполнителем марок С200Т, С130Р (производитель АО «Препрег Дубна») с функциональным покрытием на основе эпоксидных связующих расплавленного типа, обладающие различными температурными режимами эксплуатации и активно применяемые в современном авиастроении, а также вязано-паяные сетки марок СМПК-0,08 и СМПК-0,1.

A₁ – эпоксидное связующее пленочного типа на основе эпоксидиановых олигомеров; A₂ – эпоксидное связующее пленочного типа на основе азотосодержащих эпоксидных олигомеров. Основные свойства связующих приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные физико-химические свойства эпоксидных пленочных связующих.

Связующее	Характеристика	Значение
A ₁	Время гелеобразования при температуре 110°C, мин	60–100
	Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,22–1,26
	Температура стеклования, °C	150
A ₂	Время гелеобразования при температуре 145°C, мин	45
	Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,19–1,21
	Температура стеклования, °C	180

Основные характеристики вязано-паяных сеток марок СМПК-0,08 и СМПК-0,1 приведены в таблице 2.

Испытанию на прямое воздействие молнии подлежат образцы ПКМ с функциональными покрытиями, в составе которых име-

ются металлические вязано-паяные сетки с легкоплавким бессвинцовым припоем, связующее A₁ (образец ПКМ-1/23) и связующее A₂ (образец ПКМ-2/23) (рис.1).

Таблица 2. Основные свойства вязано-паяных сеток (ТУ 2899-044-18070047-23, производитель ООО «НПЦ «Увиком»).

Наименование характеристик	Фактические значения
Масса сетки	не более 85 г/м ²
Глубина поражения по зоне 1А	не более 0,25 мм
Площадь поражения по зоне 1А	не более 190 см ³
Материал проволоки	медь и/или медные сплавы диаметром 0,08–0,10 мм
Марка используемого припоя	легкоплавкий бессвинцовый припой марок SAC (Sn-Ag ₄ -Cu _{0,5}) и CASTIN (Sn-Ag _{2,5} -Cu _{0,7} -Sb ₀)

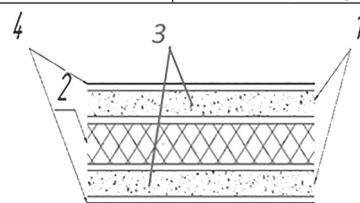


Рис. 1. Разрез многослойного (пятислойного) функционального покрытия с интегрированной металлической сеткой для молниезащиты изделий из ПКМ: 1 – диэлектрический слой – эпоксидное пленочное связующее; 2 – вязано-паяная медная проволочная сетка; 3 – волокнистый армирующий углеродный наполнитель; 4 – технологическая подложка из силиконизированной бумаги.

Испытания проведены прямым воздействием импульсов тока молнии на испытываемые образцы по условиям молниеподобной зоны 1А (компоненты А, В, С*), соответствующим разделу 23.0. «Квалификационных требований Межгосударственного Авиационного комитета КТ-160G. Условия эксплуатации и окружающей среды для бортового авиационного оборудования».

Амплитудно-временные характеристики испытательных импульсов тока, соответствующие требованиям раздела 23.0 КТ-160G, приведены на рис. 2.

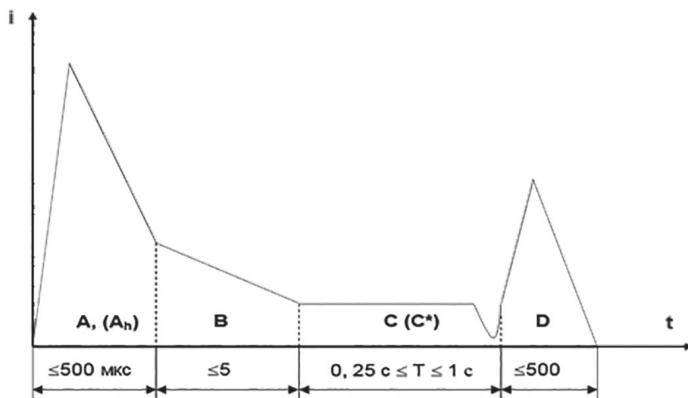


Рис. 2. Форма нормированного импульса тока молнии.

Составляющие смоделированной формы волны удара молнии (рис. 2):

Компонент А – ток первого обратного разряда молнии на высоте не более 1500 м. Амплитуда импульса тока 200 кА ± 10%, длительность – не более 500 мкс, интеграл действия – 2 × 10⁶ А₂ × с ± 20%, компонент А по форме может быть униполярным или колебательным, время нарастания от 10 до 90% пикового значения тока не должно превышать 50 мкс.

Компонент В – промежуточная составляющая разряда молнии. Среднее значение тока – 2 кА ± 20%, длительность – 5 мс ± 10%, переносимый заряд – 10 Кл ± 10%, форма импульса должна быть униполярной, импульс может быть прямоугольным либо спадать по экспоненциальному или линейному закону.

Компонент С* – (часть компонента С) – переносимый заряд 18 Кл ± 20% за время 45 мс ± 20% (время удержания канала молнии на поверхности самолета в одной точке) при среднем значении амплитуды тока не менее 400 А, данный компонент должен быть униполярным, по форме может быть прямоугольным, либо спадать по экспоненциальному или линейному закону.

Обсуждение результатов

Прямое воздействие молнии на образцы ПКМ с функциональным покрытием проводится по методикам и характеристикам, соответствующим категории ХХ1А раздела 23.0 КТ-160G. Эскиз общего вида образца из ПКМ с функциональным покрытием представлен на рис. 3.

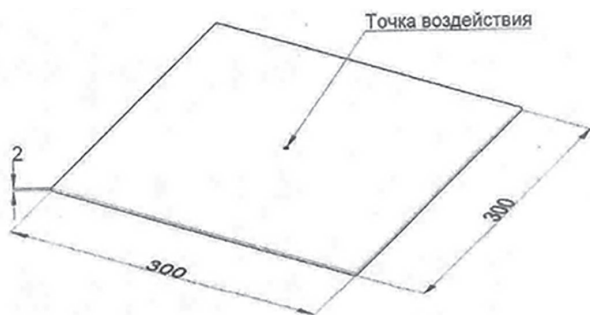
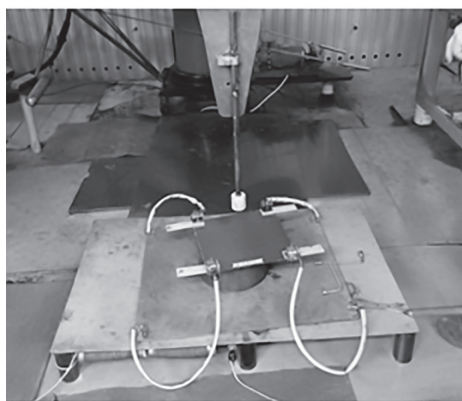


Рис. 3. Эскиз общего вида образца из ПКМ для проведения испытаний.

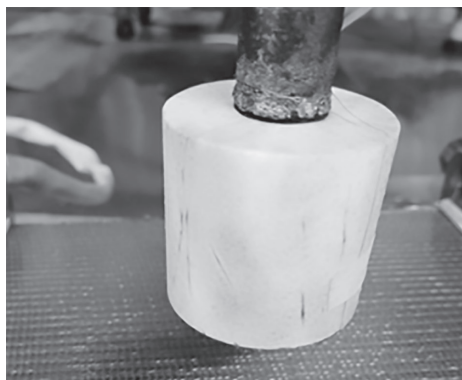
Характеристики воздействующих на испытываемый образец импульсов тока соответствуют максимально молниопасной зоне 1А/ (А, В, С*), а место воздействия разряда молнии определено на рис. 3.

Испытания проводились на испытательной площадке в Испытательной лаборатории «Молниезащиты летательных аппаратов» ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ». Условия проведения исследований: температура окружающего воздуха – 15,2°С, относительная влажность воздуха – 36,2%; атмосферное давление – 991,2 hPa. Необходимым компонентом для испытаний являлся генератор испытательного импульса тока молнии четырёхкомпонентный ГТМ-4. В качестве средств измерений использовались: цифровые осциллографы, делитель импульсов напряжения ДН-20, преобразователь импульсного тока измерительный ИТМ-200, высоковольтный пробник Tektronix P6015A 1000X, прибор для контроля окружающей среды Testo 622.

Для проведения испытаний осуществлялось крепление образцов ПКМ с функциональным покрытием на испытательной площадке ГТМ-4, после чего заземляющие токопроводы подсоединялись к местам заземления образцов (рис. 4А).



А



Б

Рис. 4. Проведение испытания образца ПКМ с функциональным покрытием на испытательной площадке ГТМ-4: А – крепление образца с присоединением заземляющих токопроводов; Б – высоковольтный электрод, расположенный над образцом с провололкой, инициирующей разряд тока молнии.

Высоковольтный электрод устанавливался над образцом ПКМ с функциональным покрытием на высоте до 50 мм от поверхности образца (рис. 4Б) над точкой удара молнии. Обеспечение привязки дуги (канала разряда) в заданную точку испытываемого объекта и инициирование пробоя разрядного промежутка осуществлялось с помощью тонкой медной проволочки диаметром 0,06 мм (рис. 4Б).

После запуска генератора ГТМ-4, который воспроизводил импульсную и постоянную составляющие тока молнии, фиксировалось остаточное напряжение генератора тока, а после запуска цифровых осциллографов записывался файл с осциллограммой на внешний носитель, в результате чего регистрировались показания параметров инициированного разряда молнии. После отключения генератора проводился внешний осмотр образца, фиксировался объём повреждений путём измерений максимальных линейных размеров зоны видимых повреждений в двух взаимно перпендикулярных направлениях, фотографировались крупным планом области повреждений. Результаты воздействия нормированного импульса тока молнии на образец ПКМ с функциональным покрытием приведены в табл. 3 и на рис. 5 и 6.

Таблица 3. Результаты испытаний образцов ПКМ на основе углеродных наполнителей с молниезащитным функциональным покрытием после воздействия тока высоковольтных разрядов, имитирующего ток молнии с параметрами, соответствующими молниопасной зоне 1А (компоненты А, В, С).

Наименование образца	Параметры воздействующего тока		Результаты внешнего осмотра
	$I_{МА}$, кА	$Q_{В+С}$, Кл	
ПКМ-1/23	189	39	1. В точке удара очаг поражения с обугливанием и распушением волокон материала композита размерами 13×14 см без сквозного отверстия. 2. Подгары и следы копти на внешней поверхности образца размерами 23×18 см. 3. Подгары и повреждения волокон материала в местах крепления заземляющих трубочин к образцу на внешней и внутренней поверхностях образца. 4. На внутренней стороне под точкой удара повреждений не обнаружено
ПКМ-2/23	189	39	1. В точке удара очаг поражения с обугливанием и распушением волокон материала композита размерами 11×12 см без сквозного отверстия. 2. Подгары и следы копти на внешней поверхности образца размерами 15×19 см. 3. Подгары и повреждения волокон материала в местах крепления заземляющих трубочин к образцу на внешней и внутренней поверхностях образца. 4. На внутренней стороне под точкой удара повреждений не обнаружено.

Результатами проведенных стендовых испытаний подтверждено (табл. 3, рис. 5 и 6), что созданное эффективное проводящее многослойное функциональное покрытие способно повысить степень защиты конструкций из ПКМ от воздействия молнии в зонах с высокой вероятностью зависания разрядов. Так, при воздействии моделируемого разряда молнии, соответствующего максимальной молниопасной зоне 1А ($I_{МА} = 200$ кА, $Q_{(В+С)} = 39$ Кл), на поверхности композитных панелей с молниезащитным функциональным покрытием образуются области повреждения, характеризующиеся только наличием следов токового воздействия (обугливание, распушение армирующего волокна, подгары, следы копти). Сквозного прожига и локальных повреждений композитной панели в толщину не происходит. Разряд удара молнии оставляет только незначительные следы на поверхности панели с молниезащитным покрытием. В случае возникновения таких

незначительных повреждений воздушное судно сможет безопасно продолжить свой полет по заданному курсу без угроз причинения вреда транспортному средству и пассажирам.

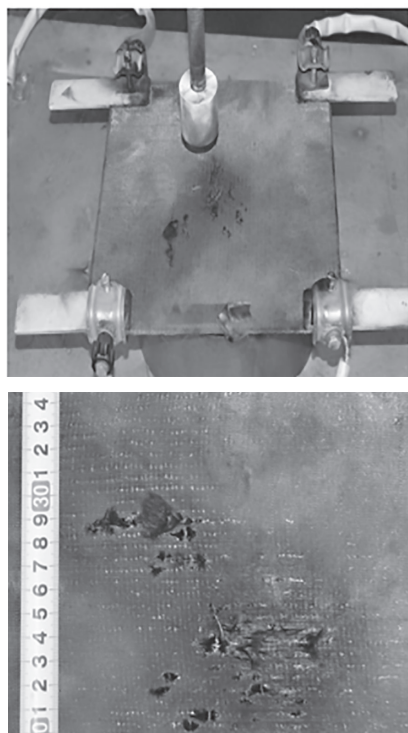


Рис. 5. Образец плиты ПКМ-1/23 на основе углеродного наполнителя с функциональным молниезащитным покрытием после воздействия прямого нормированного разряда молнии по условиям зоны 1А ($I = 200$ кА, $Q = 39$ Кл): А – общий вид образца на испытательном поле после удара молнии; Б – след токового воздействия на внешнюю сторону образца после удара молнии (крупный план).

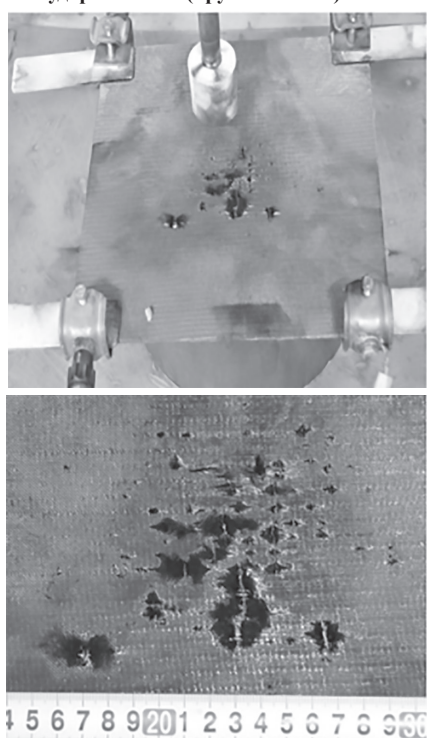


Рис. 6. Образец плиты ПКМ-2/23 на основе угленаполнителя с функциональным молниезащитным покрытием после воздействия прямого нормированного разряда молнии по условиям зоны 1А ($I = 200$ кА, $Q = 39$ Кл): А – общий вид образца на испытательном поле после удара молнии; Б – след токового воздействия на внешнюю сторону образца после удара молнии (крупный план).

Заключение

Разработанное многослойное функциональное покрытие с интегрированной металлической сеткой значительно уменьшает вероятность поражения композитных конструкций воздушного судна и предотвращает сквозной прожиг и локальные повреждения ПКМ при воздействии высоких импульсных токов; обеспечивает эффективность изготовления конструкций с элементами молниезащиты, способствует повышению их качества, а также дает возможность серийно получать длинномерные и крупногабаритные композитные конструкции; удобно в производстве и использовании при ремонте. К заказчику будет поставляться в виде готового материала – многослойного функционального покрытия с интегрированной металлической сеткой для молниезащиты ПКМ, и это позволит существенно сократить цикл выкладки изделия, а также удовлетворит экологическим требованиям производства ПКМ за счет минимизации контакта рабочего персонала с токсичными компонентами, не отвержденными полимерными композициями и препрегом. Созданный продукт можно рекомендовать к широкому использованию в авиационной отрасли, ветроэнергетике, а также в других отраслях промышленности.

Информация о финансовой поддержке: статья подготовлена с использованием результатов, полученных в ходе выполнения работ по теме «НИР «Разработка составов и технологий нанесения на полимерные композиционные материалы специальных функциональных покрытий, обеспечивающих функции молниезащиты». Соглашение с Минобрнауки России о предоставлении из федерального бюджета гранта в форме субсидии от 28.08.2023 г. 075-11-2023-053 в рамках реализации комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 4 июля 2023 г. № 1789-р.

Литература

1. Баранов А.М. Облака и безопасность полётов. Ленинград: Гидрометеиздат, 1983.
2. Мошников В.А. Вероятность поражения самолётов молнией при обходе кучево-дождевых облаков. Ленинград: ОЛАГА, 1980.
3. Мошников В.А., Мошников А.Н. К вопросу оценки продолжительности гроз на ограниченной площади. Ленинград: ОЛАГА, 1974.
4. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Вишняков Л.Р. Материалы для систем молниезащиты полимерных композиционных материалов. Особенности изготовления (обзор, часть I). Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. №9. С. 25–33. DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-9-25-33.
5. Ткаченко А.Н., Вишняков Л.Р., Гогаев К.А., Нешпор А.В., Коханая И.Н., Коханый В.А. Медные микропроволоки для молниезащитных сеток трикотажной структуры // Технологические системы, 2009, №4, С. 40–44.
6. Chemartin L, Lalande P, Peyrou B, Chazottes A, Elias PQ. Direct Effects of Lightning on Aircraft Structure: Analysis of the Thermal, Electrical and Mechanical Constraints // J. Aerosp Lab 2012; AL05-09. P. 1–15.

Современное состояние исследований в области конструкций устройств для 3D-печати с использованием фотополимерных композиций (обзор)

Current state of research in the field of 3D printing device designs using photopolymer composites (review)

*Е.С. БОЧКАРЁВ¹, И.С. ТОРУБАРОВ^{1,2}, Ю.М. МКРТЧЯН¹,
Н.В. СИДОРЕНКО¹, А.В. ДРОБОТОВ^{1,2}, М.А. ВАНИЕВ¹*

*E.S. BOCHKARYOV¹, I.S. TORUBAROV^{1,2}, Y.M. MKRTCHYAN¹,
N.V. SIDORENKO¹, A.V. DROBOTOV^{1,2}, M.A. VANIEV¹*

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

² ООО «StereoTech», Волгоград, Россия

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

² StereoTech LLC, Volgograd, Russia

w_tovn@mail.ru

Аддитивные способы получения полимерных изделий развиваются и внедряются в промышленность с высокой скоростью. При этом возрастают требования, предъявляемые к изделиям, полученным по данным технологиям, что, в свою очередь, приводит к модернизации оборудования и разработке методов и устройств для их реализации. В работе рассмотрены различные конструкции устройств для реализации методов фотополимерной печати и их развитие. Представлены 3D-принтеры для реализации таких технологий фотополимерной печати, как SLA, DLP, SGC, LOM, LCD, PolyJet, CLIP, DLC и CAL, и их особенности. Обобщение информации из наукометрических баз данных позволило провести форсайт в области технологий фотополимеризации и модернизации оборудования для перехода технологий на следующий этап развития объемной аксиальной литографии, дополненной с применением элементов фотоингибирования смолы, преимущественно двухволновой фотополимеризацией.

Ключевые слова: стереолитография, фотополимеризация, 3D-принтер, послойная печать, объемная печать, фотоингибирование, фотоиницирование

Additive methods of producing polymer products are developing and being introduced into industry at a high rate. At the same time, the requirements for products obtained using these technologies are increasing, which, in turn, leads to modernization of equipment and development of methods and devices for their implementation. The paper considers various designs of devices for the realization of photopolymer printing methods and their development. 3D printers for realization of photopolymer printing technologies such as SLA, DLP, SGC, LOM, LCD, PolyJet, CLIP, DLC and CAL and their features are presented. Generalization of information from scientometric databases allowed to carry out foresight in the field of photopolymerization technologies and equipment modernization for technology transition to the next stage of development of volumetric axial lithography, supplemented with the use of photoinhibition elements of resin, mainly dual-wave photopolymerization.

Keywords: Stereolithography, photopolymerization, 3D printer, layer-by-layer printing, volumetric printing, photoinhibition, photoinitiation

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-42-48

Введение

Современная промышленность, наряду со стандартными массовыми методами производства изделий, в отдельных областях сумела внедрить аддитивные технологии изготовления как прототипов, так и функциональных изделий. Отметим, что эволюцию для большинства конструкций классического оборудования, применяемого для экструзии, вальцевания и других процессов изготовления изделий, можно считать устоявшейся. Существуют справочники и расчетные рекомендации для различных параметров и отдельных узлов экструдеров, вальцов и смесителей закрытого типа [1]. В случае производства изделий методом стереолитографии конструкция 3D-принтеров претерпевает существенные изменения. Это связано с недостатками, присущими технологии в целом. Наблюдается дисбаланс в экономико-технических характеристиках принтера, что выражается в невысокой производительности оборудования при его высокой стоимости и требованиям к квалификации оператора. Существует ряд обзоров, показывающих эволюцию конструкций 3D-принтеров, работающих по FDM технологии [2–4]. В рамках данной статьи мы рассмотрим уст-

ройства для печати с использованием метода стереолитографии. Для данных устройств имеются и некоторые сложности с технологическими ограничениями используемых фотополимерных композиций, временем печати изделия и сложностью изготовления изделий с дискретными волокнами. В значительной степени исправить данные недостатки возможно при изменении конструкции фотополимерного принтера. С учетом вышесказанного, отметим, что 3D-принтеры занимают, в основном, высокомаржинальные области промышленности с мелкосерийным производством.

Цель данного обзора – оценить достижения в области изменения конструкции устройств для 3D-печати с использованием фотополимерных композиций и определить перспективы развития.

Технология печати SLA

Процесс стереолитографии, базирующийся на явлении фотополимеризации, был запатентован в 1986 году Чарльзом Халлом. Самый первый способ SLA при отверждении использовал лазерный луч для избирательного отверждения светочувствительной жидкости до желаемой формы в последовательных слоях. После завершения слоя платформа внутри ванны опускается на опре-

деленную величину вниз по оси Z и лазером отверждается следующий слой. Данный метод является одним из наиболее точных процессов 3D-печати с превосходным качеством поверхности. В зависимости от расположения лазера конструкция принтера может быть с засветкой снизу или сверху, как показано на рис. 1.

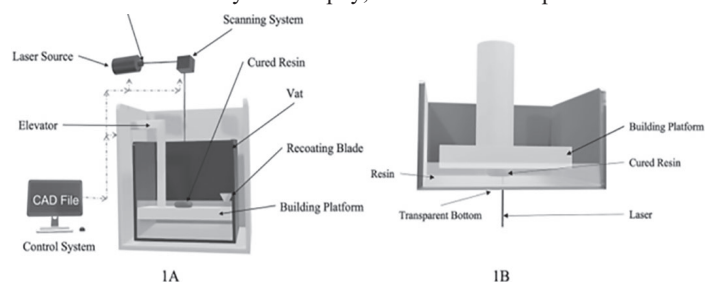


Рис. 1. Схематическое изображение SLA с верхним расположением лазера (1А) и нижним расположением лазера (1В) [5].

Однако авторами некоторых работ были выделены недостатки и ограничивающие факторы, присущие данному методу. Авторы работы [6] указывают на сложность процесса постобработки и окрупчивание изделий с течением времени.

В исследовании [7] в качестве недостатков существующей SLA технологии отмечены:

1. Большой размер оборудования и его высокая стоимость.
2. Срок службы He-Cd лазера 3000 часов и необходимость длительной проходки лазером поверхности светоотверждаемой смолы.
3. Необходимость проектирования опорной конструкции заготовки, чтобы гарантировать адгезию подложки и ручное удаление изделия после печати.

Важным параметром в данной технологии является лазерная плотность, которая определяется следующим образом [8]:

$$E = \frac{\rho}{v h}, \left(\frac{J}{mm^2} \right)$$

где E – плотность энергии, ρ – мощность лазера, v – скорость сканирования, h – расстояние штриховки.

Кроме того, в исследовании [9] авторы оценивают квантовый выход внешней фотолюминесценции (PLQY), который определяется путем деления числа испущенных фотонов (N_{em}) на количество поглощенных фотонов (N_{abs}):

$$PLQY = \frac{\#photons\ emitted}{\#photons\ absorbed} = \frac{N_{em}(\lambda_{ex})}{N_{abs}(\lambda_{ex})}$$

Также в данной работе отмечается одно из важных достоинств SLA технологии с применением в качестве источника излучения лазера. При использовании повышающего преобразования лазерного луча возможно обеспечить выборочное сшивание смолы в объеме (рис. 2). Это позволяет печатать внутри и сквозь детали, ранее напечатанные на 3D-принтере.

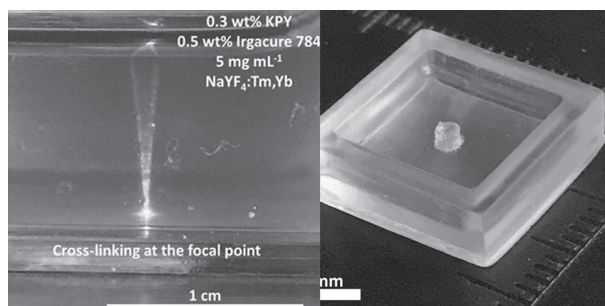


Рис. 2. SLA-печать с использованием в качестве источника света лазера сквозь объем фотополимерной смолы.

Физически пространственное разрешение SLA зависит от размера светового пятна и может быть улучшено за счет применения УФ-лазеров с короткими длинами волн. Однако поскольку схема сканирования «точечно-линейный слой» широко используется, SLA по-прежнему страдает от низкой эффективности печати. Кроме того, дифракционная картинка лазера оказывает значимый эффект на снижение точности печати (рис. 3) [4].

Дальнейшим развитием технологии стала замена УФ-лазера на светодиодную панель. В патенте [10] в качестве УФ-источника ис-

пользована матрица на основе ультрафиолетовых светодиодов для выполнения быстрого формирования широкоформатной экспозиции. Длина волны излучения светодиодной матрицы составляет 385 нм. Ось Z – управление шаговым двигателем для перемещения на заданное расстояние. Схематично устройство принтера представлено на рис. 4.

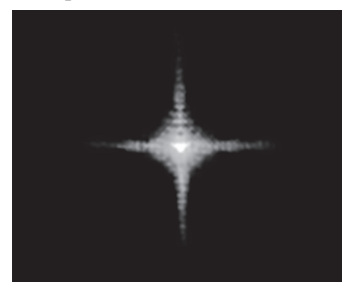


Рис. 3. Дифракционная структура микрооптики, создающая рисунок оптической проекции (масштабная линейка: 100 мкм).

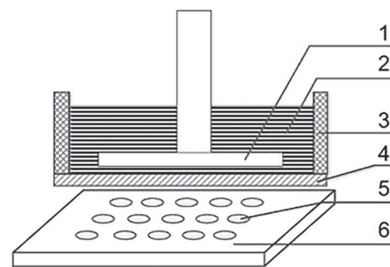


Рис. 4. Схематическое изображение устройства SLA-принтера с использованием панели на основе ультрафиолетовых светодиодов. 1 – рабочая поверхность печати (стол); 2 – фотополимерная композиция; 3 – резервуар для фотополимерной композиции; 4 – экран для проецирования 2D слоев; 5 – УФ-светодиод; 6 – матрица светодиодов.

Несмотря на замену источника УФ-излучения, в работе [11] в качестве недостатков SLA отмечают дороговизну процесса и его трудоемкость, а также ограничение его использования для крупнотоннажного производства.

Однако данный метод широко применяется для печати различных изделий в медицине (рис. 5), ортодонтии и прочих направлениях [12].

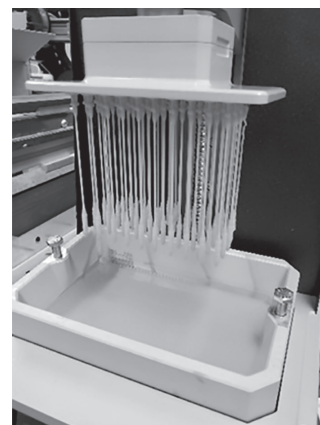


Рис. 5. SLA-печать изделий с использованием УФ-светодиодов.

Технология печати SGC

В 1987 году израильская фирма Cubital впервые заявила о разработке технологии печати Solid Ground Curing (SGC). В процессе SGC используется светочувствительная смола, затвердевающая слоями, как и в процессе SLA. Однако, в отличие от SLA, процесс SGC считается высокопроизводительным производственным процессом. Высокая производительность достигается за счет одновременного отверждения каждого слоя светочувствительной смолы, а не послыюного процесса [6].

Каждый слой отверждается путем засветки ультрафиолетовой лампой. При этом все точки слоя затвердевают одновременно и не требуется окончательного отверждения. Процесс состоит из следующих этапов:

- по заданной геометрической модели и желаемой толщине слоя рассчитывается набор поперечных сечений;

- для каждого слоя изготавливается оптическая маска по форме поперечного сечения;
- платформа покрывается жидким фотополимером;
- над слоем полимера помещается маска, соответствующая поперечному сечению изделия, и пластмасса подвергается воздействию ультрафиолетовой лампы;
- удаление оставшейся жидкости;
- заполнение пустот жидким воском, после его застывания слой стачивается до необходимой толщины шлифовальным диском;
- изделие покрывается слоем жидкого полимера, и процесс повторяется до тех пор, пока не будет получено готовое изделие;
- застывший воск выплавляется и удаляется из изделия.

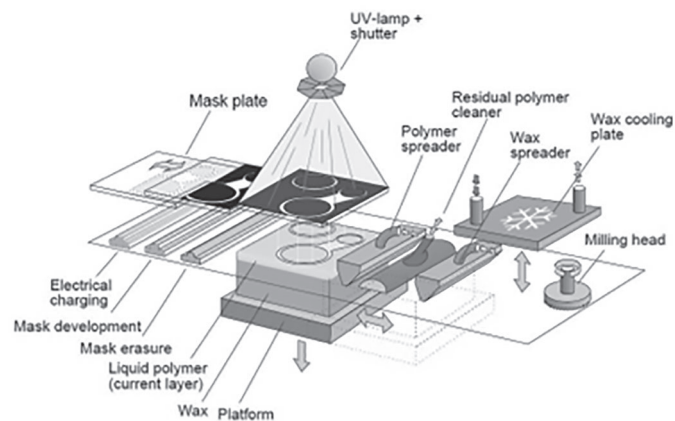


Рис. 6. Схематическое изображение 3D-печати по технологии SGC.

Сечение каждого слоя среза рассчитывается на основе геометрической модели детали и желаемой толщины слоя. Оптическая маска создается в соответствии с каждым поперечным сечением. После выравнивания платформа покрывается тонким слоем жидкого фотополимера. Маска, соответствующая текущему слою, располагается на поверхности жидкой смолы, и смола подвергается воздействию мощной УФ-лампы. Остатки жидкости удаляются с заготовки аэродинамическим скребком. По заготовке распределяют слой расплавленного воска для заполнения пустот. Затем воск затвердевает при прикладывании к нему холодной пластины. Поверхность слоя подравнивается до нужной толщины фрезерным диском. Текущая заготовка покрывается тонким слоем жидкого полимера, и шаги с 4 по 7 повторяются для каждого последующего верхнего слоя, пока не будет обработан самый верхний слой. Воск расплавляется после завершения обработки детали.

Технология печати LOM

Метод ламинирования LOM был разработан в 1980-х годах корпорацией Helisys, получен патент в 1987 году и коммерциализирован в 1991 году для производства 3D-объектов из листов полимера, композитных препрегов (предварительно пропитанных волоконных заготовок), металла, керамических лент или бумаги. Процесс, сочетающий экструзию керамики и фотополимеризацию, был разработан Faes et al. в KU Leuven (Бельгия) при попытке объединить соответствующие преимущества каждой технологии. Была составлена суспензия ZrO_2 , отверждаемая УФ-излучением, состоящая из 30 об.% порошка 3Y-TZP в коммерческой фотополимерной смоле [13]. Схематическое представление технологии печати LOM показано на рис. 7.

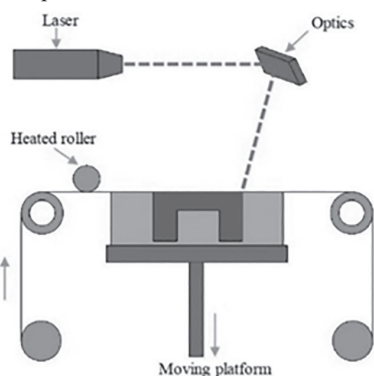


Рис. 7. Схематическое изображение LOM-печати [11].

Авторами [3] отмечены основные недостатки технологии LOM-печати. Во-первых, требуется постобработка изделий, плохое качество поверхности и низкая точность напечатанных изделий. Во-вторых, для данной технологии имеются серьезные ограничения по материалам. Однако следует отметить, что данная технология может быть перспективна при изготовлении армированных изделий.

Технология печати DLP

Основное отличие данной технологии от SLA – источник света. В DLP используется более традиционный источник света, такой как дуговая лампа, которая засвечивает всю поверхность ванны фотополимерной смолы за один проход, что обычно делает DLP производительнее, чем SL. Так же, как и SL, DLP применяют для производства высокоточных деталей с отличным разрешением, но его сходство с SLA также включает в себя те же требования к подделкам и постотверждению. Внешний вид устройства, представленный в патенте [14], показан на рис. 8.

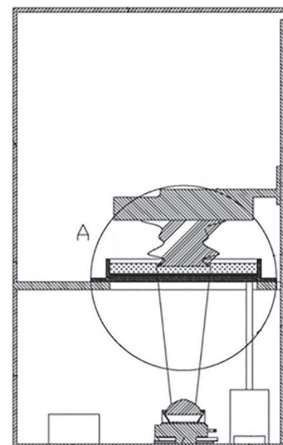


Рис. 8. Схематическое изображение устройства DLP-принтера.

Фотополимеризация в ванне – это процесс, основанный на литографии, определенный стандартом ISO/ASTM 52900:2015(E) как «процесс аддитивного производства, при котором жидкий фотополимер в ванне избирательно отверждается посредством фотополимеризации» [15, 16].

Конструкция принтера также претерпела изменения. На рис. 9 представлена принципиальная схема портативного DLP-принтера в развернутом состоянии, описанная в патенте [17].

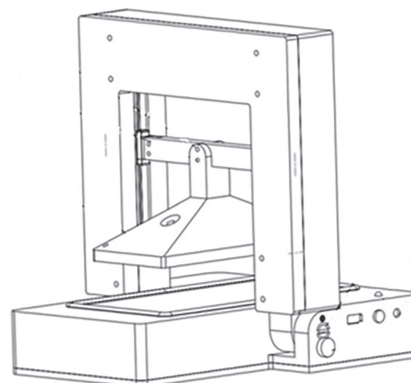


Рис. 9. Схематическое изображение портативного DLP-принтера.

Для получения высокой прецизионности и низкой стоимости устройств использовалась технология цифровых микрозеркальных элементов (Digital Micromirror Device, DMD) для управления отражением света. В патенте продемонстрировано устройство, полученное с использованием DMD чипа. В варианте реализации полезной модели расстояние установки этого источника света и конденсорной линзы от передней панели, фокусирующее свет на передней панели, рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить минимальный нагрев панели. Если переднее и заднее фокусные расстояния соответственно равны f и f' , источник света имеет размер A , а изображение – размер d , то линейные размеры 3D-принтера определяются следующими условиями: $f'/L_2 + f/L_1 = 1$; $L_1/L_2 = A/d_0$ [18].

На примере конкретных вариантов рассмотрим основные применения DLP/SLA принтеров. Авторами работы [19] оценивалась возможность изготовления звукопоглотителей из микроперфорированных панелей с использованием технологии 3D-печати DLP. Эта работа демонстрирует возможности технологии DLP для изготовления MPP и исследует возможности ее проектирования за счет использования разного времени выдержки в производственном процессе для достижения разных размеров отверстий. Полученные результаты в зависимости от времени засветки показаны на рис. 10.

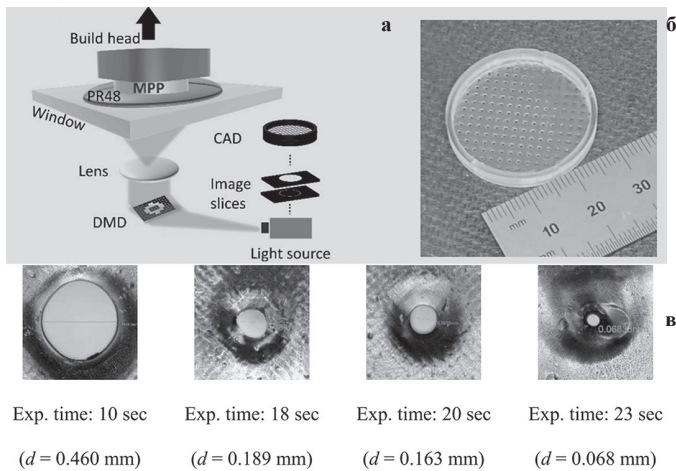


Рис. 10. Изготовление образцов с использованием технологии DLP 3D-печати (а), детальный вид печатного изделия (б), полученного по изображению конструкции; размер отверстия от времени засветки (в).

Исследование фотоотверждаемых порошков на основе энергетических смол, изготовленных методом 3D-печати по DLP технологии, описано в работе [20]. Показана возможность использования указанной технологии в данном направлении и ее перспективность. Технология DLP была исследована для ортодонтических нужд в работе [21]. Также в работах [22, 23] данная технология применялась для нанокompозитных керамических каркасов с использованием кристаллов с низким показателем преломления. При этом, в отличие от SLA печати лазером, данная технология позволяет разом засвечивать большую область, что видно на примере печати крыльчатки рис. 11.

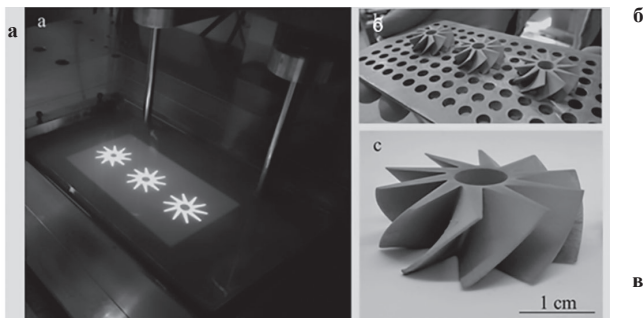


Рис. 11. Изображения процесса DLP-SLA во время печати изделия, по геометрии напоминающего пропеллер (а), необработанных тел на строительной платформе после очистки (б) и пропеллеров зеленый корпус (в).

В работе [24] показано влияние вязкости смол на возможные ограничения печати. Известно, что при малых значениях вязкости смолы снижается сложность печати, и авторами отмечено, что высокая точность достигается при вязкости до 12 Па·с. Важно отметить, что технология DLP-печати позволяет печатать гибкие изделия из модифицированного жидкого изопренового каучука, что показано в работе [25].

Для оценки степени конверсии (α) двойных связей акрилата можно использовать уравнение [26]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{max}}$$

где ΔH_t — энтальпия реакции в момент времени t , полученная путем интегрирования площади под кривой ДСК, а ΔH_{max} — конечное значение энтальпии после полного процесса УФ-отверждения.

Скорость фотополимеризации (R_p) в той же работе определяли с использованием формулы:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0^{theor}}$$

Аналогично SLA-печати, конструкция принтера DLP позволяет размещать проектор не только под ванной, но и сверху (рис. 12). Данный вариант был представлен в патентах [27, 28]. Технология отбрасывания теней DLP может гарантировать, что формованное изделие может достичь эффективного перехода между слоями, поверхность не вызывает ощущения, что наслаивание непрерывное, а скорость формирования очень высокая. При этом данная технология подходит для печати с использованием нескольких фотополимеров, как показано в патентах для устройств [29, 30]. Проблема при использовании нескольких материалов в SL может заключаться в управлении загрязнением сырья при смене различных материалов, используемых в процессе производства.

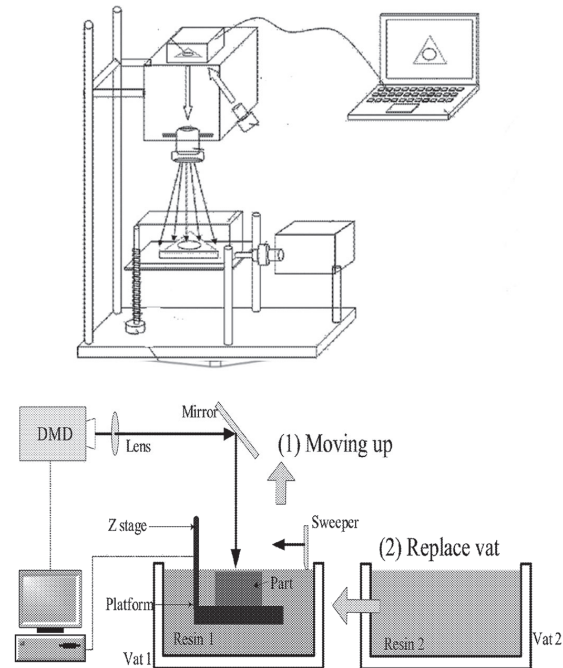


Рис. 12. Схематическое изображение DLP принтеров с верхним расположением проектора.

В качестве недостатка, особенно при SLA и DLP печати, отмечают, что слив и очистка имеющейся смолы перед заменой на другую ванну для смолы может занять много времени и привести к значительным потерям материала.

В патенте [31] установлены три фактора, потенциально влияющие на силу отрыва изделия от поверхности пленки: (1) время воздействия; (2) область изображения; и (3) форма изображения. Также важно отметить, что при наличии пленки с покрытием в ванне, сила отделения детали от поверхности может быть значительно большей и достигать 27,8 Н (для площади изображения 625 мм с экспозицией в 1 секунду). Сила разделения неотвержденной смолы значительно ниже.

Технология печати LCD

Изобретение [32] раскрывает способ быстрого формования смолы, основанный на принципе избирательного регионального пропускания света с использованием LCD дисплея (жидкокристаллический дисплей), относящийся к области техники быстрого формования. Способ характеризуется тем, что включает следующие этапы: размещение резервуара для хранения жидкой смолы над LCD-экраном, послойное экспонирование с использованием метода контактного экспонирования и размещение линзы Френеля между ЖК-экраном и источником света. При этом толщина каждого слоя во время отверждения составляет от 200 до 400 микрон, а именно после того, как слой подвергается воздействию и отверждению, опорная пластина формовочной детали соответственно перемещается вверх на 200–400 микрон под контролем системы перемещения по оси Z, время отверждения

нанесенного слоя составляет от 1 до 8 секунд. В качестве источника света используют мощный светодиод. В соответствии с этим методом точность формования высокая, стоимость низкая, а время отверждения – малое. Схематично данное устройство изображено на рис. 13.

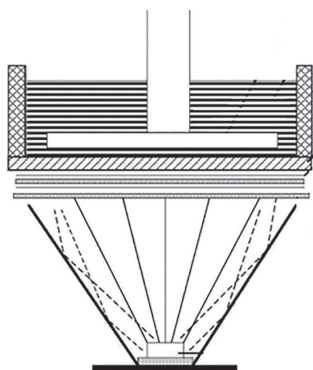


Рис. 13. Схематическое изображение конструкции принтера с LCD-экраном.

Технология LCD-печати для биокерамики с тройными периодическими минимальными поверхностными решетками высокого разрешения показана в [33].

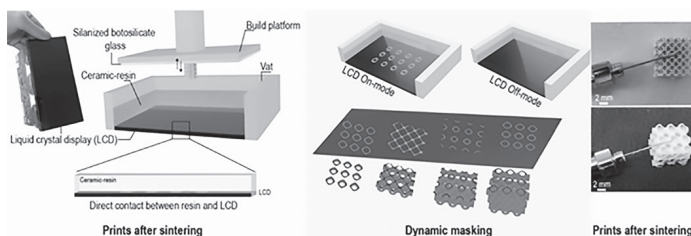


Рис. 14. Принципиальная схема LCD-печати биокерамики.

Данный принтер с простой конструкцией включает одну подвижную часть (платформа печати) и дисплей высокого разрешения под ванной, который создает маску изображения и избирательно облучает поверхность слоя смолы.

Комбинированная LCD-печать с использованием маски подходит для производства биоимпедансных чипов, как показано в [34]. На рис. 15 представлен датчик электрофизиологических измерений, изготовленный по данной технологии.

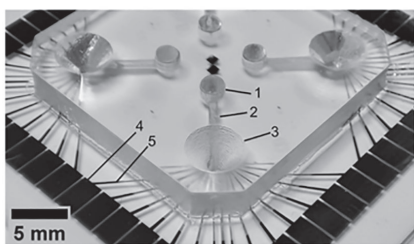


Рис. 15. Конечное устройство, изготовленное с использованием мультитехнологического подхода и предназначенное для электрофизиологических измерений, с четырьмя входными портами с каналами и выходными портами. 1 – выходной порт; 2 – измерительный канал; 3 – входной порт; 4 – электрод; 5 – микроэлектрод входного порта.

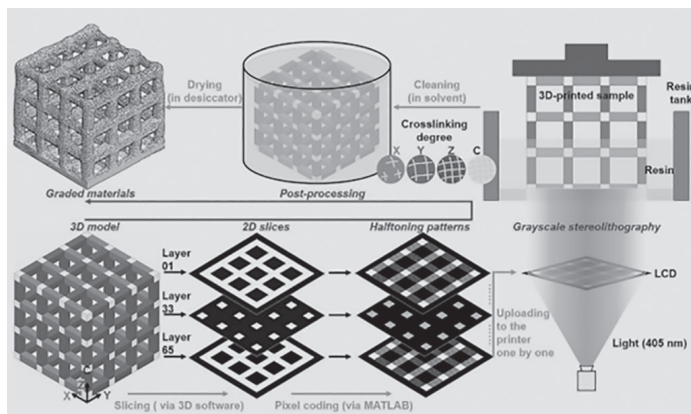


Рис. 16. 3D-печать с полутонами в оттенках серого.

В этом процессе используется LCD-принтер размером с настольный компьютер, что исключает трудоемкое выравнивание и крепление после завершения процесса печати.

Развитием ранее перечисленных исследований стала работа [35], основанная на методах сглаживания и алгоритмах обработки цифровых изображений полутоновой обработкой для создания универсальных файлов для печати, чтобы имитировать уровни шкалы серого. При таком подходе принтер можно использовать для контроля дозы облучения и степени фотополимеризации в каждом печатном слое.

Подготовка бинарных шаблонов для печати: 3D-модель нарезается на фрагменты, и алгоритмы пиксельного кодирования используются для преобразования 2D-фрагментов в двоичные шаблоны, пригодные для прямой печати, состоящие из черно-белых пикселей, имитирующих уровни оттенков серого.

Технология печати PolyJet

Технология PolyJet была изобретена израильской компанией Objet в 2000 г. В 2012 их купили Stratasys. Суть технологии: фотополимер маленькими дозами выстреливается из тонких сопел, как при струйной печати, и сразу полимеризуется на поверхности изготовляемого девайса под воздействием УФ-излучения. Патенты на устройство описаны в [36].

PolyJet использует фотополимеры с большей вязкостью, чем при SLA. В свою очередь, это позволяет использовать и более низкие температуры 30–60°C, при этом композиция имеет вязкость при первой температуре примерно 50–500 сП, и вязкость при второй температуре ниже 20 сП [37, 38].

Системы струйных принтеров, такие как система Objet PolyJet, расплюют фотополимерные материалы на модельный лоток ультратонкими слоями (от 16 до 30 мкм), пока деталь не будет завершена. Каждый слой фотополимера после нанесения струй отверждается УФ-светом, в результате чего получают полностью отвержденные модели, с которыми можно обращаться и использовать немедленно, без последующего отверждения. Гелеобразный опорный материал, предназначенный для поддержки изделий сложной формы, удаляется вручную и струей воды. Он также подходит для эластомеров.

Эти трехмерные 3D-принтеры, основанные на технологии Poly Jet Matrix, могут создавать сложные внутренние структуры из цифровых материалов. OBJET Connex обрабатывает материалы для струйных моделей с помощью специальных сопел для микроструйной печати (рис. 17). Такой процесс может иметь ограничения по выбору основных материалов, поскольку для распыления жидкости может потребоваться определенная её вязкость и температура отверждения [39].

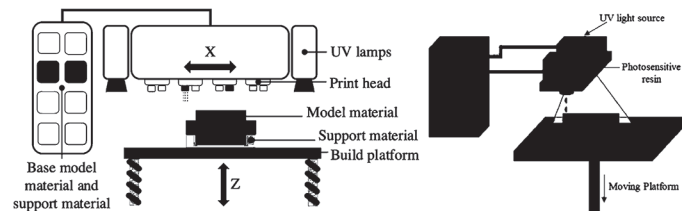


Рис. 17. Схематическое изображение системы PolyJet [40].

Методика измерения показала, что точность PolyJet превосходит точность SLA или DLP [3]. Улучшения в скорости печати, разрешения и масштабируемости ускорят внедрение аддитивного производства в области применения имплантатов. Будущие достижения в области регенеративной медицины, персонализированного здравоохранения и улучшения результатов лечения пациентов значительно выиграют от использования аддитивного производства.

Компьютерная томография с использованием модифицированной технологии аддитивного производства Polyjet, где один материал может имитировать диапазон ослабления излучения мягкими тканями человека [41].

Обнаруженные различия по некоторым параметрам могут привести к внесению корректирующих факторов при дальнейшей разработке вязкоупругой модели, учитывающей не только характеристики фотополимерного материала, но и особенности производства PolyJet [42, 43].

Технологии печати CLIP и DLC с использованием фотоингибиторов

Дальнейшее развитие SLA, DLP и LCD технологий базировалось на снижении времени печати и увеличении прецизионности за счет снижения шероховатости. Новым способом печати стала CLIP технология, описанная в изобретении [44] и представленная на рис. 18.

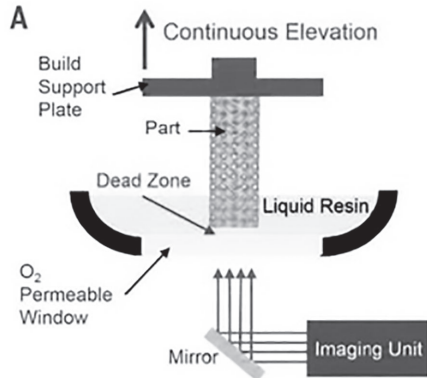


Рис. 18. Схематическое изображение CLIP технологии печати.

Технология базируется на использовании пропускающих кислород материалов, например, в вышеупомянутом изобретении используют пленку из аморфного тефлона марки AF 2400. Толщину печати регулируют расстоянием между поверхностью печати и областью диффузии кислорода, называемой «dead zone» (рис. 18). Это позволяет осуществлять непрерывное проецирование, увеличивая время и точность печати. Кроме того, система может дополнительно включать нагревательный элемент для нагрева смолы, содержащейся в резервуаре для смолы, в целях увеличения диффузии кислорода.

Другим направлением стало изобретение, описанное в [45]. В данной технологии используют двухволновую фотополимеризацию. Уникальным аспектом системы является использование многоцветной системы для достижения объемного рисунка путем фотохимической генерации веществ, инициирующих и ингибирующих полимеризацию при разных длинах волн света (рис. 19).

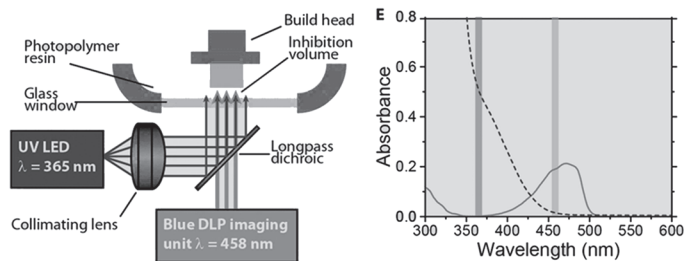


Рис. 19. Схематическое изображение DLC технологии.

Независимый контроль инициирования и ингибирования требует, чтобы фотоиницирующие и фотоингибирующие виды имели дополняющие УФ-спектры поглощения. Как показано на рис. 19, ингибитор демонстрирует очень слабое поглощение в синей области спектра и умеренное поглощение в ближнем ультрафиолете, дополняя спектр поглощения фотоинициатора, который поглощает синий свет ($I_{max} = 470$ nm), но плохо поглощает ближний УФ. Это минимальное перекрытие спектров поглощения в области спектра от ближнего УФ до синего позволяет избирательно инициировать полимеризацию синим светом и ингибировать УФ-светом.

Технологии печати CAL

Очевидно, что SLA/DLP/SL методы добились успехов в конструкции принтеров. Однако для практического применения этих методов существуют три основные проблемы:

1. Пространственное разрешение SLA/DLP/SL физически ограничено размером пятна и толщиной слоя.
2. Требуется последующее удаление связующих и спекание деталей из отвержденного стекла, что приводит к нежелательной объемной усадке и отклонению от заданной формы.
3. Детали печатаются точно или полойно, что сопровождается недостаточной эффективностью печати и ухудшением механических / оптических характеристик.

Что касается уменьшения дефектов при печати, недавно разработали метод компьютерной аксиальной литографии (CAL) [46–49] для 3D-печати (рис. 20), основанной на последовательном освещении под разными углами.

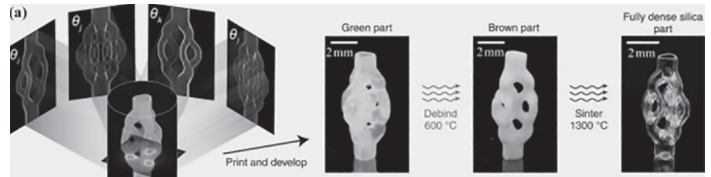


Рис. 20. Схематическое изображение CAL метода печати.

Как ожидается, эта передовая технология откроет двери для объемного аддитивного производства цельностеклянной микро-механики, микрофлюидики и микрооптики произвольной формы. В данной технологии используется сложная математика, которая с применением преобразования Радона раскладывает световой спектр на синопаммы. Далее с использованием фильтров Рама-Лака из полученных синопамм генерируется накопленное трехмерное распределение интенсивности, так что за одну операцию с одним этапом разработки генерируется трехмерная часть произвольной заданной пользователем геометрии. По данной технологии значительно увеличивается время печати, однако несколько снижается точность печати.

Заключение

Можно отметить значительные изменения в совершенствовании устройств стереолитографии, которые обусловлены, в первую очередь, необходимостью решения возникающих проблем по скорости печати, точности печати и получению высоких механических свойств. Отметим, что при появлении нового метода печати от SLA/DLP/LSD к CLIP/DLS и CAL технологиям несколько усложняется математика процесса и составы фотоотверждаемых смол, а на начальных этапах может немного снижаться детализация.

Проведя форсайт промышленности и производителей аддитивного оборудования для стереолитографии в данном исследовании, авторы данной работы сделали следующее предположение: наиболее перспективным направлением для данной технологии в области конструкции оборудования в ближайшее время будет разработка технологии объемной аксиальной литографии, дополненной применением элементов фотоингибирования смолы, преимущественно двухволновой фотополимеризацией, описанной в методе DLC.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0007 на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

Литература

1. Калинин Э.Л., Калинин Е.И., Саковцева М.Б. Оборудование для литья пластмасс под давлением. Расчет и конструирование. М.: Машиностроение, 1985. 256 С.
2. Lakkala P. et al. Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review // International journal of pharmaceuticals: X. 2023. Т. 5. С. 100159. DOI: 10.1016/j.ijpx.2023.100159.
3. Mobarak M.H. et al. Recent advances of additive manufacturing in implant fabrication – a review // Applied Surface Science Advances. 2023. Т. 18. С. 100462. DOI:10.1016/j.apsadv.2023.100462.
4. Luo H. et al. Additive, subtractive and formative manufacturing of glass-based functional micro/nanostructures: a comprehensive review // Materials & Design. 2023. С. 112285. DOI:10.1016/j.matdes.2023.112285.
5. Lakkala P. et al. Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review // International journal of pharmaceuticals: X. 2023. Т. 5. С. 10015. DOI: 10.1016/j.ijpx.2023.100159.
6. Milton Dale Meisner, Robin Wynne Nack Meisner. Three-dimensional modelling and/or manufacturing apparatus, and related processes US10137636B2, B29C 64 / 38, B29C 47 / 00, B29C 47 / 0045 2018. P. 30.
7. Wu Jie. High-precision laser photocuring 3D (three dimensional) printer CN103522546. B29C 67/00 2013. P. 9.

8. Atabak Ghanizadeh Tabriz, Hannah Kuofie, James Scoble, Sam Boulton, Dennis Douroumis. Laser Sintering for printing pharmaceutical dosage forms // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2023. C. 104699. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104699>.
9. Zhakeyev A. et al. Upconversion 3D printing enables single-immersion multi-material stereolithography // *Applied Materials Today*. 2023. T. 32. – C. 101854. DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101854.
10. Chen Jimin, Huang Kuan, Huang Chao. A kind of large format LED dot matrix panel exposure quick molding method CN103707510B B29C 67/00 2013. P. 6.
11. Mobarak M. H. et al. Recent advances of additive manufacturing in implant fabrication – a review // *Applied Surface Science Advances*. 2023. T. 18. C. 100462. DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100462.
12. Gallup N. et al. Parametric nasopharyngeal swab for sampling COVID-19 and other respiratory viruses: Open source design, SLA 3-D printing and UV curing system // *Hardware X*. 2020. T. 8. C. 100135. DOI: 10.1016/j.ohx.2020.100135.
13. Zhou Y. et al. Stimulate hydropower output of mega cascade reservoirs using an improved Kidney Algorithm // *Journal of cleaner production*. 2020. T. 244. C. 118613. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118613.
14. Li Houmin, Xu Beibei, Wang Yikun, Liu Zhenliang, Zhu Kaiqiang, Fan Yiyang. Photocuring 3D printer and 3D printing method CN107428076 B29C 64/124, B29C 64/20, B33Y 10/00, B33Y 30/00. 2020. P. 19.
15. ISO/ASTM Standard 52900:2015(E), Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA; 2015.
16. Mott M., Evans J. R. G. Zirconia/alumina functionally graded material mae by ceramic ink jet printing // *Materials Science and Engineering: A*. 1999. T. 271. N. 1/2. C. 344–352. DOI: 10.1111/J.1151-2916.1999.TB01982.
17. Guo Wenhua, Ma Yaojun, He Chen, Dragon King Qiang, Lu Bingheng. A kind of control system based on portable DLP printer and visible photopolymer resin Method of printing CN 110271187A, B29C 64/124, B29C 64/393, B33Y 30/00, B33Y 50/02. 2019. P. 9.
18. Hou Feng. Photo-curing 3D (Three Dimensional) printer and imaging system there of CN203697483U, B29C 67/00 2014. P.17.
19. Carbajo J., Nam S. H., Fang N. X. Fabrication of Micro-Perforated Panel (MPP) sound absorbers using Digital Light Processing (DLP) 3D printing technology // *Applied Acoustics*. 2024. T. 216. C. 109788. DOI: 10.1016/j.apacoust.2023.109788.
20. Li M. et al. Study of photocurable energetic resin based propellants fabricated by 3D printing // *Materials & Design*. 2021. T. 207. C. 109891. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109891.
21. Barone S. et al. Development of a DLP 3D printer for orthodontic applications // *Procedia Manufacturing*. 2019. T. 38. C. 1017–1025. DOI: 10.1016/j.promfg.2020.01.187.
22. Xue R. et al. DLP printing of BT/HA nanocomposite ceramic scaffolds using low refractive index BT crystals // *Journal of Materiomics*. 2023. DOI: 10.1016/j.jmat.2023.11.004.
23. Komissarenko D. et al. DLP 3D printing of high strength semi-transparent zirconia ceramics with relatively low-loaded UV-curable formulations // *Ceramics International*. 2023. T. 49. N. 12. C. 21008–21016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.236.
24. Fernandes J. G. et al. Study of mixing process of low temperature co-fired ceramics photocurable suspension for digital light processing stereolithography // *International*. 2021. T. 47. N. 11. C. 15931–15938. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.167.
25. Strohmeier L., Frommwald H., Schlögl S. Digital light processing 3D printing of modified liquid isoprene rubber using thiol-click chemistry // *RSC advances*. 2020. T. 10. N. 40. C. 23607–23614. DOI: 10.1039/D0RA04186F.
26. Mendes-Felipe C. et al. Photocurable magnetic materials with tailored functional properties // *Composites Part C: Open Access*. 2021. T. 5. C. 100143. DOI: 10.1016/j.jcomc.2021.100143.
27. Wang Jian, Xigu Tianbo. Light-curing three-dimensional printer based on digital light processing (DLP) projection CN103302860A B29C 67/00 2013. P.6.
28. Kim H.C. et al. Slice overlap-detection algorithm for process planning in multiple-material stereolithography // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010. T. 46. C. 1161–1170. DOI: 10.1007/s00170-009-2181-x.
29. Wicker, R., Medina F, and Elkins, C (2009), Multi material stereolithography, U.S. Pat. No. 7,556,490; Choi, J W. MacDonald, E. Wicker, R (2010), Multi-material microstereolithography, *Int. J. Adv. Manuf. Technol*, Vol. 49, pp. 40 543–551. DOI:10.1080/1745 2759.2012.721119.
30. Han L., Suri S, Schmidt C.E. and Chen S. Proceedings of Annual Solid Freeform Fabrication. Symposium. Austin. Texas. (2010). Fabrication of three-dimensional scaffolds for heterogeneous tissue engineering // *Biomed Microdevices*. N. 12. PP. 721–725. DOI: 10.1007/s10544-010-9425-2.
31. Yong Chen, Chi Zhou. Digital mask-image-projection-based additive manufacturing that applies shearing force to detach eachadded layer US9120270B2 B29C 47/04, B29C 67/00 2013. P. 38.
32. Chen Jimin, Huang Kuan, Fang Haobo. Quick resin forming method based on LCD (liquid crystal display) selective regional light transmission principle CN103722745, B29C 67/00 2013. P. 6.
33. Iman Roohan, Ali Entezari, Hala Zreiqat. Liquid crystal display technique (LCD) for high resolution 3D printing of triply periodic minimal surface lattices bioceramics // *Additive Manufacturing*. 2023. V. 74. P. 103720. DOI: 10.1016/j.addma.2023.103720.
34. Julia Linert and et. Combined masked LCD-printing and microfabrication for bioimpedance-chips // *Micro and Nano Engineering*. 2022. V.16. P. 100159. DOI: 10.1016/j.mne.2022.100159.
35. Guanghai Fei and et. Digital halftoning for printer-independent stereolithography of functionally graded materials // *Combined mask-based LCD printing and microfabrication of bioimpedance chips*. DOI: 10.1016/j.mne.2022.100159.
36. Nicholas Merz. Inkjet printer for printing on a three-dimensional object and related apparatus and method US20130342592A1 B4.3/00 2012. P. 16.
37. Eduardo Napadensky. Compositions and methods for use in three dimensional model printing US7183335B2 C08G 75/04, CSK 5/37, C08K 3/26, CSK 5/04. 2000. P. 22.
38. Benjamin J Sun, Dan Ammon. Three-dimensional fabricating material systems and methods for producing layered dental products US10299896B2 A61K 6/08. A61C 13/00. 2019. P. 25.
39. Khalil. S., Nam. J, Sun W. Multi-nozzle deposition for construction of 3D iopolymer tissue scaffolds // *Rapid Prototyping Journal*. 2005. Vol. 11 (1). PP. 9–17. DOI: 10.1108/13552540510573347.
40. Xingjian Weia, Na Zou, Li Zeng, Zhijian Pei. PolyJet 3D printing: Predicting color by multilayer perceptron neural network // *Annals of 3D Printed Medicine*. 2022. V. 5. P.100049. DOI: 10.1016/j.stlm.2022.100049.
41. Sepideh Hatamikia and et. Additively manufactured test phantoms for mimicking soft tissue radiation attenuation in CBCT using Polyjet technology // *Zeitschrift für Medizinische Physik*. 2023. V. 33. P. 168–181. DOI: 10.1016/j.zemedi.2022.05.002.
42. P. Gaya, D. Blancoa, F. Pelayoa, A. Noriegaa, P. Fernández. Analysis of Factors Influencing the Mechanical Properties of Flat PolyJet Manufactured Parts // *Procedia Engineering*. 2015. V. 132. P. 70–77. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.12.481.
43. Roman Vdovin, Tatiana Tomilina, Vitaly Smelov, Maria Laktionova. Implementation of the additive PolyJet technology to the development and fabricating the samples of the acoustic metamaterials // *Procedia Engineering*. 2017. V. 176. P. 595–599. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.302.
44. Karl Willis, Eric Jamesson Wilhelm, Pierre Pascal Anatole Lin, Arian Aziz Aghababaie, Qiang Zheng. 3D print adhesion reduction during cure process/ Pat US S9782934B2 B29C 67 / 00, B29K 105 / 00. 2017. P.13.
45. D. Beer and et. Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning. // *Science advances*. 2019. V. 5(1). P. 8723. DOI: 10.1126/sciadv.aau8723.
46. Hong Luo and et. Additive, subtractive and formative manufacturing of glass-based functional micro/nanostructures: A comprehensive review // *Materials & Design*. 2023. V. 233. P. 112285. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112285.
47. Kelly B.E. and et. Computed Axial Lithography (CAL): Toward Single Step 3D Printing of Arbitrary Geometries // *Computer Science, Engineering*. 2017. P. 11. DOI: 10.48550/arXiv.1705.05893.
48. Kelly R.B., Panas M.S., Spadaccini C.H., Indrasen B.T. System and method for computed axial lithography (CAL) for 3D additive manufacturing. US 10647061B2. B29C 64/30, B29C 64/393. 2020. P.12.
49. Loterie D. et al. Volumetric 3D printing of elastomers by tomographic back-projections // *Engineering, Materials Science*. 2018. P.12. DOI: 10.13140/RG.2.2.20027.46889.

**Модификация полиуретановых латексов марки Аквапол®
полимер-полимерными комплексами для производства
волокнуто-пористых полимерных композиционных материалов**

**Modification of polyurethane latexes of the Aquapol® brand
with polymer-polymer complexes for the production
of fibrous-porous polymer composite materials**

Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА, Н.Р. ЛОТОЦКИЙ, О.В. КОЖЕВНИКОВА

G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA, N.R. LOTOTSKIY, O.V. KOZHEVNIKOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия
The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

kick119311@yandex.ru

В работе представлены результаты модификации водных дисперсий полиэфируретанов марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта для получения волокнуто-пористых композиционных материалов типа искусственных и синтетических кож.

Ключевые слова: полимер-полимерные комплексы, полиуретановые дисперсии, волокнустые основы, искусственные кожи

The paper presents the results of modification of aqueous dispersions of polyetherurethanes of the Aquapol® brand with polymer-polymer complexes based on polyacrylic acid and polyvinyl alcohol to obtain fibrous-porous composite materials such as artificial and synthetic leather.

Keywords: polymer-polymer complexes, polyurethane dispersions, fibrous bases, artificial leathers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-49-52

Ассортимент волокнуто-пористых полимерных композиционных материалов (ВП ПКМ), выпускаемых на основе латексов, достаточно широк, он включает в себя искусственные кожи для одежды и обуви, подкладочные и переплетные материалы, жёсткие искусственные кожи типа картонов, материалы технического назначения и др.

В основе производства всех вышеперечисленных материалов лежат процессы импрегнирования волокнустых основ полимерным связующим и/или формирования покрытий, а также направленного структурообразования полимера как при пропитке, так и при нанесении. Как правило, все базовые полимерные композиции для производства волокнуто-пористых материалов и покрытий для достижения необходимых характеристик готовой продукции требуют дополнительной модификации.

В случае материалов технического назначения это может быть введение антипиренов для обеспечения пожарной безопасности, различных наполнителей для придания специальных свойств – радиопоглощения, радиопрозрачности, повышенной термостойкости и др. Для материалов одежного и обувного ассортимента модифицирующие добавки должны способствовать обеспечению высоких показателей гигиенических свойств [1, 2].

Одним из перспективных видов таких добавок являются интерполимерные комплексы, возможность применения которых для модификации растворов полиэфируретанов (ПЭУ) при их переработке методом фазового разделения в среде осадителя была показана в работе [3], а для модификации латексов – в работе [4].

Известны работы [5, 6], где для создания синтетических кож одновременно применяются водные дисперсии на основе бутадиеновых (СКД) и бутадие-нитрильных (СКН) каучуков и растворы ПЭУ в диметилформамиде (ДМФА). Первые используют для импрегнирования нетканых основ, вторые – для формирования высокопористых лицевых покрытий. Возможны также варианты последовательного импрегнирования волокнустых основ сначала латексом, затем раствором полимера.

Последний подход при создании композиций интересен с точки зрения регулирования процесса структурообразования, поскольку приводит к большей вариативности получаемых материалов вследствие образования в структуре нетканого полотна дополнительной системы макро- и микропор при фазовом разделении раствора и отложения связующего на волокне, предварительно обработанном каучуковой дисперсией. В этом случае также возможна модификация пропитывающих дисперсий полимер-полимерными комплексами для регулирования адгезии каучука к полиэфирным волокнам и увеличения гидрофильности нетканой основы.

Цель работы – модификация полиуретановых дисперсий марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами, стабилизированными водородными связями, для создания волокнуто-пористых полимерных композиционных материалов.

В качестве объектов исследования использованы водные дисперсии полиуретанов отечественного производителя ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) марок: Аквапол® 10, полученный на основе ароматического диизоционата, сухой остаток – 38%, вязкость – 100 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$); Аквапол® 11, полученный на основе ароматического диизоционата, сухой остаток – 42%, вязкость – 300 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$); Аквапол® 21, полученный на основе алифатического диизоционата, сухой остаток – 48%, вязкость – 100 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$), и Аквапол® 22, полученный на основе алифатического диизоционата, сухой остаток – 32%, вязкость – 100 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$) [7].

Для модификации латексных систем использовали водорастворимые полимеры и полимер-полимерные комплексы на их основе: поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$, с содержанием ацетатных групп 10% (Celvol, США), полиакриловую кислоту (ПАК) с молекулярной массой $2 \cdot 10^5$, ТУ 6-02-137-91 (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. ак. В.А. Каргина с опытным заводом», Дзержинск, Россия).

Инфракрасную спектроскопию плёнок проводили на приборе Nicolet 6700 (ThermoScientific, США); деформационно-прочностные

характеристики плёнок из латексов определяли на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 4411 (США) по ГОСТ 14236–81; гигроскопичность и влагоотдачу плёнок определяли в эксикаторе с серной кислотой по ГОСТ 8971–78; паропроницаемость плёнок определяли в эксикаторе с серной кислотой по ГОСТ 22900–78; оптическую плотность реакционной смеси определяли на спектрофотометре марки «КФК-3-01» (ЗАО НПО «ТЕХНОКОМ», Россия); потенциметрическое титрование и измерение pH растворов проводили на pH-метре типа pH-121 со стеклянным (для измерения) и хлоркалийным (для сравнения) электродами.

На начальном этапе получали интерполимерный комплекс ПАК-ПВС путём простого смешения исходных комплексообразующих полимеров. При достижении pH критического комплексообразования в систему вводили латексы. Обратный порядок ввода приводил к мгновенной коагуляции латекса еще до момента образования в нем полимер-полимерного комплекса.

Полимер-полимерные комплексы ПАК-ПВС получали при смешении эквимольных водных растворов исходных комплексообразующих полимеров с концентрацией 0,3 М при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, pH регулировали 1 N раствором соляной кислоты.

Известно, что поликомплексы, стабилизированные водородными связями, образуются при переходе к кислым средам, когда диссоциация карбоксильной группы поликислоты подавлена. Образование наибольшего количества водородных связей происходит при критическом pH комплексообразования (значение pH, соответствующее экстремуму на кривой изменения оптической плотности).

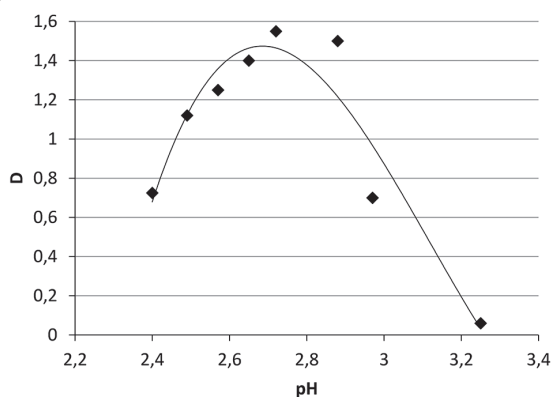


Рис. 1. Зависимость оптической плотности эквимольного раствора ПАК-ПВС от pH среды. $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$ моль/л.

Видно (рис. 1), что оптическая плотность при подкислении смеси резко возрастает и достигает максимальных значений при pH, равном 2,7, что соответствует показателю критического комплексообразования для поликомплекса ПАК-ПВС.

В поликомплексы, полученные при критическом значении pH, вводили полиуретановые дисперсии марки Аквапол 10, Аквапол 11, Аквапол 21 и Аквапол 22 при соотношении поликомплекс:латекс, равном 1:1. При этом в полимерной композиции происходила потеря агрегативной и седиментационной устойчивости латексных частиц с образованием коагулома.

Известно [8], что частицы поликомплексов ПАК-ПВС имеют преимущественно глобулярную структуру, и их средний диаметр составляет от 1 до 3 мкм, тогда как в работах [9] было показано, что размер частиц ПЭУ дисперсий марки Аквапол® находится в диапазоне от 50 до 200 нм. Поэтому можно предположить, что при критическом pH комплексообразования в момент введения ПЭУ дисперсии на первом этапе происходит адсорбция более мелких глобул латекса на поверхности частиц поликомплекса с последующей потерей агрегативной и седиментационной устойчивости полиэфируретановой дисперсии.

Согласно данным производителя, а также в ранее проведённом исследовании [10], было показано, что полиуретановые дисперсии марок Аквапол 10 и Аквапол 11 синтезированы с использованием ароматического, а латексы марок Аквапол 21 и Аквапол 22 – с использованием алифатического диизоцианата.

В данной работе это подтверждено результатами инфракрасной спектроскопии плёнок из ПЭУ-дисперсий. На спектрах (рис. 2а,

2б) присутствуют полосы поглощения в области $1600\text{--}1575\text{ см}^{-1}$, и более интенсивная – в области $1525\text{--}1475\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ароматического кольца. Интенсивная полоса поглощения в области $1225\text{--}1172\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям ароматического кольца, имеющего заместители в положении 1,2 или 1,4. Наличие вышеуказанных полос подтверждает, что при синтезе полиуретановых дисперсий марки Аквапол 10 и Аквапол 11 был использован 4,4-дифенилметандиизоцианат. Наличие интенсивных полос поглощения в области спектра $1170\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания группы R-OH в третичных спиртах и их производных, а также простых эфирах.

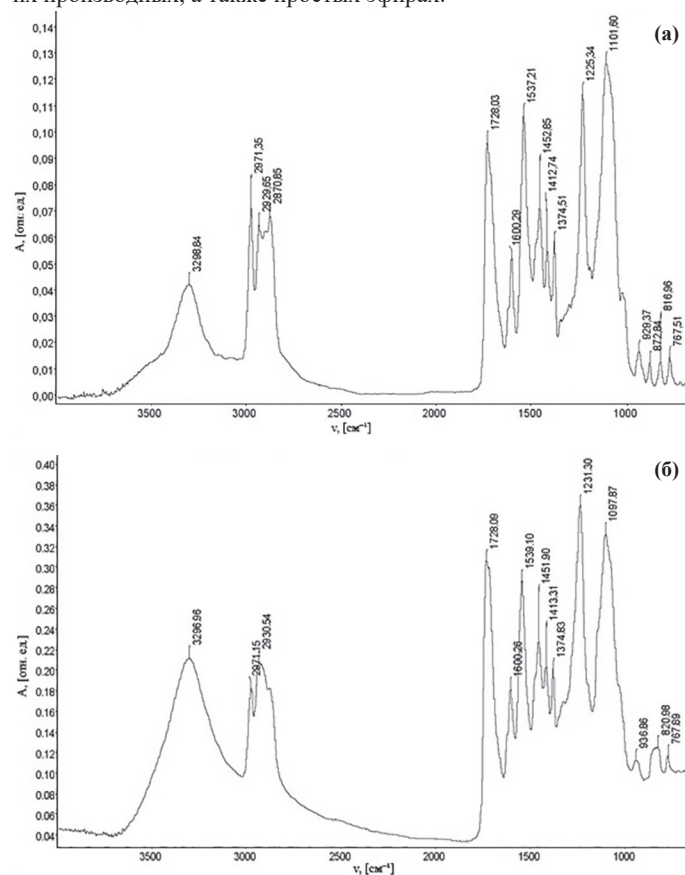


Рис. 2. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 10; б – Аквапол 10-ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

На спектрах ПЭУ-дисперсий марки Аквапол 21 и 22 (рис. 4а и 5а) присутствуют широкие полосы сильной интенсивности $2880\text{--}2970\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям алкильных группировок, в том числе с присоединёнными гетероатомами кислорода и азота. Эти данные, а также отсутствие полос поглощения, характерных для ароматических колец, позволяют утверждать, что при синтезе латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 был использован полиалкилдиизоцианат, например, гексаметилендиизоцианат.

Наличие широкой полосы в области $1250\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям группы --C--O--C-- в сложных эфирах карбоновых кислот, тогда как полоса поглощения в области $1200\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям группы --C--O--C-- в высших эфирах, в том числе адипиновой и себаценовой кислоты.

Проведённый спектральный анализ позволяет сделать вывод, что при синтезе полиуретановых дисперсий марок Аквапол 10 и 11 использован 4,4-дифенилметандиизоцианат и простой полиэфир, предположительно – полиоксипропилендиол. Для латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 при синтезе использованы алифатический гексаметилендиизоцианат и сложный эфир, предположительно – полибутиленгликольадипидинат.

В процессе модификации полиэфируретановых дисперсий полимер-полимерными комплексами возможно образование межмолекулярных водородных связей не только между макромолекулами комплексообразующих полимеров (ПАК и ПВС), но и между --NH-- группой полиуретана и лабильным водородом группы --COOH

поликислоты, между карбонильной группой уретановой группировки и гидроксильной группой поливинилового спирта, а также другие варианты. Такое кооперативное взаимодействие приводит к перегруппировкам Н-связей, что находит отражение в спектрах плёнок, полученных из ПЭУ-дисперсий модифицированных ИПК.

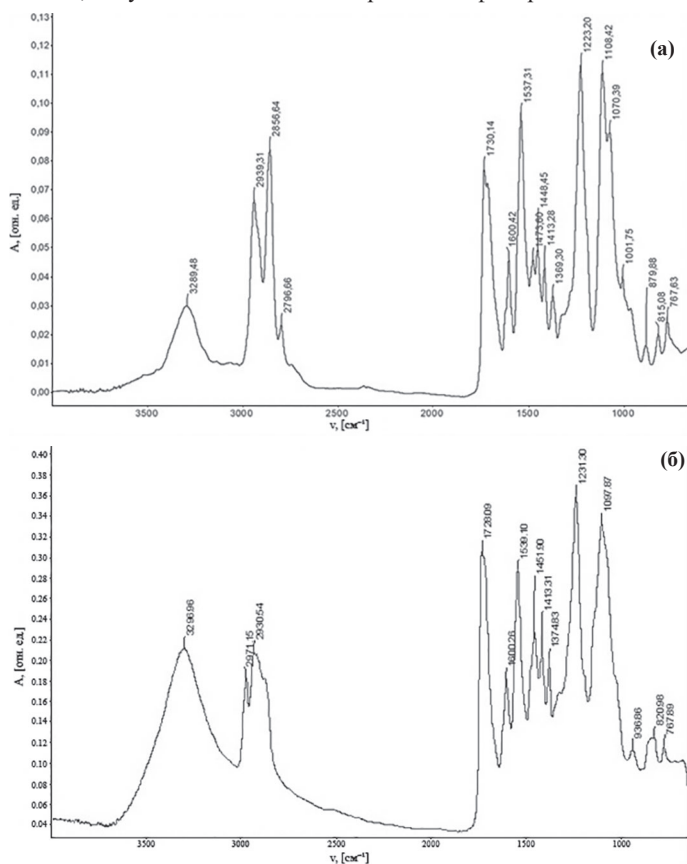


Рис. 3. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 11; б – Аквапол 11– ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

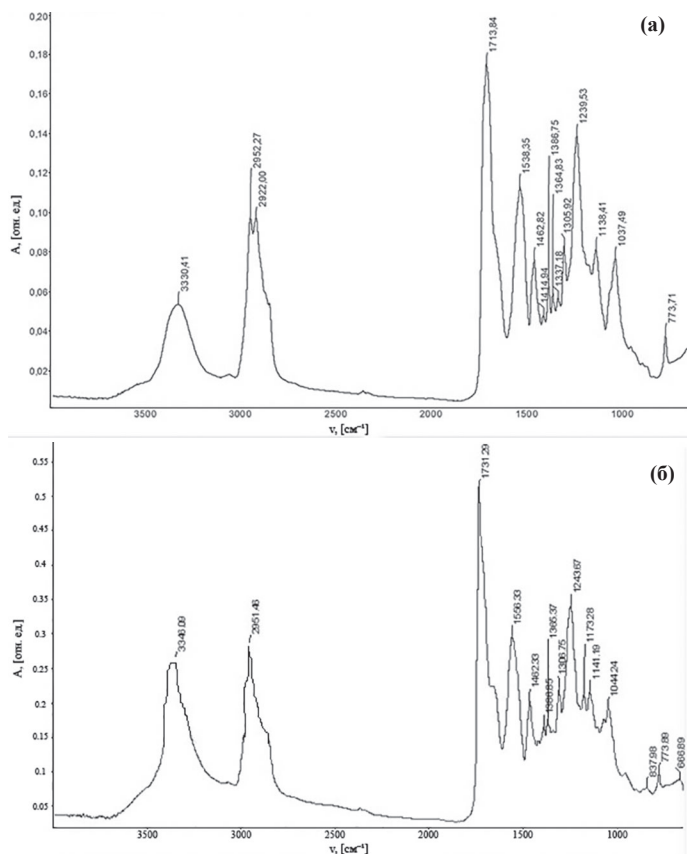


Рис.4. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 21; б – Аквапол 21–ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

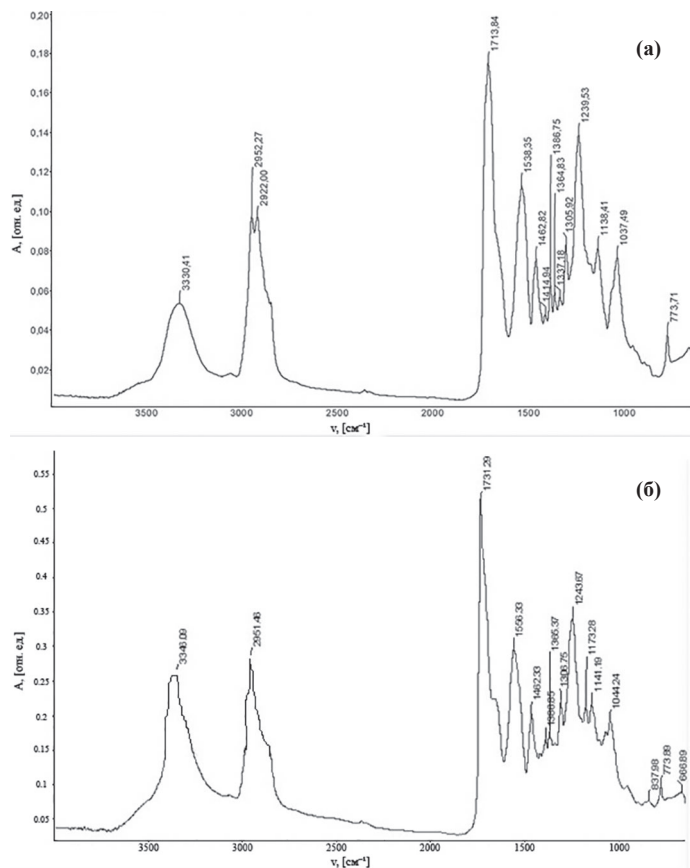


Рис. 5. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 22; б – Аквапол 22–ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

Так, на спектрах пленок из композиций Аквапол 10 : ИПК ПАК–ПВС и Аквапол 11 : ИПК ПАК–ПВС (рис. 26, 36) можно увидеть изменения в положении полос поглощения ОН-группы в интервале частот от 2770 до 2970 см⁻¹. Видно, что вместо двух пиков с частотой 2930 см⁻¹ и 2860 см⁻¹ происходит образование одного в интервале 2930 см⁻¹. Такая перегруппировка может свидетельствовать об образовании водородных связей между ОН-группами поливинилового спирта и карбонильными группами поликислоты в поликомплексе, что доказывает наличие комплекса ПАК-ПВС в плёнках, полученных из модифицированных дисперсий.

На спектрах плёнок, полученных из ПЭУ латексов марки Аквапол 21, Аквапол 22 (рис. 46, 56), модифицированных ИПК ПАК-ПВС, полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям группы –CONHR сдвигается в область более низких значений частот от 3362 до 3315 см⁻¹, а также возрастает её интенсивность, тогда как полоса, характеризующая валентные колебания ОН-группы, остаётся практически неизменной при добавлении поликомплекса. В интервале валентных колебаний сложноэфирной группы от 1230 до 1169 см⁻¹ происходит увеличение интенсивности полос поглощения, а также сужение пиков. Можно предположить, что изменение частоты и интенсивности полос поглощения амидной и сложноэфирной группировок свидетельствует об их участии в образовании межмолекулярных водородных связей, как между макромолекулами полиэфиуретана, так и между макромолекулами полиэфиуретана и комплексообразующими полимерами.

На основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что при модификации полиуретановых дисперсий марок Аквапол 10, Аквапол 11, полученных на основе ароматического диизоцианата и простого полиэфира, поликомплекс присутствует в плёнках в качестве наполнителя. В этом случае, предположительно, образование межмолекулярных водородных связей не происходит вследствие стерических факторов из-за ароматической природы диизоцианата.

В случае с ПЭУ дисперсиями марок Аквапол 21 и Аквапол 22, синтезированных на основе алифатического диизоцианата и сложного полиэфира, возможно образование межмолекулярных

Н-связей между –NH группой уретановой группировки и –COOH группой полиакриловой кислоты, вследствие большей доступности образующих водородные связи групп. Между полиакриловой кислотой и поливиниловым спиртом также происходит образование водородных связей. Это наиболее заметно на спектре образца, полученного из латекса Аквапол 22, где вместо двух пиков с частотой 2952 и 2922 см⁻¹ при модификации ИПК ПАК: ПВС образуется одна полоса поглощения с частотой 2951 см⁻¹, характерной для валентных колебаний связанной –ОН группы.

В работе проведены исследования деформационно-прочностных свойств плёнок, полученных из латексов Аквапол, модифицированных ИПК ПАК : ПВС (табл. 1).

Таблица 1 Деформационно-прочностные характеристики пленок, полученных из латексов Аквапол®.

Образец плёнки	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Аквапол 10	18±0,1	301±1
Аквапол 11	21±0,1	360±1
Аквапол 21	34±0,1	167±1
Аквапол 22	43±0,1	18±1
Аквапол 10+ИПК ПАК : ВС	16±0,1	250±1
Аквапол 11+ИПК ПАК : ПВС	19±0,1	302±1
Аквапол 21+ИПК ПАК : ПВС	45±0,1	135±1
Аквапол 22+ИПК ПАК : ПВС	51±0,1	12±1

Видно, что при модификации латексов марки Аквапол 10 и Аквапол 11 прочность при разрыве снижается незначительно, тогда как показатель относительного удлинения уменьшается в среднем на 20%. Это объясняется тем, что поликомплекс ПАК-ПВС выступает в роли наполнителя, тем самым снижая эластичность.

Модификация латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 приводит к увеличению показателя прочности при разрыве пленок в среднем на 25%, при этом показатели относительного удлинения при разрыве снижаются. Рост показателя прочности при разрыве в этом случае можно объяснить возможностью образования межмолекулярных водородных связей как между макромолекулами полиэфируретана и комплексообразующими полимерами, так и между ПАК и ПВС.

В работе определены основные показатели гигиенических свойств латексных плёнок, модифицированных ИПК (табл. 2).

Таблица 2. Гигиенические свойства пленок, полученных из латексов Аквапол®.

Образец плёнки	Паропроницаемость, П, мг/(см ² ·ч)	Гигроскопичность, Г, %	Влагоотдача, В, %
Аквапол 10	2,2	3,5	3,3
Аквапол 11	2,5	2,4	2,3
Аквапол 21	1,8	2,3	2,1
Аквапол 22	1,1	2,5	2,4
Аквапол 10 + ИПК-ПАК-ПВС	10,1	8,2	6,1
Аквапол 11 + ИПК-ПАК-ПВС	9,5	6,5	6,4
Аквапол 21 + ИПК ПАК-ПВС	6,5	4,5	3,3
Аквапол 22 + ИПК-ПАК-ПВС	8,4	5,7	4,8

Видно, что при модификации латексов марки Аквапол показатели паропроницаемости возрастают от 2,2 до 10,1 мг/(см²·ч) и практически соответствуют паропроницаемости натуральных кож. Увеличение более чем в два раза показателей гигроскопичности и влагоотдачи также можно объяснить наличием в материале поликомплексов, обладающих, благодаря своей двукратной ленточной структуре типа «застёжка-молния», высокой транспортной активностью по отношению к парам воды.

Таким образом, в работе проведена модификация полиэфируретановых латексов марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта с целью получения композиций для производства волокнисто-пористых полимерных материалов типа искусственных и синтетических кож.

Выявлено, что при модификации интерполимерным комплексом ПАК-ПВС полиэфируретановых латексов Аквапол 10 и Аквапол 11, синтезированных на основе ароматического диизоцианата, не образуются межмолекулярные водородные связи между макромолекулами полиэфируретана и комплексообразующими полимерами. При модификации латексов марок Аквапол 21 и Аквапол 22 происходит образование Н-связей, как между ПАК и ПВС, так и между комплексом и полиэфируретаном.

Показано, что модификация латексов Аквапол 21 и Аквапол 22 поликомплексом приводит к увеличению показателя предела прочности при растяжении пленок в среднем на 25%, вследствие образования кооперативной системы межмолекулярных водородных связей.

Показано, что показатели гигиенических свойств плёнок, полученных из всех модифицированных ПЭУ-дисперсий марки Аквапол, возрастают в 2,5 раза по сравнению с образцами, не содержащими полимер-полимерный комплекс.

Литература

1. Марк Ф. Зонненшайн Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. / Пер. с англ. (2015, Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends). СПб.: ЦОП Профессия. 2018. 576 с.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов: /Пер. с англ. Под ред. Ф.А. Шутова. М.: Химия. 1982. 240 с.
3. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. д-р техн. наук. М., 2007. С. 305–310.
4. Бирюкова М.Ф. Модификация латексных композиций полимер-полимерными комплексами для получения различных видов искусственных кож: дис. канд. техн. наук. М., 1990. С. 65–71.
5. Artificial leather and a method of manufacturing the same: пат. US3705226А США; заявл. 30.06.70; опубл. 05.12.72. 9 с.
6. Патент Suede-like artificial leathers and a method for manufacturing same: пат. US4073988А США; заявл. 29.11.76; опубл. 14.02.78. 17 с.
7. Каталог продукции компании Макромер. [Электронный ресурс] URL: <https://macromer.ru> (Дата обращения: 27.11.2023).
8. Коваленко Г.М. Разработка условий получения интерполимерных комплексов в бинарных растворителях и возможностей их применения: дис. канд. техн. наук. М. 2011. С. 70–75.
9. Потапочкина И.И., Логинова С.Е. Свойства покрытий на основе смесей водных дисперсий полиуретана и полиакрилата // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. №5. С. 14–17.
10. Евсюкова Н.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 36–39. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39>.