

2024 06

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

ноябрь-декабрь

входит в базу данных RSCI

С 4 по 10 июля 2024 года в поселке Эльбрус (КБР, Россия) на базе учебно-научного комплекса Кабардино-Балкарского государственного университета состоялась XX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения».

В этом номере журнала публикуются некоторые работы, представленные на этой конференции.

Структура и свойства		Анализ и методы расчёта	
◇ Модификация стеклонаполненного полифениленсульфида с использованием добавок. <i>А.Т. Эргашев, В.В. Битт, Е.В. Калугина, А.В. Саморядов</i>	3	◇ Неизотермическое течение химически реагирующей композиции в плоском канале. <i>А.В. Баранов</i>	30
◇ Физический смысл эффективного содержания наполнителя для композитов на основе полиамида-6. <i>Дж.С. Точиев, И.В. Долбин, Х.Х. Сапаев</i>	7	◇ Микитаевские чтения. Метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости материала с периодически распределенными неоднородностями. <i>Р.А. Платонов, А.Г. Алтынников, А.Е. Комлев, А.А. Цымбалюк, Д.А. Кудрявцева</i>	33
◇ Микитаевские чтения. Энергия активации носителей зарядов в субмикронных пленках полиметилметакрилата. <i>В.Х. Ильясов, Д.Д. Карамов, А.Н. Лачинов, Н.П. Богданов</i>	10	◇ Микитаевские чтения. Численное моделирование СВЧ-воздействия на полимерные композиционные материалы в рабочей камере квазикоаксиального типа. <i>А.С. Сивак, С.Г. Калганова, Ю.А. Кадыкова, С.В. Тригорный, Т.П. Сивак, Е.Ю. Васинкина</i>	36
◇ Микитаевские чтения. Исследование свойств поливинилиденфторидной пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда. <i>Б.А. Басов, К.Т. Макарова, К.М. Моисеев, А.С. Осипков</i>	13	Сырье и вспомогательные материалы	
◇ Микитаевские чтения. Разработка методики измерения периода индукции окисления стабилизированного полиэтилена высокого давления. <i>Е.И. Попова, К.И. Карезин, О.Л. Лазарева, Е.А. Зотова, Р.Е. Невский, А.В. Соковишин</i>	16	◇ Микитаевские чтения. Модификация низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом и хитозаном. <i>А.М. Фурорьянская, В.О. Кудышкин</i>	40
◇ Влияние режимов пропитки на пористую структуру композиционных материалов с волокнистым наполнителем из полипропиленовых волокон. <i>И.Д. Асметков, Н.И. Годин, А.В. Дедов</i>	19	◇ Изучение влияния гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность полиолефинов. <i>З.З. Мирвалиев, А.Т. Джалилов</i>	43
Синтез и технология		◇ Природный магнитный функциональный наполнитель для полимеров. <i>А.С. Виндижева, А.Л. Слонов, П.А. Еришов, В.Д. Сальников, С.Ю. Хаширова, К.Р. Кожемова, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	46
◇ Полиариленэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор). <i>А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Д.А. Алакаева</i>	23	Применение	
		◇ Микитаевские чтения. Остеопластические композиции для заполнения костных полостей. <i>Д.И. Фазылова, А.К. Хуснутдинов</i>	50

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. Гориловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

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 19.12.2024 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 1333

Модификация стеклонаполненного полифениленсульфида с использованием добавок

Modification of glass-filled polyphenylene sulfide with additives

A.T. ЭРГАШЕВ¹, В.В. БИТТ², Е.В. КАЛУГИНА², А.В. САМОΡЯДОВ³

A.T. ERGASHEV¹, V.V. BITT², E.V. KALUGINA², A.V. SAMORYADOV³

¹ ФГБОУВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

² ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

³ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² POLYPLASTIC Group LLC, Moscow, Russia

³ Interdepartmental Center for Analytical Research in the Field of Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
artem.ergashev@polyplastic.ru

В работе представлены результаты исследования влияния добавок различных модификаторов на свойства полифениленсульфида (ПФС) и стеклонаполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на его основе (ПФС СВ-40). Показано, что введение модификаторов – сополимера этилена с глицидилметакрилатом (ПМ-1) или низкомолекулярного модификатора N, N¹-гексаметилен-бис(малеимид) (МГ) – позволяет значительно улучшить не только технологические свойства ПФС, кардинально изменив механизм высокотемпературной деструкции при переработке (если в немодифицированном ПФС преобладают реакции деструкции, то в модифицированной композиции – разветвление и сшивание), но и заметно улучшить физико-механические свойства ненаполненного ПФС и стеклонаполненного ПКМ ПФС СВ-40.

Ключевые слова: полифениленсульфид, модификатор, сополимеры глицидилметакрилата, N,N¹-гексаметилен-бис(малеимид)

The paper presents the results of investigation of the effect of additives of various modifiers on the properties of polyphenylene sulfide (PPS) and glass-filled polymer composites (GFC) based on it (PPS SV-40). It is shown that the introduction of modifiers – ethylene copolymer with glycidyl methacrylate or low molecular weight modifier N, N¹-hexamethylene bis(maleimide) (MG) – allows to significantly improve not only the technological properties of PPS, radically changing the mechanism of high-temperature degradation during processing (if in unmodified PPS the degradation reactions prevail, in the modified composition – branching and cross-linking), but also significantly improve the physical and mechanical properties of unfilled PPS and glass-filled PCM PPS SV-40.

Keywords: polyphenylene sulfide, modifier, glycidyl methacrylate copolymers, N,N¹-hexamethylene bis(maleimide)

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-3-6

Введение

Модификация путем введения различных добавок позволяет существенно изменить свойства базового полимера и полимерных композиционных материалов (ПКМ), регулировать их технологические и эксплуатационные свойства. В частности, для направленного улучшения физико-химических свойств полимеров и ПКМ в настоящее время широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций. Совмещение полифениленсульфида (ПФС) с другими полимерами приводит к изменению реологических, термических и упруго-прочностных характеристик материала. При этом основные свойства композитов, и в особенности полимер-полимерных, определяются во многом образованием новой структуры, отличной от базового полимера, изменение которой непременно влечет за собой изменение технологических, прочностных и других технических характеристик [1–4].

В работе исследовали влияние добавок различных модификаторов на свойства ПФС и стеклонаполненных ПКМ (ПФС-СВ40) на его основе.

Объекты и методы исследования

Порошкообразные ПФС, различающиеся молекулярной массой, оцененной по величине ПТР: 750, 300, 250 и 178 г/10 мин (320°C, нагрузка 5 кг).

Полимерные модификаторы вязкости: функционализированный полиолефин ПМ-1 (сополимер этилена с глицидилметакрилатом), ПМ-2 (сополимер этилена, эфира акриловой кислоты и глицидилметакрилата) и низкомолекулярный модификатор – N, N¹-гексаметилен-бис(малеимид) (МГ), характеристики которых приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1. Характеристики модификаторов.

Показатель	Марка		
	ПМ-1	ПМ-2	МГ
Температура плавления, °C	106	65	144
Содержание золы, %	0	0	0
Летучие, %	2,40	3,45	0
Содержание глицидилметакрилата, масс. %	8	8	–
Содержание метилакрилата, масс. %	нет	24	–
ПТР (2,16 кг, 190°C), г/10мин	6	5	–
Удлинение при разрыве, %	400	1100	–

Методы исследования

Компаундирование ПФС с полимерным модификатором проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 фирмы Thermo (Германия) при 210, 300°C, на головке – 295°C: диаметр шнеков 11 мм, отношение длины шнеков к диаметру равно 40, скорость вращения шнеков 200 об/мин. ПФС перед компа-

ундированием сушили в термошкафу при температуре 130°C в течение двух часов.

Компаундирование стеклонаполненных композиций ПФС проводили на двухшнековом экструдере модели ZSK-25 фирмы Werner&Pfleiderer (Германия): диаметр шнеков 25 мм, отношение длины шнеков к диаметру равно 48, скорость вращения шнеков 200 об/мин, общая производительность 12 кг/час. Температурный режим: цилиндр 220–305°C, на головке 310°C.

Реологические испытания согласно ISO 11443 проводили на капиллярном вискозиметре модели SR50 фирмы Ceast – Instron (Италия–Англия) с использованием капилляра $d = 1$ мм, $l = 20$ мм.

Показатель текучести расплава измеряли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (Англия). Условия определения ПТР: температура 320°C, нагрузка 5 кг. Данные условия выбраны исходя из технических условий на стеклонаполненный ПФС.

Физико-механические испытания проводили на испытательной разрывной машине Z050 фирмы Zwick/Roell (Германия) согласно ГОСТ 11262–2017 (ISO 527 и ISO 178).

Ударную вязкость по Шарпи определяли согласно ГОСТ 4647–2015 на маятниковом копре НИТ 5.5Р фирмы Zwick/Roell (Германия). Испытания проводили при температуре 23°C, стандартные образцы – бруски 80×10×4 мм, изготовленные методом литья под давлением.

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом ДСК на приборе DSC 6000 (Perkin Elmer, США) по ГОСТ Р 56724 – 2015, часть 3.

При расчете степени кристалличности в качестве эталонного значения энтальпии плавления (значение для 100% кристаллического ПФС) использовали величину 112 Дж/г [6].

Обсуждение результатов

Для исследования влияния полимерных модификаторов на свойства ПФС использовали две марки сополимеров этилена (ПМ-1 – с глицидилметакрилатом и ПМ-2 – с глицидилметакрилатом и акриловым эфиром), отличающихся по структуре. Характеристики модификаторов приведены в таблице 1 [5].

При выборе базового ПФС для модификации были предварительно исследованы четыре марки ПФС, различающиеся молекулярной массой, выраженной через ПТР (образцы с ПТР 750, 300, 250 и 178 г/10 мин). Поскольку ПФС с высоким ПТР (низковязкие марки с ПТР, равным 300 и 750 г/10 мин) сложно переработать экструзионным методом в ненаполненном варианте, даже при введении модификатора, для дальнейших исследований были выбраны полимеры ПФС-П и ПФС ПТР-250 (табл. 2), т.к. они обладают подходящей вязкостью расплава для переработки экструзией.

Как видно из данных таблицы 2, при выдержке в расплаве исходных образцов ПФС от 5 до 40 мин наблюдается увеличение их ПТР, т.е. снижается вязкость расплава, что объясняется деструкцией ПФС.

Таблица 2. ПТР исходных компонентов и смесей на основе ПФС, содержащих ПМ-1 и ПМ-2.

Материал	ПТР (320°C, 5 кг), г/10 мин	
	5 мин	40 мин
ПФС ПТР-250 исходный порошок	254	300
ПФС-ПТР-250 + 20 масс.% ПМ-1	119	36
ПФС-П исходный порошок	178	238
ПФС-П + 20 масс.% ПМ-1	85	28
ПФС-П + 20 масс.% ПМ-2	5,9	2,1

Ненаполненный порошок ПФС – высокотекучий полимер, характеризуется высоким значением ПТР (низкой вязкостью расплава), что усложняет его компаундирование. Для исходного ПФС с увеличением времени пребывания материала в камере пластометра происходит рост значения ПТР, в то время как для ПФС, модифицированных ПМ-1 и ПМ-2, наблюдается обратная зависимость: реакции сшивания превалируют над реакциями деструкции. При введении полимерного модификатора в расплаве ПФС за счет химического взаимодействия с модификатором преобладает образование разветвленных и сшитых структур, приводящее

к уменьшению величины ПТР. Для композиции с полимерным модификатором ПМ-2 наблюдалось резкое снижение ПТР уже при времени выдержки 5 минут. Поэтому для дальнейшего тестирования была выбрана марка ПМ-1.

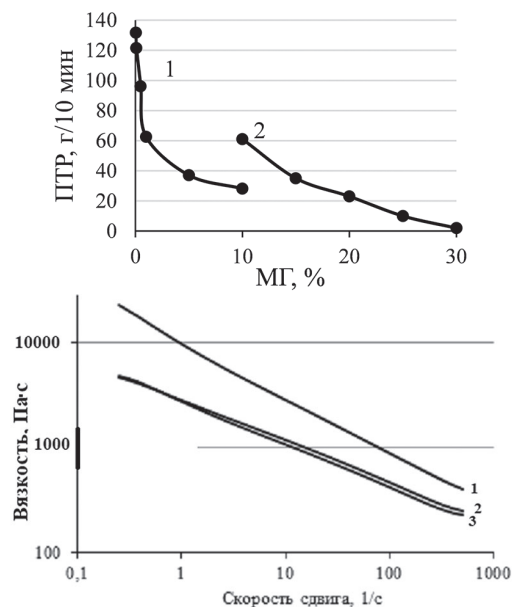


Рис. 1. Концентрационная зависимость влияния модификаторов ПМ-1 (1) и МГ (2) на ПТР ПФС-П (а) и кривые вязкости ПФС-П+20 масс.% ПМ-1 при температурах: 1 – 29°C; 2 – 300°C; 3 – 310°C (б).

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации модификатора значение ПТР снижается, что свидетельствует об увеличении вязкости композиции. Характер течения, судя по наклону зависимости «вязкость – скорость сдвига» (рис. 1), существенно не меняется в исследованном диапазоне скоростей сдвига 0,25–500 с⁻¹. Увеличение концентрации ПМ-1 выше 25 масс.% нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что обнаруживается уже на стадии экструзии по неравномерности стренги и ее расслоению, пульсации расплава [7]. Из-за очень высокой текучести базовых марок ПФС экструдировать их без дополнительной модификации практически невозможно: при температуре 280–290°C – начало плавления, расплав недостаточно гомогенный с очень высокой вязкостью, а при 300–310°C отмечено резкое снижение вязкости расплава. Из-за более высокой вязкости расплава композиции с полимерным модификатором легко экструдированы в более широком диапазоне температур, хотя увеличение температуры всего на 10°C заметно уменьшает вязкость расплава (рис. 1).

Типичная термограмма ДСК порошкообразного ПФС, модифицированного ПМ-1, представлена на рис. 2.

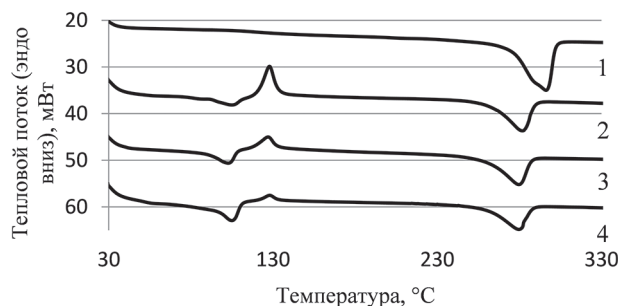


Рис. 2. Термограмма смеси с различным содержанием ПМ-1: 1 – типичная кривая динамического ДСК ПФС; 2 – ПФС + 10 масс.% ПМ-1; 3 – ПФС + 20 масс.% ПМ-1; 4 – ПФС + 25 масс.% ПМ-1.

Введение модификатора в ПФС приводит к смещению пика плавления в область более низких температур и хорошо коррелирует с содержанием ПМ-1. В результате первого нагрева до 350°C (выше пика плавления) и охлаждения расплава до комнатной температуры происходит кристаллизация (пик при 197°C), при повторном нагреве пик плавления смещается в низкотемпературную область примерно на 15°C. Этот эффект отмечен для всех исследованных композиций ПФС+ПМ-1. Следует также отметить, что первый цикл «нагрев–охлаждение» («плавление–кристаллизация») приводит к значительному снижению степени кри-

талличности ПФС. На рис. 3 и в табл. 3 представлены результаты динамического ДСК, ПФС и ПФС с 10–25 масс.% ПМ-1.

Степень кристалличности рассчитывали по площади пика плавления ПФС. В качестве эталонного значения энтальпии плавления (значение для 100% кристаллического ПФС) использовали значение 112 Дж/г.

Таблица 3. Данные динамического ДСК ПФС и его смесей с ПМ-1.

ПФС/ ПМ-1	Температура плавления по пику ДСК, °С	Температура кристаллизации по пику, °С	Степень кристалличности, %
100	296	197	44
90/10	282	205	39
80/20	280	215	37
75/25	279	217	34

Кроме пика плавления ПФС, обнаруживается пик плавления полимерного модификатора в диапазоне 100–120°C. Интенсивность пика плавления модификатора увеличивается при увеличении его концентрации в композиции, что коррелирует с уменьшением кристалличности ПФС.

Увеличение содержания модификатора ПМ-1 приводит к изменению термических и механических свойств ПФС [8].

На рис. 3 представлены результаты оценки температуры размягчения по Вика и КЛТР. При увеличении содержания модификатора снижается теплостойкость по Вика и происходит рост значений КЛТР, что вполне закономерно объясняется эффектом эластификации, снижением степени кристалличности.

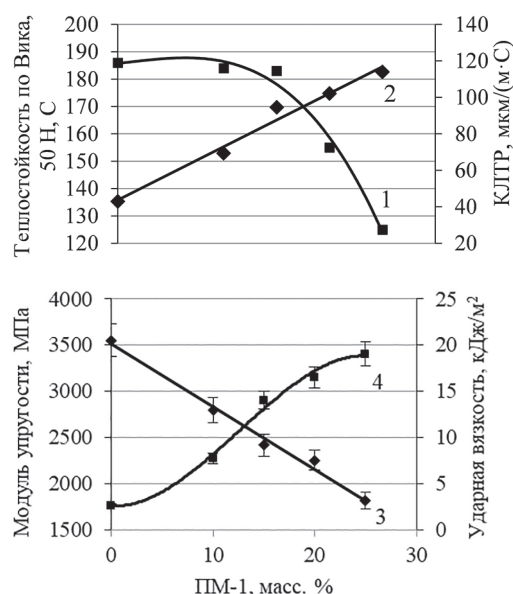


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения по Вика (1) и КЛТР (2), модуля упругости при изгибе (3) и ударной вязкости (4) от содержания модификатора ПМ-1.

Введение модификатора ПМ-1 приводит к снижению модуля упругости ПФС (рис. 4), причем наблюдается практически линейное снижение модуля упругости и увеличение ударной вязкости от концентрации модификатора. Полученные результаты коррелируют с изменением степени кристалличности: уменьшается твердость по Шору, при этом увеличивается КЛТР, относительное удлинение при разрыве и при пределе текучести – материал становится более эластичным.

Аналогичные закономерности наблюдаются при введении низкомолекулярного модификатора МГ (рис. 1). В качестве примера продемонстрируем его действие в стеклонеполненных композициях ПФС–СВ40 – рис. 4.

Судя по концентрационным зависимостям, добавка МГ эффективна в более низких концентрациях, чем полимерный модификатор, и оптимальной дозировкой, судя по величине прочностных свойств, является диапазон концентраций 2–3 масс.%. Причем, если при введении ПМ-1 мы наблюдаем одновременно увеличение модуля упругости и снижение ударной вязкости, то при модификации МГ в указанных дозировках отмечаем увеличение всех

прочностных свойств ПКМ. Однако увеличение концентрации МГ приводит к заметному снижению всех прочностных показателей практически до уровня немодифицированного ПКМ.

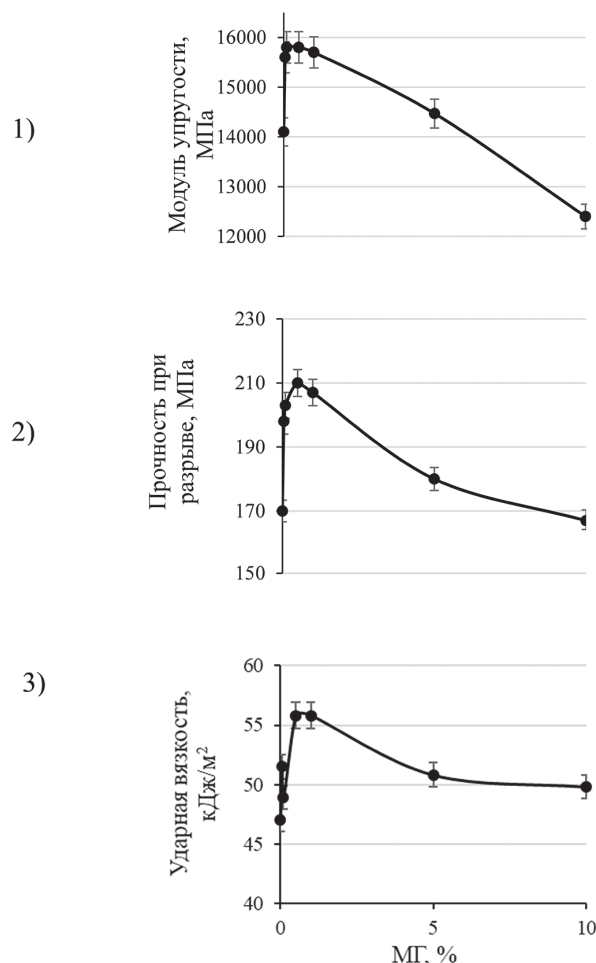
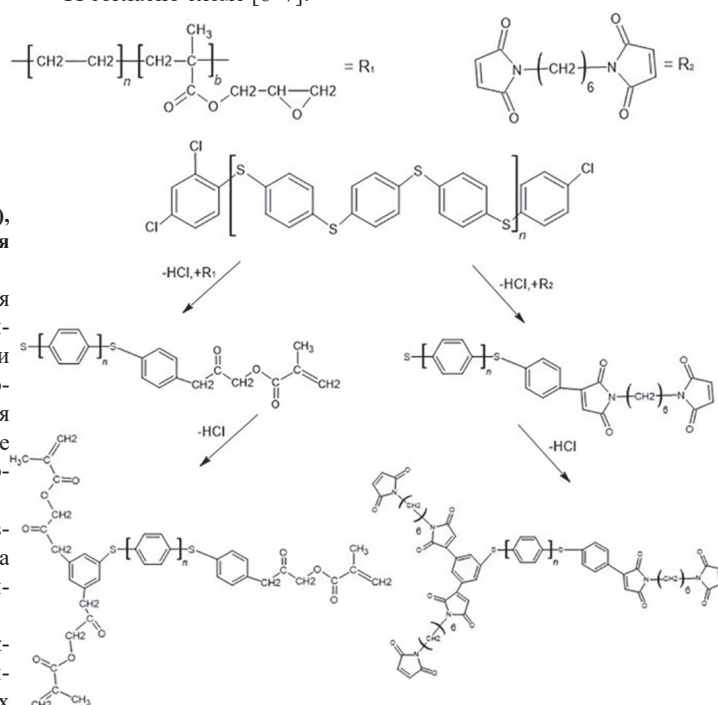


Рис. 4. Физико-механические свойства ПКМ ПФС СВ40, модифицированных добавкой МГ: модуль упругости при изгибе (1), прочность при разрыве (2) и ударная вязкость по Шарпи без надреза (3).

Предположительно, механизм действия модификаторов заключается в химическом взаимодействии с ПФС по концевым группам – Cl согласно схеме [6–7]:



В результате описанных реакций увеличивается молекулярная масса модифицированного ПФС и, соответственно, снижается ПТР.

Таким образом, модификация добавками ПМ-1 или МГ кардинально меняет характер поведения ПФС в расплаве.

Проведенные исследования показали, что введение модификаторов ПМ-1 или МГ позволяет значительно улучшить не только технологические свойства ПФС, кардинально изменив механизм высокотемпературной деструкции при переработке (если в немодифицированном ПФС преобладают реакции деструкции, то в модифицированной композиции – разветвление и сшивание), но и заметно улучшить физико-механические свойства ненаполненного ПФС и стеклонаполненного ПКМ ПФС- СВ40.

Литература

1. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. Конспект лекций: учебное пособие. СПб: НОТ. 2013. 215 с.
2. Новые полимеры: полифениленсульфид // Евразийский химический рынок. 2008. N 3(39). с. 14–21.
3. Саморядов А.В., Усенко Е.С. Высокотермостойкие композиционные материалы ТЕРМОРАН для изделий аэрокосмической техники // IV Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». Материалы конференции. г. Москва. 26 августа 2019 г.» М.: ВИАМ ГНЦ РФ. 2019. С.164–177.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб: Профессия. 2024. 215 с.
5. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказчиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы, 2017. №1(55). С. 54–59.
6. Материалы официального сайта «SK functional polymer» [Электронный ресурс]. – URL: <https://sk-fp.com/wp-content/uploads/SK-TDS-LOTADER-AX8840-v02.2022.pdf/> (дата обращения: 01.09.2022).
7. Андреева М.Б. Термические превращения и стабилизация алифатико-ароматических полиамидов и смесей на их основе: Дис. канд. техн. наук. М.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. 2002. 182 с.
8. Huo P., Cebe P., Colloyd Polym Sci. 1992. PP. 270, 840–852.

Физический смысл эффективного содержания наполнителя для композитов на основе полиамида-6

Physical meaning of effective filler content for polyamide-6 based composites

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

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

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

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

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

¹ Ingush State University, Magas, RI, Russia

² Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nal'chik, KBR, Russia

³ Kadyrov Chechen State University, Grozny, ChR, Russia

i_dolbin@mail.ru

Показано, что для дисперсно-наполненных композитов на основе полиамида-6 при фиксированном номинальном содержании наполнителя его эффективная доля определяется только степенью дисперсности частиц. Альтернативным способом описания служит зависимость указанной доли наполнителя от структуры его агрегатов. Свойства композитов полностью контролируются приведенным (эффективным) содержанием наполнителя.

Ключевые слова: композит, эффективное содержание наполнителя, дисперсность, структура, степень усиления

It has been shown that for particulate-filled composites on the base of polyamide-6 at fixed nominal content of filler its effective fraction is defined by particles dispersion degree only. The dependence of the indicated fraction of filler on its aggregates structure serves as alternative description method. The composites properties are controlled fully by reduced (effective) filler content.

Keywords: composite, filler effective content, dispersion, structure, reinforcement degree

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-7-9

Введение

В последние 50 лет разработано, модифицировано и усовершенствовано большое число микромеханических моделей для определения модуля упругости полимерных композитов, в которых основными факторами являются модули упругости и содержание их компонент [1, 2]. Однако при использовании таких уравнений для расчета модуля упругости реальных полимерных композитов часто получаются значительные погрешности – расчетные значения оказываются меньше экспериментальных [3]. Поэтому в уравнения микромеханических моделей вводится поправочный эмпирический коэффициент, учитывающий объемную долю, «эффективно» занимаемую наполнителем. В рамках микромеханических моделей это эффективное объемное содержание наполнителя рассчитывается согласно следующему уравнению [3]:

$$\varphi_n^{\text{эф}} = \frac{(G_m - G_k)(G_m + \alpha G_{\text{нап}})}{(G_m - G_{\text{нап}})(G_m + \alpha G_k)}, \quad (1)$$

где G_m , G_k и $G_{\text{нап}}$ – модули сдвига полимерной матрицы, композита и наполнителя, соответственно, α – параметр, учитывающий величину коэффициента Пуассона композита.

Недостатки уравнения (1) очевидны. Во-первых, оно не дает зависимость $\varphi_n^{\text{эф}}$ от структурных характеристик полимерного композита, что делает физический смысл параметра $\varphi_n^{\text{эф}}$ неясным; и, во-вторых, такой подход исключает возможность прогнозирования величины $\varphi_n^{\text{эф}}$ и, следовательно, свойств композита. Поэтому в настоящей работе будет предложена новая трактовка эффективного объемного содержания наполнителя на основе перколяционной модели усиления полимерных композитов [4], позволяющая прогнозировать величину этого показателя.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью ~ 4,2 и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные веще-

ства перлит (П) и диатомид (Д). Эти предварительно измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение трех часов. Затем, после охлаждения до комнатной температуры, наполнители дополнительно измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. После процедуры измельчения размер частиц наполнителя составлял от 4 до 25 мкм. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток [5].

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

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инъекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (производство Великобритании) при температурах рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К [5].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293±3 К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин. [5].

Результаты и обсуждение

Авторы [6] предложили следующее перколяционное соотношение для описания свойств полимерных композитов:

$$E_k/E_m = 1 + 11(\varphi_n)^{1.7}, \quad (2)$$

где E_k и E_m – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита), φ_n – относительное номинальное объемное содержание наполнителя.

Позже уравнение (2) модифицировано следующим образом [4]:

$$E_K/E_M = 1 + 11(\phi_n/\chi)^{1,7}, \quad (3)$$

где χ – степень агрегации наполнителя.

В настоящее время определяющая роль дисперсности наполнителя в формировании свойств полимерных композитов является общепризнанной [7]. Однако ее влияние оценивается чисто качественно, поскольку количественная мера степени дисперсии наполнителя в полимерной матрице до сих пор не введена. Поскольку агрегация и диспергирование наполнителя по своему физическому смыслу являются диаметрально противоположными процессами, то с высокой степенью вероятности можно предположить:

$$\eta_d = \chi^{-1}, \quad (4)$$

где η_d – степень дисперсности наполнителя.

Тогда уравнение (3) принимает следующий вид:

$$E_K/E_M = 1 + 11(\eta_d \phi_n)^{1,7}. \quad (5)$$

Из сравнения уравнений (2) и (5) следует, что в предложенной трактовке справедливо тождество:

$$\phi_n^{\text{эф}} = \eta_d \phi_n, \quad (6)$$

где ϕ_n – номинальное объемное содержание наполнителя, которое можно определить согласно следующей формуле [8]:

$$\phi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_p} \right) \left(\frac{100 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где ρ_n и ρ_p – плотность наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 2200 и 1140 кг/м³ [9], W_n – массовое содержание наполнителя, масс. %.

Для расчета величины $\phi_n^{\text{эф}}$ в рамках микромеханических моделей согласно уравнению (1) были сделаны следующие оценки. Значения модулей упругости при сдвиге матричного полимера G_M и композита G_K определены по соответствующим экспериментальным величинам модулей упругости E_M , E_K при растяжении согласно формулам [10]:

$$G_M = E_M/d_f, \quad (8)$$

$$G_K = E_K/d_f, \quad (9)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры композитов, близкая, как правило к 2,7 [11].

Поэтому и для рассматриваемых композитов размерность d_f принята равной 2,7.

Величина параметра α в уравнении (1) связана с коэффициентом Пуассона ν композитов следующим образом [3]:

$$\alpha = \frac{2(4 - 5\nu)}{7 - 5\nu}, \quad (10)$$

а коэффициент Пуассона ν можно рассчитать с помощью уравнения [10]:

$$d_f = 2(1 + \nu), \quad (11)$$

из которого следует, что $\nu = 0,35$ при условии $d_f = 2,7$.

В настоящее время хорошо известно, что реальный (эффективный) модуль упругости наполнителя $E_{\text{нап}}$ в полимерной матрице композита может существенно отличаться от своей номинальной величины. Так, авторы [12] показали, что эффективный модуль упругости наполнителя для нанокompозитов поливиниловый спирт/углеродные нанотрубки равен $71 \pm 5,5$ ГПа при его номинальном значении ~ 600 ГПа, т.е. примерно на порядок ниже.

Поэтому в качестве $G_{\text{нап}}$ в уравнении (1) была использована величина:

$$G_{\text{нап}} = \frac{E_{\text{нап}}^{\text{эф}}}{d_f}, \quad (12)$$

а величина $E_{\text{нап}}^{\text{эф}}$ определена согласно уравнению [13]:

$$E_{\text{нап}}^{\text{эф}} = 17D_f^2 E_M, \quad (13)$$

где D_f – фрактальная размерность частиц (агрегатов частиц) наполнителя в полимерной матрице, оцениваемая с помощью следующего соотношения [13]:

$$\frac{E_K}{E_M} = 1 + 17D_f^2 \phi_n. \quad (14)$$

Отметим, что определенные указанным способом величины $E_{\text{нап}}^{\text{эф}}$ для рассматриваемых композитов варьируются в пределах 3,94–8,77 ГПа, что существенно ниже их номинального значения 180 ГПа [9].

На рис. 1 приведено сравнение величин $\phi_n^{\text{эф}}$, определенных согласно уравнениям (1) и (6), которое показало их хорошее соответствие. В отличие от микромеханических моделей (уравнение (1)), предложенная трактовка эффективного содержания наполнителя проста и физически ясна – при фиксированном номинальном объемном содержании наполнителя величина $\phi_n^{\text{эф}}$ является функцией только степени дисперсности наполнителя и линейно растет по мере ее повышения.

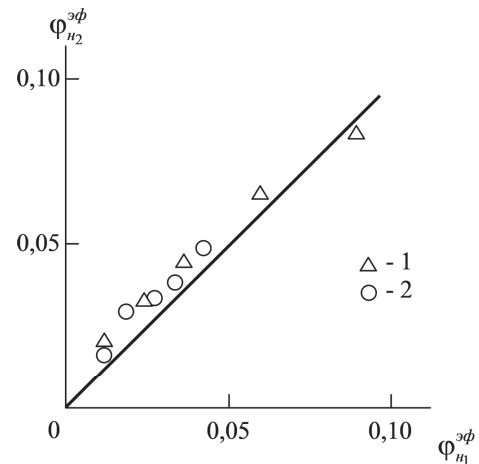


Рис. 1. Сравнение величин эффективного объемного содержания наполнителя $\phi_n^{\text{эф}}$, рассчитанных согласно уравнениям (1) $\phi_n^{\text{эф}}$ и (6) $\phi_n^{\text{эф}}$ для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2).

Отметим, что величина η_d может быть определена альтернативным способом согласно уравнению [14]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\phi_n^{1/2}}. \quad (15)$$

На рис. 2 приведено сравнение зависимостей $E_K/E_M(\phi_n)$, полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (5) и (15), которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 2,5%). Это соответствие подтверждает базовый постулат перколяционной концепции усиления полимерных композитов – при фиксированном номинальном содержании наполнителя ϕ_n степень усиления определяется только структурой частиц (агрегатов частиц) наполнителя, физически строго характеризуемой размерностью D_f [15].

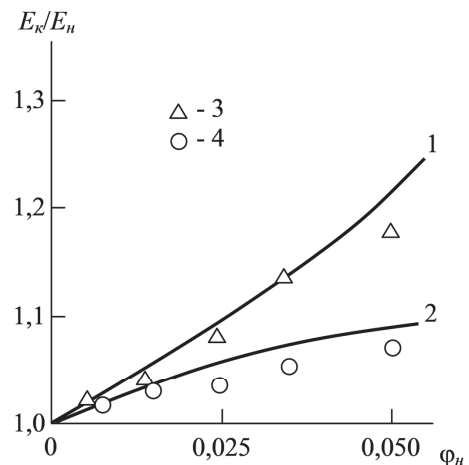


Рис. 2. Сравнение зависимостей степени усиления E_K/E_M от номинального объемного содержания наполнителя ϕ_n , полученных согласно уравнениям (5), (15) (1, 2) и экспериментально (3, 4) для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4).

В заключение отметим один методологический аспект. Был выполнен расчет величины $\phi_n^{\text{эф}}$ согласно уравнению (1) с использованием номинальной величины $E_{\text{нап}} = 180$ ГПа [9]. Эта оценка показала, что применение $E_{\text{нап}}$ снижает величину $\phi_n^{\text{эф}}$ примерно на 17%, т.е. такая замена вносит существенную погрешность.

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что при фиксированном номинальном объемном содержании

наполнителя его эффективная величина определяется только степенью дисперсности наполнителя в полимерной матрице композита или, альтернативно, структурой частиц (агрегатов частиц) наполнителя, физически строго характеризующей их фрактальной размерностью. Расчет согласно предложенной трактовке и в рамках микромеханических моделей дает эквивалентные результаты. Использование реальной (эффективной) величины модуля упругости наполнителя снижает погрешность теоретических расчетов. Степень дисперсности наполнителя является функцией структуры его агрегатов и номинального объемного содержания наполнителя.

Литература

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25, N12. P. 4933–4942. DOI:10.1007/BF00580110.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2023. 280 с.
3. Дики Р. Вязкоупругие свойства гетерогенных полимерных композиций с дисперсными частицами // В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы / Ред. Бабаевский П.Г. М.: Химия. 1980. С. 147–179.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61, N2. С. 125–129. DOI: 10.15372/PMTF20200212
5. Точиев Дж.С., Долбин И.В., Сапаев Х.Х. Влияние внутри- и межфазовых взаимодействий на прочность композитов на основе полиамида-6 // *Пластические массы*. 2023. №9–10. С. 9–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-9-11
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС. 1994. 153 с.
7. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review // *Sci. Advanced Mater.* 2011. V. 3, N1. P. 1–25. DOI: 10.1166/sam.2011.1136.
8. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // *Chem. Mater.* 2008. V. 20, N22. P. 7060–7068. DOI: 10.1021/cm8020947.
9. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // *Polymer*. 2003. V. 44, N17. P. 4993–5013. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00471-3.
10. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР. 1991. 404 с.
11. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасатом. 2008. 363 с.
12. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling // *Polymer*. 2006. V. 47, N23. P. 8556–8561. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.10.014.
13. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокompозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62, №1. С. 112–116. DOI: 10.1007/s11182-019-01692-1.
14. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонентов структуры нанокompозитов полимер/графен на их свойства // *Поверхность, Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022. N1. С. 58–62. DOI: 10.31857/S1028096022010083.
15. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, №5. С. 961–964.

Энергия активации носителей зарядов в субмикронных пленках полиметилметакрилата

The activation energy of charge carriers in submicron polymethylmethacrylate films

В.Х. ИЛЬЯСОВ¹, Д.Д. КАРАМОВ^{2,3}, А.Н. ЛАЧИНОВ², Н.П. БОГДАНОВ¹

V.KH. ILYASOV¹, D.D. KARAMOV^{2,3}, A.N. LACHINOV², N.P. BOGDANOV¹

¹ Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

³ Акмуллинский университет, Уфа, Россия

¹ Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia

² Institute of molecule and crystal physics of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

³ Akmulla University, Ufa, Russia

pt22_ilyasvN@list.ru

Проведено измерение токов деполяризации в субмикронных пленках полиметилметакрилата (ПММА) с применением метода термостимулированной деполяризации (ТСД) в диапазоне от 170 до 450 К. Концентрация раствора составляла 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 и 10,0 масс.%. Значение напряженности поляризующего электрического поля составляло $1,7 \cdot 10^5$ В/см. Скорость изменения температуры составляла 5 К/мин. На основании экспериментальных данных показаны значения высвобождаемого заряда и энергии активации релаксационных процессов в зависимости от толщины полимерной пленки.

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полиметилметакрилат, энергия активации

Depolarization currents in submicron polymethylmethacrylate (PMMA) films were measured using the thermally stimulated depolarization (TSD) method in the range from 170 to 450 K. The concentration of the solution was 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 and 10,0 wt.%. The value of the polarizing electric field strength was $1,7 \cdot 10^5$ V/cm. The rate of temperature change was 5 K/min. Based on experimental data, the values of the released charge and the activation energy of relaxation processes depending on the thickness of the polymer film are shown.

Keywords: thermal activation spectroscopy, thermally stimulated depolarization currents, polymethylmethacrylate, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-10-12

Введение

Известно, что морфология и структура полимерных пленок влияет на их электрофизические свойства [1, 2]. Ранее методами атомно-силовой микроскопии была исследована надмолекулярная структура субмикронных пленок электроактивного термостойкого полимера полидифениленфталида (ПДФ) [3]. Было установлено, что пленки ПДФ, полученные методом центрифугирования, являются сплошными и однородными вплоть до толщин в несколько нанометров, что соответствует двум–трем мономолекулярным слоям. При толщинах более 100 нм в объеме полимерной пленки выявлены сфероидные структуры [3]. Данная толщина хорошо коррелирует с точкой кроссовера, разделяющей области сильно разбавленных и полуразбавленных растворов, из которых изготавливались полимерные пленки. В пленках, отлитых из растворов пограничной концентрации, удалось пронаблюдать переход от глобулярной структуры – глобулы сформированы из отдельных спиральных изотактических конформаций полимерных молекул [4] – к сложной структуре, состоящей из агрегатов макромолекул, которые образованы из ассоциатов полимера в растворе.

Характер зависимости энергии активации центров захвата носителей заряда и релаксации объемного заряда от толщины полимерных пленок ПДФ также немонотонный [5]. Результаты измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) тонких пленок ПДФ толщиной от 20 нм до 1,4 мкм свидетельствуют о корреляции между изменением надмолекулярной структуры полимерных пленок и величиной токов ТСД. Интерпретацию полученных результатов проводили с привлечением теории термостимулированной релаксации заряда в короткозамкнутых гетерогенных структурах.

Аналогичные результаты ожидаемы и для других аморфных полимеров. Целью данной работы являлось изучение термоактивационных процессов в субмикронных пленках коммерческого полимера полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от их толщины [6]. ПДФ и ПММА относятся к несопряженным полимерам, т.е. содержащим только простые сигма-связи – все атомные орбитали углерода находятся в sp^3 состоянии. В таких полимерах отсутствует делокализация π -электронов вдоль полимерной цепи, ограничиваясь пределами мономерного звена.

Экспериментальная часть

При проведении измерений токов ТСД использовали образец, представлявший собой структуру типа «сэндвич»: металл – полимер – металл (M_1 –П– M_2). Он изготовлялся следующим путем: на стеклянную подложку методом термодиффузионного напыления через теневую маску наносили первый слой металла (нижний электрод). Полимерная пленка ПММА ($M_w = 900$ –1500 кг/моль, Sigma-Aldrich, США) наносилась из раствора полимера на подложку с электродом. Для получения равномерных по толщине и однородных пленок использовали метод центрифугирования. Были использованы растворы полимеров в циклогексаноне концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5 и 10,0 масс.%. Толщины полимерных пленок составляли 65, 70, 200, 620, 1250, 2000 и 2800 нм соответственно. Далее на пленку также методом термодиффузионного напыления наносили второй слой металла, который образовывал верхний электрод. В качестве материала электродов использовали алюминий. Толщина электродов составляла примерно 500 Å.

Образовавшуюся на подложке полимерную пленку высушивали сначала при комнатной температуре в течение 30 минут, затем

отжигали в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 60 минут для удаления остатков растворителя. Далее проводили измерение токов деполяризации.

Для поляризации полимерной пленки на образец подавали электрическое поле при температуре 363 К, после чего он охлаждался в заданном поле до 170 К. В настоящей работе полимерный образец подвергали воздействию поляризующего поля величиной $1,7 \cdot 10^5$ В/см. Полное время поляризации образца составляло в среднем 45 минут. При измерении тока деполяризации поляризованный образец накоротко замыкали через микровольтнаноамперметр Ф136, включенный в режим измерения тока. Затем образец нагревали по линейному закону с постоянной скоростью изменения температуры, равной 5 К/мин. Далее выполняли измерение токов деполяризации по методике, представленной в [7].

Результаты и их обсуждение

При измерении температурных зависимостей токов деполяризации были получены результаты, которые представлены на рис. 1. На представленных зависимостях можно выделить две области, связанные с ростом значения тока деполяризации.

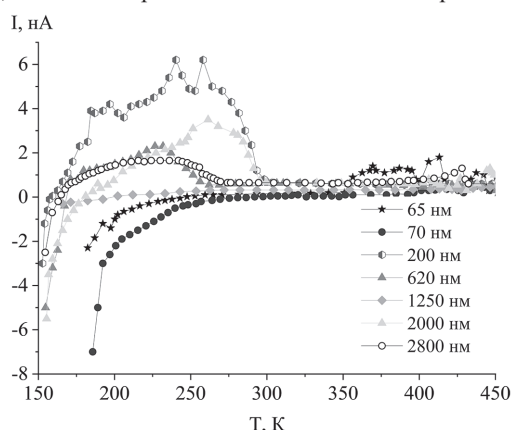


Рис. 1. Зависимости токов деполяризации от температуры при вариации толщины полимерной пленки ПММА. Скорость изменения температуры 5 К/мин.

Первая область расположена в низкотемпературном диапазоне от 160 К до 300 К. Причем можно увидеть, что наиболее ярко данные максимумы проявляются для пленок толщиной 200 нм, приготовленных из раствора полимера концентрацией 2 масс.%. Вторая область расположена в высокотемпературном диапазоне – примерно от 350 до 450 К. Из данных рис. 2 можно увидеть, что положение максимума пика тока деполяризации (ТД) и его максимальное значение (рис. 3) сильно меняется для первой области и имеет тенденцию к росту для второй области. Первая область интерпретируется в приближении дипольного заряда. Вторая область объясняется наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами, в объеме полимерной пленки.

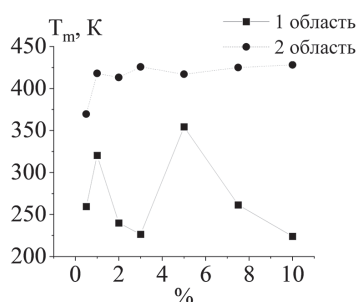


Рис. 2. Зависимость температуры максимума пиков токов деполяризации от концентрации раствора полимера.

Для анализа полученных температурных зависимостей токов деполяризации были оценены значения кажущейся энергии активации E_a релаксации диполей (первая область) и релаксации объемного заряда, сформированного на ловушках в объеме полимерной пленки (вторая область) [8]. Энергии активации были оценены методом положения температурного пика [9]. Расчет E_a проводили с учетом положения температурного пика по формуле:

$$E_a = \frac{kT_m^2 I_m}{\sigma(T_m)\beta},$$

где: k – постоянная Больцмана; I_m – максимальный ток соответствующего пика в спектре ТСД; T_m – температура максимума соответствующего пика тока ТСД; $\sigma(T_m)$ – заряд, высвобожденный в процессе релаксации; β – скорость нагревания.

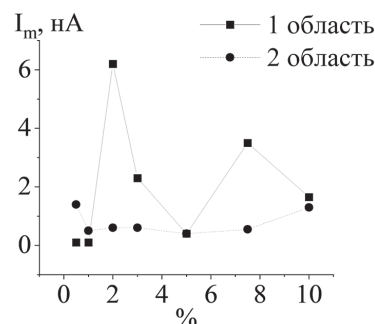


Рис. 3. Максимальные значения пиков токов деполяризации в зависимости от концентрации раствора полимера.

На рис. 4 приведены значения кажущейся энергии активации релаксационных процессов в зависимости от концентрации раствора полимера. Из представленных результатов можно увидеть, что энергия активации для первой области имеет наибольшее значение в случае пленок толщиной 65 и 70 нм (0,5 и 1,0 масс.%). Для остальных образцов показатель существенно не изменяется (рис. 4). Для второй области значение энергии активации увеличивается до толщины пленки 620 нм (3,0 масс.%), а затем наблюдается её снижение. Это говорит об уменьшении глубины залегания ловушек, связанной, возможно, с наличием дефектов в структуре пленки. Рост энергии активации, вероятно, связан с увеличением числа ловушек в объеме полимерной пленки.

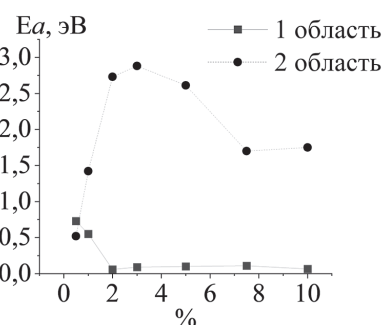


Рис. 4. Зависимость энергии активации от концентрации раствора полимера.

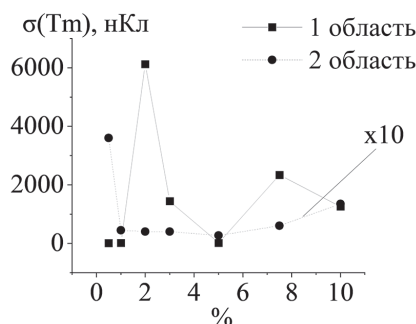


Рис. 5. Зависимость величины высвобождаемого заряда от концентрации раствора полимера.

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд для обеих областей тока деполяризации (рис. 5) растет по мере увеличения концентрации раствора полимера, а следовательно, и толщины полимерной пленки. Причина, скорее всего, связана с особенностью распределения объемного заряда в пленке. Характер изменения подобен тем процессам, которые наблюдаются в тонких пленках полидифенилфталата [5]. Это подтверждает наше предположение о схожести процессов деполяризации в несопряженных полимерах.

Литература

1. Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. Связь структуры пленок полидифениленфталида с их физическими свойствами // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84, №5. С. 636–638. DOI: <http://10.31857/S0367676520050142>.
2. Галиев А.Ф., Каримов В.Р., Ишмухаметов М.С., Буланкин Н.С. Джоншерровский универсальный динамический отклик в тонких пленках полидифениленфталида // Известия Уфимского научного центра РАН. 2024. №1. С. 67–71. DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-67-71.
3. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионова И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // Журнал технической физики. 2016. Т. 86(7). С. 124–129. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378421607015>.
4. Байбулова Г.Ш., Галиев А.Ф., Жданов Э.Р., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Калимуллина Л. Р. Квантово-химические исследования надмолекулярной структуры полидифениленфталида // Вестник Омского университета. 2014. №2(72). С. 46–49.
5. Карамов Д.Д., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Галиев А.Ф., Лачинов А.А. Влияние толщины субмикронных пленок электроактивных полимеров на токи термостимулированной деполяризации // Физика твердого тела. 2020. Т. 62(8). С. 1306–1311. DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-1-61-66.
6. Электреты: под ред. Сесслера Г. (Sessler G.M.) / пер. с англ. под ред. А.Н. Губкина. М.: Мир. 1983. 487 с.
7. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
8. Лачинов А.Н., Ильясов В.Х., Пономарев А.Ф. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталите. // Химическая физика. 2009. Т. 28 (8). С. 78–83.
9. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия. 1984. 184 с.

Исследование свойств поливинилиденфторидной пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда

Investigation of the PVDF film properties polarized in glow discharge plasma

Б.А. БАСОВ, К.Т. МАКАРОВА, К.М. МОИСЕЕВ, А.С. ОСИПКОВ

B.A. BASOV, K.T. MAKAROVA, K.M. MOISEEV, A.S. OSIPKOV

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана. Москва, Россия

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

mkt@bmstu.ru

В работе рассмотрен метод поляризации ПВДФ пленок в плазме тлеющего разряда. Представлены результаты исследований влияния процесса поляризации ПВДФ пленок в плазме тлеющего разряда на их свойства. Экспериментально получены зависимости пьезокоэффициента d_{33} от параметров плазменной поляризации: времени обработки, напряжения разряда и плотности тока. Приведены ИК-спектры образцов ПВДФ пленки, поляризованных в плазме тлеющего разряда, и определен характер влияния параметров поляризации на величины пиков ИК-спектров, характерных для α - и β -фаз.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, поляризация, плазма, тлеющий разряд, ИК-спектр, пьезокоэффициент

The results of investigation of effect of PVDF films polarization in glow discharge plasma on their properties are presented. The dependences of the piezoelectric coefficient d_{33} on the plasma polarization parameters – treatment time, discharge voltage and current density – were obtained experimentally. The IR spectra of PVDF film samples polarized in glow discharge plasma are presented. The character of the influence of polarization parameters on the values of IR spectral peaks characteristic of α - and β -phases is determined.

Keywords: polyvinylidene fluoride, polarization, plasma, glow discharge, IR spectrum, piezocoefficient

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-13-15

Введение

Сегнетоэлектрические пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) являются перспективным материалом для создания датчиков, применяемых в энергетике, акустике, гибкой электронике, медицине и многих других областях науки и техники [1, 2].

ПВДФ представляет собой полукристаллический полимер, состоящий из повторяющихся мономерных звеньев $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, которые образуют диполь из электроположительных атомов водорода и электроотрицательных атомов фтора, в отличие от углеродной цепи.

Пьезоэлектрические свойства ПВДФ напрямую связаны с его кристаллической структурой, т.е. ориентацией его диполей вдоль полимерной цепочки. ПВДФ кристаллизуется с образованием трех основных кристаллических модификаций: α -, β - и γ -фазы [3, 4]. Практическое значение имеет β -фаза, так как обладает наибольшей спонтанной поляризацией благодаря транс-плоской зигзагообразной конформации (TTTT). Значительная спонтанная поляризация β -фазы обуславливает ярко выраженные сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства ПВДФ. Однако наиболее термодинамически стабильной является α -фаза со слабой спонтанной поляризацией, поэтому кристаллизация при нормальных условиях происходит с образованием преимущественно этой фазы.

Поскольку практическое значение имеет именно β -фаза, большое количество исследований направлено на повышение содержания β -фазы в ПВДФ. Для этого разработаны различные подходы для преобразования неполярной α -фазы в полярную β -фазу. В число этих методов входят электроформирование [5], ориентационная вытяжка [6], отжиг [7].

Однако несмотря на достаточно большую долю β -фазы в пленке ПВДФ после обработки указанными выше методами дипольные моменты отдельных кристаллов распределены в матрице пленки случайным образом, что приводит к малому суммарному дипольному моменту пленки, и, следовательно, слабому проявлению пьезоэлектрических свойств. Для ориентации дипольных моментов в определенном направлении с целью увеличения суммарного дипольного момента и достижения наилучших пьезоэлектрических

свойств применяется процесс поляризации пленки при высоких значениях напряженности электрического поля.

На практике при производстве пьезоэлектрической ПВДФ пленки используются два метода поляризации: контактная поляризация и поляризация в коронном разряде [8]. Тем не менее, особенности этих методов, такие как длительный нагрев и остывание, необходимость нанесения дополнительных электродов на поверхности ПВДФ пленки, накладывают ограничения при обработке больших площадей, что сказывается на однородности значений пьезоотклика по поверхности ПВДФ пленки. Коронная поляризация также зависит от условий окружающей среды, а контактная поляризация имеет еще одну проблему: при малой толщине пленки (несколько десятков мкм) ток утечки может вызвать пробой во время поляризации и привести к браку всей пленки. Таким образом, поиск альтернативных методов, повышающих эффективность, однородность и стабильность процесса поляризации, является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию свойств ПВДФ пленки, поляризованной в плазме тлеющего разряда.

Экспериментальная часть

Материалы

В исследовании используются образцы ПВДФ пленки производства Poly-K (США) толщиной 28 мкм и размерами 15×20 мм. Паспортные характеристики пленки: пьезокоэффициент d_{33} в случае контактной поляризации, проведенной производителем, составляет от 22 до 24 пКл/Н; электрическая прочность – 300 МВ/м.

Методы исследования

Поляризация в плазме тлеющего разряда.

Поляризация в плазме тлеющего разряда проводится в установке плазменной обработки MPC One кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, специально для этого доработанной. Поляризацию проводили при различных режимах, в которых варьируются такие параметры, как напряжение разряда, плотность тока, время обработки образцов, давление в вакуумной камере и расстояние между электродами.

Параметры процесса плазменной поляризации, влияющие на пьезокоэффициент d_{33} , а также диапазоны их варьирования, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые факторы и диапазоны их варьирования.

Напряжение разряда, кВ	Плотность тока, мкА/см ²	Расстояние между электродами, мм	Рабочее давление, Па	Время обработки, мин
от 3 до 6	от 25 до 35	от 20 до 40	от 1,5 до 4,0	от 3 до 10

Формирование тонкопленочных электродов

Нанесение тонкопленочных медных электродов диаметром 10 мм и толщиной 300 нм на поверхность ПВДФ пленки для поляризации и дальнейшего измерения пьезокоэффициента d_{33} проводится на лабораторной установке магнетронного распыления ВУП-11М кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Измерение свойств поляризованной ПВДФ пленки

Пьезокоэффициент d_{33} измеряется с двух сторон методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, КНР) при калиброванной нагрузке 0,25 Н и частоте 110 Гц в двенадцати точках.

С целью исследования структурных изменений в ПВДФ пленке после обработки в плазме тлеющего разряда проводится ИК-спектроскопия на Фурье-спектрометре Nicolet Magna-750 (Thermo Fisher Scientific, США) с разрешением 4 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Исследование зависимостей пьезокоэффициента d_{33} от параметров процесса поляризации в плазме тлеющего разряда

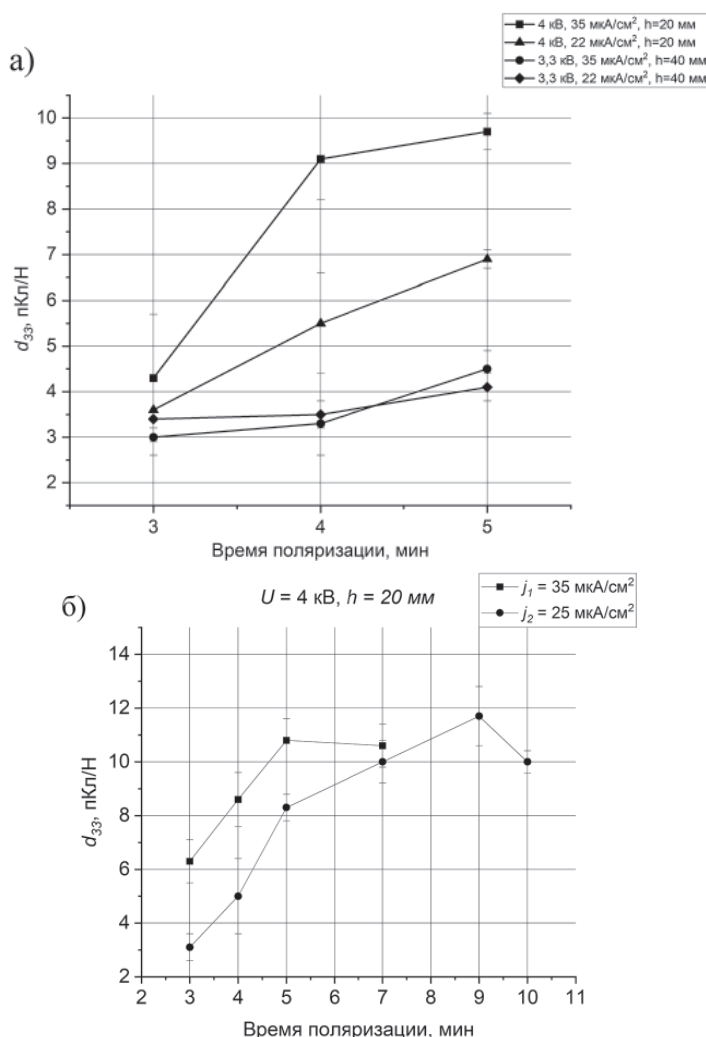


Рис. 1. Зависимости d_{33} от параметров плазменной поляризации: от времени обработки, напряжения разряда и плотности тока (а), от плотности тока (б) при напряжении 4 кВ и расстоянии между электродами 20 мм.

В работе [9] сообщается, что повышение напряжения разряда оказывает прямое влияние на пьезокоэффициент d_{33} ПВДФ пленки. Авторы работы [10], исследовавшие процесс коронной поляризации, имеющей схожий механизм накопления заряда на поверхности пленки за счет ионизированных частиц атмосферных газов, указывают на влияние плотности тока на скорость зарядки поверхности пленки, что, в свою очередь, может сказываться на скорости процесса поляризации и его эффективности.

В результате эксперимента по исследованию влияния на пьезокоэффициент d_{33} напряжения разряда, плотности тока и времени поляризации получены зависимости, приведенные на рис. 1а.

Полученные зависимости подтверждают факт прямого влияния этих параметров на пьезоотклик образцов. При этом установлено, что при напряжении разряда 3,3 кВ увеличение плотности тока значительного влияния на приобретаемый ПВДФ пленкой пьезоотклик не оказывает, тогда как при напряжении 4 кВ изменение плотности тока с 25 до 35 мкА/см² приводит к повышению эффективности поляризации в 1,5 раза.

Следующий эксперимент направлен на определение времени процесса плазменной поляризации, при котором в зависимости от плотности тока заряженных частиц, взаимодействующих с поверхностью ПВДФ пленки, пьезоотклик d_{33} образцов максимален. Результаты представлены на рис. 1б.

Данные эксперимента подтверждают гипотезу о влиянии плотности тока на время эффективной поляризации: при плотности тока 25 мкА/см² эффективное время поляризации составляет 9 минут, после которого увеличение времени обработки приводит к снижению d_{33} образцов вследствие деградации ПВДФ пленки. При плотности тока 35 мкА/см² эффективное время поляризации составляет 5 минут.

При параметрах плотности тока 35 мкА/см² и расстоянии между электродами 20 мм, для которых наблюдается эффективная поляризация за минимальное время 5 минут, проведен эксперимент с целью определения зависимости d_{33} от напряжения разряда (рис. 2).

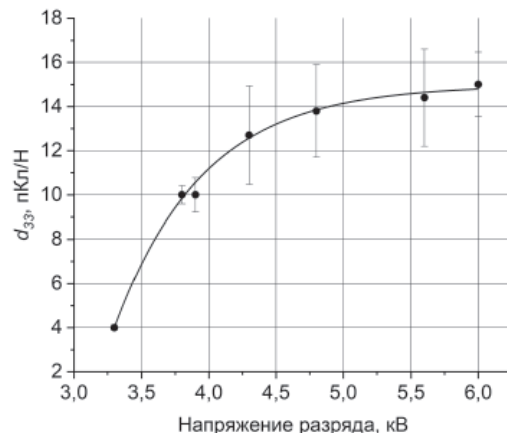


Рис. 2. Зависимость пьезокоэффициента d_{33} от напряжения разряда при плотности тока 35 мкА/см² и расстоянии между электродами 20 мм.

Данные графика демонстрируют нелинейный характер зависимости пьезоотклика образцов, приобретаемого в процессе поляризации, от напряжения разряда. Видно, что функция выходит на плато после $U = 5$ кВ. При этом максимальные измеренные значения пьезокоэффициентов приближаются к паспортным.

ИК-спектроскопия

Результаты ИК-спектроскопии дают качественное и количественное понимание структурных изменений в ПВДФ пленке, подверженной воздействию плазмы тлеющего разряда. Представлены ИК-спектры для образцов, поляризованных при режимах, указанных в таблице 2.

Таблица 2. Режимы поляризации образцов, исследуемых методом ИК-спектроскопии.

№ образца	Напряжение, кВ	Давление, Па	Время, мин
1	3,7	2,5	7
4	4,3	4,0	10
7	5,9	1,5	5

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, повышение напряжения поляризации приводит к повышению интенсивности

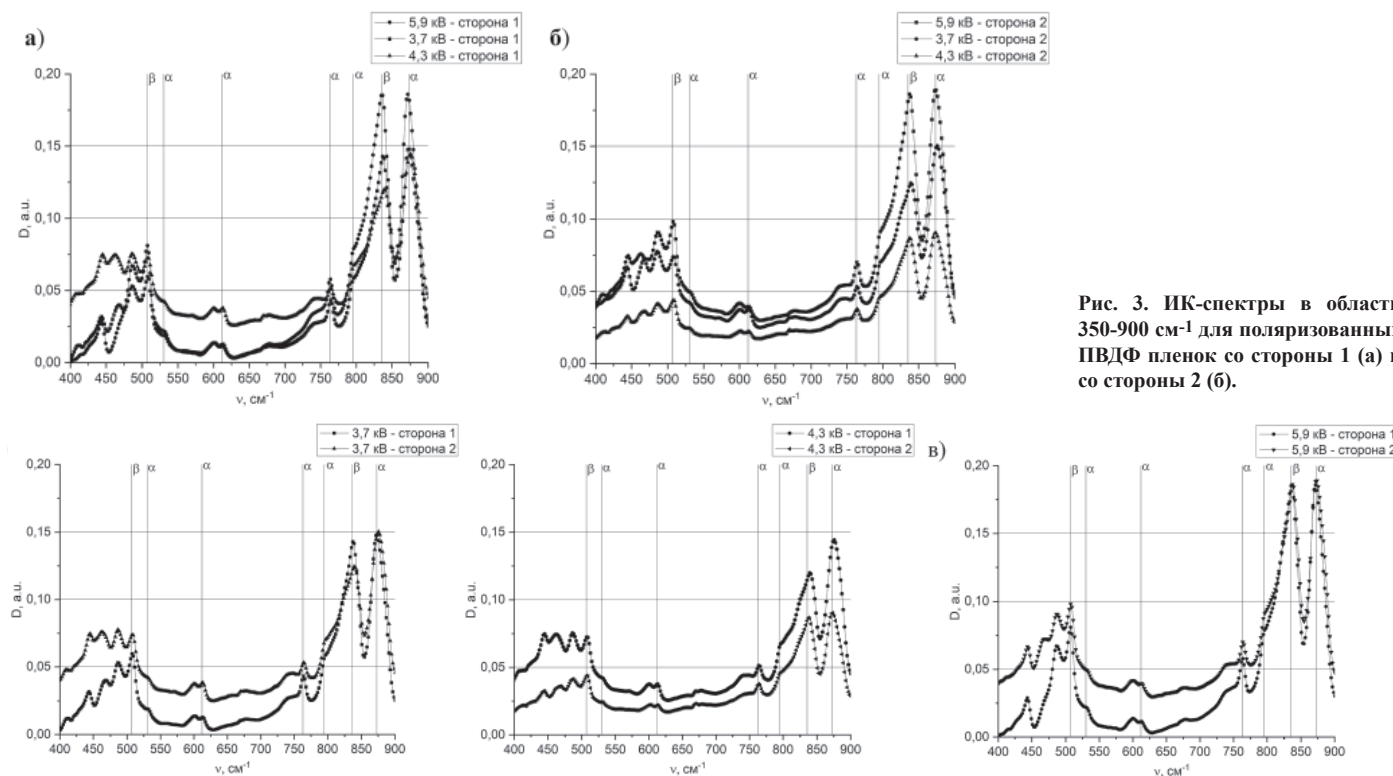


Рис. 3. ИК-спектры в области 350–900 см^{-1} для поляризованных ПВДФ пленок со стороны 1 (а) и со стороны 2 (б).

Рис. 4. ИК-спектры в области 350–900 см^{-1} для поляризованных ПВДФ пленок при напряжении 3,7 кВ (а), 4,3 кВ (б) и 5,9 кВ (в) с двух сторон.

полос поглощения 510 и 840 см^{-1} , которые характерны для β -фазы ПВДФ [11]. По полученным спектрам можно сделать вывод, что на кристаллизацию полимерной цепи в процессе поляризации в большей степени влияет величина напряжения.

Стоит также отметить различие спектров для разных сторон одной пленки (рис. 4). Это различие объясняется анизотропностью поверхностей пленки [12], а также тем, что одна из сторон подвергается воздействию плазмы тлеющего разряда. Однако увеличение доли кристаллической фазы после процесса поляризации отмечается для обеих сторон.

Заключение

Результаты работы показывают, что поляризация ПВДФ пленки в плазме тлеющего разряда является перспективным методом для использования в промышленном производстве. Результаты измерений электрических свойств поляризованных ПВДФ пленок демонстрируют изменение пьезокоэффициента d_{33} с 1,1 пКл/Н для неполяризованной пленки до 16,2 пКл/Н для поляризованной в плазме при напряжении 5,9 кВ, плотности тока 35 мА/см^2 в течение 5 минут. Данное значение сравнимо с паспортной величиной пьезокоэффициента d_{33} для ПВДФ пленки, заявленной производителем. В дальнейшем необходимо исследовать влияние других параметров процесса плазменной поляризации: состава газовой среды, повышенных напряжений, конфигурации электродов; подобрать оптимальное их сочетание для получения максимально возможного значения пьезоотклика, а также оценить воспроизводимость режимов.

Результаты ИК-спектроскопии также демонстрируют ожидаемые результаты в виде увеличения доли кристаллической β -фазы после процесса поляризации. Отмечены увеличения интенсивности характерных пиков для β -фазы. Однако эти результаты не дают полной картины происходящих в пленке структурных изменений. Поэтому требуется проведение дополнительных исследований в области структурного анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический анализ (ДМА) и др.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2022-0007).

Литература

1. Кочервинский В.В. Применение сегнетоэлектрических полимеров в технике и медицине. М.: Palmarium Academic Publishing, 2021. 205 с. DOI:10.23868/gc122911.
2. Kochervinskii V.V. et al. Structural, optical, and electrical properties of ferroelectric copolymer of vinylidene fluoride doped with Rhodamine 6G dye // Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 125(I. 4). PP. 044103. DOI:10.1063/1.5067272.
3. Kawai H. The piezoelectricity of PVDF japan j // Appl. Phys. 1969. Vol. 8. P. 975. DOI:10.1143/jjap.8.975.
4. Tashiro K. Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers. In: H.S. Nalwa, Ed., Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker, New York, 1995, PP. 63–180.
5. Лукиев И.В. и др. Исследование структуры и свойств полимерных композитных мембран на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом и поливинилиденфторида, сформированных методом электроформирования. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2022. N 63(89). С. 45–50. DOI 10.36807/1998-9849-2022-63-89-45-50
6. Wang Y. et al. Effects of stretching on phase transformation of PVDF and its copolymers: A review. Open Physics. 2023. Vol. 21(I.1). PP. 20220255. DOI:10.1515/phys-2022-0255.
7. Gregorio J.R., R.C. Capita. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride) // Journal of Materials Science. 2000. Vol. 35. PP. 299–306. DOI:10.1023/A:1004737000016
8. Tim R. Dargaville et al. Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts. SANDIA REPORT. SAND2005-6846. Unlimited Release Sandia National Laboratories. 2005. P. 49.
9. McKinney J.E. et al. McKinney J. E., Davis G. T., Broadhurst M. G. Plasma poling of poly (vinylidene fluoride): piezo- and pyroelectric response. Journal of Applied Physics. 1980. Vol. 51. PP. 1676–1681. DOI:10.1063/1.327775.
10. Giacometti J. A., Oliveira O. N. Corona charging of polymers. IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1992. Vol. 27. PP. 924–943. https://doi.org/10.1109/14.256470.
11. Gregorio Jr R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. Journal of applied polymer science. 2006. Vol. 100. PP. 3272–3279. DOI:10.1002/app.23137
12. Кочервинский В.В. и др. Исследование подвижности в пленках сегнетоэлектрического поливинилиденфторида различной структуры. Физика твердого тела. 2010. Т. 52. N 9. С. 1841–1848.

Разработка методики измерения периода индукции окисления стабилизированного полиэтилена высокого давления

Development of a method for measuring the oxidation induction period of stabilized high-pressure polyethylene

Е.И. ПОПОВА, К.И. КАРЕЗИН, О.Л. ЛАЗАРЕВА, Е.А. ЗОТОВА,
Р.Е. НЕВСКИЙ, А.В. СОКОВИШИН

E.I. POPOVA, K.I. KAREZIN, O.L. LAZAREVA, E.A. ZOTOVA, R.E. NEVSKIY, A.V. SOKOVISHIN

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия
Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, Russia
mailbox75@vniia.ru

В настоящей работе осуществлен выбор граничных условий и оптимальных параметров измерения периода индукции окисления кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизаторами аминного и фенольного типа. Рассчитаны зависимости ПИО от температуры выдержки в окислительной среде: в диапазоне от 180 до 220°C в среде кислорода и в диапазоне от 200 до 220°C – в среде воздуха. Для выбранных условий: окислительная среда – воздух, толщина пробы 650±100 мкм, температура выдержки +210°C проведена статистическая оценка точности. Показано, что ОСКО разработанной методики не превышает 7%.

Ключевые слова: термоанализ, ДСК, период индукции окисления, ПИО, полиэтилен, стабилизатор

Choice of boundary conditions and optimal parameters for measuring of oxidation induction time of cable polyethylene grade 153-01K with amine and phenolic type antioxidants was implemented in this work. OIT dependences on holding temperature in the ranges of 180–200°C in oxygen environment and 200–220°C in the air were calculated. For selected experimental conditions (air oxidizing environment, the sample thickness of 650±100 microns and the holding temperature of 210°C) the statistical estimation of accuracy was evaluated. Relative standard deviation of developed technique was shown not to exceed 7%.

Keywords: thermal analysis, DSC, oxidation induction time, OIT, polyethylene, antioxidant

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-16-18

Введение

Процедура определения периода индукции окисления (ПИО) стабилизированных полиолефинов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) заключается в определении времени, в течение которого стабилизатор, присутствующий в испытуемом образце, препятствует окислению при выдержке образца в окислительной среде при заданной фиксированной температуре. Как только стабилизатор израсходуется, начинается автокаталитический процесс окисления полимера, что приводит к резкому скачку тепловыделения и регистрируется на термограмме, записываемой прибором. ПИО, таким образом, определяется как временной интервал от начала выдержки пробы при заданной температуре в атмосфере воздуха или кислорода до начала экзотермического окисления материала. Кроме содержания стабилизатора в образце, на значение ПИО оказывают влияние температура, при которой проводятся испытания, геометрия пробы и газовая среда, в которой идет процесс окисления.

Цель работы

Процедура определения ПИО является стандартизированной и входит в перечни стандартов ведущих мировых организаций в области стандартизации – ASTM и ISO. В России для определения ПИО разработан ГОСТ Р 56756-2015 (на основе [1]), в котором этот параметр назван временем окислительной индукции. Цель настоящей работы – адаптация данного стандарта для определения ПИО кабельного полиэтилена марки 153-01К, широко используемого в электротехнической продукции, разрабатываемой и выпускаемой во ВНИИА им Н.Л. Духова.

Методическая часть

Объекты испытаний

Кабельный полиэтилен марки 153-01К ГОСТ 16336-2013, высший сорт, партия 376 от ноября 2011 г. Производитель – НПК «Полимер-Компаунд»;

Кабельный полиэтилен марки 153-01К ГОСТ 16336-2013, высший сорт, партия 6927 от ноября 2020 г. Производитель – ООО «Экстрапласт».

Изготовление проб полиэтилена

От исследуемого материала отделяли куски (массой от 12 до 17 мг – для пленок толщиной 600 мкм и массой ~5 мг – для пленок толщиной 300 мкм). Кусок помещали в пресс-форму со спейсером соответствующей толщины. Выдерживали пресс-форму с полиэтиленом в термощкафу с принудительной вентиляцией при температуре 170°C в течение 5 мин. Прессовали кусок в пленку. Из полученных пленок вырезали пробы диаметром ~5 мм.

ДСК эксперименты

ДСК эксперименты проведены на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока. Держатель образца – стандартный алюминиевый тигель 40 мкл, закрытый крышкой с отверстием. Масса пробы определялась на электронных весах с точностью взвешивания 0,1 мг. Исследования проводились по следующей программе:

Стадия	Тип режима	Газ продувки	Температура, °C		Скорость/длительность
			начальная	конечная	
1	изотермический	азот	40	40	10 мин
2	динамический	азот	40	T	20°C/мин
3	изотермический	азот	T	T	5 мин
4	изотермический	кислород	T	T	300 мин

При этом температура T была фиксированной и составляла 180°C, 190°C, 200°C, 210°C и 220°C. В экспериментах в воздушной среде исследования проводились по той же температурной программе со следующими отличиями: температура T была фиксированной и составляла 200°C, 205°C, 210°C, 215°C и 220°C; на четвертой стадии газ продувки – воздух.

Расчет ПИО проводился по четвертому сегменту термограмм методом Onset (пересечением касательных). Все экспериментальные данные термического анализа собраны и обработаны в среде ПО «STAR».

Расчет энергии активации расхода антиоксиданта в полиэтилене

Расчет энергии активации процесса расхода антиоксиданта проводили в соответствии с [2] по методу В. Расчеты выполняли в следующей последовательности:

Рассчитывали значения обратной температуры в обратных кельвинах $1000/T$, K^{-1} .

Рассчитывали значения $\ln$ (ПИО) в минутах.

Строили линейные зависимости $\ln$ (ПИО) от $1/T$, вида $y = A + B \cdot X$. Используя метод наименьших квадратов, определяли параметр B и его стандартное отклонение S_B .

Энергия активации E_a и её стандартное отклонение S_E рассчитывались по формулам:

$$E_a = -B \cdot R \text{ и } S_E = S_B \cdot R,$$

где R – универсальная газовая постоянная,

$$R = 8314 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Обсуждение результатов

Основная задача разработки состояла в выборе оптимальных условий выполнения анализа. Параметр ПИО не является константой, характеризующей исследуемый материал [3]. ГОСТ 16336-2013 на композиции полиэтилена для кабельной промышленности не регламентирует тип и количество вводимой стабилизирующей добавки, определяющей стойкость материала к окислению. Исследования проводили на образцах полиэтилена марки 153-01К, содержащих два наиболее распространенных в промышленности стабилизатора (конкретные стабилизаторы определены методом ИК-спектроскопии):

- аминного типа (Диафен НН) – одной партии (объект № 1),
- фенольного типа (Ирганокс 1010) – другой партии (объект № 2).

Зависимость ПИО от температуры выдержки в окислительной среде

ГОСТ Р 56756-2015 рекомендует выбирать температуру выдержки в окислительной среде таким образом, чтобы значение ПИО находилось в пределах 10–60 минут. На первом этапе работ исследовали зависимость ПИО от температуры выдержки в среде кислорода. Для этого провели серию экспериментов в среде кислорода при температурах от 180 до 220°C. Результаты измерений для полиэтилена со стабилизатором аминного типа (объект № 1) представлены на рис. 1.

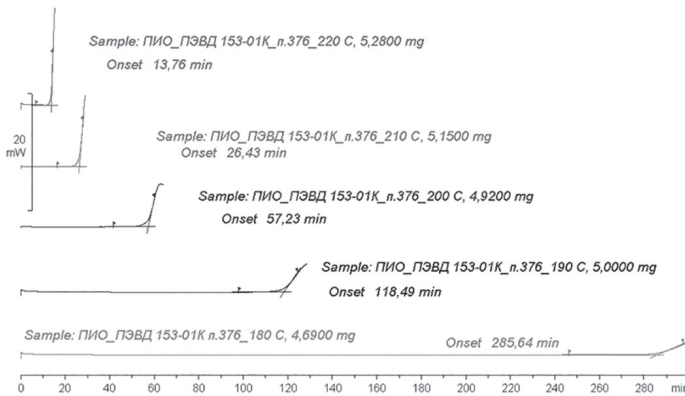


Рис. 1. Четвертые сегменты термограмм кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором аминного типа (объект 1) в среде кислорода.

Со снижением температуры длительности периода индукции окисления закономерно возрастают. Известно [4], что высокие температуры эксперимента могут приводить к протеканию в материале, помимо целевого процесса расхода антиоксиданта на взаимодействие с активными свободными радикалами (в первую очередь, пероксидными), дополнительных: десорбции и термодеструкции антиоксиданта. Для контроля стабильности кинетических параметров процесса расхода антиоксиданта во всем исследованном температурном интервале строили полулогарифмические зависимости значений ПИО от обратной температуры.

В таблице 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К (со стабилизаторами обоих типов) в среде кислорода.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К в среде кислорода.

№	ПИО, мин	T, °C	T, K	1000/T, 1/K	ln (ПИО)
Объект № 1 (со стабилизатором аминного типа)					
1.1	13,76	220	493	2,028	2,622
1.2	26,43	210	483	2,070	3,275
1.3	57,23	200	473	2,114	4,047
1.4	118,49	190	463	2,160	4,775
1.5	285,64	180	453	2,208	5,655
Объект № 2 (со стабилизатором фенольного типа)					
2.1	4,16	220	493	2,028	1,426
2.2	13,52	210	483	2,070	2,605
2.3	34,07	200	473	2,114	3,528
2.4	77,46	190	463	2,160	4,350
2.5	229,73	180	453	2,208	5,437

На рис. 2 представлены зависимости $\ln$ (ПИО) от $1000/T$ с результатами расчетов по методу наименьших квадратов для обоих объектов. Видно, что экспериментальные значения ПИО для полиэтилена с аминным стабилизатором (объект №1) в полулогарифмических координатах хорошо описываются линейной зависимостью с коэффициентом корреляции $R = 0,9996$.

Зависимость ПИО объекта №2 (ПЭВД с фенольным стабилизатором) от обратной температуры ложится на прямую несколько хуже – коэффициент корреляции составил всего 0,9973. Если исключить из рассмотрения точку с максимальной температурой 220°C (соответствует $1/T = 2,028$, $1000/K$) с видимым заниженным значением ПИО, то через четыре точки в диапазоне температур от 180 до 210°C можно провести прямую с коэффициентом корреляции $R = 0,9990$ (рис. 3). Таким образом, можно выбрать диапазон температур для изотермической выдержки в окислительной среде для кабельного полиэтилена марки 153-01К с аминным стабилизатором – от 180 до 220°C, для той же марки кабельного полиэтилена со стабилизатором фенольного типа – от 180 до 210°C.

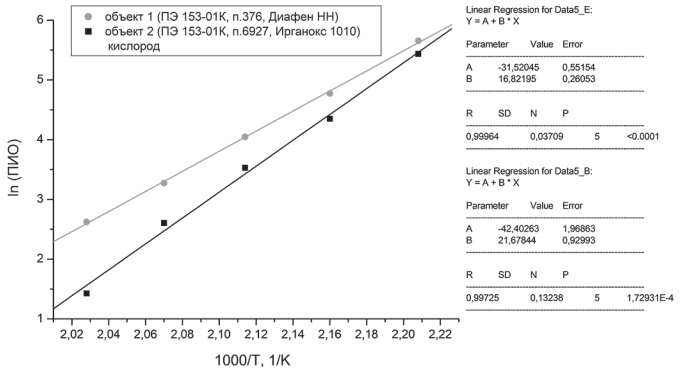


Рис. 2. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизаторами разных типов от обратной температуры окисления в среде кислорода в полулогарифмических координатах.

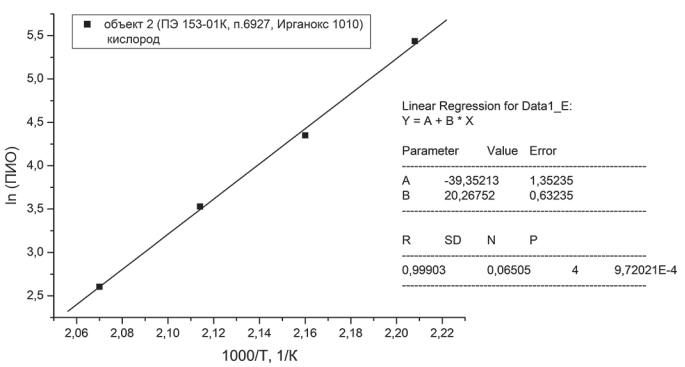


Рис. 3. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором фенольного типа от обратной температуры окисления в среде кислорода в полулогарифмических координатах.

Дополнительно рассчитали энергии активации расхода антиоксидантов. Для кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного Диафеном НН, энергия активации (рассчитанная по экспериментальным данным, полученным в среде кислорода в диапазоне температур от 180 до 220°C) составила $(-139,9 \pm 2,2)$ кДж/моль. Для кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного Ирганоксом 1010, энергия активации (рассчитанная по экспериментальным данным, полученным в среде кислорода в диапазоне температур от 180 до 210°C) составила $(-168,5 \pm 5,3)$ кДж/моль.

Зависимость ПИО от состава окислительной среды

На втором этапе работ изучали влияние реакционной среды на величину ПИО. ГОСТ Р 56756-2015 допускает применение как кислорода, так и воздуха. При прочих равных условиях кислород предпочтителен, поскольку позволяет проводить эксперимент измерения ПИО при более низких температурах, где вклад нецелевых процессов (десорбции и деструкции стабилизатора) меньше. Однако использование кислорода не всегда организационно возможно (в том числе и с точки зрения пожаровзрывобезопасности). Образцы кабельного полиэтилена марки 153-01К, стабилизированного аминным стабилизатором Диафеном НН, были испытаны в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 200 до 220°C. В таблице 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных, на рис. 4 – зависимость ПИО от обратной температуры в среде воздуха.

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных данных для полиэтилена марки 153-01К (с аминным стабилизатором) при нагреве в воздушной среде.

№	ПИО, мин	T, °C	T, K	1000/T, kK	ln (ПИО)
1	33,95	220	493	2,028	3,524
2	51,63	215	488	2,049	3,944
3	81,4	210	483	2,070	4,399
4	94,11	205	478	2,092	4,544
5	152,63	200	473	2,114	5,028

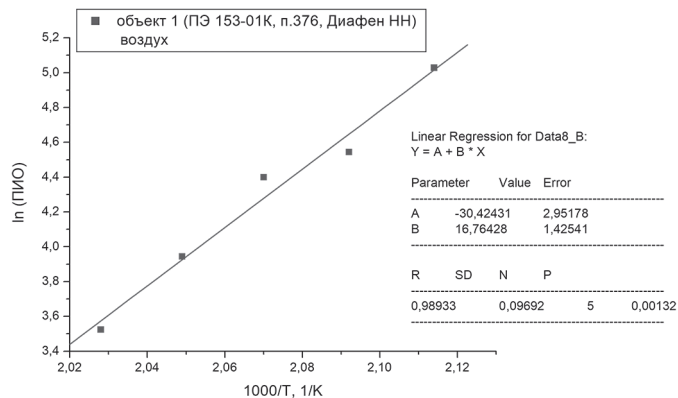


Рис. 4. Зависимость ПИО для полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором аминного типа от обратной температуры окисления в среде воздуха в полулогарифмических координатах.

Видно, что данные, получаемые в эксперименте в воздушной среде, имеют существенный разброс и характеризуются коэффициентом корреляции 0,989. Тем не менее, значение энергии активации расходования антиоксиданта, полученное обработкой экспериментальных данных в воздушной среде, составило $(139,4 \pm 11,9)$ кДж/моль, что в пределах ошибки совпадает со значением, полученным для этой партии кабельного полиэтилена в экспериментах в среде кислорода.

Дополнительно исследовали зависимость ПИО от толщины пробы. Провели шесть измерений на объекте №2 с температурой выдержки в окислительной среде (воздух), равной 210°C: три пробы имели толщину 250–300 мкм, еще три пробы – толщину 590–620 мкм. Для проб с толщиной ~300 мкм были получены значения ПИО от 25,4 до 33,7 мин (среднее: 28,8 мин); для проб с толщиной ~600 мкм – от 28,3 до 29,3 мин (среднее: 28,8 мин). Таким образом, толщина проб не оказывает существенного влияния на результаты измерения ПИО.

Оценка сходимости результатов анализа

По завершении анализа влияния условий проведения эксперимента на результат измерения ПИО были установлены и зафиксированы экспериментальные параметры разрабатываемой методики:

- окислительная среда – воздух;
- толщина образца – 650 ± 100 мкм;
- температура проведения анализа – 210°C.

При выбранных условиях эксперимента была проведена статистическая оценка точности разработанной методики. Для этого выполнили 20 параллельных измерений объекта №2. Результаты измерения ПИО представлены в таблице 3. Среднее значение ПИО составило 27,6 мин при относительном среднеквадратичном отклонении 6,6%.

Таблица 3. Результаты определения ПИО кабельного полиэтилена марки 153-01К со стабилизатором фенольного типа (объект 2) на воздухе.

№	Масса пробы, мг	ПИО, мин	№	Масса пробы, мг	ПИО, мин
1	13,44	27,0	11	11,71	30,8
2	11,35	27,8	12	12,17	26,6
3	13,91	28,9	13	12,19	25,8
4	10,83	29,5	14	12,20	27,5
5	14,89	25,4	15	12,71	27,1
6	12,24	29,1	16	12,40	26,1
7	10,68	25,9	17	13,41	26,4
8	15,63	29,2	18	12,91	27,2
9	11,86	26,3	19	13,33	32,2
10	10,51	25,9	20	11,05	26,9

Разработанная методика является универсальной и планируется к применению в рамках входного параметрического контроля при закупке кабельного полиэтилена и для оценки долгосрочной стабильности свойств полиэтилена по аналогии с [5]. Кроме того, она может быть использована при расчетах надежности и долговечности электротехнических устройств, использующих в своем составе полиэтиленовую изоляцию.

Литература

- ISO 11357-6:2008 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT).
- ASTM E 2070-03 Standard Test Method for Kinetic Parameters by DSC Using Isothermal Methods.
- Попова Е.И., Лазарева О.Л. Опыт применения метода ДСК для контроля при производстве электронных компонентов // Труды НТК Пассивные электронные компоненты – 2011. Н. Новгород: КБ «Икар», 2011. С. 74–78.
- Mengjia Li Evaluation of Oxidative Behavior of Polyolefin Geosynthetics Utilizing Accelerated Aging Tests Based on Temperature and Pressure. A Thesis / Drexel University. 2005. 151 p. DOI: 10.17918/etd-467.
- Bartonicek B., Hnat V., Placek V. Ageing Monitoring of Plastics used in Nuclear Power Plants by DSC // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. p. 571–576. DOI:10.1023 /A:10115074403569.

Влияние режимов пропитки на пористую структуру композиционных материалов с волокнистым наполнителем из полипропиленовых волокон

Influence of impregnation modes on the porous structure of composite materials with fibrous filler made of polypropylene fibers

И.Д. АСМЕТКОВ¹, Н.И. ГОДИН¹, А.В. ДЕДОВ²

I.D. ASMETKOV¹, N.I. GODIN¹, A.V. DEDOV²

¹ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Для оценки пористой структуры композиционных материалов, полученных пропиткой нетканого иглопробивного полотна из полипропиленовых волокон с линейной плотностью 0,66 водной дисперсией полиуретана, использовали степень пропитки полотна и плотность композиционных материалов. Исследована зависимость степени пропитки от зазора между отжимными валами и концентрации полиуретана в водной дисперсии. При концентрации полиуретана в водной дисперсии ниже 15 масс.% и зазоре между отжимными валами меньше 1 мм степень пропитки не превышает 0,3. Для оценки изменения объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанного полотна использовали соотношение между степенью пропитки и плотностью композиционных материалов. Установлено, что при плотности полотна 117 кг/м³ термообработка пропитанного полотна происходит без изменения объема волокнистого наполнителя. При использовании для армирования композиционных материалов полотна плотностью 80 кг/м³ объем волокнистого наполнителя в процессе термообработки уменьшается.

Ключевые слова: композит, волокнистый наполнитель, пористая структура

The degree of impregnation of the fabric and the density of the composite materials were used to evaluate the porous structure of the composite materials obtained by impregnating a nonwoven needle-punched fabric made of polypropylene fibers with a linear density of 0.66 with an aqueous dispersion of polyurethane. The dependence of the degree of impregnation on the gap between the squeezing rollers and the concentration of polyurethane in the aqueous dispersion was investigated. When the concentration of polyurethane in the aqueous dispersion is below 15 wt.% and the gap between the squeezing rollers is less than 1 mm, the degree of impregnation does not exceed 0.3. To assess the change in the volume of fibrous filler during the heat treatment of the impregnated fabric, the relationship between the degree of impregnation and the density of composite materials was used. It was found that at the density of the fabric 117 kg/m³ the heat treatment of the impregnated fabric occurs without changing the volume of the fiber filler. When using a fabric with a density of 80 kg/m³ for reinforcing composite materials, the volume of fibrous filler.

Keywords: composite, fibrous filler, porous structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-19-22

Пористые волокнистые материалы с достаточными для практического применения механическими свойствами имеют важное практическое значение. Возможный способ получения таких материалов заключается в пропитке нетканых иглопробивных полотен [1–3] водными дисперсиями полиуретанов [4–6]. Композиционные материалы, в которых полотна являются армирующими волокнистыми наполнителями, имеют повышенные по сравнению с полотнами механические свойства [7, 8] и используются для фильтрации газов и жидкостей [9], тепло- [10–12] и звукоизоляции [10, 13–15], а также в дорожном [16, 17] и гидротехническом [18] строительстве.

Пористость композиционных материалов зависит от пористости полотен [19, 20], использованных для пропитки, содержания связующего [21], которое определяется степенью пропитки полотен, и изменения объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанных полотен [21]. Регулирование технологических режимов пропитки имеет важное значение при производстве высокопористых композиционных материалов, пористость которых должна незначительно отличаться от пористости полотен.

Поэтому целью работы является исследование влияния концентрации полиуретана в водной дисперсии и зазора между отжимными валами на степень пропитки полотна и влияние степени пропитки на плотность композиционных материалов.

В качестве объектов исследования использовали нетканое иглопробивное полотно, изготовленное из полипропиленовых волокон с линейной плотностью 0,66 текс (ООО «Технолайн», РФ, Самарская область, г. Отрадный). Волокнистый холст получали механическим способом формирования, холст упрочняли при плотности основного прокалывания 180 см⁻².

Поверхностная плотность полотна составляла $0,32 \pm 0,04$ кг/м², толщина – $2,8 \pm 0,2$ мм и объемная плотность – 117 ± 8 кг/м³ (коэффициент пористости 0,92)

Для пропитки использовали водную дисперсию анионного стабилизированного алифатического полиуретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с концентрацией полиуретана 38 масс.%. Для получения дисперсий с различным содержанием полиуретана исходную дисперсию разбавляли дистиллированной водой. Образцы полотна размером 10×10 см погружали в емкость, заполненную дисперсией с концентрацией полиуретана 14,0, 7,0 3,5 и 1,5% масс, и прокатывали валиком в течение 3–5 мин при комнатной температуре. После извлечения из емкости образцы выдерживали на металлической сетке до полного стекания избыточной дисперсии и прокатывали между отжимными валами с зазором, равным 1/4 толщины полотна. Термообработку пропитанного полотна выполняли при температуре 90°C до постоянной массы образцов.

Степень пропитки (C_M , отн. ед.) полотна рассчитывали из уравнения:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (1)$$

где m_1 и m – масса образцов после и до пропитки соответственно, кг.

Массу образцов полотна и композиционных материалов определяли при использовании электронных весов с точностью взвешивания $\pm 0,002$ г, толщину – по ГОСТ 12023–93 с применением толщиномера по ГОСТ 11358–70 с ценой деления 0,01 мм. Относительная ошибка определения массы образцов композиционных материалов не превышала $\pm 4\%$. Определение длины и ширины образцов выполняли с точностью измерения $\pm 0,5$ мм. Толщину образцов, которая, в основном, влияла на точность определения плотности композиционных материалов, измеряли в шести равномерно удаленных друг от друга точках на поверхности образцов размером 10×10 см. Максимальная относительная ошибка определения толщины и, соответственно, плотности композиционных материалов составляла $\pm 9\%$.

Пористость композиционных материалов оценивали степенью пропитки полотна и соотношением между плотностью композиционных материалов и степенью пропитки. Зависимости степени пропитки от зазора между отжимными валами (d , мм) композиционных материалов, полученных при использовании водных дисперсий с заданными концентрациями полиуретана, представлены на рис. 1.

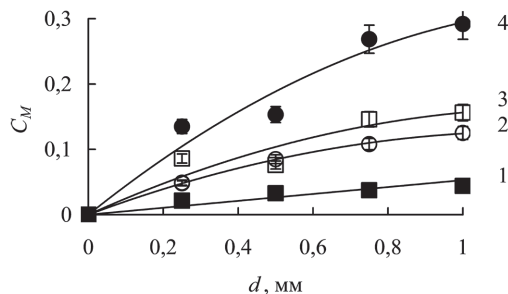


Рис. 1. Зависимости степени пропитки полотна от зазора между отжимными валами композиционных материалов, полученных при использовании для пропитки водной дисперсии с концентрацией полиуретана 1,5 (1), 3,0 (2), 7 (3) и 14 (4) масс.%.

Для материалов, полученных при использовании водных дисперсий с концентрацией полиуретана 3,0, 7,0 и 14,0 масс.%, зависимости C_M от d описываются уравнениями общего вида

$$C_M = A \times d - B \times d^2, \quad (2)$$

где A , мм^{-1} , и B , мм^{-2} – коэффициенты размерности

Для композиционных материалов, полученных при использовании водной дисперсии с $C_M = 1,5$ масс.%, зависимость C_M от d описывается уравнением:

$$C_M = A \times d, \quad (3)$$

где $A = 0,053 \text{ мм}^{-1}$.

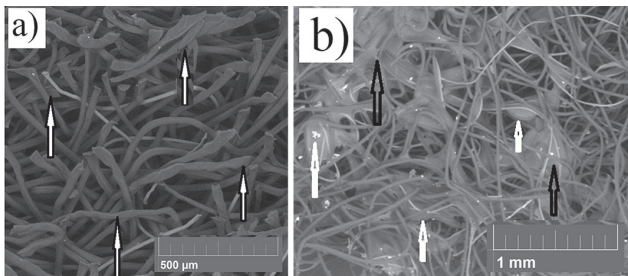


Рис. 2. Микрофотографии бокового среза полотна (а) и поверхности композиционного материала, полученного при степени пропитки 0,3 (b) (на рис. 2а стрелками показаны участки с повышенной плотностью упаковки волокон, в которых волокна находятся в контакте друг с другом, на рис. 2b белыми стрелками показаны участки локального распределения агломератов из частиц полиуретана на участках полотна с повышенной плотностью упаковки волокон; черными стрелками показаны стяжки из частиц полиуретана, соединяющие волокна, расположенные на относительно большом расстоянии друг от друга).

Нетканые иглопробивные полотна имеют неравномерную плотность упаковки волокон (рис. 2а), что теоретически определяет зависимость степени пропитки от двух факторов, влияющих на

способность полотен удерживать дисперсии полиуретана различного состава.

Первым фактором, определяющим степень пропитки полотен, является сорбция дисперсий полиуретана на поверхности волокон с формированием оболочки из частиц полиуретана. Вторым фактором заключается в заполнении дисперсией пространства между волокнами, что приводит к образованию из частиц полиуретана стяжек, соединяющих волокна между собой. Кроме того, при равном зазоре между отжимными валами степень пропитки полотна зависит от концентрации полиуретана в водной дисперсии (рис. 1), увеличение которой приводит к возрастанию вязкости дисперсии и, соответственно, к повышенной способности дисперсии удерживаться между волокнами.

Из микрофотографий композиционных материалов, полученных при использовании водной дисперсии с минимальной концентрацией полиуретана, равной 1,5 масс.%, и, соответственно, с низкой способностью удерживаться в пространстве между волокнами, следует, что оболочки из частиц полиуретана на поверхности волокон не образуются, а в местах контакта волокон из частиц полимера формируются отдельные агломераты (рис. 3). Формирование на поверхности волокон оболочки из частиц полиуретана ограничено низкой смачиваемостью водной дисперсией полипропиленовых волокон.

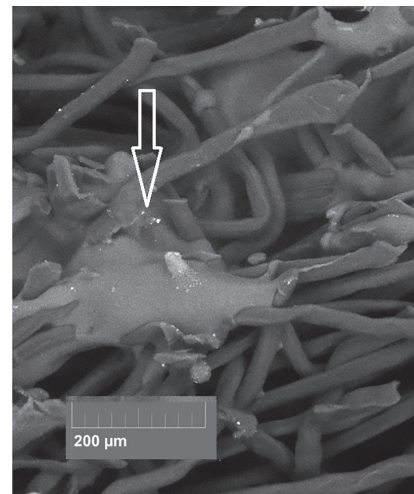


Рис. 3. Микрофотография поперечного среза образца композиционного материала, полученного при использовании дисперсии с концентрацией полиуретана 1,5 масс.% (стрелкой показан агломерат из частиц полиуретана в местах контакта волокон).

Можно заключить, что дисперсии с различным содержанием полиуретана, в основном, удерживаются в пространстве между волокнами. При небольшой концентрации полиуретана накапливание дисперсий происходит в местах непосредственного контакта волокон, которые формируются в процессе прокалывания. Число контактов между волокнами ограничено, что отражается относительно небольшой степенью пропитки, и формирование в местах контакта волокон определяет формирование агломератов (рис. 2b). Увеличение концентрации полиуретана увеличивает вязкость дисперсий, которая может удерживаться между волокнами, которые находятся на значительном расстоянии друг от друга, что приводит к формированию между волокнами стяжек (рис. 2b).

В таком случае из уравнений 2 и 3 следует, что коэффициент A отражает количество водной дисперсии, которая удерживается в местах контакта волокон, а коэффициент B – количество дисперсии, которая удерживается между волокнами. Следствием уравнений 2 и 3 является то, что при возрастании зазора между отжимными валами увеличивается степень пропитки. Однако при уменьшении зазора между отжимными валами и значительном сжатии полотна между валами число контактов между волокнами должно возрастать, что должно увеличивать число агломератов.

При небольшом зазоре между отжимными валами происходит сдвиг волокон, и число контактов между волокнами, которые формируются в процессе прокалывания, снижается. Новые контакты между волокнами, которые образуются при сжатии полотна в зазоре между валами, разрушаются при выходе полотна из зоны действия валов. Только при относительно большом зазоре контакты

между волокнами сохраняются, что отражается увеличением степени пропитки полотна.

Сложнее определить физический смысл коэффициента B , увеличение которого, как следует из уравнения 2, приводит к снижению степени пропитки. Условие $C_M > 0$ выполняется при $A_d > B_d^2$, в таком случае при постоянном A коэффициент B ограничивает влияние увеличения зазора между отжимными валами на степень пропитки полотна.

Недостаток уравнений 2 и 3 заключается в их использовании для прогнозирования степени пропитки композиционных материалов, полученных при нанесении водных дисперсий с заданной концентрацией полиуретана, и использованных в работе зазоров между отжимными валами. Для прогнозирования степени пропитки при использовании водной дисперсии с различным содержанием полиуретана и при варьировании зазора между отжимными валами установили зависимость коэффициентов A и B от концентрации полиуретана в водной дисперсии (C , масс.%). Для материалов, полученных пропиткой водной дисперсией с $C = 1,5$ масс.%, приняли, что $B = 0$.

Зависимости A от C и B от C представлены на рис. 4.

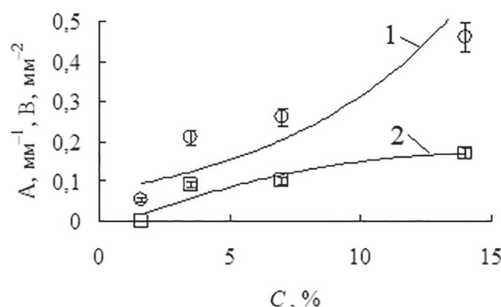


Рис. 4. Зависимости коэффициентов A (1) и B (2) от концентрации полиуретана в водной дисперсии.

Зависимости A от C и B от C описываются уравнениями 4 и 5 соответственно:

$$A = 0,075e^{0,14C} \quad (4)$$

$$B = 0,026C - 0,0009C^2 - 0,022 \quad (5)$$

При замене в уравнении 2 коэффициентов A и B на уравнения, которые описывают зависимости A от C (уравнение 4) и B от C (уравнение 5), получено уравнение для прогнозирования степени пропитки полотна от концентрации полиуретана в водной дисперсии и зазора между отжимными валами:

$$C_M = (0,075e^{0,14C}) \times d - (0,026C - 0,0009C^2 - 0,022) \times d^2 \quad (6)$$

Для прогнозирования степени пропитки при использовании дисперсии с концентрацией полиуретана 1,5 масс.%, уравнение 6 принимает вид следующего уравнения:

$$C_M = (0,075e^{0,14C}) \times d \quad (7)$$

При решении уравнения (6) приняли, что C изменяется от 0,1 до 30 масс.%, максимальное значение концентрации полиуретана в дисперсии, принятое при решении, приближается к концентрации полиуретана в неразбавленной дисперсии, равной 38 масс.%, и d изменяется от 0 до 2 мм. Также ограничили максимальную степень пропитки полотна условием $C_M < 6$, при котором, как показали отдельно выполненные расчеты, частицы полиуретана полностью заполняют объем пор. При этом приняли, что объем волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанного полотна не изменяется.

Графическое решение уравнения 6 представлено на рис. 5.

Из зависимости степени пропитки от концентрации полиуретана в водной дисперсии и зазора между отжимными валами следует, что при $C < 15$ масс.% степень пропитки в незначительной степени зависит от зазора между отжимными валами, что наиболее выражено при $d < 1$ мм. При различных комбинациях показателей зазора между валами меньше 1 мм и концентрацией полиуретана в водной дисперсии ниже 15 масс.% получены композиционные материалы с $C_M < 0,3$ (рис. 5).

При $C = 15$ масс.% и возрастании зазора между отжимными валами с 1 до 2 мм, максимальное значение которого практически приближается к толщине полотна, степень пропитки композиционных материалов увеличилась с 0,3 до 0,5. При использовании для

пропитки водной дисперсии с концентрацией полиуретана более 15 масс.% и зазоре между отжимными валами более 1 мм степень пропитки полотна существенно возрастает и быстро достигает предельной величины, равной 6. При таких режимах степень пропитки начинает зависеть от зазора между отжимными валами (рис. 5).

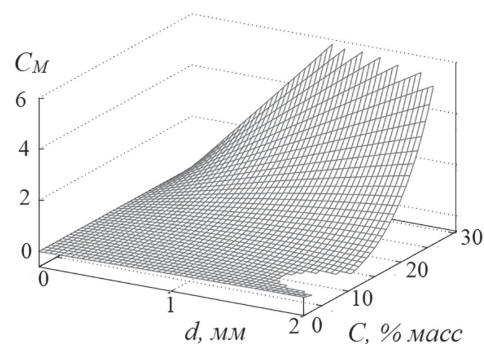


Рис. 5. Зависимость степени пропитки от зазора между отжимными валами и концентрации полиуретана в водной дисперсии.

Также из рис. 5 следует, что если зазор между отжимными валами изменяется от 1,8 до 2,0 мм и концентрация полиуретана в водной дисперсии менее 15% масс, то $C_M < 0$, что не имеет физического смысла. Другими словами, результаты расчета свидетельствуют о том, что при данных режимах пропитки водная дисперсия полностью вытекает из полотна при прокатке в отжимных валах.

В процессе термообработки пропитанных полотен объем волокнистой матрицы может увеличиваться, уменьшаться или оставаться без изменения с соответствующим влиянием на пористую структуру композиционных материалов. Различные соотношения между объемом волокнистой матрицы и содержанием связующего при различной степени пропитки полотен влияют на плотность композиционного материала (p , кг/м³).

Для определения изменения объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанного полотна использовали предложенный авторами статьи [22] подход, который заключается в установлении зависимости объемной плотности композиционных материалов (p , кг/м³) от степени пропитки (рис. 6). На рис. 6 представлена зависимость p от C_M композиционных материалов, полученных при проведении дополнительных исследований пропиткой полотна из полипропиленовых волокон с линейной плотностью 0,66 текс, но плотностью 80 кг/м³, по сравнению с плотностью использованного в работе полотна, равной 117 кг/м³.

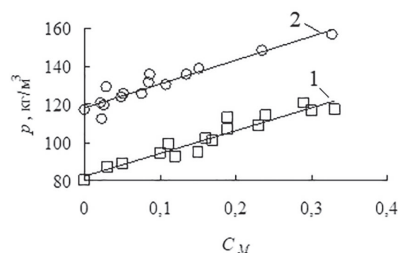


Рис. 6. Зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки полотен с плотностью 80 (1) и 117 (2) кг/м³.

При $0 < C_M < 0,35$ зависимости p от C_M композиционных материалов, армированных полотнами с различной плотностью, имеют линейный вид (рис. 6) и описываются уравнениями (минимальный коэффициент корреляции 0,94) общего вида (8). Кроме того, соотношение между p и C_M композиционных материалов, полученных пропиткой полотна с плотностью 117 кг/м³ при заданных концентрациях полиуретана в дисперсии и зазоре между отжимными валами от 0,25 до 1,0 мм, описываются общей зависимостью (рис. 6, зависимость 2):

$$p = p_0 + k_p \times C_M \quad (8)$$

где p_0 – плотность полотна, использованного для пропитки, кг/м³; k_p – коэффициент размерности, кг/м³.

Для анализа изменения объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанных полотен предложено следующее преобразование уравнения (8):

$$p = p_0(1 + \frac{k_p}{p_0} C_M) \quad (9)$$

Безразмерный коэффициент k/p_{Π} используется для оценки изменения объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанного полотна. Постоянный объем волокнистого наполнителя отражается условием $k/p_{\Pi} = 1$. Уменьшение объема волокнистого наполнителя соответствует условию $k/p_{\Pi} > 1$, а возрастание объема – $k/p_{\Pi} < 1$.

Для композиционных материалов, армированных полотном с плотностью 117 кг/м³, $k/p_{\Pi} = 1,03$, для композиционных материалов, армированных полотном с плотностью 80 кг/м³, $k/p_{\Pi} = 1,39$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе термообработки при температуре 90°C пропитанного полотна с повышенной плотностью объем волокнистой матрицы не изменяется, а при уменьшении плотности – возрастает.

Выводы:

- пористость композиционных материалов, армированных полотном из полипропиленовых волокон с линейной плотностью 0,66 текс и объемной плотностью 117 кг/м³, прямо пропорциональна степени пропитки, а термообработка пропитанного полотна происходит без изменения объема волокнистого наполнителя;
- высокопористые композиционные материалы получены при концентрации полиуретана в дисперсии ниже 15 масс.% и зазоре между отжимными валами меньше 1 мм;
- изменение объема волокнистого наполнителя в процессе термообработки пропитанного полотна зависит от плотности полотна.

Литература

1. Cheema M.S., Anand S.C., Shah T.H. Development of Nonwoven Fabrics for Clothing Applications // J. Textile Sci. Eng. 2018. V 8, №6. P. 32–45.
2. Rittenhouse J., Wijeratne R., Order E. B., Dillard D.A., Moore R.B., R. De Vita. Effect of areal density and fiber orientation on the deformation of thermomechanical bonds in a nonwoven fabric // Polym. Engineering Sci. 2019. V. 59, №2. P. 311–322.
3. Wijeratne R. S., De Vita R., Rittenhouse J. A., Orler E.B. Biaxial properties of individual bonds in thermomechanically bonded nonwoven fabrics // Textile Res. J. 2019. V. 89, №5. P. 698–710.
4. Arshad N., Zia K. M., Hussain M. T., Arshad M. M., Zuber M. Synthesis and Characterization of Aqueous Curcumin Polyurethane Dispersions Using Isophorone Diisocyanate: Efficiency Evaluation as Textile Finishes // Fibers Polym. 2022. V. 23, №7. P. 1894–1905.
5. Oprea S., Petulance V.O. Water-Dispersible Polyurethanes Obtained by the Controlled Alternation of the Segments of Poly(propylene glycol), Poly(ethylene glycol) and Urethane // J. Polym. Environment. 2023. V. 31, №9. P. 1–14.
6. Li X., Wang Y., Wen Y. F., Zhou X. P. Modifying Poly(propylene carbonate) with Furan-based Non-Isocyanate Polyurethanes // J. Polym. Sci. (English Edition) 2023. V. 41, №7. P. 1069–1077.
7. Dedov A.V., Nazarov V.G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature // Inorganic Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9, №1. P. 47–51.
8. Nazarov, V.G., Dedov, A.V., Bokova, E.S. Compressibility of the composite material with fiber filler and nanodimensional polyurethane matrix for road and hydro engineering construction // Nano-technologies in Construction, 2023. V. 15, №1. P. 53–58.
9. Rashid E., Raihan R. K., Hasanuzzaman H. Challenges of textile waste composite products and its prospects of recycling // J. Mater. Cycles Waste Management. 2023. V. 25, №3. P. 1267–1287.
10. Moretti E., Belloni E., Agosti F. Innovative mineral fiber insulation panels for buildings: thermal and acoustic characterization // Appl. Energy. 2016. V. 69, №1. P. 421–432.
11. Sam-Brew S., Smith G.D. Flax shive and hemp hurd residues as alternative raw material for particleboard production // Bio Res. 2017. V. 12, №3. P. 5715–5735.
12. Islam S., Bhat G. A model for predicting thermal conductivity of porous composite materials // Heat Mass Transfer. 2023. V. 59, №11. P. 2023–2034.
13. Hariprasad K., Ravichandran K., Jayaseelan V., Muthuramalingam T. Acoustic and mechanical characterisation of polypropylene composites reinforced by natural fibres for automotive applications // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9, №6. P. 14029–14035.
14. Cerny P., Babenko M., P. Bartos P. Complex Study of the Composite Building Material Based on Flax Straw Organic Waste: Hygrothermal and Physicochemical Properties // Waste Biomass Valorization. 2024. V. 15, №4. P. 2231–2247.
15. Puchka O.V., Bessmertnyi V.S., Platov Yu.T., Zdorenko N.M., Platova R.A. Highly Efficient Sound-Absorbing Glass Composites // Inorganic Mater.: Appl. Res. 2023. V. 14, №4. P. 1013–1019.
16. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Stoyanov O.V. Geopolymers. Vest. Kazansk. Tekhnol. Univ. // Tekhnol. Mater. 2014. V. 17, №23. P. 189–196.
17. Yatsenko E.A., Ryabova A.V., Vil'bitskaya N.A., Kurdashov V.M., Trofimov S.V., Golovko D.A. Eco-Geopolymers Based on CHP Plant Ash-Slag Waste: Promising Materials for Road Construction in the Arctic Zone // Glass Ceramics. 2022. V. 78, №23. P. 490–493.
18. Clark E., Bleszynski M., Gordon M. High-pressure compacted recycled polymeric composite waste materials for marine applications // SN Appl. Sci. 2022. V. 4, №2. P. 36–43.
19. Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorptive properties of nonwoven materials // Fibre Chem. 2001. V. 33, №5. P. 56–58.
20. Dedov, A.V., Babushkin, S.V., Platonov, A.V., Nazarov, V.G. Heterocapillarity of non-woven canvases at various stages of their production // Fibre Chem. 2001. V.33, №1. P.33–36
21. Dedov, A.V., Nazarov, V.G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature // Inorganic Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9, №1. P. 47–51.
22. Leshchenko T.A., Chernousova N.V., Dedov A.V. Air permeability of composite fiber material // Inorganic Mater.: Appl. Res. 2021. V. 12, №5. P. 1214–1218.

Полиариленэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор)

Polyarylene ether ketones: synthesis, properties, application (review)

А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Д.А. АЛАКАЕВА

A.M. KHARAEV, R.CH. BAZHEVA, D.A. ALAKAEVA

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova, Nalchik, Russia

am_charaev@mail.ru

В данной статье представлен обзор литературных данных по синтезу, свойствам и применению полиариленэфиркетонов за последние 10 лет.

Ключевые слова: полиариленэфиркетон, полиэфирэфиркетон, полиэфиркетонкетон, полиэфиркетон, реакция электрофильного замещения, реакция нуклеофильного замещения

This article presents a review of the literature data on the synthesis, properties and application of polyarylene ether ketones over the past 10 years.

Keywords: polyarylene ether ketone, polyether ether ketone, polyether ketone ketone, polyether ketone, electrophilic substitution reaction, nucleophilic substitution reaction

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-23-29

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) представляют собой биосовместимые полициклические ароматические термопластичные полимеры, обладающие высокими механическими и термическими свойствами. Полиариленэфиркетоны – это семейство полимеров с различным соотношением простых эфирных и кето-групп. Известно, что все ароматические полиэфиркетоны делятся на две группы: полукристаллические и аморфные. На сегодняшний день известно о более чем 340 различных марках ПАЭК, и большинство из них аморфны. Хотя аморфные ПАЭК на сегодняшний день не нашли широкого применения, растворимость большинства представителей этой группы открывает, наряду с комплексом высоких эксплуатационных характеристик, перспективы для применения данных ПАЭК в совершенно новых областях.

В литературе имеется большое количество информации, в том числе обзорного характера, по способам получения, свойствам и применению ПАЭК [1–10].

Наиболее значимыми представителями данного класса являются: полиэфиркетон (ПЭК), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфирэфиркетонкетон (ПЭЭКК), полиэфиркетонкетон (ПЭКК), полиэфирэфиркетонэфиркетон (ПЭЭКЭК), полиэфирэфирэфиркетон (ПЭЭЭК) и др. Разница в соотношении простой эфирной и кетонной групп влияет на многие характеристики ПАЭК, в частности, на температуру плавления и температуру стеклования.

Полиариленэфиркетоны различного состава и строения нашли широкое применение во многих отраслях техники из-за уникального сочетания различных эксплуатационных характеристик. Эти полимеры обладают хорошей термоокислительной стабильностью, устойчивостью к химическим реагентам и повышенной ударной вязкостью, в свете чего рассматриваются как перспективные конструкционные материалы. Они могут использоваться в чистом виде, а также в смесях с другими промышленными полимерами, такими как полиэфиримиды, полиимиды, полиарилаты. В этом случае образуются многофазные системы с хорошей адгезией на границе раздела, с высокими физико-механическими показателями.

Классическими способами получения ПАЭК являются реакции нуклеофильного замещения, которые состоят в поликонденсации алколюлятов диоксисоединений с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом галогена, активированный карбонильными группами, а также реакции электрофильного замещения по Фриделю–Крафтсу с использованием кислот Льюиса в качестве катализатора [1–3, 8, 11–13].

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является одним из важных представителей семейства полиариленэфиркетонов со многими превосходными характеристиками. Элементарные звенья ПЭЭК содержат две простые эфирные и одну кетонную группы. ПЭЭК был впервые произведен компанией Imperial Chemicals Industries в 1978 году и с тех пор привлек большое внимание в различных отраслях промышленности. Благодаря своей линейной ароматической структуре, этот высокоэффективный термопластичный полимер демонстрирует превосходную термическую стойкость, механические характеристики, низкий коэффициент линейного расширения и химическую стабильность (растворим только в серной кислоте при 60°C). Основным недостатком ПЭЭК является их высокая стоимость и трудность переработки традиционными для полимеров методами.

По упрощенной технологии, реакцией нуклеофильной поликонденсации получен высокомолекулярный мелкодисперсный ПЭЭК. При взаимодействии эквимольных количеств гидрохинона и дигалогенбензофенонов в среде дифенилсульфона в присутствии щелочного агента при поэтапном повышении температуры до $320 \pm 5^\circ\text{C}$ [14].

По нуклеофильному методу можно получить ПЭЭК взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона с 1,4-бис(триметилсилоксан)-бензолом в присутствии катализатора – фторида цезия при $220\text{--}320^\circ\text{C}$ [13].

Разработан метод синтеза гомополимера ПЭЭК с направленным регулированием молекулярной массы (ММ) с помощью варьирования избытка одного из мономеров. Изучены основные физико-механические свойства полученных ПЭЭК с различной ММ. Результаты исследования синтезированных ПЭЭК методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают, что с увеличением избытка ДФБФ и, как следствие, со снижением молекулярной массы полимеров, закономерно снижается температура стеклования [15].

Интерес к ПЭЭК в Российской Федерации в последние годы неуклонно растет. Специалистами Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс») разработана технология и в 2017 г. организовано опытно-промышленное производство ПЭЭК, который имеет температуру длительной эксплуатации до 260°C (кратковременно до 310°C), обладает высокой деформационной теплостойкостью и устойчивостью к гидролизу (в том числе в среде горячего водяного пара),

к кислотам, щелочам, алифатическим и ароматическим углеводородам; характеризуется особым поведением при горении; стоек к радиационному излучению. Способ получения ПЭЭК защищен патентом [16].

Проведены сравнительные исследования теплофизических характеристик ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и зарубежного марки Victrex 150G. По результатам исследований ПЭЭК отечественного производства соответствуют показателям импортного аналога, т.к. температуры стеклования, кристаллизации и плавления отечественного и импортного образцов различаются не более чем на 1°C, а тепловые эффекты плавления и кристаллизации также имеют близкие значения. Термогравиметрический анализ показал высокую термостойкость ПЭЭК (551°C и 552°C АО «Институт пластмасс» и Victrex 150G, соответственно). Для переработки ПЭЭК, которая осуществляется при температуре 370–390°C, продолжительность нахождения материала под воздействием таких высоких температур может исчисляться десятками минут. Важно отметить, что вязкость расплава ПЭЭК зависит от температуры и снижается при увеличении скорости сдвига. Для всех партий ПЭЭК характерно неньютоновское течение расплава, при этом характер течения одинаковый для всех исследованных материалов [17].

Получена термостойкая полимерная композиция на основе смеси двух ПАЭК, которая включает основной кристаллический полиэфирэфиркетон – продукт взаимодействия гидрохинона и дифторбензофенона, и аморфный полиэфиркетон, в качестве которого используют продукт взаимодействия дифторбензофенона и 4,4'-оксифенилгексафторпропана. Полученная в результате полимерная композиция обладает такими характеристиками, как улучшенное относительное удлинение при растяжении, сохранение температуры плавления на уровне кристаллического полиэфирэфиркетона и однородность свойств по всему объему изделий [18].

Реакцией высокотемпературной поликонденсации получен полиариленэфиркетон [19]. Вначале проводят реакцию 3,3',5,5'-тетрабромфенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона в среде N,N-диметилацетамида в присутствии карбоната калия и наноглелера марки GNC. Капсулирование проводят непрерывным способом путем обработки раствора полиариленэфиркетона в хлорированном органическом растворителе водным раствором желатина, пектина яблочного или смеси желатина и пектина яблочного. Данный метод позволяет получить ПАЭК, обладающий высокими значениями кислородного индекса, механических, термических свойств, а также низким водопоглощением.

Описан способ капсулирования ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, полученных в результате синтеза смеси различных бисфенолов. В результате получены капсулированные ароматические полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетоны, которые обладают такими свойствами, как сыпучесть, отсутствие липкости, отсутствие пыли, высокая насыпная плотность, а также технологичность при переработке методами литья и экструзии [20].

Для совершенствования способов синтеза и регулирования свойств полиариленэфиркетонов на примере двухстадийного синтеза акцепторно-каталитической поликонденсацией получено большое количество аморфных ПАЭК [21, 22]. На первой стадии получали олигокетоны на основе бисфенола А, фенолфталеина, 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилена и других диоксисоединений различной степени конденсации с концевыми гидроксильными группами. На второй стадии проводили конденсацию полученных олигокетонов с дихлорангидридами различных кислот, в том числе и кислоты с дихлорэтиленовой группой, взятых в эквимолярных соотношениях. Синтез ПАЭК проводили при комнатных условиях в среде 1,2-дихлорэтана. В качестве акцептора-катализатора использовали двойной избыток триэтиламина по отношению к олигокетонам. Полученные полиэфиркетоны блочного строения хорошо растворимы во многих низкокипящих органических растворителях, обладают высокой термоокислительной стойкостью и огнестойкостью. Показано, что ПАЭК, содержащие двойные связи, способны к термоотверждению [23–26].

Известен способ [27] получения полиэфирэфиркетона на основе дифторбензофенона и гидрохинона высокотемпературной поликонденсацией в присутствии органоглины. После растворения основных компонентов температуру реакционной массы повышают, а затем вводится смесь из K_2CO_3 , Na_2CO_3 и органоглины. Полученный при сниженных температурных и временных режимах синтеза полиэфиркетон обладает улучшенными свойствами. Установлено, что введение незначительного количества органоглины приводит к изменению надмолекулярной структуры материала и при этом приводит к сокращению времени синтеза материала и понижению температурных режимов синтеза.

Заявлен способ получения полиариленэфиркетонов, предназначенных для использования в качестве суперконструкционных полимерных материалов. Способ получения заключается в том, что проводят реакцию диалогенпроизводного и гидроксисоединений, сомономеров фенолового красного и карбоната калия в присутствии растворителя при температуре реакции 160°C в течение 5 часов. В качестве растворителя используют диметилацетамид. Изобретение позволяет получить полиариленэфиркетоны одностадийным способом [28].

Разработан метод получения сополиариленэфиркетонов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и гидрохинона с 4,4'-дифторбензофеноном с различными соотношениями диоксисоединений. Синтез проводят высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения при ступенчатом подъеме температуры до 320°C в течение 2 часов и выдержкой при этой температуре еще в течение 2–4 часов. В качестве органического растворителя используется дифенилсульфон, щелочного агента – K_2CO_3 [29].

Новые подходы к синтезу ПАЭК основаны на использовании в синтезе гидрохинона с боковыми объемными заместителями, которые удаляются после поликонденсации на отдельной стадии. Наличие этих заместителей позволяет получать аморфные ПАЭК, растворимые в таких растворителях, как диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, сульфолан при температуре синтеза не ниже 170°C. Синтез ПАЭК реакцией поликонденсации проводят также и в расплаве. Таким способом получают ПАЭК при температурах 220–280°C из триметилсилоксановых эфиров различных бисфенолов и 4,4'-дифтордифенилкетона, используя в качестве катализатора фторид цезия [13].

Новый подход к синтезу ПЭК как термостабильного полимера основан на получении ПЭК через промежуточный комплекс 1,3-бис(4-феноксibenзоил)бензола с кислотой Льюиса. Полученный комплекс 1,3-бис(4-феноксibenзоил)бензол – кислота Льюиса используют без дополнительной стадии предварительной очистки и выделения [30]. Данный способ позволяет обеспечить гомогенность реакционной системы и высокую скорость реакции, приводящие к получению полимера с требуемой вязкостью расплава. ПЭК обладают лучшей перерабатываемостью и содержат низкое количество ксантогидрольных групп. Высокая растворимость 1,3-бис(4-феноксibenзоил)бензола в растворителе позволяет с максимальной степенью удалять его остаточные количества из конечного полимера и получать ПЭК с высокой степенью чистоты [30].

Предложен способ получения ПЭК реакцией электрофильного замещения низкотемпературной поликонденсацией в 1,2-дихлорэтано в две стадии. Первая стадия проводится при высоких концентрациях мономеров (0,3–0,7 моль/л) и пониженной температуре (от минус 15 до 0°C) и разбавлении реакционной массы на второй стадии от 0,05 до 0,2 моль/л путем добавления 1,2-дихлорэтана. Максимальная температура реакционной смеси на второй стадии составляет 45°C, общая продолжительность процесса синтеза не превышает 100 минут. Проведение синтеза на первой стадии позволяет увеличить скорость реакции и уменьшить продолжительность процесса, а разбавление реакционного раствора дихлорэтаном на второй стадии позволяет избежать агломерации выпадающих частиц ПЭК [31].

Запатентован процесс производства волокна из ПЭК, который состоит из стадии смешения ПЭК и серной кислоты, имеющей концентрацию по меньшей мере 98 масс.%, чтобы получить прядильный «сироп», и пропускания этого прядильного «сиропа»

через фильеру в коагуляционную ванну. Состав коагуляционной ванны может варьироваться.

Заявленный способ позволяет снизить линейную плотность непрерывных элементарных волокон и уменьшить их диаметр [32].

Одностадийным методом синтезирован ряд сополимеров ПЭКК с различным соотношением терефталатных и изофталатных групп. Подробно изучены процессы кристаллизации и плавления синтезированных сополимеров. С увеличением содержания изофталатных звеньев в сополимерах температура плавления постепенно снижается, а температура стеклования изменяется незначительно. Скорость кристаллизации увеличивается с уменьшением содержания изофталатных групп [33].

Для модификации поверхности раздела композитов из ПЭКК, армированных углеродным волокном, с целью одновременного улучшения характеристик экранирования от электромагнитных помех и механических характеристик, использован MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) [34].

Перспективным направлением применения ПЭКК является изготовление нанопермембран из полых волокон растворным методом электропрядения [35, 36]. ПЭКК, используемый в качестве высокоэффективного наполнителя углеродных нанотрубок, может усиливать межфазную адгезию между полимерной матрицей и волокном [37]. Добавление небольшого количества углеродной нанотрубки позволяет значительно улучшить свойства материала [38–42].

Получены ленты препрега из ПЭКК, армированные непрерывным углеродным волокном, с добавлением углеродных нанотрубок (УНТ). Исследованы их электропроводность, теплопроводность, свойства при растяжении, динамическое механическое поведение, морфология изломов и поведение при кристаллизации и плавлении. Результаты показывают, что электропроводность (σ), теплопроводность (λ), прочность при разрыве (σ_B) и межфазная адгезия лент препрега явно улучшились при добавлении УНТ. Также было обнаружено, что с увеличением содержания УНТ появляется агломерация УНТ. Результаты ДСК показали, что УНТ играют роль гетерогенного зародышеобразователя в матрице ПЭКК, но оказывают меньшее влияние на поведение ПЭКК при плавлении. В целом, УНТ оказались эффективными при армировании композитов термопластик/углеродное волокно и могут быть использованы для изготовления высокоэффективных многофункциональных композитов [43].

Из препреговых лент УНТ/УВ/ПЭКК были получены ламинаты, в которых распределение полимерной матрицы и волокна более равномерное и с меньшей пористостью, чем в препрегах. Ламинаты получали прессованием при давлении 2 МПа и температуре 340°C в течение 15 минут, затем форму охлаждали до комнатной температуры и извлекали из нее ламинат [44].

Исследована кинетика кристаллизации ПЭКК с низким значением показателя текучести расплава. В качестве материала был выбран ПЭКК марки ПЭКК-5Г. Изучение процесса проводили методом ДСК в изотермическом режиме. В результате предварительных экспериментов был выбран диапазон температур 306–310°C [45].

Изучены вязкоупругие свойства пластификов на основе ПЭКК с целью их использования в протезах опорно-двигательной системы. Механические испытания ненаполненного ПЭКК и трех композитов на его основе с углеродным наполнителем в виде волокон различной длины показали высокие упруго-прочностные характеристики указанных материалов. Ненаполненный и армированный нанотрубами ПЭКК обладают низкой ползучестью в диапазоне малых (до 1%) деформаций растяжения при напряжениях менее 20% от предела упругости. Аналогичную деформационную стабильность показали ПЭКК-композиты, содержащие до 30 масс.% углеродных волокон длиной 200 мкм – 2 мм, при более высоком (1–3%) уровне деформаций, соответствующих напряжениям, равным 40–60% от предела упругости. Показана возможность применения ПЭКК-композитов для изготовления головки эндопротеза [46].

Изучены физико-механические процессы, происходящие при переработке модифицированного и наполненного ПЭКК. Добавление к кристаллизующемуся ПЭКК аморфного Со-ПАЭК способ-

ствует улучшению прочностных характеристик полимерного материала. Полученные результаты свидетельствуют о значительном (в 2–3 раза) увеличении прочности при разрыве, ударной вязкости по Шарпи с надрезом и модуля упругости при растяжении композитов, а также увеличении температуры изгиба под нагрузкой при наполнении углеволокном и стекловолокном. Это, возможно, связано с равномерным распределением волокон в материале, которые принимают на себя все прилагаемые нагрузки при отработанной технологии получения армированных композиций. Наибольший рост физико-механических свойств замечен при наполнении ПЭКК углеродным волокном. Даже повышая степень наполнения стекловолокном, не удастся достичь тех же показателей композита, как при использовании углеволокна в меньших количествах. Видимо, это обусловлено превосходством свойств углеволокна над физико-механическими характеристиками стекловолокна [47].

Исследована возможность использования сверхкритического CO_2 в качестве вспенивателя ПЭКК с различной кристалличностью. Изучены массоперенос газов и теплофизическое поведение. Изменяя параметры процесса вспенивания, были приготовлены микроячеистые пены с различной морфологией ячеек. Также было подробно исследовано влияние кристаллизации на морфологию ячеек. Результаты показывают, что кристаллизация ограничивает диффузию газа в материал, а теплофизическое поведение насыщенного образца ПЭКК с низкой кристалличностью представляет собой два процесса холодной кристаллизации. Распределение ячеек по размерам формируется при вспенивании образцов при температуре выше 320°C [48].

В работе [49] описана рецептура композиции на основе ПЭКК. Для повышения механических свойств композитов на основе ПЭКК используется армирование короткими углеродными волокнами (КУВ). Повышение триботехнических свойств в режиме сухого трения обеспечивается добавлением твердосмазочных частиц фторопласта (ПТФЭ), что позволяет снизить коэффициент трения и объемный износ. Исследованы физико-механические и триботехнические свойства полученных образцов. Вследствие возможного абразивного износа контртела при добавлении углеродных волокон, объемный износ полученных образцов определяли на двух контртелах (металлическом и керамическом) в режиме сухого трения скольжения по схеме «шар-по-диску». Экспериментальные данные представлены в виде зависимостей эффективных характеристик (коэффициента трения, объемного износа, модуля упругости, твердости по Шору, предела прочности и относительного удлинения при растяжении) от степеней наполнения композиции короткими углеродными волокнами и частицами фторопласта [49].

Определены показатели текучести расплава полиэфирэфиркетона марки ПЭКК-50П производства АО «Институт пластмасс». Значения показателя текучести при температурах 360, 380 и 400°C составили 69, 92 и 100 г/10 мин соответственно. Установлен оптимальный температурный интервал переработки расплава в диапазоне от 360 до 380°C. Показано, что при температурах 360 и 380°C расплав связующего ПЭКК-50П термостабилен не менее 2 ч. Методом прессования при температурах 360 и 380°C изготовлены образцы углепластика и определены их физико-механические характеристики [50].

Исследованы характеристики огнестойкости и пожаробезопасности листового углепластика ВКУ-65 на основе полиэфирэфиркетона и углеткани саржевого плетения, а также влияние на свойства материала различных эксплуатационных факторов. Установлено соответствие материала авиационным правилам по горючести и дымообразованию. Подтверждена устойчивость к термическому старению при температурах 120 и 150°C, воздействию температур от минус 60 до плюс 150°C, повышенной влажности, плесневых грибов и агрессивных жидкостей [51].

Статья [52] посвящена разработке материалов для 3D-печати методами селективного лазерного спекания (SLS) и послойного наплавления (FDM) на основе полиэфирэфиркетона зарубежного производства. Технологии 3D-печати позволяют изготавливать авиационные детали и конструкции сложной геометрической формы за единый технологический цикл с минимальными трудозат-

ратами при минимальном количестве отходов. Приведены результаты исследования свойств композиций для переработки SLS и FDM методами на основе полиэфирэфиркетонов производства фирмы Zyrcek (Китай) марок 550PF и 330UPF, а также производства компании Victrex (Англия) марок 90G, 150G и 380G. Сформулированы основные требования к таким композициям и принципы их подготовки к переработке [52].

Термические, механические и трибологические свойства нового керамико-полимерного нанокompозита, в котором полимер ПАЭК армирован карбидом кремния титана (Ti_3SiC_2), керамическим наноламинатом, принадлежащим к фазовому семейству MAX (M – ранний переходный металл, A представляет собой элемент группы IIIA или IVA, а X представляет собой углерод и/или азот), о которых сообщается впервые в работе [53]. Нанокompозиты ПАЭК– Ti_3SiC_2 с различной объемной долей Ti_3SiC_2 были обработаны методом горячего прессования. Проведен систематический анализ влияния Ti_3SiC_2 на тепловое расширение, объемную твердость, механическую прочность, износостойкость и фрикционные свойства. Новый наноламинат фазы MAX был впервые использован в качестве многофункционального армирующего материала для получения термически стабильного полимерного композита ПАЭК, с низким коэффициентом трения и низким износом без ущерба для свойственной ему обрабатываемости. Полезные свойства, реализуемые наноламинатами Ti_3SiC_2 , включают повышенную температуру термического разложения и рекристаллизации, повышение как минимум на 50% механической твердости, прочности на изгиб и сжатие и снижение значений теплового расширения примерно на 40% [53].

Для решения задачи одновременного придания ПЭЭК свойств прочности и износостойкости созданы антифрикционные многокомпонентные композиты на основе ПЭЭК [54]. Для этого, параллельно с введением твердосмазочных частиц (политетрафторэтилен (ПТФЭ), дисульфид молибдена (MoS_2), графит и др.), добавляли рубленые углеродные (армирующие) волокна. Исследованы механические и триботехнические характеристики трехкомпонентных (армированных) композитов на основе ПЭЭК с различными твердосмазочными наполнителями (ПТФЭ и MoS_2) в условиях сухого трения скольжения.

В работе [55] изучено адгезионное взаимодействие между ПЭЭК и полиметилметакрилатным акриловым полимером для зубных протезов, влияние предварительной обработки и кондиционирования на прочность сцепления при сдвиге, свободную энергию поверхности и шероховатость поверхности между ПЭЭК и полиметилметакрилатом (ПММА) холодного отверждения. Увеличение размера частиц и давления привело к одинаковому или повышенным значениям прочности сцепления при сдвиге, характеристической прочности Вейбулла и модулей Вейбулла. Самые низкие результаты наблюдались для группы образцов без воздушно-абразивной обработки, а обработка Al_2O_3 показала самые высокие значения. Для улучшения адгезии между ПЭЭК и ПММА рекомендована предварительная обработка заготовок Al_2O_3 .

Большое количество информации посвящено использованию ПЭЭК в 3D печати [56–68]. ПАЭК являются хорошей заменой имплантируемых металлов благодаря их биосовместимости, свойствам остеointegrации, значительной прочности адгезии, гибкости, рентгенопрозрачности и сопоставимому модулю изгиба, подобному костному. В последнее время аддитивное производство индивидуальных 3D-печатных имплантатов с использованием методов быстрого прототипирования использовалось для хирургических и медицинских имплантаций. Кроме того, быстрый технологический прогресс, моделирование методом наплавления и селективное лазерное спекание в сочетании с усовершенствованными технологиями визуализации упростили критические недостатки технологичности традиционных полукристаллических термопластичных полимеров [62].

В последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных применению ПАЭК в медицине [69–84]. В медицине ПАЭК используются, например, для изготовления имплантатов. ПАЭК обладает высокой биосовместимостью, что делает его хорошим материалом для изготовления различных видов имплантатов, таких как ортопедические имплантаты (например, для

замены суставов), зубные имплантаты и другие. ПАЭК используется для изготовления медицинских инструментов, благодаря своей высокой прочности, стойкости к химическим воздействиям и возможности стерилизации. ПАЭК могут быть использованы для изготовления костных пластин и винтов, которые применяются в хирургии для фиксации костей при переломах или других хирургических вмешательствах. ПАЭК могут использоваться для создания стерильных контейнеров и упаковки для медицинских инструментов и устройств.

Как показал анализ научной и патентной литературы, ПАЭК – это класс полимерных материалов, которые набирают популярность в различных отраслях благодаря комплексу уникальных эксплуатационных характеристик. Потребность в ПАЭК на рынке с каждым годом будет возрастать. Поэтому вопросы, касающиеся усовершенствования способов получения ПАЭК и различных сополимеров и композитов на его основе, новых областей применения, будут актуальны, будет возрастать интерес научного и технологического сообщества к этому классу полимеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

Литература

1. Фитерман С.И., Шарафутдинов Э.Р., Онегов Н.А., Руднев Н.А. Обзор свойств и способов получения полиэфирэфиркетона // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2024. №2. С. 167–194. DOI: 10.17122/ogbus-2024-2-167-194.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфирэфиркетон: синтез, свойства, применение (обзор). Пластические массы. 2018, №7–8, с. 15–23. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
3. Алексеев В.М., Гуреньков В.М. Особенности синтеза полиэфирэфиркетона методом нуклеофильного замещения // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11(192). С. 11–13.
4. Шапошникова В.В. Салазкин С.Н. Направленный синтез термо- и теплостойких полиарилэфиркетон, обладающих комплексом ценных функциональных свойств // Российский химический журнал. 2023. Т. 67, №4. С. 37–42. DOI: 10.6060/rcj.2023674.7.
5. Шапошникова В.В. Салазкин С.Н. Конденсационные тройные сополимерные полиарилэфиркетон: синтез и свойства // Российский химический журнал. 2021. Т. 65, №3. С. 72–78. DOI 10.6060/rcj.2021653.10.
6. Шапошникова В.В. Салазкин С.Н. Исследования синтеза и свойств полиарилэфиркетон // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. №10. С. 2213. DOI: 10.1007/s11172-014-0725-1.
7. Сорокин А.Е., Краснов А.П., Клабукова Л.Ф., Шапошникова В.В., Наумкин А.В. Изучение свойств полиарилэфиркетон // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, №3(152). С. 77–79.
8. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Получение полиарилэфиркетон реакцией нуклеофильного замещения // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, №7. С. 4–16. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165907.5389>.
9. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) как представители ароматических полиарилэфиркетон // Фундаментальные исследования. 2016. №1–1. С. 63–66. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39794>.
10. Peng Chen, Haoze Wang, Jin Su, Yujia Tian, Shifeng Wen, Bin Su, Cao Yang, Binling Chen, Kun Zhou, Chunze Yan, Yusheng Shi. Recent Advances on High-Performance Polyaryletherketone Materials for Additive Manufacturing // Advanced Materials: V. 34, I. 52. <https://doi.org/10.1002/adma.202200750>.
11. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетон: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. №8. С. 13–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
12. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Синтез полиэфиркетон и полиэфирэфиркетон // Современные наукоемкие технологии. 2016. №4-1. С. 53–56. URL: <https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=3577>.

13. Саламов А.Х. Методы синтеза полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2019. Т. 9, №1. С. 72–76.
14. Патент № 2776849 Российская Федерация, МПК C08G 65/00 (2022.02); C08G 65/4012 (2022.02); C08G 65/4093 (2022.02); C08G 61/127 (2022.02) Оpubл. 27.07.2022. Способ получения полиэфирэфиркетона: №2021121635: заявл. 21.07.2021: опубл. 27.07.2022.
15. Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Слонов А.Л., Байказиев А.Э., Мусов И.В. Синтез и свойства полиэфиркетона для применения в аддитивных технологиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, №2. С. 546–552.
16. Патент № 2673242 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01); C08G 65/46 (2006.01). Способ получения полиэфиркетона: № 2018123326: заявл. 27.06.2018: опубл. 23.11.2018.
17. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3. С. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47
18. Патент № 2709448 Российская Федерация, C08L 81/02 (2006.01). Полимерная композиция на основе термопластичного ароматического полиэфирэфиркетона: № 2019119392: заявл. 21.06.2019: опубл. 17.12.2019.
19. Патент № 2670441 Российская Федерация, C08G 65/40 (2006.01). Способ получения капсулированного ароматического огнестойкого полиэфирэфиркетона: №2017140398: заявл. 20.11.2017: опубл. 23.10.2018.
20. Патент № 2684329 Российская Федерация, МПК B01J 13/02 (2006.01); C08G 65/40 (2006.01) Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и способ их капсулирования: № 2018133122: заявл. 18.09.2018: опубл. 08.04.2019.
21. Патент № 2497839 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01); C08G 65/42 (2006.01); C07C 43/02 (2006.01); C07C 43/257 (2006.01); C07C 43/29 (2006.01). Огнестойкие блок-сополиэфиры: №2012113762/04: заявл. 06.04.2012: опубл. 10.11.2013.
22. Патент № 2497841 Российская Федерация, МПК C08G 75/20 (2006.01); C08G 63/133 (2006.01); C08G 63/688 (2006.01) Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны: №2012113763/04: заявл. 06.04.2012. опубл. 10.11.2013.
23. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Беспанеева З.Л., Бегиева М.Б. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов. Пластические массы. 2024. №1. С. 27–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-27-30>.
24. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Парчиева М.М., Хараева Р.А., Беспанеева З.Л. Ароматические сополиэфирэфиркетоны // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. N 9. С. 14–18. DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-9-14-18.
25. Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч. Свойства полиэфирэфиркетонов блочного строения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. №9. С. 36–41. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-9-36-41.
26. Kalinnikov A.N., Borodulin A.S., Kharaev A.M. [et al.] Polyether-ketones based on 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) ethylene // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 302–306. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.816.302.
27. Патент № 2673547 Российская Федерация, МПК C08G 64/16 (2006.01); C08K 3/34 (2006.01); C08K 9/04 (2006.01). Способ получения полиэфиркетонов: №2012113763/04: заявл. 06.04.2012: опубл. 28.11.2018.
28. Патент № 2669793 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01). Способ получения полиэфиркетонов: №2018107181: заявл. 26.02.2018: опубл. 16.10.2018.
29. Инаркиева З.И. Ароматические полиэфиркетоны на основе гидрохинона и бисфенолов различного химического строения: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2016. 22 с.
30. Патент № 2775568 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2006.01); C07C 45/46 (2006.01); C08G 61/12 (2006.01); C08G 67/00 (2006.01). Способ получения комплекса 1,3-бис(4-феноксibenzoил)бензол-кислота Льюиса и полиэфиркетонкетона на его основе: № 2020144084: заявл. 30.12.2020: опубл. 04.07.2022.
31. Патент № 2791106 Российская Федерация, МПК C07C 45/46 (2006.01); C08G 8/02 (2006.01); C08G 65/46 (2006.01). Способ получения полиэфиркетонкетона: №2022122083: заявл. 15.08.2022: опубл. 02.03.2023.
32. Патент № 2756466 Российская Федерация, МПК D01F 6/66 (2006.01); D01D 5/06 (2006.01). Процесс для производства волокна из полиэфиркетонкетона: №2019114700: заявл. 08.11.2017: опубл. 30.09.2021.
33. Jingzhao Shang, Ping Song, Guanghui Li, Qingmin Sun, Yang Li & Zhiyong We. Crystallization and melting behavior of poly(ether ketone ketone) (PEKK) copolymers synthesized by facile one-step method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2023. V. 148. P. 11727–11741. DOI:10.1007/s10973-023-12518-1.
34. Yang X., Luo J., Ren H, Xue Yi, Chenxi Ya., Yuan T., Yang Z., Liu Y., Zhang H., Yu J. Simultaneously improving the EMI shielding 10 performances and mechanical properties of CF/PEKK composites via MXene interfacial modification // Journal of Materials Science & Technology. V. 154. 2023. P. 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.01.020>.
35. Sandra L. Aristizábal, Lakshmeesha Upadhyaya, Maik Tepper. Poly(aryl ether ketone) hollow fibers preparation with acid resistant spinnerets // Journal of membrane Science. 2023. V.674. Article 121566. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121436>.
36. Sandra L. Aristizábal, Lakshmeesha Upadhyaya, Gheorghe Falca, Abaynesh Yihdego Gebreyohannes, Mohammed Omer Aijaz, Mohammad Rezaul Karim, Suzana P. Nunes. Acid-free fabrication of polyaryletherketone membranes // Journal of Membrane Science. 2022. V. 660. Article 120798. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120798>.
37. Sun S., Jin Z., Liu X., Han Z., Wang Y. In situ consolidation process-based fabrication and interlaminar modification mechanism associated with CF/PEEK multiscale nanocomposites characterized by interlaminar doping of CNTs // Composites Science and Technology. 2022. 222. P. 109356. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109356>.
38. Zhang D., Huang Y. The bonding performances of carbon nanotube (CNT)-reinforced epoxy adhesively bonded joints on steel substrates // Progress in Organic Coatings. 2021, 159. P. 106407. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106407>.
39. He Y., Zhang J., Yao L., Tang J., Che B., Ju S., Jiang D. A multi-layer resin film infusion process to control CNTs distribution and alignment for improving CFRP interlaminar fracture toughness // Composite Structures. 2021. 260. P. 113510. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113510>.
40. Yildiz K., Gürkan İ., Turgut F., Cebeci F.Ç., Cebeci H. Fracture toughness enhancement of fuzzy CNT- glass fiber reinforced composites with a combined reinforcing strategy // Composites Communications. 2020. 21. P. 100423. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100423>.
41. Sztakowski P., Czechowski L., Gralewski J., Sztakowska M. Mechanical Properties of Polylactide Admixed with Carbon Nanotubes or Graphene Nanopowder // Materials. 2021. 14. P. 5955. DOI 10.3390/ma14205955.
42. Xu Yan, Liang Qiao, Hao Tan, Hongsheng Tan. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical, Crystallization, Electrical and Thermal Conductivity Properties of CNT/CCF/PEKK Composites // Materials. 2022. 15(14). P. 4950. DOI:10.3390/ma15144950.
43. Qiao L., Zhu K., Tan H., Yan X., Zheng L., Dong S. Effect of carbon nanotubes on the electrical, thermal, mechanical properties and crystallization behavior of continuous carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone composites // Materials Research Express. 2021. 8. P. 045312. DOI 10.1088/2053-1591/abf6f9.
44. Yan X., Qiao L., Tan H., Liu C., Zhu K., Lin Z., Xu S. Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical, Crystallization, Electrical and Thermal Conductivity Properties of CNT/CCF/PEKK Composites // Materials. 2022. 15. 4950. <https://doi.org/10.3390/ma15144950>.
45. Соловьев А.А., Ляшенко Е.Ю., Комолов М.Б., Яковлева К.А. Исследование кинетики кристаллизации полиэфирэфиркетона с низким значением показателя текучести расплава в изотермическом режиме. Пластические массы. 2021;1(11-12):12-14. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-11-12-12-14>.
46. Шилько С.В., Гавриленко С.Л., Панин С.В., Алексенко В.О., Анализ вязкоупругих свойств полиэфирэфиркетона и дисперсно-наполненных композитов на его основе по данным ускоренных релаксационных испытаний. // Актуальные вопросы машиноведения. 2019. Выпуск 8. С. 308–309.

47. Ляшенко Е.Ю., Яковлева К.А., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Давидьянц Н.Г. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона. Пластические массы. 2023;1(1-2):11-13. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13>.
48. Quan Yang, Guangcheng Zhang, Zhonglei Ma, Jiantong Li, Xiaolong Fan. Effects of processing parameters and thermal history on microcellular foaming behaviors of PEEK using supercritical CO₂ // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Article 42576. DOI: 10.1002/app.42576.
49. Панин С.В., Нгуен Д.А., Бочкарева С.А. и др. Оптимизация состава композиций на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с заданными трибомеханическими свойствами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16, № 3. С. 331–338. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2019.03.007.
50. Павлюкович Н.Г., Иванов М.С., Морозова В.С., Донских И.Н. Исследование термостабильности расплава полиэфирэфиркетона марки ПЭЭК-50П и углепластика на его основе // Авиационные материалы и технологии. 2024. №2. С. 90–98. DOI: 10.18577/2713-0193-2024-0-2-90-98.
51. Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние эксплуатационных факторов на свойства углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Авиационные материалы и технологии. 2024. №2. С. 44–51. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-1-44-51.
52. Кирил.Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетона // Труды ВИАМ. 2019. N 4(76). С. 21. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29
53. Mahesh K.V., Balanand S., Raimond R., Peer Mohamed A., Ananthakumar S. Polyaryletherketone polymer nanocomposite engineered with nanolaminated Ti3SiC2 ceramic fillers // Materials & Design. 2014.V.63. P. 360–367. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.06.034.
54. Панин С.В., Нгуен Д.А., Корниенко Л.А., Иванова Л.Р. Антифрикционные многокомпонентные композиты на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 9-ой международной научно-технической конференции. 2019. С. 152. <https://doi.org/10.1063/1.5122124>.
55. Mayinger F., Fiebig M., Roos M., Eichberger M., Lümkmann N., Stawarczyk B. Bonding behavior between polyetheretherketone and polymethylmethacrylate acrylic polymer for dental prostheses // J. Adhes Dent. 2021. 23(2). P. 145–158. DOI: 10.3290/j.jad.b1079579.
56. Basgul C, Yu T, MacDonald DW, Siskey R, Marcolongo M, Kurtz SM. Structure-Property Relationships for 3D printed PEEK Intervertebral Lumbar Cages Produced using Fused Filament Fabrication. // Journal of Materials Research. 2018. 33(14). P. 2040–2051. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.178>.
57. Jana Herzberger, Justin M. Sirrine, Christopher B. Williams, Timothy E. Long. Polymer Design for 3D Printing Elastomers: Recent Advances in Structure, Properties, and Printing. Progress in Polymer Science. V.97. 101144. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101144>.
58. Steven Pollack, Chaitra Venkatesh, Martin Neff, Andrew Vincent Healy. Polymer-Based Additive Manufacturing: Historical Developments, Process Types and Material Considerations. In book: Polymer-Based Additive Manufacturing (PP. 1–22). DOI: 10.1007/978-3-030-24532-0_1.
59. Ali Reza ZanjaniJam, Ian Major, John G. Lyons, Declan M. Devine. Fused Filament Fabrication of PEEK: A Review of Process-Structure-Property Relationships // Polymers. 2020. 12. 1665. DOI: 10.3390/polym12081665.
60. Păcurar Răzvan, Negrea Diana, Sabău Emilia Comșa Dan Sorin, Borzan Cristina, Vitković Nikola, Rybarczyk Justyna, Păcurar Anuța Research on Mechanical Characteristics of 3D-Printed PEEK Material-Based Lattice Structures for Vertebral Implants. //Lecture Notes in Mechanical Engineering. P. 95–107. DOI: 10.1007/978-3-031-56456-7_8.
61. Vanessa Moby, Lucien Dupagne, Vincent Fouquet, Jean-Pierre Attal, Philippe François and Elisabeth Dursun. Mechanical Properties of Fused Deposition Modeling of Polyetheretherketone (PEEK) and Interest for Dental Restorations: A Systematic Review. // Materials 2022. 15(19). 6801. doi.org/10.3390/ma15196801.
62. Banerjee K., Debroy M., Vamsi Krishna B., Bodhak S. Recent progress in creating high-performance 3D printed polyaryletherketone polymer implants for musculoskeletal reconstruction // Journal of Materials Research. 2021. V. 36(19). P. 3877–3893. DOI: 10.1557 / s43578-021-00231-4.
63. Chikkanna N., Krishnapillai Sh., Kumar Sh., Velmurugan R. Application of PEEK in total cervical disc arthroplasty: A review // Materials Today: Proceedings. 2023. V. 87, Part 1. P. 263–273. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.435>.
64. Lijun Deng, Yi Deng, Kenan Xie. AgNPs-decorated 3D printed PEEK implant for infection control and bone repair // Colloids Surf B Biointerfaces. 2017. 160. 483–492. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.09.061.
65. Zhao F., Lee D., Jin Z. Preliminary study of polyether-ether-ketone based on fused deposition modeling for medical application // Materials. 2018. 11. P. 288. <https://doi.org/10.3390/ma11020288>.
66. Labdhi M Maloo, Sumeet H Toshniwal, Amit Reche, Priyanka Paul, Mayur B Wanjari A. Sneak Peek Toward Polyaryletherketone (PAEK) Polymer: A Review // Cureus. 2022. 14(11). DOI: 10.7759/cureus.31042.
67. Виндигева А.С., Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф. и др. Использование полиэфирэфиркетона и композитов на его основе в медицинской практике // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, №2. С. 66–73.
68. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. Полиарилэфиркетон – термо-, тепло- и хемостойкие термопласты и перспективы создания различных материалов на их основе // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2020. Т. 62, №2. С. 108–121. DOI: 10.31857/S2308114720021020.
69. Шереметьев С.В., Сергеева Е.А., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Использование полиэфирэфиркетона в медицине и других отраслях промышленности. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. С. 164–167.
70. Рузиев Х.Х., Древаль О.Н., Басков А.В. Компрессионные несложные переломы позвоночника: современные аспекты лечения // Вестник экстренной медицины. 2018. Т. 11, №3. С. 77–80.
71. Sharif F., Roman S., Asif A., Gigliobianco G., Ghafoor S., Tariq M., Siddiqui S.A., Mahmood F., Muhammad N., Ur Rehman I., Mac Neil Sh. Developing a synthetic composite membrane for cleft palate repair // Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine. 2019. V. 13, N 7. P. 1178–1189. DOI: 10.1002/term.2867.
72. Ahmed A., Gibson K., Ayliffe P. Technical note Use of polydioxanone sheet to repair palatine fistulas in patients with cleft palate // Br. J. Oral Maxillofac. Surg. 2013. V. 51. P. e197–e198. DOI: 10.1016/j.bjoms.2012.05.016.
73. Panayotov I.V., Orti V., Quisigne F., Yachou J. Polyetheretherketone (PEEK) for medical use // J. Mather. Scientific Mater. S. 2016. V. 27, N 7. P. 118. DOI: 10.1007/s10856-016-5731-4.
74. Punchak M., Chang L.K., Lagman K., Bui T.T., Lazareff J., Rezzadeh C., Jarrahy R., Young I. Results of polyetherketone (PEEK) cranioplasty: a systematic review and meta-analysis // J. Clin. Neurologists. 2017. V. 41. P. 30–38. DOI: 10.1016/j.jocn.2017.03.028.
75. Gultan T., Yurcever M.Ts., Gümüsderelioglu M. NaOH/boron-etched nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance osteogenic cell proliferation and differentiation // Biomed. Mater. 2020. V. 15, N 3. P. 19–35. DOI: 10.1088/1748-605X/ab7198.
76. Liu H., Jiang N., Li Y., Zhang D. Enhancing CF/PEEK interfacial adhesion with modified PEEK grafted with carbon nanotubes // Scientific compositions. Tekhnol. 2021. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108831>.
77. Lu K., Qiu X., Lu S., Wang J., Xiao L., Zheng T., Wang S., Zhang D. Improving the interfacial strength of carbon fiber/polyetherketone hybrid composites using plasma treatment // Polymers. 2019. V. 11, N 5. P. 19. <https://doi.org/10.3390/polym11050753>.
78. Yang K., Ouyang L., Wang W., Chen B., Liu W., Yuan S., Luo Y., Cheng T., Yung K.V.K., Liu S., Zhang S. Sodium butyrate-modified sulfonated polyetheretherketone modulates macrophage behavior and exhibits enhanced antibacterial and osteogenic functions in implant-associated infections // J. Mather. Chem. B. 2019. V. 7, N 36. P. 5541–5553. <https://doi.org/10.1039/C9TB01298B>.
79. He X., Deng Yu., Yu Y., Liu H., Liao L. Drug-loaded/grafted peptide-modified porous PEEK modified with a drug/grafted peptide promotes bone repair and elimination of bacteria // Colloidal surf. B Biointerfaces. 2019. V. 181. P. 767–777. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.06.038.
80. Виндигева А.С., Хаширова С.Ю., Хараева З.Ф., Гавашели В.Ш., Долбин И.В., Хаширова А.А. Использование полиэфирэфир-

- кетона и композитов на его основе в медицинской практике // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, №2. С. 66–73.
81. Адамян Г.Г., Молдованов И.А., Подопригора А.В., Крючков М.А. Экспериментальная оценка применения полиэфирэфиркетона при изготовлении съёмных покрывных протезов с опорой на дентальные имплантаты // Прикладные информационные аспекты медицины. 2023. Т. 26, №3. С. 4–8. <https://doi.org/10.18499/2070-9277-2023-26-3-4-8>.
82. Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Гринева Л.Г. Перспективы применения полимеров и полимерных композиционных материалов в реконструктивной хирургии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, №3. С. 105–111.
83. Адамян Г.Г., Митронин В.А., Подопригора А.В. и др. Использование полиэфирэфиркетона для изготовления телескопических коронок в съёмном протезировании с опорой на дентальные имплантаты // Cathedra-Кафедра. Стоматологическое образование. 2021. №76. С. 42–45.
84. Туркина А.Ю., Щелкова В.В., Макеева И.М. и др. Исследование антибактериальных свойств полиэфирэфиркетона в отношении *Staphylococcus aureus* in vitro // Клиническая стоматология. 2024. Т. 27, N 2. С. 46–51. DOI: 10.37988/1811-153X_2024_2_46.
-
-

Неизотермическое течение химически реагирующей композиции в плоском канале

Nonisothermal flow of chemically reacting compound in a flat channel

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия
Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia

alexvbaranov@yahoo.co.uk

Исследуется течение и теплообмен неньютоновской химически реагирующей жидкости в плоском канале. Основные допущения при постановке задачи были сделаны на основании низкого значения числа Рейнольдса и высокого значения числа Пекле. В качестве реологической модели используется модель Эллиса с вязкостью, зависящей от температуры, давления и степени химического превращения. Течение сопровождается протеканием химической реакции, что в результате вело к резкому росту вязкости. Это привело, в свою очередь, к включению в математическую модель кинетического уравнения химической реакции. Рассматриваются высоковязкие среды, поэтому в уравнении энергии учитывается диссипативный член. Используются тепловые граничные условия первого рода. Показано значительное влияние различных параметров на скорость образования затвердевшего пристеночного слоя. Задача решена численным методом конечных разностей с использованием итераций.

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, теплообмен, полимерная композиция

Consideration is given to the flow and heat transfer of non-Newtonian chemically reacting fluid in a flat channel. Many assumptions were made on the basis of the fact that the flow occurs at low values of the Reynolds number and at a high Peclet number. The Ellis model with a viscosity dependent on temperature, pressure and the degree of chemical transformation was used as the rheological model. The flow is accompanied by a chemical reaction that leads to a sharp increase in viscosity. This, in turn, led to the inclusion of the kinetic equation of a chemical reaction in the mathematical model. A high viscosity medium was investigated. Therefore, dissipative heat emissions are accounted in the energy equation. The problem is solved for temperature first-order boundary conditions. We have shown the substantial influence of different parameters on the rate of growth in the hardened wall layer. The solution was analyzed numerically by the finite difference method according to the iterative scheme.

Keywords: non-Newtonian fluid, heat transfer, polymer compound

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-30-32

Исследованию процессов неизотермического течения неньютоновских сред в различных каналах посвящены многочисленные публикации, частичный обзор которых приведен [1]. Зачастую в качестве реологической модели использовался степенной закон [2, 3]. Однако степенная модель для псевдопластичной среды имеет существенный недостаток: при малых скоростях сдвига (напряжений сдвига) эта модель дает бесконечно большую вязкость. В этой связи более предпочтительной является реологическая модель Эллиса [4, 5]. Для течения в плоском канале (рис. 1) данная модель записывается следующим образом:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{1}{\mu} \left(1 + k |\tau_{xy}|^{m-1} \right) \tau_{xy} \quad (1)$$

где x , y – продольная и поперечная координаты соответственно; v_x – осевая компонента скорости; k , m – реологические константы модели Эллиса; μ – вязкость полимера; τ_{xy} – напряжение сдвига.

При больших скоростях (напряжениях) сдвига она представляет собой степенной закон, а при очень малых скоростях (напряжениях) предсказывает ньютоновское поведение. При этом анализ литературы показал отсутствие работ по описанию течения жидкости Эллиса в неизотермических условиях с переменной, зависящей от температуры, вязкостью. Поэтому в данной работе рассматривается неизотермическое течение высоковязкой неньютоновской среды в плоском канале (рис. 1) с переменной вязкостью. Температура среды T_0 и температура стенок канала T_w не совпадают. При этом считается, что T_w больше, чем T_0 . Это означает, что композиция по мере течения в канале будет прогреваться как от горячих стенок канала, так и за счет диссипации энергии.

Кроме того, течение среды может сопровождаться протеканием химической реакции, как, например, отверждение полимерного

связующего (эпоксидные или полиэфирные смолы). Если процесс течения выходит за пределы индукционного периода, то химические превращения могут привести к резкому росту вязкости. В связи с этим в математическую модель процесса необходимо включить зависимость вязкости не только от температуры, но и от степени превращения.

При постановке задачи сделан ряд общепринятых допущений, подробно описанных [2, 3], основанных на высокой вязкости среды и низкой теплопроводности. Ввиду высокой вязкости среды в уравнении энергии учтены диссипативные тепловыделения. Температура среды на входе однородна по сечению (рис. 1).

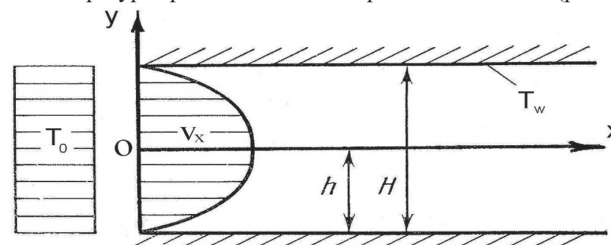


Рис. 1. Схема процесса.

Влияние давления на вязкость полимеров относится к числу важнейших теоретических и технических вопросов. Частичный обзор работ, посвященных данному вопросу, приведен в [6] и [7]. Также можно отметить отсутствие работ, где для модели Эллиса учитывалась бы зависимость вязкости от давления.

Пристеночные слои потока наиболее интенсивно прогреваются от горячих стенок канала и за счет диссипации. Кроме того, эти слои имеют значительно большее время пребывания в канале по сравнению с приосевой зоной. Совокупность этих факторов может

привести к преждевременному началу реакции отверждения реактопластов или вулканизации (подвулканизации) резиновых смесей. Вот почему принимается во внимание, что процесс течения сопровождается протеканием химической реакции, которая может сильно влиять на реологические свойства жидкости и существенно трансформировать профиль скорости.

Таким образом, в безразмерном виде математическая модель представлена следующей системой уравнений:

Уравнение Эллиса

$$\frac{\partial V_x}{\partial Y} = \frac{1}{\bar{\mu}} \left(1 + K |\sigma_{xy}|^{m-1} \right) \sigma_{xy} \quad (2)$$

где

$$Y = y/h, \quad V_x = v_x / \bar{v}_x, \quad \bar{\mu} = \mu / \mu_w, \quad \sigma_{xy} = \frac{\tau_{xy} h}{\mu_w \bar{v}_x}, \quad K = \frac{k \mu_w^{m-1} \bar{v}_x^{m-1}}{h^{m-1}}.$$

Уравнение движения

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial Y} = \frac{dP}{dX} \quad (3)$$

где $P = \frac{ph}{\mu_w \bar{v}_x}$, $X = x/h$, p – давление в канале,

$\bar{v}_x$ – средняя скорость потока; h – полувысота канала.

Уравнение неразрывности для одномерного течения

$$\int_0^1 V_x dY = 1, \quad (4)$$

Уравнение энергии

$$V_x \frac{\partial \theta}{\partial X} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + \frac{Br}{Pe} \sigma_{xy} \frac{\partial V_x}{\partial Y} \quad (5)$$

где

$$Pe = \frac{\bar{v}_x h}{a}, \quad Br = \frac{\mu_w \bar{v}_x^2}{\lambda (T_w - T_0)}, \quad \theta = \frac{T_w - T}{T_w - T_0},$$

T – температура; λ , a – теплопроводность и температуропроводность соответственно.

Принимается во внимание, что процесс течения сопровождается протеканием химической реакции, которая может сильно влиять на реологические свойства жидкости. Поэтому систему (2)–(5) необходимо дополнить кинетическим уравнением химической реакции. Считается, что химическая реакция проходит в одну стадию и может быть описана с помощью одного параметра – степени превращения:

$$V_x \frac{\partial \beta}{\partial X} = Da(1 - \beta)^r \exp\left(-\frac{\bar{U}}{\theta + \gamma}\right) \quad (6)$$

где $Da = \frac{k_0 h}{\bar{v}_x}$; $\bar{U} = \frac{U}{R(T_0 - T_w)}$; $\gamma = \frac{T_w}{(T_0 - T_w)}$,

β – безразмерная (относительная) степень превращения; r , U – порядок и энергия активации химической реакции; R – универсальная газовая постоянная; k_0 – константа скорости химической реакции.

Уравнение (5) во многих случаях отражает реальную картину процесса и позволяет отказаться от сложных многопараметрических систем кинетических уравнений. Так, например, известно [8, 9], что уравнение (6) описывает реакцию отверждения фенолоформальдегидных смол с порядком реакции $r = 1,42$ и реакции образования полиуретанов с $r = 2$. Также уравнение (6) использовалось для описания кинетики отверждения эпоксидных смол.

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

$$\bar{\mu} = \exp\left[\psi\theta + b_2 P + \frac{b_3 \beta}{\beta_* - \beta}\right], \quad (7)$$

где $\psi = b_1(T_0 - T_w)$, β_* – степень превращения, при которой среда теряет текучесть; b_1 , b_2 и b_3 – эмпирические константы.

Из (7) видно, что с увеличением β вязкость полимерной композиции монотонно возрастает и стремится к бесконечности при $\beta \rightarrow \beta_*$. Таким образом, не существует четкой границы раздела между твердой и текучей фазами.

Гидродинамические и тепловые граничные условия:

$$Y = 0 \quad \frac{\partial V_x}{\partial Y} = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial Y} = 0 \quad (8)$$

$$Y = 1 \quad V_x = V_s, \quad \theta = 0 \quad (9)$$

$$X = 0 \quad \theta = 1 \quad (10)$$

Решение задачи проводилось численно методом конечных разностей по итерационной схеме. При этом величина скорости скольжения на стенке V_s определялась по формуле, полученной в [10].

Если при этом анализ проводить в безразмерном виде, то получаемые результаты будут обладать достаточной общностью и охватывать наиболее широкий круг задач в технологической практике.

Из кинетического уравнения (6) следует, что распределение степени превращения в потоке зависит от трех параметров: числа Дамкеллера Da , безразмерных энергии активации $\bar{U}$ и температуры. Последняя, в свою очередь, как это видно из уравнения энергии (5), определяется числами Пекле Pe и Бринкмана Br . При изменении какого-либо из этих параметров с целью определения его влияния на ход химической реакции остальные параметры будут иметь фиксированные значения.

В первую очередь, для высоковязких композиций важно отметить роль диссипации. Учет диссипативных тепловыделений приводит к более высоким температурам потока и, следовательно, к более быстрому протеканию реакции отверждения (вулканизации). Это проявляется в ускоренном нарастании по длине канала толщины затвердевшего слоя (рис. 2), где $X_L = x/L$.

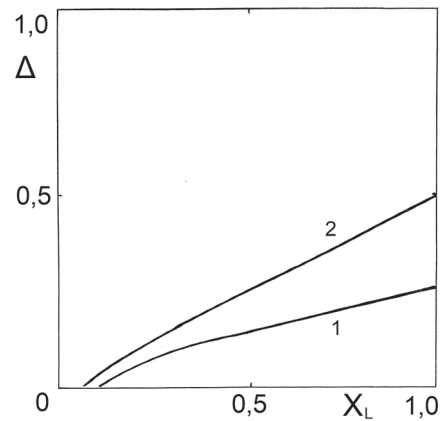


Рис. 2. Развитие затвердевшего слоя по длине канала. $\bar{U} = 10$; $Pe = 10^3$; $Da_0 = 4$; 1. $Br = 0$; 2. $Br = -10$.

Для того, чтобы показать степень влияния диссипации на ход химической реакции при различных значениях $\bar{U}$, были проведены расчеты, представленные на рис. 3. При этом $Da_0 = Da \cdot \exp(-U - \bar{U})$. Показана зависимость толщины затвердевшего пристеночного слоя на выходе из канала Δ_L при достаточно широком варьировании числа Br . Чувствительность скорости химической реакции к температуре определяется величиной $\bar{U}$. Это хорошо видно из рисунка: при увеличении безразмерной энергии активации $\bar{U}$ зависимость Δ_L от Br становится более существенной. Интересно отметить, что $\bar{U} = 7$ является тем предельным значением, ниже которого Δ_L имеет постоянное значение, не зависящее от Br . Это означает, что в области $\bar{U} \leq 7$ влиянием диссипации на ход химической реакции отверждения в канале можно пренебречь.

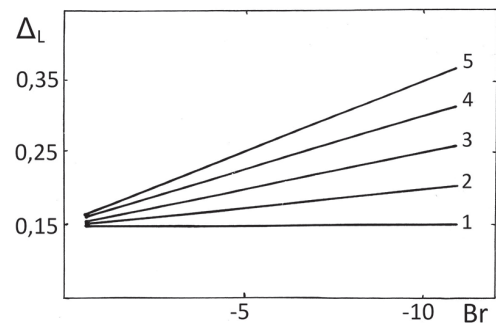


Рис. 3. Влияние числа Br на толщину затвердевшего пристеночного слоя на выходе из канала. $Da_0 = 4$; $Pe = 10^4$. 1. $\bar{U} = 7$; 2. $\bar{U} = 17$; 3. $\bar{U} = 24$; 4. $\bar{U} = 30$; 5. $\bar{U} = 37$.

С целью отдельно отразить влияние числа Дамкеллера на ход реакции отверждения построены графики на рис. 4. Показана весьма существенная зависимость толщины затвердевшего пристеночного слоя от Da , что вполне соответствует тому положению, которое данный критерий занимает в уравнении (6).

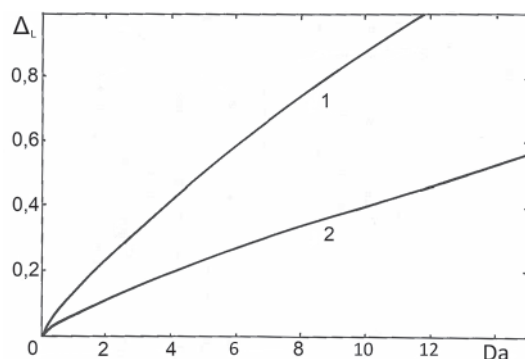


Рис. 4. Влияние критерия Дамкеллера на толщину затвердевшего слоя на выходе из канала. $\bar{U} = 10$, $Br = -10$. 1 – $Pe = 10^3$; 2 – $Pe = 10^4$.

Заключение

Таким образом, в работе впервые поставлена и решена задача о неизоэтермическом течении неньютоновской полимерной среды в плоском канале на основе реологической модели Эллиса. Использование данной модели позволяет получить в явном виде выражение для профиля скорости. При этом учитывались диссипативные тепловыделения, а также зависимость вязкости от температуры, давления и степени химического превращения. Показано существенное влияние различных безразмерных параметров на скорость нарастания затвердевшего пристеночного слоя, что, в свою очередь, приводит к существенной трансформации профиля скорости.

Литература

1. Баранов А.В. Неизотермическое течение реологически сложных сред в условиях химических превращений. – *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2010. Т.16, №3. С. 384–399.

2. Баранов А.В., Юницкий С.А. Влияние диссипации на формирование композитных изделий в закрытых формах. – *Пластические массы*, 2017, №7–8. С. 380–386.
3. Баранов А.В., Юницкий С.А. Влияние диссипации на теплообмен при течении неньютоновской жидкости в пористом канале. – *Инженерно-физический журнал*. 2017. Т. 90, №4. С. 1052–1058.
4. Steller R.T. Generalized slit flow of an Ellis fluid. – *Polym. Eng. Sci.* 2001. V. 41, N11. P. 1859–1870.
5. Ali N., Khan M.W.S. The Graetz problem for the Ellis fluid model. *Zeitschrift fur Naturforschung A*. 2018. N10. P. 1–10.
6. Баранов А.В., Анисимова Н.А. Реологические особенности полимерных композиций в процессах переработки. – *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2008. Т. 14, №2. С. 188–206.
7. Баранов А.В. Влияние температуры и давления на течение вязкоупругой жидкости в плоском канале. *Инженерно-физический журнал*. 2020. Т. 93, №5. С. 1342–1348.
8. Леонов А.И., Басов Н.И., Казанков Ю.В. Основы переработки реактопластов и резин методом литья под давлением. М.: Химия, 1977. 216 с.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. – 240 с.
10. Malkin A.Ya., Baranov A.V., Vickulenkova M.E. Experimental estimation of wall slip for filled rubber compounds. *Rheologica Acta*. 1993. V. 32, N2. P. 150–155.

Метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости материала с периодически распределенными неоднородностями

Method for calculating the effective dielectric constant of a material with periodically distributed inhomogeneities

Р.А. ПЛАТОНОВ, А.Г. АЛТЫННИКОВ, А.Е. КОМЛЕВ, А.А. ЦЫМБАЛЮК, Д.А. КУДРЯВЦЕВА

R.A. PLATONOV, A.G. ALTYNNIKOV, A.E. KOMLEV, A.A. TSYMBALYUK, D.A. KUDRIAVTSEVA

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия

St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI" named after V.I. Ulyanov (Lenin), Russia

r.a.platonov@gmail.com

В статье предложен метод расчёта эффективной диэлектрической проницаемости материала с периодически распределёнными неоднородностями. Метод основан на расчете эквивалентной электрической цепи элементарной ячейки материала. Для проведения экспериментальных исследований методом трехмерной DLP печати были изготовлены образцы материала с цилиндрическими воздушными полостями различного диаметра. Сравнение результатов расчета и измерения эффективной диэлектрической проницаемости показало малую расходимость (не более 5%).

Ключевые слова: эффективная диэлектрическая проницаемость, моделирование, эквивалентные цепи, 3D печать, полимер, СВЧ

The article proposes a method for calculating the effective permittivity of a material with periodically distributed inhomogeneities. The method is based on the calculation of the equivalent electrical circuit of a unit cell of the material. To conduct experimental studies using three-dimensional DLP printing, samples of material with cylindrical air cavities of various diameters were manufactured. Comparison of the results of calculation and measurement of the effective dielectric constant showed a small divergence (up to 5%).

Keywords: effective dielectric constant, modeling, equivalent circuits, 3D printing, polymer, microwaves

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).

The study was carried out within the framework of the state assignment No. 075-01438-22-07 of 28.10.2022 (FSEE-2022-0019).

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-33-35

Введение

В объеме материалов, применяемых в СВЧ диапазоне, возможно формирование структурных неоднородностей, соразмерных с длиной волны, которые определяют дисперсионные характеристики устройств на основе таких структур. Одним из наиболее типичных примеров являются «фотонные кристаллы» [1, 2] и GRIN-структуры [3, 4], представляющие собой однородный материал с периодически распределёнными воздушными полостями. Изменение размера и периода неоднородностей определяет величину эффективной диэлектрической проницаемости, что находит применение при проектировании различных линзовых и фазосдвигающих устройств [4, 5].

Послойное формирование структур методами трехмерной печати (в частности, FDM и SLA/DLP) позволяет получать образцы с различным распределением неоднородностей, что открывает возможность для управления дисперсионными свойствами [6]. Стоит отметить недавнее появление на рынке фотополимерных смол нового продукта Radix [7] – результата совместной разработки компаний Fortify и Rogers. Как известно, компания Rogers является общепризнанным лидером в производстве СВЧ-ламинатов для печатных плат.

Отличительной особенностью Radix является низкий уровень диэлектрических потерь по сравнению с другими фотополимерными смолами [7–9].

Численное моделирование методом конечных элементов (МКЭ) является наиболее универсальным и точным методом расчета электродинамических структур, однако требует существенной квалификации для разработки программного обеспечения (ПО), реализующего МКЭ, либо использования дорогостоящего лицен-

зированного ПО. В рамках данной работы предлагается относительно простой и быстрый способ расчета эффективной диэлектрической проницаемости (ϵ_{eff}) материала с периодическими неоднородностями. Приводится сравнение данных, полученных на основе предложенного метода, с результатами расчета с помощью МКЭ и экспериментального исследования образцов, изготовленных методом DLP трехмерной печати.

Метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости

Как отмечалось ранее, существуют различные методы расчета ϵ_{eff} в зависимости от типа и формы неоднородности, характера её распределения в объеме. В частности, в работе [10] приводится формула для оценки ϵ_{eff} в зависимости от отношения диаметра цилиндрической полости к размеру элементарной ячейки. Однако данные соотношения могут представлять интерес только при разработке структур с целым рядом ограничений, наложенных на форму неоднородности.

Более общие подходы применяются при разработке композитных материалов. В частности, стоит выделить широко известные соотношения на основе моделей Максвелла–Гарнетта [11], Лихтенекера [12] и Джаясундере [13]. Однако применимость данных соотношений ограничена ввиду вариативности сходимости результатов расчета и измерений в зависимости от используемых материалов [14]. Большей универсальностью обладают численные методы, в частности, на основе МКЭ [15, 16], однако их использование может быть сопряжено с трудоемкостью реализации или сложностью получения лицензионной копии ПО.

В данной работе предлагается метод расчета ϵ_{eff} на основе эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ) [17, 18] элементарной ячейки материала с периодической неоднородностью. На рис. 1

представлена модель цилиндрической неоднородности ($\epsilon_{\text{доб}}$) и дискретизация объема элементарной ячейки на элементарные объемы в форме куба со стороной a . Таким образом, каждый элементарный объем содержит либо основной материал ($\epsilon_{\text{мат}}$), либо материал неоднородности ($\epsilon_{\text{доб}}$). Элементарный объем можно представить в виде плоскопараллельного конденсатора ёмкостью $C_{r,c,p}$ – где индексы r, c, p соответствуют порядковому номеру конденсатора. Тогда общая электрическая ёмкость:

$$C_o = \sum_{p=1}^K \sum_{c=1}^M \left(\sum_{r=1}^N \frac{1}{C_{r,c,p}} \right)^{-1} \quad (1)$$

где N, M, K – количество конденсаторов (элементарных объемов) по каждому направлению элементарной ячейки. При этом общую ёмкость и ёмкость каждого конденсатора можно представить в виде:

$$C_o = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} a^2 MK}{aN} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} a \frac{MK}{N}, \quad (2)$$

$$C_{r,c,p} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,c,p} a^2}{a} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} a, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость элементарной ячейки, $\epsilon_{r,c,p}$ – диэлектрическая проницаемость каждого элементарного объема. Исходя из этого, ϵ_{eff} может быть рассчитана следующим образом:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{N}{MK} \sum_{p=1}^K \sum_{c=1}^M \left(\sum_{r=1}^N \frac{1}{\epsilon_{r,c,p}} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Так как выражение (4) не содержит геометрических размеров, значение ϵ_{eff} определяется величинами $\epsilon_{\text{мат}}$ и $\epsilon_{\text{доб}}$, а также формой и объемной долей материала неоднородности в элементарной ячейке. Стоит заметить, что выбор обкладок конденсатора на поверхностях элементарного объема зависит от направления напряженности электрического поля. Таким образом, меняя пары взаимно параллельных обкладок, можно рассчитать эффективную диэлектрическую проницаемость по основным направлениям (x, y, z), то есть диагональные элементы тензора диэлектрической проницаемости элементарной ячейки ($\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$).

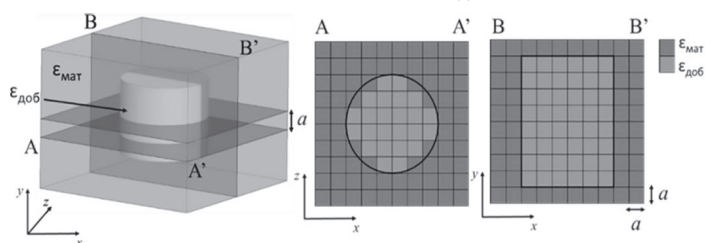


Рис. 1. Модель элементарной ячейки диэлектрического материала с цилиндрической неоднородностью.

Расчет ϵ_{eff} по выражению (4) осуществляли с помощью пакета прикладных программ для технических вычислений Matlab. Время расчета одной элементарной ячейки, представляющей собой трехмерный массив размерностью $140 \times 140 \times 140$ элементов, на компьютере с восьмиядерным процессором – менее 1 секунды. При расчете использовали полноразмерные массивы, таким образом, время расчета может быть значительно снижено при использовании разреженных матриц.

Сравнение результатов

Для изготовления экспериментальных образцов материала использовали фотополимерный 3D принтер Photon Mono X (Anycubic, Китай) с рабочей областью $192 \times 120 \times 245$ мм. Точность позиционирования по осям XY – 50 мкм, по оси Z – 10 мкм. Допустимые толщины основного слоя – от 0,05 до 0,15 мм. Размеры образцов составляли $50 \times 50 \times 1$ мм³. Параметры элементарной ячейки образцов, содержащей периодические воздушные полости, представлены в таблице 1. В качестве материала образцов была выбрана фотополимерная смола Anycubic Basic (Китай). Время засветки основного слоя составляло 9,5 с при толщине 50 мкм. Изготовленные образцы показаны на рис. 2. Образец №0 является сплошным (без воздушных полостей) и предназначен для измерения диэлектрической проницаемости фотополимерного материала.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки изготовленных образцов.

№	Плотность упаковки (количество цилиндров на ячейку), шт	Объем элементарной ячейки, мм ³	Радиус цилиндрической полости, мм	Высота цилиндрической полости, мм	Объемная доля воздуха в элементарной ячейке, %
1	1	$2 \times 2 \times 1$	0,50	0,80	~13
2			0,75		~30
3			0,95		~52

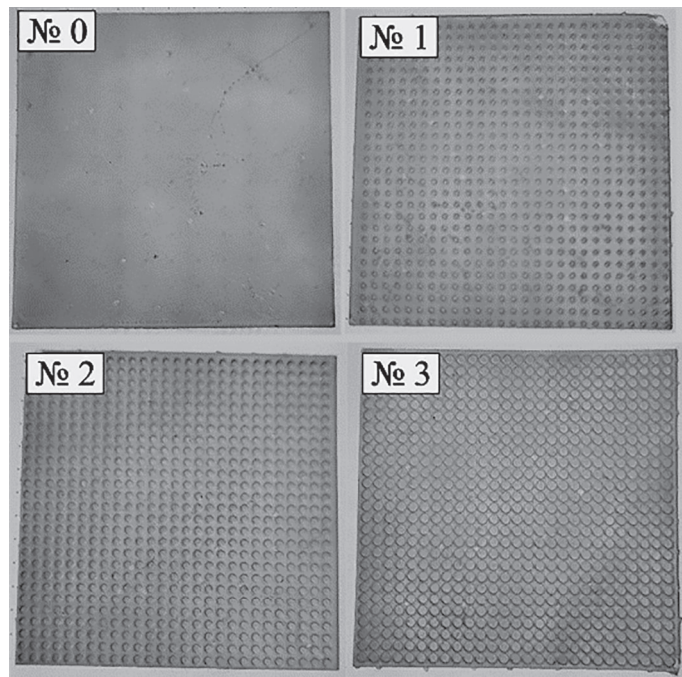


Рис. 2. Фотографии изготовленных образцов с различными параметрами элементарной ячейки (табл. 1).

Измерение диэлектрической проницаемости изготовленных образцов осуществляли с помощью цилиндрического резонатора (split-cylinder резонатор). Метод измерения основан на том, что частотный отклик резонатора меняется в зависимости от диэлектрической проницаемости образца, помещенного внутрь резонатора. Частотный отклик (S-параметры) резонатора измерялся с помощью векторного анализатора цепей (Cyear 3272C, Cyear Technologies, Китай) вблизи 10 ГГц. Более подробное описание метода приведено в [19].

Для сравнения результатов, полученных с помощью ЭЭЦ, аналогичные структуры были рассчитаны также в программном пакете COMSOL Multiphysics, реализующим МКЭ. На рис. 3 приведены результаты моделирования и измерений. Из полученных результатов следует, что расхождение значений диэлектрической проницаемости, рассчитанных с помощью ЭЭЦ и МКЭ, не превышает 2%, в то время как расхождение результатов ЭЭЦ и эксперимента не превышает 5%.

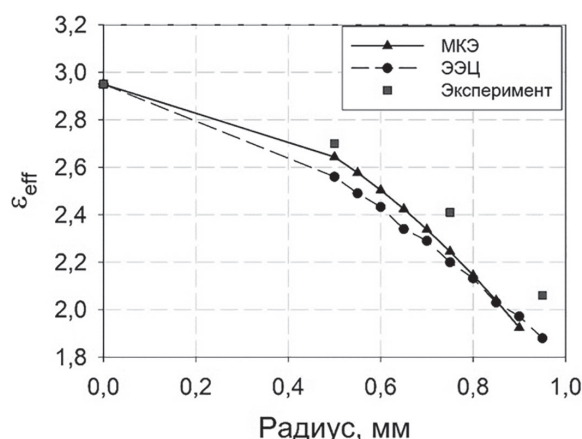


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования и измерения диэлектрической проницаемости образцов.

Заключение

Анализ полученных результатов демонстрирует достаточно высокую сходимость между значениями диэлектрической проницаемости, рассчитанными с помощью ЭЭЦ, и результатами измерения образцов (отклонение до 5%). Стоит заметить, что величина расхождения результатов (в том числе и с полученными на основе МКЭ) может быть обусловлена усадкой материала. Наблюдаемое увеличение толщины (в среднем на 0,12 мм от заданного значения) может быть объяснено вторичной засветкой сквозь уже сформированные слои структуры.

Простота реализации расчета и низкие требования к вычислительной мощности, наряду с продемонстрированной высокой схожимостью результатов и отсутствием существенных ограничений на форму неоднородности, позволяют говорить о перспективности предложенного метода расчета эффективной диэлектрической проницаемости на основе ЭЭЦ при разработке и проектировании пористых структур и покрытий, диэлектрических линзовых структур нерезонансного типа, а также композитных диэлектриков.

Литература

- Wang Y. et al. Microwave-frequency experiment validation of a novel magneto-photonic crystals circulator // *IEEE Photonics Journal*. 2017. V. 10(3). P. 1–6. DOI:10.1109/JPHOT.2017.2783341.
- Khatami S.A. et al. Photonic crystal 180 ring-shaped hybrid: From microwave to optics // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2021. V. 33(21). P. 1165–1168. DOI:10.1109/LPT.2021.3109633.
- Li Q.L. et al. Microwave lens using periodic dielectric sheets for antenna-gain enhancement // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 2017. V. 65(4). P. 2068–2073. DOI:10.1109/TAP.2017.2670441.
- Paul S., Akhtar M. J. Novel metasurface lens-based RF sensor structure for SAR microwave imaging of layered media // *IEEE Sensors Journal*. 2021. 21(16). P. 17827–17837. DOI 10.1109/JSEN.2021.3084614.
- Gauflillet F., Akmansoy E. Graded photonic crystals for Luneburg lens // *IEEE Photonics Journal*. 2016. V. 8(1). P. 1–11. DOI: 10.1109/JPHOT.2016.2521261.
- Colella R. et al. Customizing 3D-printing for electromagnetics to design enhanced RFID antennas // *IEEE Journal of Radio Frequency Identification*. 2020. V. 4(4). P. 452–460. DOI:10.1109/JRFID.2020.3001043.
- Rogers Corporation [Electronic resource]: Radix 2.8Dk Printable Dielectric Data Sheet / Rogers Corporation, 2024. URL: <https://www.rogerscorp.com/-/media/project/rogerscorp/documents/advanced-electronics-solutions/english/data-sheets/radix-printable-dielectric-data-sheet.pdf> (circulation date: 30.05.2024).
- Paoletta A.C. et al. Broadband millimeter wave characterization of 3-D printed materials // 2018. IEEE/MTT-S International Microwave Symposium-IMS. – IEEE. 2018. P. 1565–1568. DOI:10.1109/MWSYM.2018.8439634.
- Rosker E.S. et al. Printable materials for the realization of high performance RF components: Challenges and opportunities // *International Journal of Antennas and Propagation*. 2018(3):1-19. DOI:10.1155/2018/9359528.
- Muldavin J. B., Rebeiz G. M. Millimeter-wave tapered-slot antennas on synthesized low permittivity substrates // *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 1999. V. 47. P. 1276–1280. DOI:10.1109/8.791943.
- Koledintseva M.Y. et al. Representation of permittivity for multiphase dielectric mixtures in FDTD modeling // 2004 International Symposium on Electromagnetic Compatibility (IEEE Cat. N 04CH37559). IEEE/ 2004. V. 1. P. 309–314. DOI:10.1109/ISEMC.2004.1350047.
- K. Lichteneker. Dielectric constant of natural and synthetic mixtures. *Zeitschrift fur Physik*. 1926. P. 115–158.
- Jayasundere N., Smith B. V. Dielectric constant for binary piezoelectric 0–3 composites // *Journal of applied physics*. 1993. V. 73(5). P. 2462–2466. DOI:10.1063/1.354057.
- Prasad A., Prasad K. Effective permittivity of random composite media: a comparative study // *Physica B: Condensed Matter*. 2007. V. 396(1–2). P. 132–137. DOI: 10.1016/j.physb.2007.03.025.
- Sareni B. et al. Complex effective permittivity of a lossy composite material // *Journal of Applied Physics*. 1996. V. 80(8). P. 4560–4565. DOI:10.1109/CEIDP.1996.564661.
- Sareni B. et al. Effective dielectric constant of periodic composite materials // *Journal of Applied Physics*. 1996. V. 80(3). P. 1688–1696. <https://doi.org/10.1063/1.362969>.
- Koledintseva M.Y. et al. Prediction of effective permittivity of diphasic dielectrics as a function of frequency // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2009. V. 16(3). P. 793–808. DOI:10.1109/TDEI.2009.5128520.
- Cheng Y. et al. Study on the dielectric property of composite materials based on electric network // *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*. 2010. V. 33(1–2). P. 439–445. DOI:10.3233/JAE-2010-1143.
- Gagarin A. et al. An Adaptation of the Split-Cylinder Resonator Method for Measuring the Microwave Properties of Thin Ferroelectric Films in a «Thin Film-Substrate» Structure // *Sensors*. 2024. V. 24(3). P. 755. DOI:10.3390/s24030755.

Численное моделирование СВЧ-воздействия на полимерные композиционные материалы в рабочей камере квазикоаксиального типа

Numerical modeling of microwave exposure on polymer composite materials in a quasi-coaxial working chamber

А.С. СИВАК, С.Г. КАЛГАНОВА, Ю.А. КАДЫКОВА,
С.В. ТРИГОРЛЫЙ, Т.П. СИВАК, Е.Ю. ВАСИНКИНА

A.S. SIVAK., S.G. KALGANOVA, Y.A. KADYKOVA, S.V. TRIGORLYI, T.P. SIVAK, E.Y. VASINKINA

АО «Научно-производственное предприятие «Контакт», Саратов, Россия
Scientific Production Enterprise “Kontakt” JSC, Saratov, Russia
nayka@kontakt-saratov.ru

Разработана методика численного математического моделирования нагрева полимерных композиционных материалов (ПКМ) в СВЧ-камере квазикоаксиального типа в программной среде COMSOL Multiphysics, позволяющая в соответствии с размерами и с заданными физическими свойствами композита получить оптимальную конструкцию рабочей камеры с целью реализации заданных параметров СВЧ-воздействия на ПКМ.

Установлено, что при минимальном уровне мощности в 250 Вт СВЧ-камера квазиаксиального типа обеспечивает эффективный процесс диссипации СВЧ-энергии при обработке ПКМ с наполнителем в форме тонкого слоя или сферы.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, эпоксидная смола, карбид кремния, СВЧ-нагрев, численное моделирование, СВЧ-камера квазикоаксиального типа

A method for numerical mathematical modeling of heating polymer composite materials (PCM) in a quasi-coaxial microwave chamber has been developed in the COMSOL Multiphysics software environment. This allows to obtain the optimal design of the working chamber in accordance with the dimensions and specified physical properties of the composite in order to realize the given parameters of microwave influence on PCM.

It has been established that at a minimum power level of 250 W, a quasi-axial microwave chamber provides an effective process of microwave energy dissipation during the processing of PCM with a filler in the form of a thin layer or sphere.

Keywords: polymer composite material, epoxy resin, silicon carbide, microwave heating, numerical modeling, microwave chamber of quasi-coaxial type

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-36-39

Введение

В настоящее время для обработки полимерных композиционных материалов широко используются различные электрофизические методы, среди которых высокоэффективным способом является обработка в сверхвысокочастотном (СВЧ) электромагнитном поле (ЭМП), которая может приводить к изменениям физико-химических и механических характеристик материала в результате теплового или нетеплового воздействия [1, 2].

Для этих целей перспективно использование СВЧ-камер с бегущей волной, которые представляют собой отрезки той или иной линии передачи, частично заполненные обрабатываемым материалом [3]. Такие камеры позволяют достичь максимальной равномерности обработки, не прибегая к дополнительным способам выравнивания плотности энергии по объёму обрабатываемого диэлектрика. Для камер с бегущей волной свойственны относительно небольшие размеры и высокий КПД использования СВЧ-энергии [4].

Цель данной работы заключается в численном моделировании распределения температурных и электрических полей при нагреве ПКМ в СВЧ электромагнитном поле для обеспечения равномерной обработки в квазикоаксиальной рабочей камере.

Методы исследования

При моделировании СВЧ-установки для обработки полимерных материалов применяли программное обеспечение COMSOL Multiphysics® [5, 6], которое позволяет спрогнозировать и оптимизировать физические процессы и устройства с помощью численного моделирования. С использованием программы COMSOL Multiphysics® моделируют конструкции, устройства и процессы

во всех областях инженерных, производственных и научных исследований, а также можно анализировать как отдельные, так и взаимосвязанные физические процессы. Среда разработки моделей позволяет пройти все этапы от построения геометрической модели, задания свойств материалов и описания физики задачи до выполнения расчёта и анализа полученных результатов моделирования.

Реализация общего алгоритма математического моделирования в программе COMSOL Multiphysics включает, как правило, следующие этапы:

- создание геометрической модели;
- задание уравнений, описывающих рассматриваемый процесс СВЧ термообработки с учетом соответствующей взаимосвязи данных уравнений;
- задание граничных и начальных условий;
- задание свойств материалов модели;
- создание сетки конечных элементов;
- настройка алгоритма решения;
- запуск решения или серии решений при варьировании параметров;
- вывод и анализ результатов моделирования [7].

В качестве исходных данных для моделирования приняты следующие размеры образцов ПКМ: минимальный размер (диаметр, высота) – $\varnothing 40 \times 40$ мм, толщина поглотителей $h = 3$ мм, а также тангенс угла диэлектрических потерь для материала матрицы $\operatorname{tg} \delta = 0,01$ (ЭД-20) и поглощающего наполнителя $\operatorname{tg} \delta = 1,1$ (карбид кремния). СВЧ-мощность составляла 250 Вт при частоте 2450 МГц и времени обработки 60 с. Представляют интерес исследования

процесса нагрева наполнителя, который имеет высокие значения коэффициента диэлектрических потерь по сравнению с эпоксидной смолой.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе рассмотрена конструкция камеры с бегущей волной на квазиаксиальном волноводе (рис. 1). Обрабатываемый объект является продолжением внутреннего проводника согласующего перехода коаксиального волновода и располагается вдоль оси волновода. Для согласования такой камеры с прямоугольным волноводом используется волноводно-коаксиальный переход. Неравномерность нагрева в таких камерах составляет $\pm 2-3\%$, что значительно меньше неравномерности, получаемой СВЧ-камерах со стоячей волной.

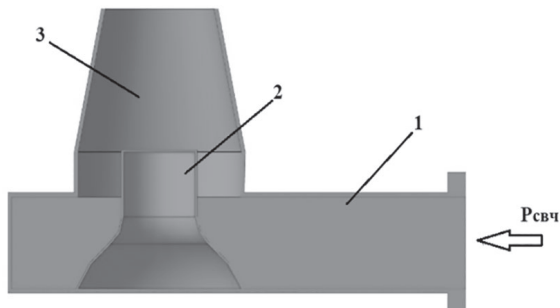


Рис. 1. Конструкция СВЧ-камеры с бегущей волной на квазиаксиальном волноводе: 1 – прямоугольный волновод; 2 – волноводно-коаксиальный переход (согласующий переход); 3 – рабочая СВЧ-камера (внешний экран).

Камеры с бегущей волной на квазиаксиальном волноводе подходят для нагрева образцов цилиндрической формы. В связи с чем рассматриваются образцы полимерных композиционных материалов (ПКМ) с расположением поглощающего наполнителя (карбида кремния) в поперечном и продольном сечениях образцов (рис. 2).

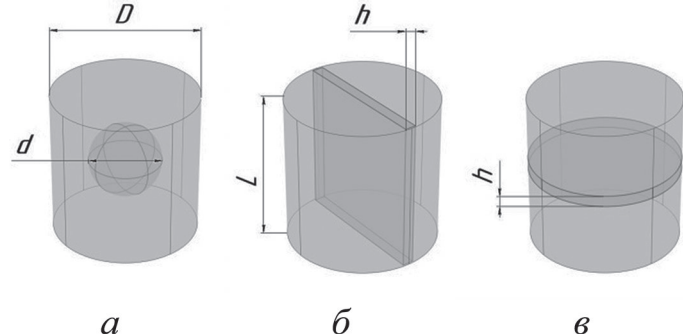
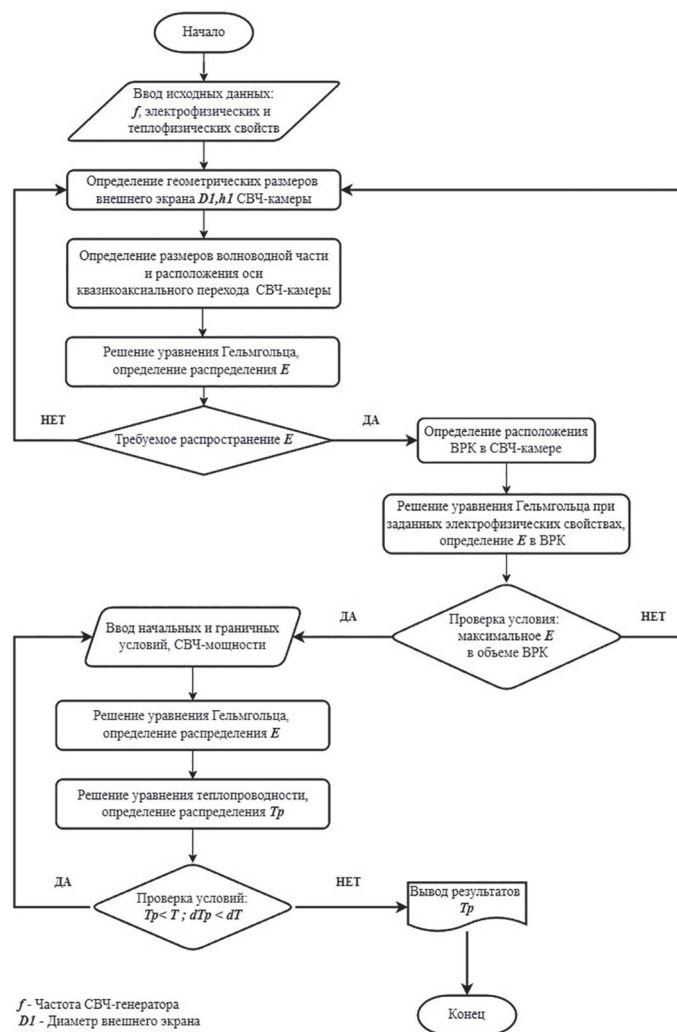


Рис. 2. Схема расположения поглощающего наполнителя в образцах ПКМ цилиндрической формы диаметром D и высотой L , где d – диаметр сферы-наполнителя; h – толщина поглотителя плоской формы.

Разработана методика численного математического моделирования нагрева ПКМ на основе наполненной эпоксидной смолы марки ЭД-20 в СВЧ-камере квазиаксиального типа в программной среде COMSOL Multiphysics, в соответствии с которой предложен алгоритм расчета (рис. 3).

Алгоритм расчета заключается в следующем:

1. В соответствии с размерами образца ПКМ (диаметр, высота) определяют диаметр и высоту внешнего экрана СВЧ-камеры и согласующего перехода.
2. Определяют размеры волноводной части СВЧ-камеры и расположение оси квазиаксиального перехода относительно короткозамкнутой части волновода, которое зависит от частоты и составляет $0,5$ длины электромагнитной волны в волноводе (83 мм для частоты 2450 МГц).
3. Для предложенной геометрии СВЧ-камеры определяют напряженность электрического поля в СВЧ-камере без образца (рис. 4). Изменяя геометрию экрана, квазиаксиального перехода и его расположения относительно короткозамкнутой части волновода, добиваются оптимального распределения напряженности электрического поля в СВЧ-камере: наибольшей напряженности электрического поля E в рабочей камере и максимальной симметрии поля в ее коаксиальной части.



f - Частота СВЧ-генератора
 DI - Диаметр внешнего экрана
 $h1$ - Высота внешнего экрана
 E - Напряженность электрического поля
 T, T_p - Заданная и расчетная температура
 dT, dT_p - Заданная и расчетная динамика нагрева

Рис. 3. Блок-схема алгоритма численного моделирования нагрева ПКМ в СВЧ-камере квазиаксиального типа.

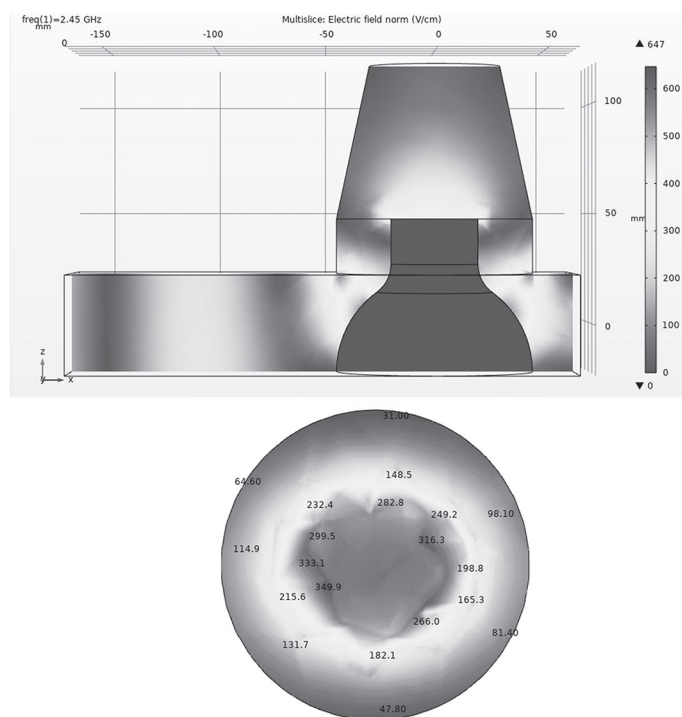


Рис. 4. Распределение напряженности E электрического поля в СВЧ-камере на квазиаксиальном волноводе.

4. Решают задачу расположения образца ПКМ в рабочей СВЧ-камере. При использовании в качестве наполнителя карбида кремния оптимальное расположение композиционного материала

в СВЧ-камере квазикоаксиального типа выбирают в соответствии с рисунком 5. Строится геометрия рабочей камеры с образцом ПКМ в программной среде COMSOL Multiphysics.

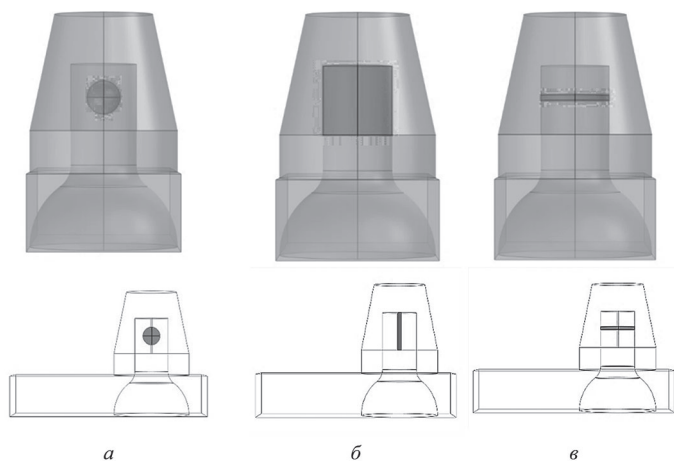


Рис. 5. Расположение образца ПКМ в СВЧ-камере на квазикоаксиальном волноводе: а – в форме сферического наполнителя; б – в форме тонкого слоя наполнителя в плоскости yz ; в – в форме тонкого слоя наполнителя в плоскости xz .

5. Рассчитывают напряженность электрического поля в СВЧ-камере с образцом ПКМ (рис. 6). В случае если напряженность электрического поля в материале не достигает требуемых значений, корректируют геометрию СВЧ-камеры, расположение поглощающего наполнителя в композите, и расчет повторяют.

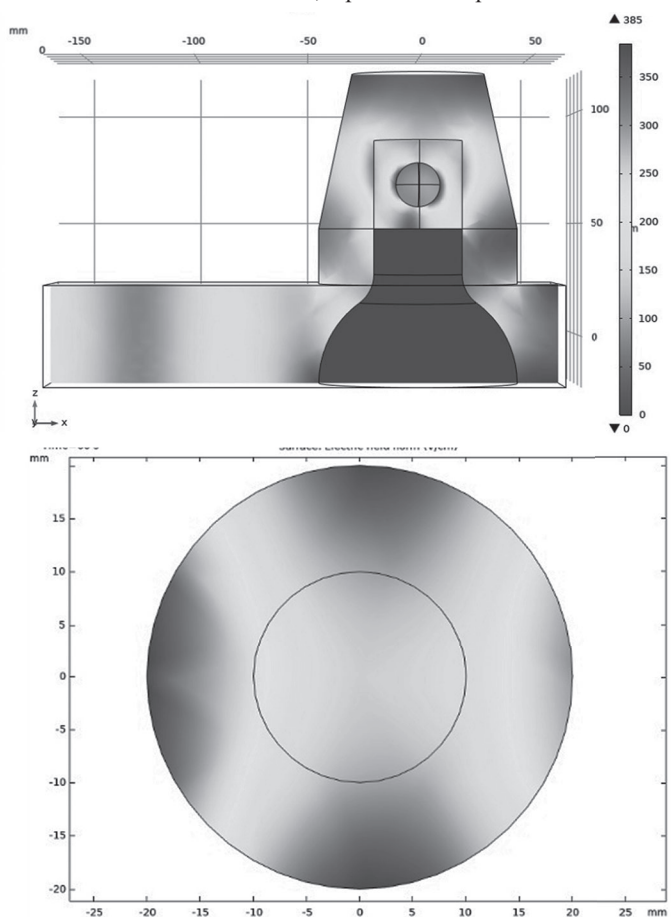


Рис. 6. Распределение напряженности электрического поля E (В/м) в СВЧ-камере на квазикоаксиальном волноводе с образцом ПКМ.

6. Для полученной геометрии СВЧ-камеры и расположения образца ПКМ с заданными физическими свойствами выполняют численное моделирование процессов электродинамики и теплопроводности, определяют напряженность электрического поля и распределение температуры в образце ПКМ при заданной мощности. Варьируя мощность и время нагрева, определяют требуемое распределение температуры в материале и скорости нагрева.

На данном этапе исследования численное моделирование нагрева ПКМ с наполнителем в виде тонкого слоя и одной сферы

в СВЧ-камере на квазикоаксиальном волноводе осуществляли для момента времени 60 с при уровне мощности 250 Вт (рис. 8, 9).

Сферический наполнитель (рис. 5, а). Результаты математического моделирования распределения температурного поля при нагреве в СВЧ-камере на квазикоаксиальном волноводе образцов ПКМ со сферическим наполнителем показаны на рис. 7.

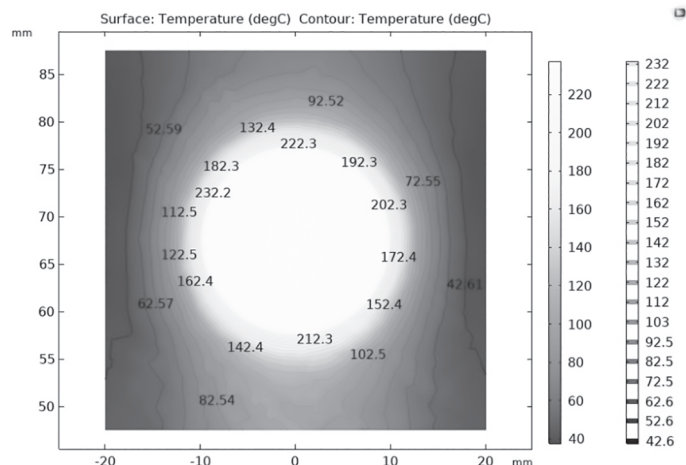


Рис. 7. Распределение температурного поля в образце ПКМ со сферическим наполнителем в средней плоскости композита.

Установлено, что образец ПКМ, в матрице которого расположен сферический наполнитель $d = 20$ мм, нагревается интенсивно до максимальной температуры в наполнителе 232°C (рис. 7). Максимальная разница температур (ΔT) между температурой в наполнителе и характеристической точкой (центральная область поглотителя) не превышает 10°C , что свидетельствует о равномерности температурного поля в объеме наполнителя.

Наполнитель в форме тонкого слоя (рис. 5 б и в). Исследование процесса диссипации СВЧ-энергии при нагреве рассматривали для эпоксидной смолы с наполнителем в форме тонкого слоя, расположенного в секущей плоскости образца.

Результаты математического моделирования распределения температуры при нагреве образца в СВЧ-камере на квазикоаксиальном волноводе композита показаны в средних сечениях тонкого слоя наполнителя (рис. 8).

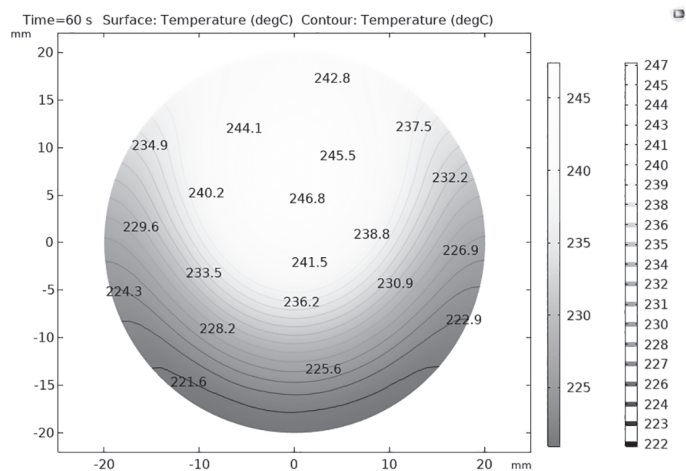


Рис. 8. Распределение температурного поля в композите с тонким поглощающим слоем в средней плоскости композита yz (рис. 5 б).

Образец ПКМ, в матрице которого расположен тонкий поглощающий слой $h = 3$ мм в плоскости yz (рис. 5 б), нагревается до максимальной температуры в наполнителе 246°C . Максимальная разница температур в объеме наполнителя составила $\Delta T = 22^\circ\text{C}$ (рис. 7). При этом значения максимальной температуры в наполнителе смещены относительно оси квазикоаксиального перехода в сторону ввода СВЧ-энергии (рис. 8).

Тонкий слой наполнителя $h = 3$ мм в плоскости xz (рис. 5 в) нагревается до максимальной температуры 104°C . Максимальная разница температур в объеме наполнителя составила $\Delta T = 9^\circ\text{C}$ (рис. 9). При этом значения максимальной температуры в наполнителе соответствуют ее значениям в характеристической точке.

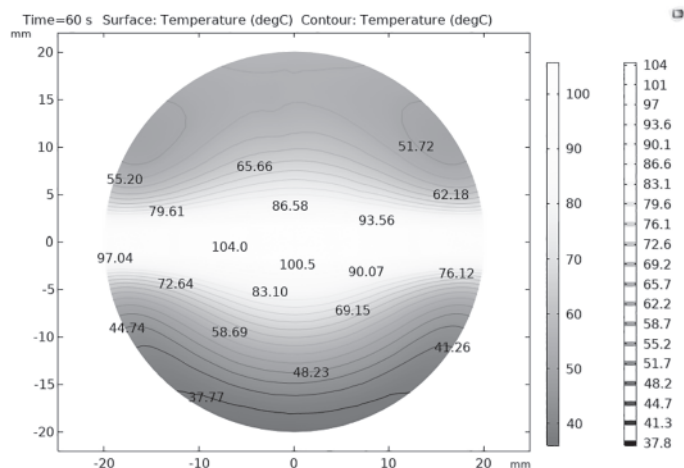


Рис. 9. Зависимость температурного поля в композите с тонким слоем наполнителя в средней плоскости композита yx (рис. 5 в).

Выводы

Таким образом, доказана перспективность применения СВЧ-камеры с бегущей волной на квазиаксиальном волноводе, в которой обрабатываемый объект является продолжением внутреннего проводника согласующего перехода коаксиального волновода и располагается вдоль оси волновода.

Разработана методика численного математического моделирования нагрева ПКМ на основе наполненной эпоксидной смолы марки ЭД-20 в СВЧ-камере квазиаксиального типа в программной среде COMSOL Multiphysics, в соответствии с которой предложен алгоритм расчета. Эта методика позволяет в соответствии с размерами и с заданными физическими свойствами композита получить оптимальную конструкцию рабочей камеры с целью реализации заданных параметров СВЧ-воздействия на ПКМ.

Результаты численного моделирования доказывают, что конструкция квазиаксиальной рабочей камеры обеспечивает эффективный процесс диссипации СВЧ-энергии при нагреве ПКМ на основе ЭД-20 с наполнителем из карбида кремния в форме сферы или тонкого слоя. Причем при минимальном уровне СВЧ-мощности в 250 Вт наполнитель нагревается до 232°C, 246°C и 104°C соответственно за 60 с. Исходя из функциональных требований к материалу температура обработки может меняться в широком диапазоне за счет регулирования СВЧ-мощности и времени воздействия на ПКМ.

Литература

1. Калганова С.Г., Архангельский Ю.С., Лаврентьев В.А., Тригорный С.В. Научные основы модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле // Вопросы электротехнологии. 2017. №1 (14). С. 26–35.
2. Калганова С.Г., Лаврентьев В.А., Архангельский Ю.С. и др. СВЧ-энергия в производстве композиционных материалов / Решетневские чтения. 2017. Т. 1. С. 369–371.
3. Архангельский Ю.С. СВЧ электротермия. Саратов: СГТУ. 1998. 408 с.
4. Архангельский Ю.С. Установки диэлектрического нагрева. СВЧ установки. Саратов: СГТУ, 2003. 343 с.
5. Васинкина Е.Ю., Калганова С.Г., Тригорный С.В. [и др.]. Моделирование нагрева дисперсно-наполненных эпоксидных композитов в СВЧ камере с бегущей волной // Российский химический журнал. 2022. Т. 66. №2. С. 16–21. DOI: 10.6060/rcj.2022662.3.
6. Захаров В.В., Тригорный С.В. Математическое моделирование СВЧ термообработки диэлектриков с учетом изменения их физических свойств // Вопросы электротехнологии. 2020. №3(28). С. 5–12.
7. Bekeshev. A., Vasinkina E., Kalganova S., Trigorry S., Kadykova Y., Mostovoy A., Shcherbakov A., Lopukhova M., Zhanturina N. Modeling of the Modification Process of an Epoxy Basalt-Filled Oligomer in Traveling Wave Microwave Chambers // Journal of Composites Science. 2023. N 7(9). P. 392. <https://doi.org/10.3390/polym15092024>.

Модификация низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом и хитозаном

Modification of low molecular weight polyethylene with maleic anhydride and chitosan

А.М. ФУТОРЯНСКАЯ¹, В.О. КУДЫШКИН²

A.M. FUTORYANSKAYA¹, V.O. KUDYSHKIN²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва

² Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент

¹ Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Institute of Chemistry and Physics of Polymers, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

alexafutoryanskaya@mail.ru

В условиях сдвигового поля осуществлена модификация низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом, а также синтез привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена с малеиновым ангидридом и хитозаном в расплаве с использованием инициатора радикальной полимеризации. Факт образования сополимера подтвержден методом элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Синтезированные сополимеры могут быть использованы для получения композиций полиэтилена с хитозаном. Их присутствие способствует увеличению показателя текучести расплава, что приводит к улучшению распределения частиц дисперсной фазы в композиции и технологичности процесса её переработки.

Ключевые слова: низкомолекулярный полиэтилен, хитозан, сополимер, показатель текучести расплава, биоразлагаемая композиция

Modification of lowmolecularweight polyethylene with maleic anhydride and synthesis of grafted copolymer of low-molecular-weight polyethylene with maleic anhydride and chitosan in melt using radical polymerization initiator were carried out under shear field conditions. The fact of copolymer formation was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy data. The synthesized copolymers can be used to obtain compositions of polyethylene with chitosan. Their presence contributes to an increase in the melt flow index, which leads to an improved distribution of particles of dispersed phase in the composition and manufacturability of its processing.

Keywords: lowmolecularweight polyethylene, chitosan, copolymer, melt flow index, biodegradable composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-40-42

Введение

Одним из наиболее известных методов создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов является введение в полимерную композицию наполнителей, которые способны к биодegradации под воздействием факторов окружающей среды. В качестве подобных наполнителей могут быть использованы природные полисахариды, в частности, хитозан [1, 2]. Создание композиций на основе полиолефинов с полисахаридами затруднено вследствие их несовместимости. Для предотвращения такой проблемы используют пластификаторы [3, 4], которые способствуют разрыву водородных связей между макромолекулами полисахарида, переводя его в термопластичное состояние, а также компатибилизаторы, которые представляют собой блочные или привитые сополимеры, предотвращающие агломерацию частиц дисперсной фазы и снижающие межфазное натяжение. Часто для этих целей применяют полиэтилен, который модифицируют путем химической прививки к его макромолекулам малеинового ангидрида [5–7] или акриловой кислоты [8, 9]. Полиэтиленовый воск, модифицированный полярными соединениями, может быть использован для улучшения совместимости полиэтилена с крахмалом. Ранее мы синтезировали сополимеры акриловой кислоты с низкомолекулярным полиэтиленом и продемонстрировали возможность их использования в качестве компатибилизаторов в композициях полиэтилена высокого давления, а также линейного полиэтилена низкой плотности с крахмалом [10, 11].

Целью настоящего исследования является установление возможности модификации низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом и получение композиций на основе модифицированного низкомолекулярного полиэтилена, хитозана и полиэтилена высокой плотности.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт получения полиэтилена высокой плотности (Устюртский Газохимический комплекс, Узбекистан): температура начала плавления – 110°C, белизна – 90%, зольность – 0,028%. Хитозан *Bombyx mori* (ХЗ) был синтезирован в соответствии с технологическим регламентом Института химии и физики полимеров АН РУз: содержание азота – 8,39%, степень дезацетилирования – 77%, $M_n \approx 110000$. Малеиновый ангидрид (МА) – ч.д. а., производство ЗАО «Мосреактив» (Россия); персульфат калия (ПСК) – х.ч. (перекристаллизованный), производство ОАО «Уральский завод химических реактивов» (Россия). Полиэтилен высокой плотности (ПЭ) – марка Р-У 342, производство Шуртанский газохимический комплекс (Узбекистан).



Рис. 1. Лабораторная установка для проведения сополимеризации НМПЭ с МА и ХЗ.

Модификация низкомолекулярного полиэтилена

Синтез сополимеров НМПЭ/МА и НМПЭ/МА/ХЗ осуществляли на лабораторной установке (рис. 1), которая включала в себя неподвижный и вращающийся цилиндры, зазор между которыми составлял 1 мм. Пространство между цилиндрами являлось зоной протекания реакции. Цилиндры были помещены в глицериновую баню с регулируемой температурой.

Получение композиций на основе ПЭ : НМПЭ : ХЗ

Композиции ПЭ с НМПЭ и ХЗ изготавливали на смесителе типа Брабендер (ОНG Duisburg, Германия) в течение 20 мин при температуре 190°C и скорости вращения ротора 50 об/мин. Масса навески составляла 20 г.

Методы исследования

Показатель текучести расплава определяли на стандартном пластометре XNR 1134 (Chengde Desheng Testing Equipment, Китай) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при 190°C и нагрузке 2,16 кг с использованием капилляра длиной $8,000 \pm 0,025$ мм и внутренним диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм.

ИК-спектроскопические исследования синтезируемых образцов проводили на спектрометре Specord 75 IR (Carl Zeiss, Германия).

Элементный анализ на определение содержания элементарного азота в образцах проводили по методу Дюма.

Результаты и обсуждение

Эксперименты на лабораторной установке (рис. 1) проводили с целью доказательства факта химического взаимодействия между НМПЭ, МА и ХЗ в расплаве. Можно было ожидать, что введение звеньев МА в состав НМПЭ будет способствовать его взаимодействию с макромолекулами ХЗ. В предварительных экспериментах для осуществления прививки МА к НМПЭ нами был подобран инициатор – ПСК, а также установлена его оптимальная концентрация: 0,028 масс.%. Для доказательства факта взаимодействия НМПЭ и МА эксперименты были проведены при массовом соотношении НМПЭ:МА = 83:17. Реакцию маленизации НМПЭ осуществляли в расплаве при 110°C в течение 3 часов. После проведения синтеза из системы удаляли непрореагировавший МА путем экстракции полученной смеси ацетоном. Остаток сушили до постоянной массы под вакуумом. Выход сополимера НМПЭ/МА после экстракции составлял 84%.

Факт маленизации НМПЭ подтвержден методом ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектре маленизированного НМПЭ (рис. 2, кривая 2) сохраняются полосы поглощения, соответствующие CH_2 -группам: маятниковые и деформационные колебания при 700 и 1460 см^{-1} , симметричные и асимметричные валентные колебания в области 2850 и 2920 см^{-1} . Помимо этого появляется новая полоса поглощения с максимумом в области 1700 см^{-1} , характерная для карбонильных групп малеинового ангидрида.

Предполагается, что механизм реакции МА с НМПЭ аналогичен механизму привитой сополимеризации МА на ПЭ [6]. Сополимер представляет собой одиночные звенья МА, статистически распределенные по цепи НМПЭ. Маленизация НМПЭ по сравнению с аналогичной реакцией для высокомолекулярного ПЭ имеет важное преимущество в том, что процесс протекает при температуре плавления НМПЭ, то есть при 110°C, тогда как для высокомолекулярного ПЭ эта реакция протекает при 190°C. Приведенные результаты показали возможность маленизации НМПЭ в сдвиговом поле с использованием инициатора радикальной полимеризации – ПСК.

В дальнейшем маленизированный НМПЭ был использован для осуществления привитой сополимеризации с ХЗ. Синтез осуществляли в расплаве на лабораторной установке (рис. 1) в присутствии МА и ПСК при температуре 110°C в течение трех часов. С целью доказательства взаимодействия модифицированного НМПЭ и ХЗ полученную реакционную массу измельчали и очищали от гомополимеров ХЗ и НМПЭ путем последовательной промывки композиции растворителями. Непрореагировавший НМПЭ экстрагировали ксилолом при температуре 80°C в течение 2 часов. Для удаления непрореагировавшего ХЗ использовали 2% уксусную кислоту, время экстракции составляло 2 часа. Остаток после удаления гомополимеров сушили под вакуумом до постоянной массы. Элементный анализ полученных образцов показал наличие в

них 0,3–0,7 масс.% азота, тогда как содержание элементарного азота в исходном ХЗ составляет 8,39%. Поскольку ХЗ в ксилоле не растворяется, полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимодействия между ХЗ и модифицированным НМПЭ. В результате проведенных исследований нами была установлена оптимальная концентрация инициатора (ПСК), равная для данной системы 0,4 масс.%, при которой массовая доля нерастворимого в ксилоле остатка составляла 14 масс.%.

Для доказательства факта образования сополимера НМПЭ : МА : ХЗ, проводили ИК-спектроскопические исследования синтезированных образцов (рис. 2).

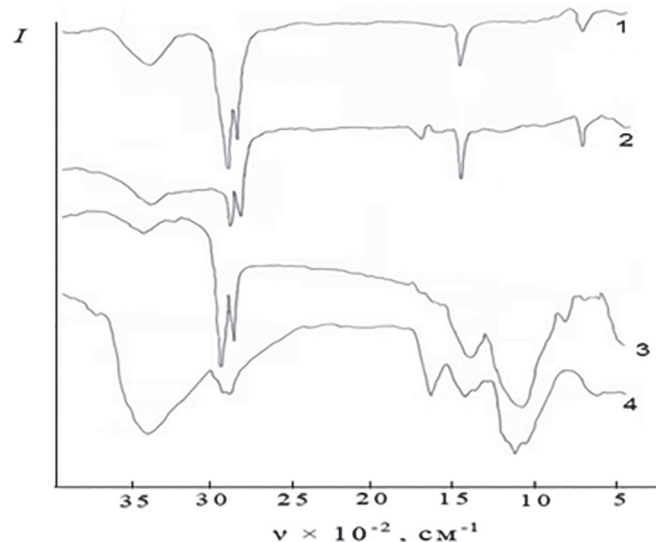


Рис. 2. ИК-спектр НМПЭ (1), маленизированного НМПЭ (2), привитого сополимера НМПЭ : МА : ХЗ (3), ХЗ *Bombyx mori* (4).

По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в синтезированном сополимере (рис. 2, кривая 3) присутствуют полосы поглощения, характерные как для исходного ХЗ в области 1680–1600 см^{-1} – амид I (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$) и амид II (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$), так и для НМПЭ – симметричные и асимметричные валентные колебания в области 2850 и 2920 см^{-1} , соответствующие CH_2 – группам. В области 1700 см^{-1} присутствует полоса поглощения, характерная для карбонильных групп малеинового ангидрида.

Таким образом, проведенные эксперименты на качественном уровне доказывают факт образования привитых сополимеров ХЗ и НМПЭ в расплаве в присутствии ПСК и МА. Химическое взаимодействие между цепями НМПЭ и ХЗ может способствовать получению хорошего распределения частиц ХЗ в композиции на основе ПЭ.

Таблица 3. ПТР композиций ХЗ, НМПЭ и ПЭ (концентрация ПСК 0,4 масс.%).

Концентрации компонентов в композиции, масс. %				ПТР, г/10 мин
ХЗ	НМПЭ	ПЭ	МА	
5	10	84	1	0,49
10	10	79	1	0,41
20	10	69	1	0,29
–	0	100	–	0,30
–	2,5	97,5	–	0,33
–	5	95	–	0,37
–	7,5	92,5	–	0,45
–	10	90	–	0,63

Получение композиций ПЭ : НМПЭ : МА : ХЗ.

При производстве материалов на основе полиолефинов важным параметром является показатель текучести расплава композиций (ПТР). Введение в матрицу ПЭ полисахаридов приводит к увеличению вязкости расплава. Данный факт негативно сказывается на технологичности процесса. Для предотвращения такой проблемы можно использовать НМПЭ, который обладает свойствами лубриканта и в определенной степени компенсирует снижение ПТР композиции, наблюдаемое в присутствии полисахарида. В настоящем исследовании было установлено влияние концентрации

НМПЭ на ПТР реакционной системы и выявлено оптимальное соотношение НМПЭ : ХЗ (табл. 3).

Из анализа полученных данных видно, что наличие в композиции частиц ХЗ компенсирует увеличение ПТР. Отметим, что при содержании в композиции 20 масс.% ХЗ и 10% НМПЭ ПТР композиции практически совпадает с ПТР исходного ПЭ. Тогда как в отсутствии ХЗ в реакционной смеси увеличение содержания НМПЭ в композиции от 0 до 10 масс.% приводит к закономерному росту ПТР от 0,3 до 0,63 г/10 мин.

Таким образом, показана возможность малеинизации НМПЭ в расплаве в присутствии инициатора ПСК, а также осуществлено взаимодействие между ХЗ и модифицированным НМПЭ. Факт образования сополимеров на основе НМПЭ и ХЗ подтвержден методом элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Полученные сополимеры могут представлять интерес для получения биоразлагаемых материалов на основе ПЭ и ХЗ. Присутствие в композиции привитых сополимеров на основе НМПЭ и ХЗ приводит к улучшению распределения частиц дисперсной фазы в композиции при смешении в расплаве, способствует увеличению показателя текучести расплава, что положительно сказывается на технологичности процесса её переработки.

Литература

1. Аكوпова Т.А. Твердофазный синтез, структура, свойства и перспективы применения материалов на основе полисахарида хитозана: дисс. докт. хим. наук. М.: 2013. 284 с.
2. Rogovina S., Aleksanyan K., Vladimirov L. et al. Development of Novel Biodegradable Polysaccharide-Based Composites and Investigation of Their Structure and Properties // *J Polym Environ*. 2018. V. 26. P. 1727–1736. DOI: 10.1007/s10924-017-1069-3.
3. Vasilyev I.Y., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch and monoglycerides // *Fine. Chem. Technol*. 2020. V. 15, N6. P. 44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>.
4. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The Influence of the Composition of Polyethylene, Starch and Monoglyceride Biodegradable Compositions on Their Physicomechanical Properties and Structure // *Polym. Sci. Ser. D*. 2022. V. 15, N1. P. 122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>.
5. Beg M.D.H., Kormin S., Bijarimi M., Zaman H.U. Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites // *Adv. Polym. Technol*. 2016. V. 35. P. 21521. <https://doi.org/10.1002/adv.21521>.
6. Xianru He, Shirong Z., Guangsu H., Yaoqiang R. Solution Grafting of Maleic Anhydride on Low-Density Polyethylene: Effect on Crystallization Behavior // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2013. V. 52. P. 1265–1282. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.764217>.
7. Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П., Зеленецкий С.Н., Болдуев В.С. Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании // *Пластические массы*. 2019. №11–12. С. 21–26. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-21-26.
8. Tahseen A.S. Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // *Arabian Journal of Chemistry*. 2015. V. 8. N2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.021>.
9. Шейпак Т.М., Горбачев А.А., Третинников О.Н. Сорбция ионов цинка нетканым материалом из полипропилена, модифицированным полиакриловой кислотой, привитой к поверхности волокна: роль плотности прививки и водородных связей // *Высокомолек. соед. А*. 2018. Т 60, №4. С. 284–288.
10. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N. Sh., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. On the Application of Modified Low Molecular Weight Polyethylene in Compositions with Starch // *Russ. J. Appl. Chem*. 2021. V. 94. P. 947–953. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070120>.
11. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N.Sh., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. Structure and properties of compositions of linear low-density polyethylene with starch // *Polymers for Advanced Technologies*. 2023. P. 1172–1756. DOI: 10.1002/pat.6008.

Изучение влияния гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность полиолефинов

Study of the influence of gossypol hydroxyl group on the anti-oxidative activity of polyolefins

3.3. МИРВАЛИЕВ, А.Т. ДЖАЛИЛОВ

Z.Z. MIRVALIEV, A.T. DJALILOV

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии, г.Ташкент, Узбекистан

Tashkent scientific research institute of chemical technology, Tashkent, Uzbekistan

z_mirvaliev@mail.ru

В статье рассматривается влияние гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность полиолефинов. Показано, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп ингибирующая активность производных госсипола уменьшается. Установлено, что гексаметиловый эфир госсипола и гексаметиловый эфир апогоссипола проявляют себя абсолютно инертными веществами по критерию ингибирования при окислении полимера.

Ключевые слова: полиолефин, ПП, ПЭ, госсипол, гексаметиловый эфир госсипола, апогоссипол, антиокислительная активность, гидроксильная группа, ингибитор, индукционный период, поглощение кислорода

The effect of gossypol hydroxyl groups on the antioxidant activity of polyolefins is discussed. It is shown that the inhibitory activity of gossypol derivatives decreases with the increase in the degree of substitution of hydroxyl groups. It was found that gossypol hexamethyl ether and apogossypol hexamethyl ether are completely inert substances according to the inhibition criterion for polymer oxidation.

Keywords: polyolefin, PP, PE, gossypol, gossypol hexamethyl ether, apogossypol, anti-oxidative activity, hydroxyl group, inhibitor, induction period, oxygen absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-43-45

В конце 60-х годов XX века проводились исследования антиокислительной активности производных госсипола различного строения [1]. Ингибирующая активность производных госсипола для высокомолекулярных соединений имеет фундаментальное и прикладное значение.

Для моделирования реакции окисления в качестве объекта исследования был выбран этилбензол, представляющий собой низкомолекулярное органическое вещество.

Проведенные исследования в области стабилизации таких высокомолекулярных соединений, как термопластичные полимеры – ПЭ, ПП, ПВХ, ПВФ, а также эластомеры – СКИ, СКН, СКМС, СКФ показали [2–6], что госсипол является сильным ингибитором свободнорадикального окисления и превосходит по эффективности известные синтетические ингибиторы. Высокая эффективность госсипола связана с характерными особенностями его химического строения – симметричностью молекул и наличием шести гидроксильных групп, участвующих в ингибировании радикальной реакции.

Авторами работ под руководством научной школы д.х.н., академика А.Т. Джалилова продолжены исследования и получен ряд олигомерных антиоксидантов на основе госсипола. В том числе, исследованы реакции взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином и аллилгалогенидами, а также реакции взаимодействия госсипола с аллиламином и аллилттиомочевинной [7–14].

Работа в области стабилизации высокомолекулярных соединений госсиполом и его производными в определенной степени была осуществлена, однако исследования закономерности связи ингибирующей активности со строением и влиянием отдельных функциональных групп госсипола не были проведены.

Данное исследование направлено на изучение влияния типа функциональных групп производных госсипола на антиокислительную активность полимера. Для исследования выбран достаточно изученный с точки зрения ингибирования госсиполом изотактический полипропилен (ПП).

Для установления зависимости антиокислительной активности производных госсипола от их строения в качестве антиоксиданта полимеров Институтом биоорганической химии АН Узбекистана

им. акад. А. Садыкова были предоставлены образцы производных госсипола, синтезированные научными сотрудниками лаборатории Полифенольных соединений под руководством профессора А. Исмаилова.

Целью исследований является выявление функциональных групп госсипола, влияющих на антиокислительную активность, вопросы замещения гидроксильных групп госсипола, а также диметил-, тетраметил-, гексаметиловые эфиры, гексаметиловый эфир апогоссипола, имеющий блокированные альдегидные группы госсипола.

Сравнительный и сопоставительный анализ производных госсипола, различающихся степенью замещения гидроксильных групп, показал, что метиловые эфиры (ди-, тетраметиловые эфиры) менее активны, чем исследуемый исходный госсипол. Наблюдается, что замещение гидроксильных групп приводит к снижению активности почти в пропорциональной зависимости, т.е. чем больше степень замещения, тем меньше антиокислительная активность к ПП.

Результаты исследования показали, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп ингибирующая активность производных госсипола в отношении ПП уменьшается.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости процесса поглощения кислорода при окислении исходного и стабилизированного ПП с госсиполом, а также его замещенными производными при 200°C, $P_{O_2} = 300$ тор. Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного и термостабилизированного ПП (рис. 1) показывает, что для госсипола наблюдается высокая антиокислительная эффективность. При концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг госсипола в ПП наблюдается увеличение периода индукции окисления с 4–5 до 38 мин, сопровождаемое повышением скорости поглощения кислорода.

При сравнении стабилизирующей активности метиленовых эфиров госсипола можно наблюдать реакционную способность отдельных гидроксильных групп, находящихся в положениях 1, 1¹, 6, 6¹, 7, 7¹ и обеспечивающих суммарный стабилизирующий эффект для полимера.

В случае замещения гидроксильных групп госсипола в положении 7, 7¹ индукционный период окисления ПП уменьшается примерно в 2,1 раза и составляет 18 мин (рис. 1, кривая 2). При

замещении гидроксильных групп госсипола в положении 1, 1¹, индукционный период окисления полимера составляет 10 мин. В последнем случае полученный путем замещения 6, 6¹ гидроксильных групп госсипола гексаметиловый эфир госсипола, не имеющий свободных гидроксильных групп, показал себя неактивным по ингибирующим свойствам, и кривая поглощения кислорода для стабилизированного ПП почти совпадает с кривой для нестабилизированного (кривые 4 и 6).

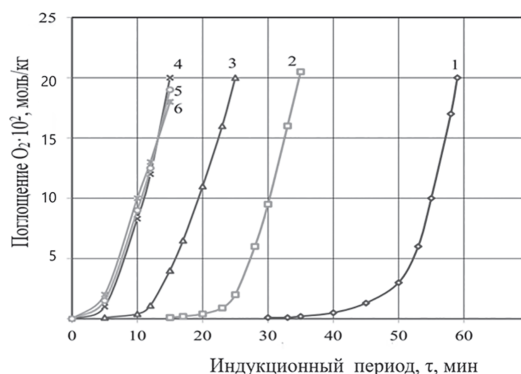


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (6) и термостабилизированного ПП (1–5) при 200°C, $P_{O_2} = 300$ тор. 1 – госсипол; 2 – диметиловый эфир госсипола; 3 – тетраметиловый эфир госсипола; 4 – гексаметиловый эфир госсипола; 5 – гексаметиловый эфир апогоссипола. Содержание термостабилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Результаты эксперимента показали, что гексаметиловый эфир апогоссипола, не имеющий в молекуле альдегидных и гидроксильных групп и метиленовых групп, полностью блокирующих ингибирование, проявляет себя абсолютно инертным по критерию ингибирования при окислении ПП. Сопоставительный анализ результатов исследования показал, что альдегидная группа госсипола не влияет на антиокислительную активность полимера, доказательством чего являются кривые 5 и 6 на рисунке 1, где кривые практически совпадают.

Таблица 1. Стабилизирующая активность госсипола и его производных при термоокислении полиолефинов при 200°C, $P_{O_2} = 300$.

№ п/п	Антиоксиданты	Химическая формула	Количество ОН-групп в молекуле	Индукционный период окисления, т мин	
				ПП	ПЭ
1.	Без антиоксиданта	—	0	4–5	1–2
2.	Госсипол		6	38	165
3.	Диметиловый эфир госсипола		4	18	42
4.	Тетраметиловый эфир госсипола		2	10	15
5.	Гексаметиловый эфир госсипола		0	4–5	1–2
6.	Гексаметиловый эфир апогоссипола		0	4–5	1–2

Исследования ингибирующей способности изучаемых соединений относительно термоокислительной деструкции ПП показали, что уменьшение количества гидроксильных групп госсипола от шести до четырех приводит к уменьшению антиокислительной активности изучаемых соединений (табл. 1). Однако наблюдается, что не все гидроксильные группы проявляют определенную степень ингибирования окислительной активности ПП. Причем при замещении двух гидроксильных групп госсипола на метиловые эфиры, т.е. на 33,3%, индукционный период окисления ПП снижается в два раза по сравнению с использованием госсипола, а при замещении четырех гидроксильных групп, т.е. на 66,6%, индукционный период снижается почти в 4 раза, что доказывает непропорциональность эффекта ингибирования по отношению к концентрации ответственных за него гидроксильных групп.

Для изучения влияния отдельных гидроксильных групп госсипола на антиокислительную активность проводили исследования с полиэтиленом (ПЭ) (табл.1). Сопоставительный анализ результатов исследования с ПП показал, что с госсиполом, ди- и тетраметиловым эфиром госсипола наблюдается эффект антиокислительной стабилизации, подтверждаемый продолжительностью индукционного периода окисления, равной соответственно 165, 42 и 15 мин.

В ПЭ образцах, в отличие от образцов ПП, наблюдается увеличение индукционного периода окисления с 1,5 до 4,8 раза (рис. 2 и 3). Относительно высокие значения этого показателя объясняются, по-видимому, строением макромолекулы, молекулярной массой и физико-химическими свойствами полимера. Кроме того, эффективность госсипола и его метиловых эфиров зависит от природы полимера, и для ПЭ она ниже, чем для ПП. Причиной этого различия могут быть разные значения константы скорости продолжения (k_2) и константы скорости обрыва цепи (k_3) в этих полимерах, которые хорошо согласуются с результатами исследований, приведенных в работе [1].

Однако закономерности и кинетические кривые поглощения кислорода при окислении полимеров в присутствии соединений, содержащих гидроксильные группы, замещенные на метиловые эфиры, идентичны кинетическим кривым полимеров без стабилизатора. Гексаметиловый эфир госсипола и гексаметиловый эфир апогоссипола, не имеющие свободных гидроксильных групп, проявляют себя как инертные вещества при термоокислении полиэтилена.

Сравнительный анализ ингибирующей активности термоокислительной деструкции ПЭ в присутствии исследуемых соединений позволяет утверждать, что наибольшую активность имеют гидроксильные группы в положениях 7, 7¹, тогда как гидроксильная группа в положении 1, 1¹ не проявляет ингибирующего действия относительно термоокислительной деструкции ПЭ, что согласуется с результатами исследований, приведенными в работе [8].

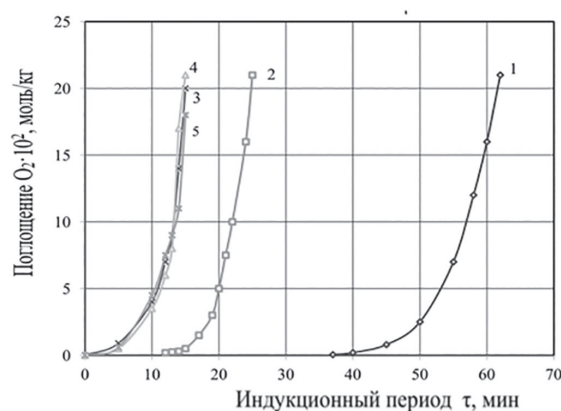


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при окислении исходного (5) и термостабилизированного ПЭ (1–4) при 200°C, $P_{O_2} = 300$ тор. 1 – диметиловый эфир госсипола; 2 – тетраметиловый эфир госсипола; 3 – гексаметиловый эфир госсипола; 4 – гексаметиловый эфир апогоссипола. Содержание термостабилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

С целью выявления ингибирующей эффективности гидроксильных групп госсипола построена зависимость индукционного периода окисления стабилизированных полиолефинов от количества гидроксильных групп в молекуле госсипола (рис. 4).

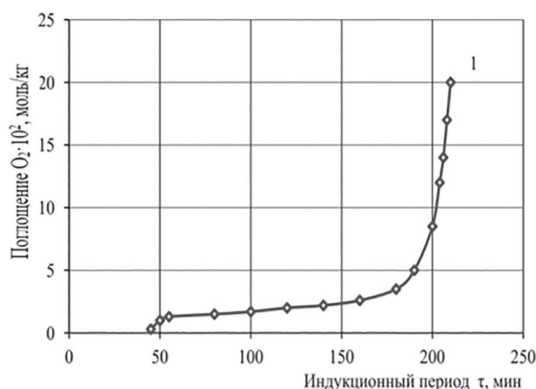


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении ПЭ, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг госсипола при 200°C , $P_{O_2} = 300$ тор.

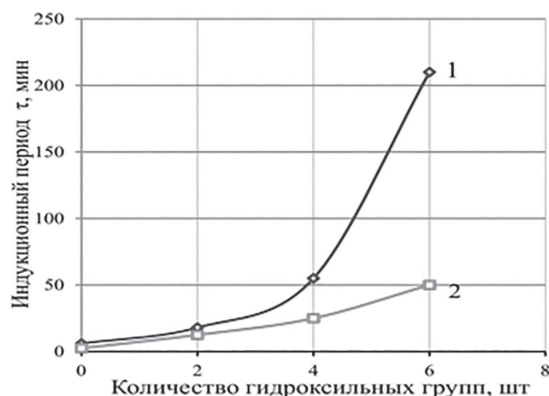


Рис. 4. Зависимость индукционного периода окисления ПЭ (1) ПП (2) при 200°C и $P_{O_2} = 300$ тор. от количества гидроксильных групп госсипола. Содержание производных госсипола $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Для ПЭ, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг разных производных госсипола (рис. 4, кривая 1), ярко выражена высокая активность гидроксильных групп в положениях 7, 7¹. При уменьшении числа ингибирующих групп от шести до четырех наблюдается существенное (примерно в 3,8 раза) снижение индукционного периода окисления ПЭ. Дальнейшее замещение гидроксильных групп на метиленовые не приводит к существенному изменению ингибирующего эффекта термоокислительной деструкции полимера.

Сравнительные исследования производных госсипола, различающихся степенью замещения гидроксильных групп, показали, что диметилловые эфиры в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полиолефинов активны, но в меньшей степени, чем госсипол. Дальнейшее замещение гидроксильных групп приводит к резкому нелинейному снижению ингибирующей активности и, в конечном итоге, чем больше степень замещения, тем менее активно ингибируется термоокислительная деструкция полиолефинов.

Таким образом, исследование производных госсипола в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров показало возможность целенаправленного применения разработанных эффективных термостабилизаторов и антиоксидантов, а также получения при их введении термостойких полимерных материалов, эксплуатирующихся в условиях Центральной Азии.

Литература

- Захарова Н.А., Богданов Г.Н., Круглякова К.Е., Эмануэль Н.М., Исмаилов А.И., Биктимиров Л., Исаков Н.И. Зависимость антиокислительной активности производных госсипола от их строения // Вестник ТашГУ. 1968. Вып. 341. – С. 90–94.

- Абдуллин М.И., Рахимов И., Минскер К.С. Термодеструкция поливинилхлорида в присутствии 2,2-ди-1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафта // Высокомол. соедин., 1983. серия А, №4. – С. 708–713.
- Мирвалиев З.З., Хакимов Р., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Фатхуллаев Э. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 // Пласт. массы. 1990. №4. – С. 71–73.
- Мирвалиев З.З., Джалилов А.Т., Асамов М.К., Цагарева Н.А., Исмаилов А.И., Биктимиров Л. Термостабилизация фторкаучука СКФ-32 госсиполом и его производными // Пласт. массы. 1996. №3. – С. 31–32.
- Бекназаров Х.С., Асамов М.К., Джалилов А.Т., Мирвалиев З.З. Изучение кинетики термодеструкции стабилизированного полиэтилена производными госсипола // Химия и химическая технология. 2008. №1. – С. 62–65.
- Маметов Е.С., Марин А.П., Джалилов А.Т., Шляпников Ю.А. Особенности торможения окисления полипропилена добавками природного антиоксиданта госсипола // Высокомол. соедин., 1985. серия А, №1. – С. 168–172.
- Патент РУз: № IAP 04208 Способ получения олигомерного антиоксиданта // Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Останов У.Ю. Бюл. №8. 31.08.2010.
- Бекназаров Х.С. Synthesis of oligomeric antioxidants and research of kinetics of thermooxidizing destruction initial and stabilized samples of PE the DTA and TGA methods // J. European applied sciences. 2013. Germany. Stuttgart. – P. 67–71.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиокислительных свойств // Пласт. массы. 2015, №2. – С. 27–31.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение реакции госсипола с аллилгалогенидами // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии», Бухара. 2014. – С. 157–158.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Ибодуллоева М.И., Қораев Ш. Влияние соотношения реагентов на синтез олигомерного антиоксиданта реакцией взаимодействия госсипола с аллиламином. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. – С. 314–315.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена // Композиционные материалы. 2013. №2. – С. 69–73.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Пармонова С.А. Қораев Ш. Изучение физико-механических свойств олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. Том 1. – С. 312–313.
- Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Определение энергии активации синтезированного олигомерного антиоксиданта при стабилизации полиэтилена. Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Термез. 2014. Том 2. – С. 57–59.
- Сборник научных трудов «Проблемы и перспективы развития химии природных и физиологически активных веществ» / Под ред. А.А. Абдувахובה. Ташкент: Фан. 1988. – 293 с.

Природный магнитный функциональный наполнитель для полимеров

Natural magnetic functional filler for polymers

*A.C. ВИНДИЖЕВА¹, A.L. СЛОНОВ¹, П.А. ЕРШОВ², В.Д. САЛЬНИКОВ²,
С.Ю. ХАШИРОВА¹, К.Р. КОЖЕМОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³*

*A.S. VINDIZHEVA¹, A.L. SLONOV¹, P.A. ERSHOV², V.D. SALNIKOV²,
S.YU. KHASHIROVA¹, K.R. KOZHEMOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV³*

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, КБР, Россия

² НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

¹ Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, KBR, Russia

² REC Smart Materials and Biomedical Applications, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

amina.vindizheva@mail.ru

Проведены исследования природного магнетита, выделенного из серпентинита месторождения Кабардино-Балкарской республики, представляющего собой перспективный модификатор полимерных материалов, используемых в медицинской области. Изучены способы измельчения магнетита, проведены рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы серпентинита и магнетита. Установлено, что время измельчения минерала практически не влияет на его структуру. Показано, что способ измельчения (сухой или мокрый) влияет на размеры частиц и магнитные свойства магнетита.

Проведено исследование природного магнетита, выделенного из серпентинитовых месторождений Кабардино-Балкарской Республики, который является перспективным дисперсным наполнителем для полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: серпентинит, магнетит, полимерный материал, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, магнитные свойства

Natural magnetite obtained from serpentinite from Kabardino-Balkar Republic deposit, which is a promising modifier of polymeric materials used in the medical field, has been studied. Methods of magnetite grinding were studied, X-ray structure and X-ray phase analyses of serpentinite and magnetite were carried out. It has been established that the time of grinding the mineral has virtually no effect on its structure. It has been shown that the grinding method (dry or wet) affects the particle size and magnetic properties of magnetite.

The study of natural magnetite extracted from serpentinite deposits of the Kabardino-Balkar Republic, which is a promising disperse filler for polymer composite materials, has been carried out.

Keywords: serpentinite, magnetite, polymer material, X-ray structural analysis, X-ray phase analysis, magnetic properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-46-49

Введение

Среди многих полимерных материалов, используемых в промышленности, охране окружающей среды и биомедицине, значительное внимание привлекают композитные материалы с имманентными магнитными свойствами.

Эти композиты могут использоваться в магнитно-резонансной томографии, в качестве средств высвобождения лекарств, противораковых материалов и магнито-реологических (МР) материалов [1]. Придание полимерным материалам магнитных свойств возможно благодаря наполнителям с магнитными свойствами. Значительный интерес представляет использование природных магнитов, которые, в свою очередь, являются малоизученными. Особо привлекательно их использование в медицине [2].

Исследованию магнетита как природного наполнителя посвящены некоторые работы зарубежных исследователей. Так, автор работы [3] дает подробный обзор описания магнитных свойств магнетита через призму локальных взаимодействий. Фазовые превращения, вызванные в магнетите высокоэнергетическим помолотом в шаровой мельнице, отражены в работах [4–6]. Как показало исследование, частицы магнетита претерпевают полное фазовое превращение при воздействии высокой энергии помола. Намагниченность насыщения снижается, сначала за счет уменьшения

размера частиц, а после начала фазового превращения – за счет образования в системе гематита и появления неупорядоченных спинов [7–8].

В рамках настоящей работы представлены исследования природного магнетита, выделенного из минерала серпентинита месторождения Кабардино-Балкарской республики, обладающего магнитными свойствами.

Целью работы является разработка технологии извлечения магнетита из природного серпентинита и получения порошков магнетита с разным размером частиц различными методами измельчения, анализ размеров, фракционного состава и структуры минералов методами рентгенофазового анализа, а также определение магнитных свойств порошкообразных материалов.

Экспериментальная часть

Измельчение природного серпентинита

Природный минерал серпентинит месторождения Кабардино-Балкарской республики размером образцов до 10 см подвергли измельчению в лабораторной мельнице ножевого типа LM-400 Stegler (Китай) объемом 400 мл. В результате измельчения получали образцы частиц, размер которых определяли методом ситового анализа в соответствии с ГОСТ 27562–87 «Определение гранулометрического состава методом ситового анализа». После

измельчения минерала размер частиц не превышал ~500 мкм. Полученный крупнодисперсный порошок минерала измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 (Германия) объемом 500 мл. Мелющие шары были изготовлены из бразильского агата диаметром 15 мм. Одновременная загрузка минерала составляла 25 г, время измельчения – 10 мин, скорость измельчения – 500 об/мин. Отношение массы шаров к массе материала в шаровой мельнице составило 4:1. После измельчения получали мелкодисперсный порошок минерала с размерами частиц примерно до 40 мкм.

Определение строения серпентинита и магнетита методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы серпентинита и магнетита проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (Россия). Обработку дифрактограмм осуществляли с помощью пакета программ PDWin 4.0.

Выделение магнетита из серпентинита. Технологическая операция выделения порошка магнетита из серпентинита после измельчения в шаровой мельнице состоит из ряда последовательных стадий: полученный порошок помещается в химический стакан с дистиллированной водой и выдерживается в течение восьми часов, затем в полученную водную дисперсию помещается неодимовый магнитный диск размером 30×10 мм. Магнитные частицы магнетита захватываются магнитом, а затем их переносят в дистиллированную воду, и в ней происходит отделение магнетита от неодимового магнитного диска. Извлеченный порошок магнетита помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 100°C до постоянной массы порошка.

Определение количественного содержания магнетита в серпентините.

Для определения содержания магнетита в серпентините использовали физические методы разделения смесей различных минералов: магнетит + кварцевый песок + слоистый силикат. Предварительно отделяли слоистый силикат от смеси магнетита с песком в дистиллированной воде методом осаждения частиц разной плотности. Затем путем декантирования сливали жидкую фазу с твердого осадка и смесь песка и магнетита разделяли, используя магнитные свойства частиц магнетита, которые притягиваются к неодимовому магниту.

Измельчение магнетита в шаровой мельнице. Для получения магнетита с разным размером частиц проводили его измельчение в шаровой мельнице в течение 10 минут двумя методами: сухим и мокрым (дистиллированная вода).

Определение размера частиц магнетита осуществляли методом ситового анализа с использованием оборудования Fritsch Analysette 3 spartan Pulverisette 0 и лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия).

Измерения магнитных свойств порошков магнетита проводили с использованием вибрационного магнитометра (VSM Lakeshore 7400 System, США) в магнитном поле ±11 кЭ при комнатной температуре (~295 К). Для оценки значения намагниченности насыщения (M_s) был применен закон приближения к насыщению [9].

Результаты и их обсуждение

Исследование образцов природного серпентинита проводили с применением рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Образцы предварительно измельчали с использованием лабораторной мельницы ножевого типа и шаровой лабораторной мельницы. Фракционный состав серпентинита после измельчения представлен на рис. 1.

Проведенные рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что химический состав образцов соответствует минералу лизардиту, относящемуся к группе серпентинита. Метод измельчения и размер частиц практически не оказывает влияния на

параметры кристаллической решетки серпентинита лизардитовой формы и его свойства (рис. 2, табл. 1).

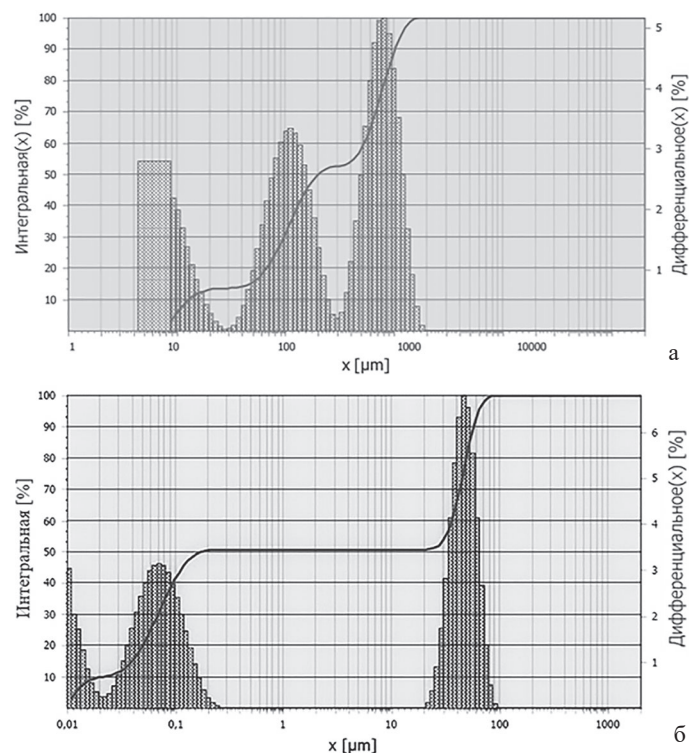


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения по размерам частиц серпентинита измельченного в лабораторной мельнице ножевого типа (а) и в планетарной шаровой мельнице (б).

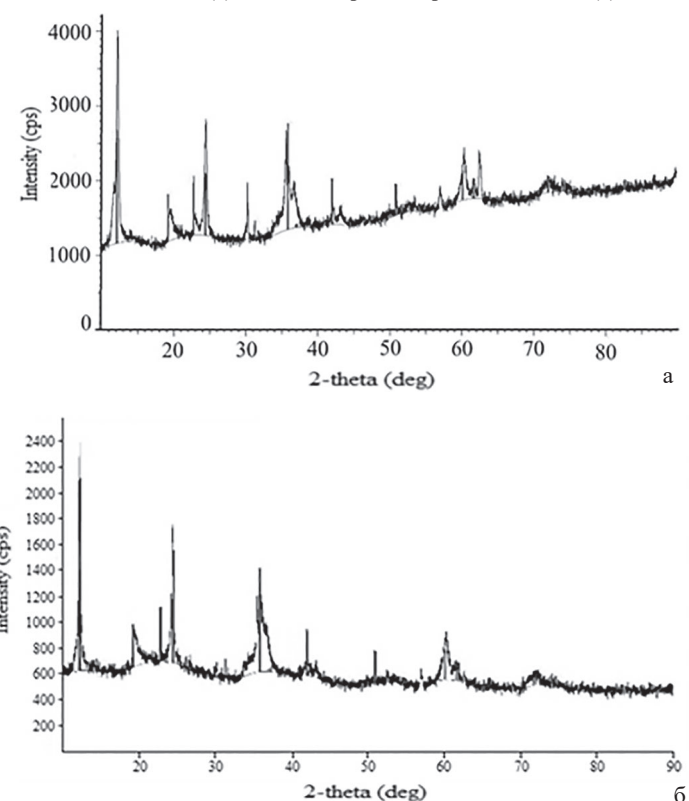


Рис. 2. Рентгенограмма образца природного серпентинита лизардитовой формы Кабардино-Балкарского месторождения измельченного в лабораторной мельнице ножевого типа (а) и в планетарной шаровой мельнице (б).

Таблица 1. Параметры структуры порошков серпентинита лизардитовой формы, полученных в ножевой и планетарной мельницах.

Измельчение в лабораторной мельнице	Бимодальное распределение частиц, мкм	Химическая формула	Наименование	Структура	Объем элементарной ячейки
Ножевой тип	0,09 и 100	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Лизардит	Гексагональная	178,26 Å ³
Планетарная шаровая	0,01 и 40	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$			178,09 Å ³

Извлечение магнетита, обладающего магнитными свойствами, из серпентинита лизардитовой формы проводили из порошка минерала серпентинита со средним размером частиц 40 мкм, т.к. именно этот размер, как показывает исследование, является оптимальным для процесса захватывания магнитом частиц магнетита.

При выделении частиц магнетита из природного минерала серпентинита лизардитовой формы было установлено, что его количество в горной породе составляет не более 2–2,5%.

Магнетит, выделенный из серпентинита, измельчали в шаровой мельнице двумя способами: сухого и мокрого помола. Полученные порошки серпентинита лизардитовой формы исследовали на рентгеновском дифрактометре. Полученные рентгенограммы приведены на рис. 3. Показано, что в образце порошка магнетита отсутствуют пики гематита и вустита, а структура соответствует кубической решетке.

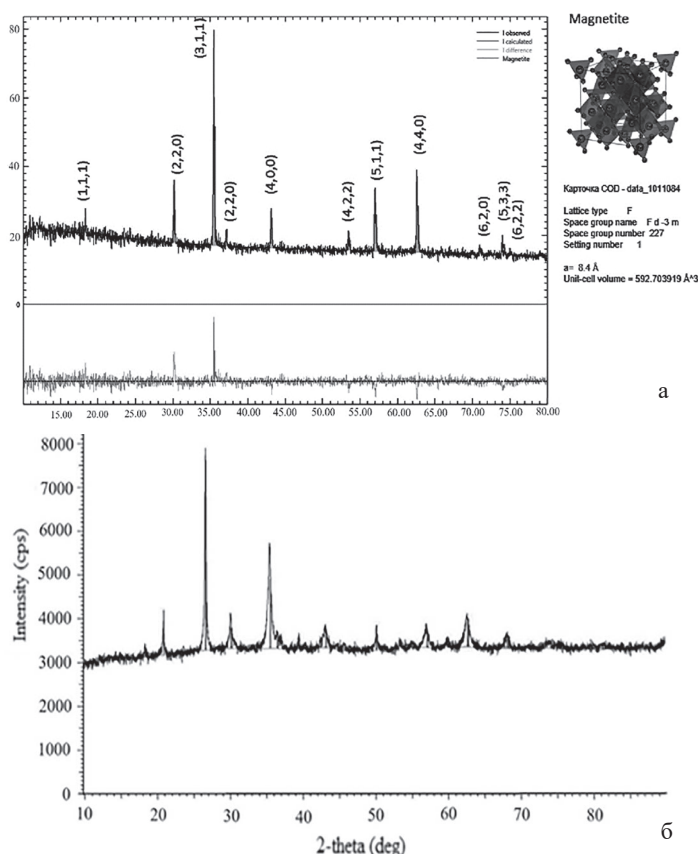


Рис. 3. Рентгенограмма образца магнетита после измельчения в шаровой мельнице сухим (а) и мокрым (б) способом.

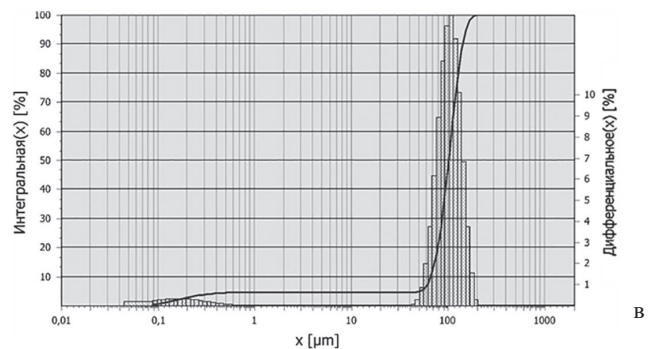
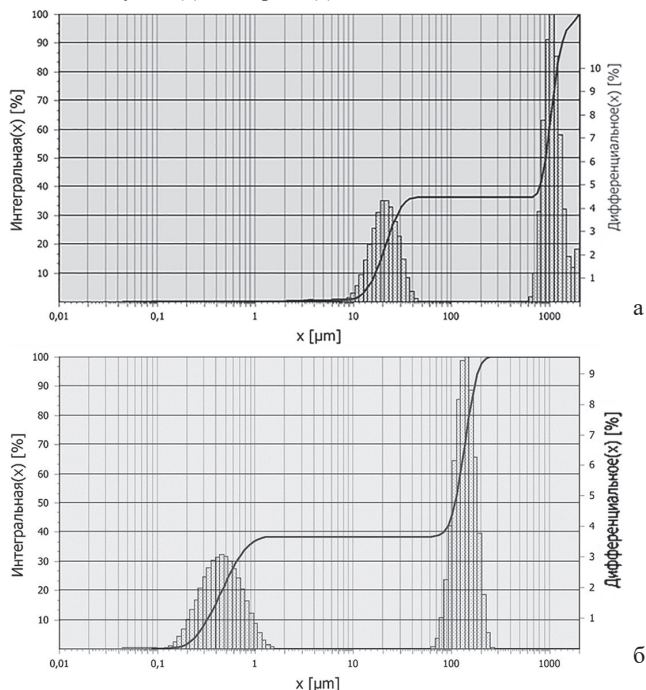


Рис. 4. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц измельчённого сухим способом магнетита по размерам; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

С помощью набора вибросит с размером ячеек от 25 до 50 мкм проводили фракционирование порошка магнетита.

Результаты анализа размера частиц магнетита, измельчённого сухим способом, приведены на рис. 4. Как показало исследование, при сухом измельчении с уменьшением размера частиц магнетита наблюдается их слипание, что приводит к обусловленному магнитным взаимодействием частиц формированию более крупных агломератов с достаточно рыхлой структурой.

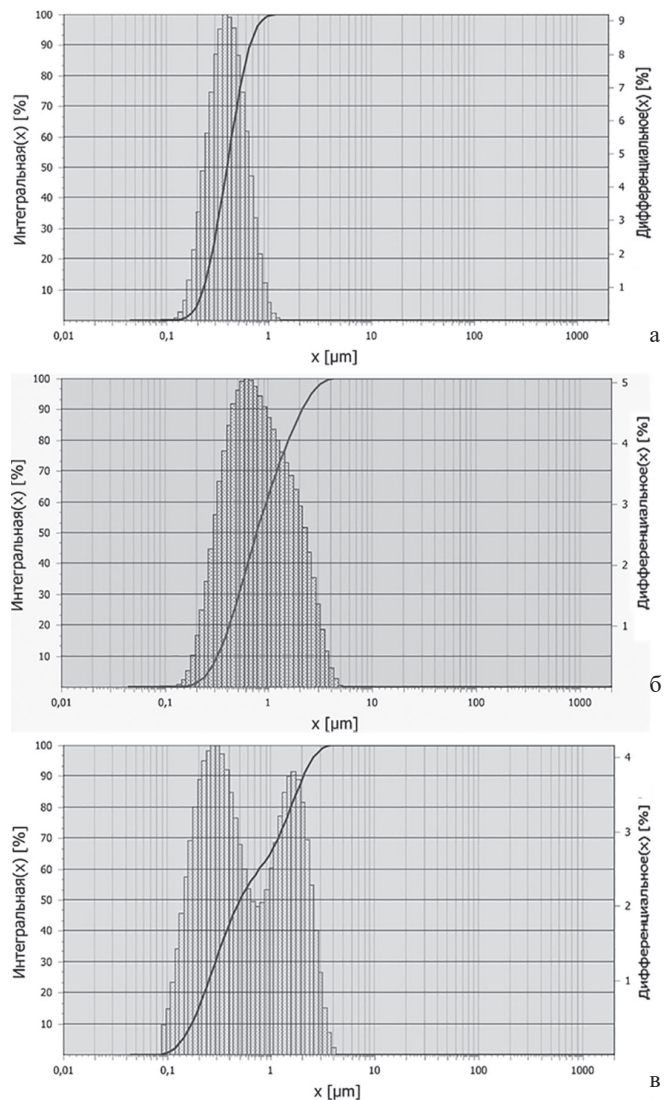


Рис. 5. Интегральные кривые распределения частиц измельчённого мокрым способом магнетита по размерам; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

Результаты анализа размера частиц магнетита, измельчённого мокрым способом, приведены на рис. 5. Полученные при мокром помоле высокодисперсные частицы магнетита не агломерируют, что, по-видимому, связано с образованием ОН-групп на поверхности частиц и возникновением дефектов на поверхности частиц

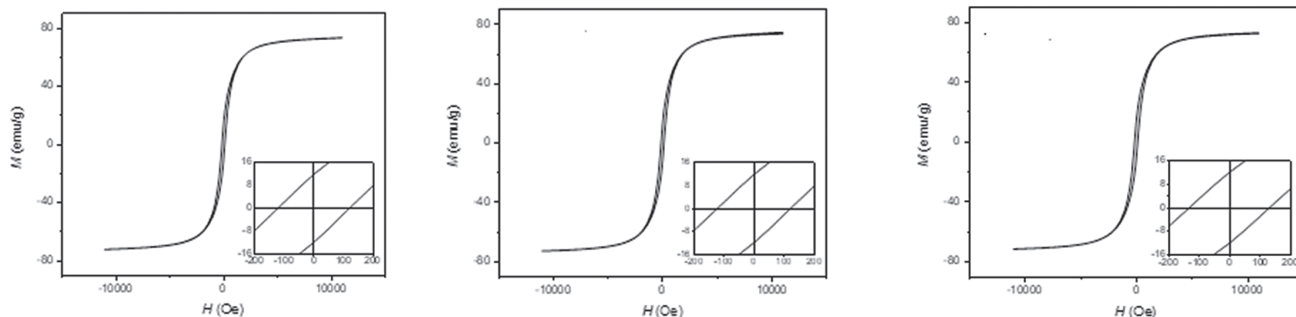


Рис. 6. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для образцов магнетита после измельчения в шаровой мельнице мокрым способом; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

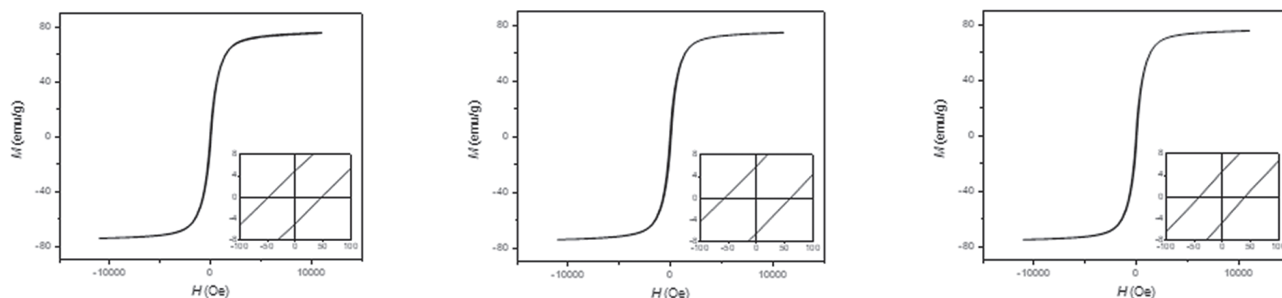


Рис. 7. Зависимость намагниченности от напряженности поля для образцов магнетита после измельчения в шаровой мельнице сухим способом; фракционирование с использованием вибросита с диаметром ячеек < 25 мкм (а), ≤ 50 мкм (б) и > 50 мкм (в).

[10, 11], что способствует отталкиванию и ослаблению суперобменного взаимодействия между частицами. Установлено, что при измельчении магнетита мокрым способом частицы имеют размеры от 0,1 до 8 мкм.

Зависимости намагниченности порошкообразных образцов магнетита с разным размером частиц, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 6 и 7.

Значения насыщения намагниченности (M_S), коэрцитивной силы (H_C) и приведенной остаточной намагниченности (M_R/M_S) для магнетита с разными размерами частиц, полученные с использованием LAS [12], представлены в табл. 2.

Результаты анализов показали, что при измельчении магнетита мокрым способом наблюдаются повышенные значения приведенной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. По-видимому, это связано с различным размером кристаллитов, катионному распределению в структуре шпинели, появлению различных дефектов, зависящих от метода помола [13, 14].

Таблица 2. Магнитные свойства образцов магнетита с разным размером частиц.

Образец	Способ измельчения	M_S (emu/g)	H_C (Oe)	M_R/M_S
а) < 25 мкм	Мокрое	76	121	0,157
б) ≤ 50 мкм	Мокрое	78	121	0,150
в) > 50 мкм	Мокрое	75	131	0,160
а) < 25 мкм	Сухое	79	47	0,062
б) ≤ 50 мкм	Сухое	77	58	0,079
в) > 50 мкм	Сухое	72	40	0,066

Таким образом, разработана технология извлечения и получения порошков магнетита – наполнителя с магнитными функциональными свойствами из серпентинита лизардитовой формы Кабардино-Балкарского месторождения. Получены порошки магнетита с разным размером частиц и фракции с размером частиц от 0,1 до 8 мкм.

Результаты проведенных рентгеноструктурных исследований показали, что метод измельчения серпентинита, а также размер частиц практически не влияет на параметры кристаллической решетки минерала. Способ измельчения магнетита оказывает существенное влияние на коэрцитивную силу (H_C) и приведенную остаточную намагниченность (M_R/M_S), способен повлиять на магнитные свойства материала и практически не сказывается на насыщении намагниченности (M_S).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2023-005.

Литература

- Wang Y., Ahmadi Moghaddam H., Palacios Moreno J., Mertini P. Magnetically filled polymer composites – morphological characterization, experimental and stochastic analysis of mechanical properties by finite element method // *Polymers*. 2023. V. 15. PP. 2897–2907. <https://doi.org/10.3390/polym15132897>.
- Kebede K., Kefeni, Titus A.M. Msagati, Thabo T.I. Nkambule, Bhikie B. Mamba. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. V. 107. PP.110–314. DOI: 10.1016/j.msec.2019.110314.
- Dionne G. F. *Magnetic oxides*. New York: Springer. 2009. 15 p. DOI: 10.1007/978-1-4419-0054-8.
- Robertson E.C. *Thermal properties of rocks*. United States Department of the interior. Geological Survey.1988. 107 p. DOI:10.3133/OFR88441.
- Chunpeng H. Y. L., Yixin H. Heating rate of minerals and compounds in microwave field // *Transaction of NFsoc*. 1996. V. 6, N. 1. PP. 35–40.
- Xanthos M. *Functional fillers for plastics*. John Wiley and Sons. 2010. 419 p.
- Ehrmann G., Blachowicz T., Ehrmann A. Magnetic 3D-printed composites—production and applications // *Polymers*. 2022. V. 14, N. 18. PP. 38–95. <https://doi.org/10.3390/polym14183895>.
- Mungale K. Compression molding of anisotropic NdFeB bonded magnets in a polycarbonate matrix // *Materialia*. 2021. V. 19. PP. 101–167. DOI:10.2139/ssrn.3844700.
- Morrish Allan H. *The physical principles of magnetism*, 2001. 700 p. DOI:10.2139/ssrn.3844700.
- Lenaz D., Skogby H., Nestola F., Princiville F. OH incorporation in nearly pure $MgAl_2O_4$ natural and synthetic spinels // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. V. 72. PP. 475–479. DOI: 10.1016/j.gca.2007.10.020.
- Shateraba di Z., Nabiyouni G., Goya G.F. The effect of the magnetically dead layer on the magnetization and the magnetic anisotropy of the dextran-coated magnetite nanoparticles // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 128. PP. 631–641.
- Grössinger R. A critical examination of the law of approach to saturation. I. Fit procedure, 1981. 500 p. DOI:10.1002/PSSA.2210660231.
- David J. Dunlop. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of pseudo-single-domain remanence models // *Journal of Geophysical Research*. 1986. V. 91. PP. 9569–9584. DOI: 10.1029/JB091iB09p09569.
- Néel L. Some theoretical aspects of rock-magnetism // *Advances in Physics*. 1955. V. 4. PP. 191–243. <https://doi.org/10.1080/00018735500101204>.

Остеопластические композиции для заполнения костных полостей

Osteoplastic compositions for filling bone cavities

Д.И. ФАЗЫЛОВА, А.К. ХУСНУТДИНОВ

D.I. FAZYLOVA, A.K. KHUSNUTDINOV

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

Kazan National Research Technological University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

dina-fazylova@yandex.ru

Исследования на данном этапе научно-исследовательской работы направлены на выявление оптимального соотношения структурирующего агента для силиконового каучука, а также на установление оптимального содержания кремнийсодержащего наполнителя для того, чтобы остеопластические материалы были гомогенными композициями с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярные силиконовые каучуки

At the current stage of research, studies are aimed at identifying the optimal ratio of structuring agent for siloxane rubber, as well as at establishing the optimal content of silicon-containing filler to ensure that osteoplastic materials are homogeneous compositions with high viscosity and a good complex of physical and mechanical properties.

Keywords: polymer composite material, osteoplastic material, low molecular weight siloxane rubbers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-50-52

Введение

Остеопластические материалы играют ключевую роль в восстановлении собственных тканей пациента. Они представляют собой композиционный материал с биосовместимой матрицей, способной содействовать регенерации костной ткани, которая впоследствии должна быть заменена собственной тканью пациента [1].

Применение остеопластических материалов дает возможность ускоренного восстановления утраченного объема тканей.

В качестве полимерной матрицы для создания остеопластического материала был выбран низкомолекулярный силиконовый каучук.

Низкомолекулярный силиконовый каучук является универсальным медицинским эластомером благодаря сочетанию превосходной эластичности даже при низких температурах, физиологической инертности и высокой гидрофобности [2].

Силиконы медицинского класса хорошо зарекомендовали себя в операционной практике как источник надежного материала, хорошо переносимого, как для реконструктивных, так и для косметических целей. Использование силиконов медицинского назначения получило развитие одновременно в нескольких других хирургических областях, в том числе и в стоматологии [2].

Экспериментальная часть

Разрабатываемый остеопластический материал представляет собой полимерный композиционный материал. В основе технологического процесса получения данного материала лежит наполнение полимерного связующего на основе низкомолекулярного силиконового каучука дисперсным кремнийсодержащим наполнителем – аэросилом марки А150. Особенностью данного процесса является его стадийность, т.е. в ходе работы был определен необходимый порядок, следуя которому возможно получение гомогенной композиции на основе кремнийорганического каучука.

Для достижения гомогенности системы был выбран метод прямого бессольватного введения, заключающийся в диспергировании наполнителя непосредственно в массе кремнийорганической матрицы. При смешении порошкообразного компонента с полимерным компонентом возможна агломерация частиц наполнителя в отдельные включения, в связи с чем конечный материал может

потерять однородность свойств. Поэтому смешение всех ингредиентов проводилось до получения однородной гомогенной массы, что оценивалось визуально.

Получение полимерных композиций медицинского назначения на основе низкомолекулярного силиконового каучука марки СКТН-Г (производства АО «Казанский завод синтетического каучука», ТУ 2294-002-00152000-96) проводили путем смешения всех ингредиентов при нормальных условиях перетиранием в фарфоровой ступке с помощью пестика.

Методы испытаний остеопластических композиций:

1. Определение рабочего времени и наблюдаемой консистенции проводили согласно требованиям ГОСТ 31573–2012.

2. Определение твердости по Шору А проводили с применением твердомера ТИР2033 согласно ГОСТ 263–75.

3. Определение токсикологических характеристик разработанных силиконовых композиций проводилось ИК-спектрометрически с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследования использовали экстракты силиконовых композиций, полученные в дистиллированной воде при температуре 37°C в течение семи суток при постоянном перемешивании. Определение показателя преломления дистиллированной воды и экстрактов силиконовых композиций осуществляли согласно ГОСТ 19927–74 по рефрактометрическому методу.

Результаты работы и их обсуждение

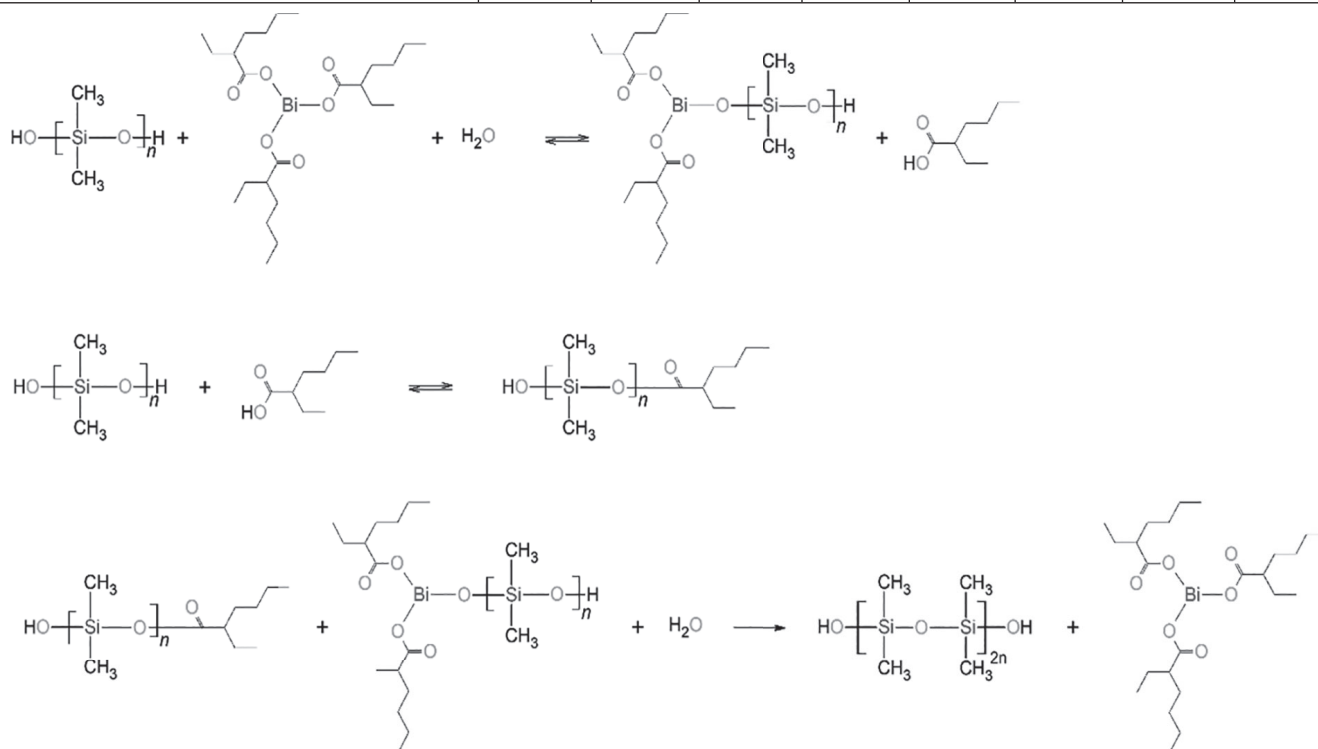
Целью исследования была разработка остеонейтральных силиконовых материалов, используемых в стоматологической хирургии.

Остеонейтральные имплантаты – аллопластические материалы (абсолютно инертные имплантаты), которые используются только для заполнения пространства. Характеризуются как биологически совместимые чужеродные тела в тканях, которые не являются опорой для новой кости [1].

Жидкие каучуки СКТН являются основой холодновулканизирующихся (при комнатной температуре) композиций. Они представляют собой олигомерные силиконы формулы $\text{HO}-(\text{R}_2\text{-Si-O})_n\text{-H}$, терминированные двумя гидроксильными группами, где R соответствует метильной группе.

Таблица 1. Время отверждения и твердость по Шору остеопластических композиций на основе низкомолекулярного силоксанового каучука марки СКТН-Г.

Состав, масс. ч.	Каучук СКТН-Г	100	100	100	100	100	100	100	100
	Аэросил А150	20	20	20	20	20	30	30	30
	Катализатор Cat-22	2	4	6	0	0	2	4	6
	Катализатор Cat-20А	0	0	0	2	4	0	0	0
Время отверждения, <i>t</i> , мин		15	20	25	20	25	5	8	11
Твердость, усл. ед.		57	–	39	49	41	66	69	64

**Рис. 1. Схема реакции взаимодействия низкомолекулярного силоксанового каучука с 2-этилгексаноатом висмута [4].**

Выбор оптимальной молекулярной массы полидиметилсилоксана имеет существенное значение для создания материала с заданной жизнеспособностью, пластичностью и эластичностью вулканизата. Ранние исследования показали [3], что с увеличением молекулярной массы вулканизация ускоряется.

Также выбор силоксанового каучука марки СКТН-Г с молекулярной массой 80000 для остеопластической композиции обусловлен тем фактом, что композиции на основе низкомолекулярных каучуков могут иметь высокую степень наполнения [1].

В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы в работе использовали металлоорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута (Wuhan Golden Kylin Industry & Trade Co., Ltd), а также неodeканоат висмута (Wuhan Golden Kylin Industry & Trade Co., Ltd) являются эффективными сшивающими агентами для силоксановых каучуков. Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа. Система вулканизации на основе металлоорганических катализаторов позволяет получить компаунды, обладающие аутогезией [4]. Механизм формирования полимерной цепи можно описать как согидролиз интермедиатов взаимодействия этилгексаноата висмута с концевыми гидроксильными группами низкомолекулярного силоксана и продукта этерификации 2-этилгексановой кислоты с ПДМС [4].

Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа с такими же скоростями и результирующими свойствами, что и соединения олова. Катализатор на основе олова в силиксановых материалах может быть заменен висмутовым катализатором с такой же или более низкой атомной концентрацией, так как соединения олова нецелесообразно использовать для материалов медицинского назначения вследствие их токсичности [4].

Исследования направлены на выявление оптимального соотношения структурирующего агента для силоксанового каучука, а так-

же на установление оптимального содержания кремнийсодержащего наполнителя для того, чтобы остеопластические материалы были гомогенными композициями с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств.

Исследования касались определения времени отверждения и твердости полученных композиций (табл. 1).

Экспериментальным путем было определено оптимальное содержание кремнийсодержащего наполнителя в остеопластической композиции, составляющее 30 масс.ч. на 100 масс.ч. силоксанового каучука. При меньшем содержании наполнителя время отверждения существенно увеличивалось, а при большем – уменьшалось с ростом вязкости.

Введение кремнийсодержащего наполнителя уменьшает время отверждения силоксанового материала за счет взаимодействия молекул полимера с поверхностью дисперсной фазы, в результате чего частица наполнителя является центром образования пространственной структуры. Время отверждения ненаполненного силоксанового материала составляет две недели.

Одним из направлений исследований, необходимых для композиционных материалов медицинского назначения, являются исследования на токсикологическую безопасность и инертность для организма человека.

Исследования касались установления показателя преломления дистиллированной воды исходной и дистиллированной воды, полученной после экстракции в ней разработанных образцов остеопластического материала.

Одинаковые значения показателя преломления экстрактов образцов остеопластического материала и дистиллированной воды свидетельствуют о безопасности материалов с биологической точки зрения (табл. 2).

Также с целью определения химико-токсикологических характеристик были исследованы ИК-спектры исходной дистиллированной воды и экстрактов наполненных образцов в дистиллированной воде (рис. 2). Применение данного метода необходимо в связи с

тем, что в ходе формирования полимерной сетки могут возникнуть процессы самопроизвольного гидролиза катализатора, а это может привести к выделению нежелательных низкомолекулярных продуктов.

Таблица 2. Показатель преломления экстрактов ПКМ с катализаторами в дистиллированной воде.

Экстракт	Содержание катализатора, масс. ч.	Показатель преломления
Экстракт ПКМ с САТ-20А в дистиллированной воде	2	1,3330
	4	1,3330
	6	1,3330
Экстракт ПКМ с САТ-22 в дистиллированной воде	2	1,3330
	4	1,3330
	6	1,3330
Дистиллированная вода (исх.)	-	1,3330

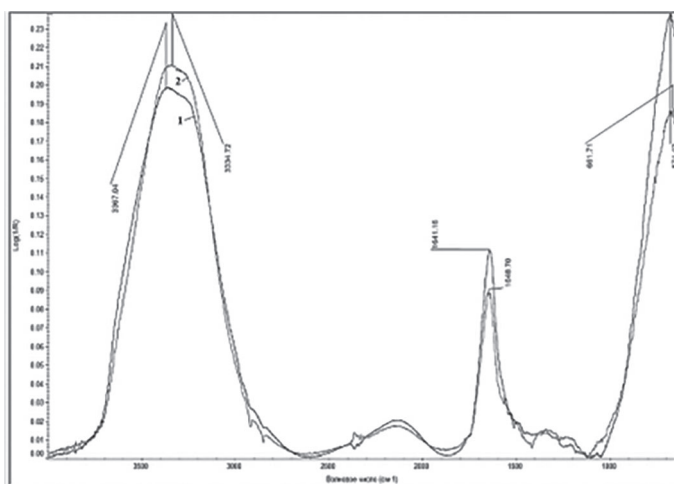


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходной дистиллированной воды; 2 – экстракт ПКМ с катализатором САТ-22 в дистиллированной воде.

Результаты анализа показали, что ИК-спектры исследованных сред, полученных после экстракции в них наполненных образцов в течение семи суток, и дистиллированной воды, являются схожими.

На ИК-спектрах обнаруживаются следующие пики: в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о колебании гидроксильных групп, тип колебания – валентное; полоса поглощения 700 см^{-1} характеризует жидкую воду, тип колебания – деформационное; полоса поглощения 1600 см^{-1} соответствует Н–О–Н, тип колебания – деформационное [5].

На ИК-спектрах в области 1760 см^{-1} не был обнаружен сигнал, соответствующий карбоксильной группе, что могло бы быть связано с процессом деградации используемого катализатора [3]. При таком поведении образцов, биологическая инертность исследованных образцов является удовлетворительной.

Выводы

На данном этапе научно-исследовательской работы была выявлена оптимальная рецептура полимерных композиционных материалов на основе низкомолекулярного силоксанового каучука марки СКТН-Г производства АО «Казанский завод синтетического каучука», сшитого висмутовым катализатором САТ-22 и наполненного аэросилом А150, которую предполагается использовать в качестве композиции для заполнения костных полостей в хирургической стоматологии.

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта Передовой инженерной школы «ПромХимТех».

Литература

1. Фазылова Д.И., Вафина А.Р. Полимерные композиции медицинского назначения // Известия кабардино-балкарского государственного университета. 2022. Т. XII, №3. С. 96–99.
2. Медицинский силикон. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: Медицинский силикон. Шланги и трубки из медицинского силикона. html (дата обращения 26.05.24).
3. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э., Зенитова Л.А. Исследование влияния катализатора на свойства силоксановых композиций медицинского назначения // Вестник технологического университета. Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета. 2022. Т. 25, №8. С. 111–115. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_8_111.
4. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э. Современные методы отверждения силоксановых композиций (обзорная статья) // Вестник технологического университета. Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета. 2021. Т. 24, №9. С. 42–48.
5. Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Вафина А.Р. Использование низкомолекулярного силоксанового каучука для полимерных композиций // Каучук и резина. 2020. Т. 79, №4. С. 192–195. DOI: 10.47664/0022-9466-2020-79-4-192-195