

2025

№1

февраль

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства

- ◇ Влияние наносекундной электроимпульсной обработки на термодинамические свойства термореактивных синтетических смол.
О.Ю. Еренков, С.П. Исаев, Д.О. Яворский 3

- ◇ Структурные изменения полимерных материалов при упругих и пластических деформациях.
М.П. Данилаев, Т.Р. Дебердеев, С.А. Карандашов, М.А. Клабуков, В.А. Куклин, И.В. Лунев, К.В. Файзуллин, А.М. Ямаев 7

- ◇ Влияние молекулярной массы на технологические и эксплуатационные свойства полисульфона марки ПСФ-190.
О.Е. Пексимов, Т.И. Андреева, В.А. Балабанова, М.А. Петрова 12

Синтез и технология

- ◇ Синтез и свойства галогенсодержащих ненасыщенных полиариленаэфиров.
А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Д.А. Алакаева, М.А. Ялхороева, М.М. Парчиева, Э.А. Бажева 17

- ◇ Синтез и применение полифениленсульфидов: проблемы и пути решения.
Е.М. Сухарева, А.М. Пичугин, А.П. Коновалов, К.Р. Попов, Н.А. Корнеев, И.В. Тertiшников, Е.Н. Савельев, Е.А. Алыкова, М.А. Ваниев 21

- ◇ Синтез и свойства полиимидов на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида.
Т.А. Борукаев, А.Х. Саламов, З.Л. Бесланеева 30

- ◇ Исследование закономерностей синтеза, состава, структуры и свойств эпоксидно-метакрилатных олигоэфиров.
А.М. Мустафаев, Р.И. Исмаилова, Ф.Х. Шахгелдиев, Б.А. Мамедов 34

Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Полимерные нанокомпозиты с металлизированными углеродными нанотрубками: синтез, структура и свойства.
Александр В. Щегольков, Алексей В. Щегольков, М.А. Чумак, В.В. Каминский 38

Анализ и методы расчёта

- ◇ Моделирование изменения времени гелеобразования полимерных композиционных материалов на основе кинетического анализа параметров реакции отверждения олигомерных систем.
П.С. Мараховский, Н.В. Антюфеева, В.А. Большаков 42

Переработка

- ◇ Исследование закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата и свойств конечного продукта.
А.Т. Жураев, Ю.Х. Каримов, А.Б. Жураев, М.Г. Алимухамедов, Р.И. Адилев 47

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., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 26.02.2025 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 155

Влияние наносекундной электроимпульсной обработки на термодинамические свойства термореактивных синтетических смол

Effect of nanosecond electric pulse processing on thermodynamic properties of thermosetting synthetic resins

О.Ю. ЕРЕНКОВ, С.П. ИСАЕВ, Д.О. ЯВОРСКИЙ

O.YU. ERENKOV, S.P. ISAEV, D.O. YAVORSKII

Тихоокеанский государственный университет, Россия, г. Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния обработки наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на некоторые термодинамические характеристики полимеров, применяемых в производстве армированных стеклопластиков. Обнаружено, что обработка НЭМИ эпоксидной смолы YD-128, винилэфирной смолы Polysystem VE-3701 LVP, полиэфирной смолы Polysystem YMI-100 оказывает модифицирующее действие. При этом отмечается увеличение скорости пропитки, характерное для эпоксидной смолы, обработанной НЭМИ в течение периода от 0 до 15 минут. Что же касается полиэфирной и винилэфирной смол, то их обработка НЭМИ не приводит к ускорению процесса пропитки.

Ключевые слова: термореактивные синтетические смолы, композитные материалы, обработка наносекундными электромагнитными импульсами, вязкость, смачивание

The paper presents the results of a study of the effect of nanosecond electromagnetic pulses (NEMP) treatment on some thermodynamic characteristics of polymers used in the production of fiberglass reinforced plastics. It was found that NEMP treatment of YD-128 epoxy resin, Polysystem VE-3701 LVP vinyl ester resin, and Polysystem YMI-100 polyester resin has a modifying effect. An increase in impregnation rate of epoxy resin treated with NEMP for a period of 0 to 15 minutes is noted. As for polyester and vinyl ester resins, their treatment with NEMP does not accelerate the impregnation process.

Keywords: thermosetting synthetic resins, composite materials, treatment with nanosecond electromagnetic pulses, viscosity, wetting

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-3-6

В технологиях создания композитных материалов с использованием матриц на основе термореактивных смол существуют определенные трудности, связанные с пропиткой наполнителя, так как при формировании полимерного композиционного материала необходимо создание условий для образования хорошего адгезионного контакта между полимерной матрицей и наполнителем.

Наиболее эффективным способом регулирования адгезионной прочности является модифицирование полимерного связующего. Модифицирование позволяет улучшить смачивание связующим поверхности наполнителя, уменьшить остаточные напряжения на границе раздела и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, модифицирование полимеров позволяет расширить диапазон их физико-механических характеристик, что обеспечит получение материалов с необходимыми свойствами.

На основании анализа литературных и патентных сведений [1–7], предварительной оценки технологичности, экономической и экологической целесообразности можно обоснованно выдвинуть предположение о том, что одним из эффективных способов модификации полимерных связующих может явиться электрофизическая обработка, т.е. обработка физическими полями, а именно электромагнитными волнами и импульсами.

Качество готового композиционного материала зависит от эффективности протекания основных термодинамических процессов, происходящих при пропитывании наполнителя связующим, к которым относятся: смачивание поверхности наполнителя связующим; капиллярные явления, то есть пропитка наполнителя; и в завершение – закрепление связующего на поверхности и внутри наполнителя посредством образования адгезионных контактов.

Следовательно, для оценки качества пропитки наполнителя можно использовать такие показатели как: вязкость; плотность,

поверхностное натяжение полимера, формирующего матрицу композиционного материала; краевой угол смачивания связующим армирующего наполнителя.

Зависимость между этими показателями описывается уравнением Уошборна, характеризующим скорость поднятия жидкости в вертикальном цилиндрическом капилляре [8]:

$$\frac{dh}{d\tau} = \left(\frac{2 \cdot \gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{r} - \rho g h \right) \cdot \frac{r^2}{8 \eta h}, \quad (1)$$

где h – высота подъема жидкости; τ – время; $\gamma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол натекания, образуемый жидкостью со стенкой капилляра; g – ускорение свободного падения; ρ – плотность жидкости; r – радиус капилляра; η – вязкость жидкости.

Если пренебречь влиянием силы тяжести, то получим уравнение (1) в более простом виде:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{r \cdot \gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{4 \eta h}. \quad (2)$$

При условии, что пропитываемый материал имеет некоторые постоянные значения r и h , то, обозначив их соотношение через $A = r/h$, уравнение (2) представим как:

$$\frac{dh}{d\tau} = A \cdot \frac{\gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{4 \eta}. \quad (3)$$

Таким образом, скорость пропитки материала будет определяться поверхностным натяжением, вязкостью связующего и смачиваемостью пропитываемого материала связующим, которая оценивается по краевому углу натекания (смачиваемости).

При хорошем смачивании жидкое связующее создает минимальный краевой угол, обеспечивая полный бездефектный контакт компонентов адгезионного соединения.

Фундаментальным уравнением, иллюстрирующим связь важнейших термодинамических величин адгезионного взаимодействия, является уравнение Юнга:

$$\gamma_{\text{тг}} = \gamma_{\text{тж}} + \gamma_{\text{жг}} \cdot \cos\theta. \quad (4)$$

Реальное значение поверхностного натяжения твердого тела определить невозможно, вместе с тем, поверхностную энергию такого вещества можно рассчитать с помощью критического поверхностного натяжения жидкости ($\sigma_{\text{к}}$) на границе с твердым телом (метод Г.А. Зисмана) [9]. Метод основан на модельном представлении предельного случая, когда жидкость полностью растекается по поверхности. В этих условиях угол $\theta = 0$, при этом величины $\gamma_{\text{тг}}$ пренебрегают по сравнению с $\gamma_{\text{жг}}$. Отсюда следует, что полное смачивание поверхности пропитываемого материала связующим $\cos\theta = 1$ может быть осуществлено при условии: $\gamma_{\text{жг}} = \gamma_{\text{тг}}$.

Как отмечалось выше, эффективным способом модифицирования полимерных материалов является применение электромагнитных волн и импульсов, поэтому были проведены исследования влияния наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ) на некоторые термодинамические характеристики веществ, применяемых в производстве армированных стеклопластиков.

Цель данной работы – экспериментальные исследования влияния обработки НЭМИ на термодинамические свойства термореактивных синтетических смол, применяемых в производстве композиционных материалов.

Методика экспериментальных исследований

В данной работе в качестве объекта исследования выбраны наиболее перспективные в производстве армированных стеклопластиков синтетические термореактивные смолы: эпоксидная смола YD-128 (производитель KUKDO Chemical Co. Ltd., Южная Корея), винилэфирная смола Polysystem VE-3701 LVP (производитель YOUNGJIN POLYCHEM, Co. Ltd., Южная Корея), полиэфирная смола Polysystem YMI-100 (производитель YOUNGJIN POLYCHEM, Co. Ltd., Южная Корея). Использовались предшественные винилэфирная и полиэфирная смолы, в состав которых входит кобальтовый ускоритель СПЭФ-2 (производитель ООО «ВитаРеактив», Россия, ТУ 2494-015-86641487-2012). В экспериментальных исследованиях смолы использовались в исходном состоянии, то есть эпоксидная смола исследовалась без отвердителя, полиэфирная и винилэфирная – без активного разбавителя, инициатора и ускорителя.

Для обработки растворов термореактивных смол НЭМИ применяли экспериментальную установку, содержащую электроды излучения наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ), установленных параллельно в диэлектрическую ёмкость, и генератор ГНИ-01-16. Генератор НЭМИ типа ГНИ-01-16 имеет следующие характеристики: длительность импульса 0,5 нс, амплитуда 8 кВ, мощность в одном импульсе более 1 МВт, частота повторения импульсов 1000 Гц, напряженность импульсных электромагнитных полей до $10^8 \dots 10^{10}$ В/м.

На первом этапе экспериментальных исследований определяли параметры смолы, пробы которой не подвергались обработке НЭМИ. На следующих этапах определяли параметры смолы после обработки НЭМИ в течение 5, 10, 15, 25 и 30 минут соответственно. При выполнении всех экспериментов температура смолы поддерживалась постоянной и составляла 20°C.

Для контроля вязкости обработанных НЭМИ термореактивных смол применяли вискозиметр Геплера с падающим шариком. При проведении исследований влияния НЭМИ на изменение поверхностного натяжения смол применен метод Ребиндера [10], сущность которого заключается в расчете межфазного натяжения по давлению внутри пузырька воздуха, образованного испытуемой жидкостью. Краевой угол смачивания определяли с помощью экспериментальной установки, содержащей видеокамеру со встроенным телецентрическим объективом, компьютер, соединенный с видеокамерой, горизонтальный столик для размещения образца твердого тела и капли на его поверхности, оборудованный системой подсветки испытуемого материала.

В качестве эталонной поверхности, на которой определяли краевой угол смачивания, использовали стандартные кварцевые стекла размером 25×10 мм.

Обсуждение результатов экспериментов

Графическая интерпретация зависимостей динамической вязкости исследуемых термореактивных смол от продолжительности их обработки НЭМИ изображена на рис. 1 и 2.

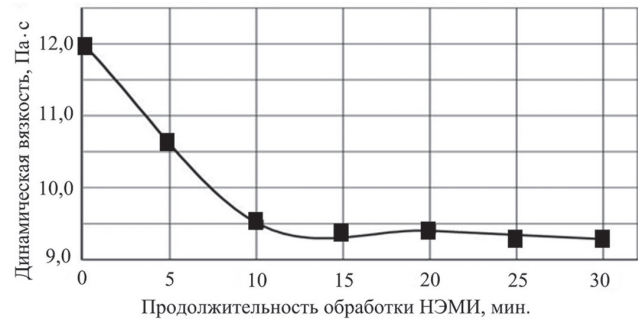


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной смолы YD-128 от продолжительности обработки НЭМИ.

Анализ полученных графических зависимостей позволяет констатировать, что установлено снижение динамической вязкости для эпоксидного связующего в зависимости от продолжительности обработки НЭМИ (рис. 1). При этом динамическая вязкость снижается на 2,5 Па·с в течение первых 10 минут обработки НЭМИ, что составляет около 20% от исходной динамической вязкости смолы. Дальнейшая обработка НЭМИ эпоксидной смолы в течение 20 и 30 минут не влияет на изменение её динамической вязкости.

В пределах погрешностей измерений не выявлено значимого влияния НЭМИ на динамическую вязкость полиэфирной и винилэфирной смол (рис. 2). Так, изменение вязкости олигомеров может быть объяснено деформационными изменениями в их молекулах под действием импульсного поля, в котором одновременно присутствуют магнитная и электрическая составляющие НЭМИ. Тогда разумно рассматривать поведение исследуемых в данной работе термореактивных смол под действием НЭМИ как поведение вязких систем, обладающих как тиксотропией, так и реопексией.

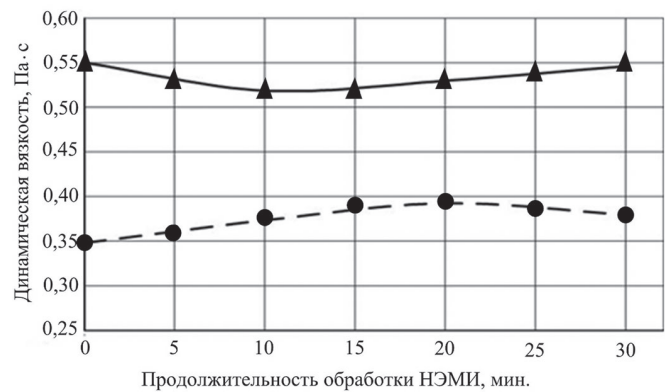


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ: ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Тиксотропное поведение эпоксидной смолы явно проявляется в период продолжительности обработки НЭМИ в первые 10 минут. Дальнейшая обработка НЭМИ данной смолы приводит к ионизации активных групп молекул, что способствует образованию полярных связей между молекулами смолы и стабилизирует её вязкость, уменьшая тиксотропные свойства.

Незначительное повышение (винилэфирная смола) или снижение вязкости (полиэфирная смола) под воздействием НЭМИ объясняется релаксационными процессами дипольно-радикальной или дипольно-сегментальной поляризации, имеющих место в полярных олигомерах под действием поля, при которых происходит определенное упорядочение полярных радикалов или более крупных частей – сегментов молекул.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ.

Анализ экспериментальных данных, рис. 3, свидетельствует об изменении поверхностного натяжения термореактивных син-

тетических смол от продолжительности обработки НЭМИ. Снижение поверхностного натяжения смол наблюдается при продолжительности обработки НЭМИ в течение 10–15 минут (рис. 3). Дальнейшая электроимпульсная обработка сопровождается увеличением значений поверхностного натяжения исследуемых смол.

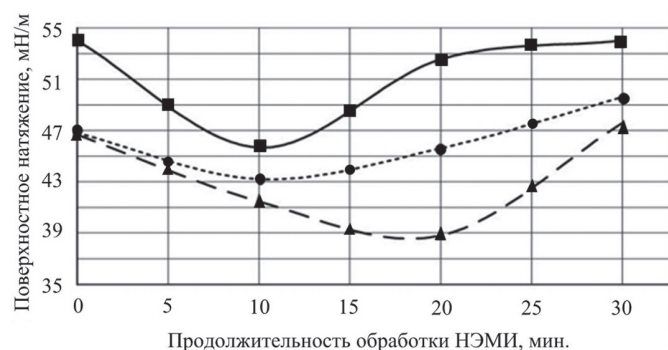


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ: ■ – эпоксидная смола; ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Наличие экстремальных значений зависимостей поверхностного натяжения исследуемых смол от продолжительности обработки НЭМИ также вызвано поляризуемостью молекул, в результате чего возникает взаимоотталкивание молекул полимера, что приводит к снижению поверхностного натяжения. Увеличение продолжительности обработки НЭМИ способствует «выталкиванию» более крупных частей макромолекул – сегментов – из объема, тем самым повышая поверхностное натяжение полимера.

Зависимости, приведенные на рис. 4, показывают, что характер изменения значений краевого угла смачивания поверхности кварцевого стекла исследуемыми термореактивными синтетическими смолами, обработанными НЭМИ, аналогичен характеру изменения поверхностного натяжения. Следовательно, наилучшие условия смачивания стекловолокна смолой в композите будут обеспечиваться, если исследуемые смолы обрабатывать НЭМИ в течение 5–15 минут.

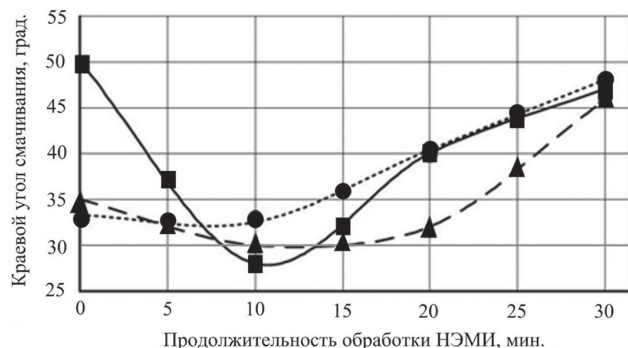


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания поверхности кварцевого стекла термореактивными синтетическими смолами от продолжительности обработки НЭМИ: ■ – эпоксидная смола; ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Поскольку обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол способствует изменению значений поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, важным условием технологичности её применения является обеспечение качественной и минимальной по продолжительности пропитки стекловолокна смолой в композите.

Если принять коэффициент A в уравнении (3) величиной постоянной, тогда скорость пропитки будет определяться дробью, входящей в это уравнение.

На основе экспериментальных данных изменения вязкости, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания термореактивных синтетических смол, обработанных НЭМИ, были получены зависимости изменения скорости пропитки от продолжительности обработки смол НЭМИ. Результаты приведены на рис. 5 и 6.

Анализ данных, отраженных на рис. 5 и 6, дает основание констатировать, что увеличение скорости пропитки характерно для эпоксидной смолы, обработанной НЭМИ в течение периода от 0 до 15 минут. Что же касается полиэфирной и винилэфирной смол,

то, хотя изначальная скорость пропитки выше, однако их обработка НЭМИ не приводит к ускорению процесса пропитки.

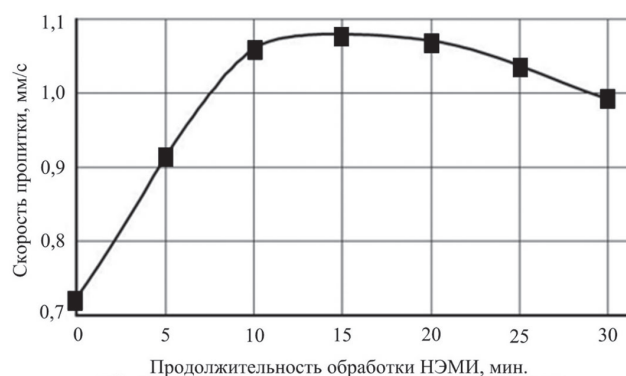


Рис. 5. Зависимость скорости пропитки стекловолокна эпоксидной смолой YD-128 от продолжительности обработки НЭМИ.

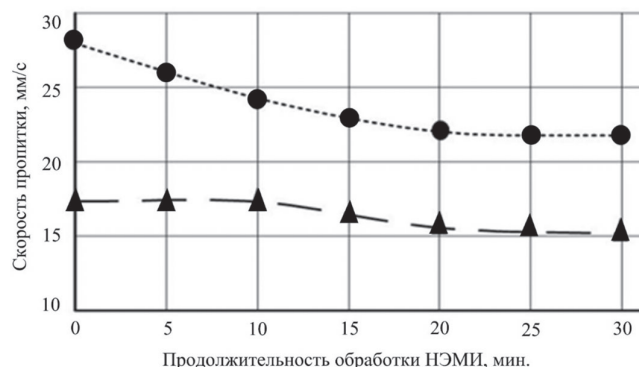


Рис. 6. Зависимость скорости пропитки стекловолокна термореактивными синтетическими смолами от продолжительности обработки НЭМИ: ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

В результате проведенных экспериментов установлено, что обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол вызывает изменение их термодинамических характеристик и способствует качественной пропитке стекловолокна смолой в композите.

Выводы

На основании результатов проведенных экспериментальных исследований можно сформулировать следующие выводы:

Экспериментальным путем доказано, что обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол оказывает модифицирующее действие, которое выражается в изменении вязкости, поверхностного натяжения и угла смачивания эталонной поверхности. При этом эти изменения носят экстремальный характер в зависимости от продолжительности обработки в интервале от 0 до 30 минут.

Впервые получены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о возможном сокращении времени пропитки стекловолокна в композите эпоксидной смолой, обработанной НЭМИ.

Финансирование: Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках НИР № FEME-2023-0009.

Литература

- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия. 2020. 576 с. <https://znanium.com/catalog/document?id=414503>.
- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с. https://www.icp.ac.ru/media-store/FILES/History_of_institute/lrzhak2.pdf.
- Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслоевое взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в ЖТФ. 2022, Т. 48, №22. С. 36–38. <https://elibrary.ru/item.asp?id=49608270>.

4. Грядунова Ю.Е., Никулин С.С., Белых А.Г., Посанчуков Д.П. Повышение показателей герметизирующих составов электрическими полями // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №4. С. 35–39. <https://elibrary.ru/item.asp?id=34939393>.
5. Зеленов Ю.А., Коптелов А.А., Шевелев А.Ю. Моделирование совместного воздействия электрического поля и ионизирующего излучения на свойства наполненных полимерных композиций // Пластические массы. 2007. №7. С. 5–7. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9541903>.
6. Попов В.М., Новиков А.П., Черников Э.А., Лушников Е.Н. Теплопроводность полимерных материалов, модифицированных воздействием физическими полями // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №4; URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=6667> (дата обращения: 17.10.2023).
7. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия. 1980. 224 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=127490>.
8. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с. https://www.studmed.ru/voyuckiy-s-s-fiziko-himicheskie-osnovy-propityvaniya-i-impregnirovaniya-voloknistyh-sistem-vodnymi-dispersiyami-polimerov_e7d130f892d.html.
9. Фролова М.А., Тутьгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Поспелова Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы. Физика, Химия, Математика. 2011. 2 (4). С. 120–125. https://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=nano&paperid=652&option_lang=rus.
10. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. 148 с.

Структурные изменения полимерных материалов при упругих и пластических деформациях

Structural changes of polymer materials under elastic and plastic deformations

*М.П. ДАНИЛАЕВ¹, Т.Р. ДЕБЕРДЕЕВ², С.А. КАРАНДАШОВ¹,
М.А. КЛАБУКОВ¹, В.А. КУКЛИН^{1,3}, И.В. ЛУНЕВ³, К.В. ФАЙЗУЛЛИН¹, А.М. ЯМАЕВ³*
*M.P. DANILAEV¹, T.R. DEBERDEEV², S.A. KARANDASHOV¹, M.A. KLABUKOV¹,
V.A. KUKLIN^{1,3}, I.V. LOUNEV³, K.V. FAIZULLIN¹, A.M. JUMAEV³*

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

² Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия

³ Казанский федеральный университет, Казань, Россия

¹ Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

² Baltic Federal University named after Immanuel Kant, Kalinigrad, Russia

³ Kazan Federal University, Kazan, Russia

danilaev@mail.com

В работе приводится экспериментальное обоснование связи структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформирования. Показано, что упругая деформация полимерных материалов обусловлена конформационными изменениями макромолекул, включая ориентацию сегментов и их деформацию. Пластическая деформация обусловлена поступательным смещением макромолекул друг относительно друга. Показана перспектива использования метода диэлектрической спектроскопии для диагностики изменений конформационной структуры макромолекул.

Ключевые слова: структура полимера, диэлектрическая спектроскопия, механические свойства полимера

The paper provides an experimental validation for the relationship between structural changes in polymeric materials and elastic and plastic nature of their deformation. It is shown that elastic deformation of polymeric materials is caused by conformational changes of macromolecules, including orientation of segments and their deformation. Plastic deformation is caused by the sliding displacement of macromolecules relative to each other. The prospect of using the method of dielectric spectroscopy for diagnostics of changes in the conformational structure of macromolecules is shown.

Keywords: polymer structure, dielectric spectroscopy, mechanical properties of the polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-7-11

Введение

Деформирование полимерных материалов сопровождается последовательной сменой микроструктурных состояний, связанных со смещением отдельных звеньев, с сегментарными и кооперативными (групповыми) перемещениями макромолекул или изменениями в надмолекулярной структуре [1–3]. В ряде работ, например, [4–8], рассматривали различные модели изменений в структуре полимера при его деформировании. Исследования в этом направлении позволили предложить обобщенную гипотезу о структурных изменениях в полимерах при их упругой и пластической деформациях [9, 10]. В этих работах природу упругой деформации объясняют как ориентационными изменениями структурных элементов макромолекул, так и их сегментарной деформацией. Природу пластических деформаций объясняют поступательным смещением макромолекул друг относительно друга. Данный подход, по аналогии с концепцией физической мезомеханики твердого тела [11, 12], рассматривает деформирование полимерных материалов как многостадийный процесс изменений в их структуре на различных масштабных уровнях: микро-, мезо- и макро-. При этом макромолекула рассматривается как трехмерный структурный элемент (аналогично зернам и доменам в твердом теле) [11], а изменение ее структуры на микромасштабном уровне определяется гибкостью полимерной цепи. Изменение конформации макромолекулы при внешнем механическом воздействии, вследствие ее гибкости, сопровождается ориентационными и деформационными перемещениями боковых групп и сегментов макромолекулы. Следует отметить, что все заключения о механизме деформирования носят характер гипотез, которые подтверждаются только косвенно.

Обобщение результатов исследований по природе упругой и пластической деформаций полимеров позволяет предложить более адекватные методы экспериментального подтверждения формализованной гипотезы. Так, микромасштабные изменения конформации макромолекул, обусловленные ее гибкостью, возможно контролировать методами диэлектрической спектроскопии (ДЭС) [13–15]. Поступательное перемещение макромолекул как элемента мезомасштабного уровня полимерного образца друг относительно друга возможно только при преодолении сил взаимодействия между ними. В общем случае, неизвестны какие-либо методы прямого измерения поступательного перемещения (подвижности) макромолекул в полимерном материале при внешнем воздействии. Тем не менее, возможно ограничить подвижность макромолекул, например, за счет их взаимодействия с субмикронными частицами наполнителя [16–18]. Соответствующее изменение механических свойств композиционных материалов с малой объемной долей наполнителя можно использовать как метод диагностики поступательного перемещения макромолекул.

Целью данной работы является экспериментальное обоснование связи структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформирования.

Экспериментальные методы и материалы

Экспериментальные исследования проводили для двух групп образцов полимерных материалов. Первая группа образцов, предназначенная для проведения исследования диэлектрических свойств полимеров при их деформации, состояла из четырех полимеров с различными структурными особенностями и механическими характеристиками:

- полиметилметакрилат (ПММА СП-1, ТУ 2216-055-55856863-2009, АО «ЭКСТРУДЕР») – стеклообразный полимер с разветвленной структурой макромолекул [1], предельная деформация составляет $\Delta_{pr} \sim 5,5\%$;
- поливинилиденфторид (ПВДФ марки Ф-2М, ТУ 2213-012-13693708-2004, ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк») – частично кристаллический полимер с линейной структурой макромолекул [19], $\Delta_{pr} \sim 100\div300$;
- тройной сополимер акрилонитрилбутадиенстирол (АБС 3432, ТУ 2214-159-05766801-2011, ПАО СИБУР) – сополимер с более сложной, чем у ПММА, структурой макромолекулы [1], $\Delta_{pr} \sim 10\text{--}20\%$;
- поливинилхлоридный пластикат (ПВХ ИТ-105/90, ГОСТ 5960-72 с изм. №1–9, ООО «БАШПЛАСТ») – эластомер со слаборазветвленной структурой макромолекул [1], $\Delta_{pr} \sim 20\text{--}40\%$.

Образцы изготавливали методом литья под давлением. Для исследований методом ДЭС образцы изготавливали в виде пластин $3\times20\times120$ мм. Боковые поверхности 20×120 мм металлизировали либо путем напыления медной пленки, либо путем приклейки медной фольги. Для механических испытаний образцы изготавливали в соответствии с ГОСТ 11262–2017 в виде лопатки тип 1.

Исследование диэлектрических свойств образцов проводили с одновременным одноосным механическим нагружением по схеме, представленной на рис. 1. Деформацию образцов полимеров осуществляли микрометрическим винтом, а ее величину измеряли индикаторными часами (ИЧ) с разрешающей способностью 10 мкм.

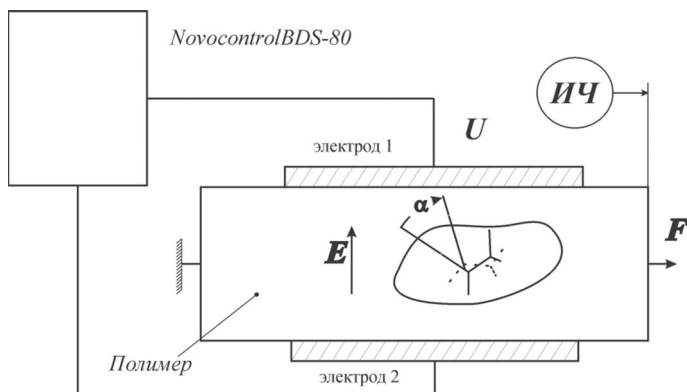


Рис. 1. Схема нагружения образцов при исследованиях методом ДЭС.

Диэлектрическую проницаемость определяли с использованием измерительного комплекса Novocontrol BDS-80 (рис. 1). Измерения проводили при постоянной температуре 24°C , точность поддержания температуры составила $\pm 0,5^\circ\text{C}$ (использовали криостат QuatroCryosystem). Относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости – 1%. Диэлектрические спектры образцов снимали в полосе частот $10^3\text{--}10000$ Гц. Проводили по пять измерений в каждой точке по частоте (при различных фиксированных деформациях и напряжениях зондирующего гармонического сигнала) с вычислением среднего значения и СКО.

Вторая группа образцов, предназначенная для диагностики поступательного перемещения макромолекул, состояла из двух полимеров, ПММА и ПВДФ, наполненных субмикронными частицами. В качестве наполнителей для ПММА использовали субмикронные частицы оксида алюминия, капсулированные полистиролом [16]. Капсулирование этих частиц осуществляли парофазным методом, описанным в работах [16, 20].

Толщина оболочки полистирола в экспериментах не превышала ~ 10 нм. Это исключало ее влияние на механические характеристики композиции, но обеспечивало повышение взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей [18, 21]. Массовая концентрация частиц составляла $1,1\pm 0,1\%$. В связи со сложностью обеспечения однородности диспергирования в лабораторных условиях для изготовления образцов с высокой концентрацией наполнителя использовали готовый промышленный композиционный материал с фторопластовой полимерной матрицей FTT CN20 (20 масс.% кристаллической сажи).

Измерение механических характеристик при растяжении выполняли по ГОСТ 11262–2017 на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных

материалов Shimadzu AG-X 50 kN (Shimadzu, Япония). Испытания образцов на растяжение осуществляли при скорости деформации 0,1 мм/мин. Погрешность при задании скорости деформации образцов не превышала 10%.

Результаты и их обсуждение

Дипольные моменты макромолекул всех используемых полимеров обусловлены наличием боковых групп. Вектор дипольного момента боковой группы перпендикулярен оси макромолекул [13, 14]. В процессе деформирования полимерная цепь ориентируется вдоль направления приложенной силы. При этом боковые группы поворачиваются на угол α , величина которого определяется величиной относительной деформации Δ (рис. 1) и силами взаимодействия между сегментами макромолекул. Проекция усредненного дипольного момента макромолекул полимера на направление внешнего электромагнитного поля увеличивается при деформировании образца, что приводит к увеличению значения реальной части диэлектрической проницаемости (ϵ') [13]. Результаты измерений реальной составляющей диэлектрической проницаемости при деформации и кривые «деформация–напряжение» соответствующих образцов полимерных материалов приведены на рис. 2. Значения ϵ' приведены на частоте 10^3 Гц, при которой успевают ориентироваться все дипольные группы в макромолекулах полимера с различными релаксационными временами [22]. Напряжение зондирующего гармонического колебания, при котором снимались диэлектрические спектры, было выбрано величиной в 300 В. Критерием выбора было наименьшее СКО измерений диэлектрической проницаемости ϵ' .

Для всех типов полимерных материалов наблюдается изменение реальной части диэлектрической проницаемости ϵ' образцов при их нагружении в упругой и неупругой областях деформаций. Это связано с ориентацией диполей боковых групп полимерной цепи в направлении внешнего электромагнитного поля [13]. В упругой области вся энергия внешнего механического воздействия расходуется на деформацию гибкой полимерной цепи и ориентационные процессы сопровождаются большей скоростью изменения ϵ' , чем в неупругой области (рис. 2). При дальнейшем увеличении деформации силы межмолекулярного взаимодействия не удерживают макромолекулы в равновесном положении, и часть энергии расходуется на их поступательное перемещение. Поэтому интенсивность ориентационных процессов уменьшается, и переход в зону с пластической деформацией сопровождается замедлением роста ϵ' .

Для ПММА монотонный рост ϵ' продолжается вплоть до разрушения образца, что обусловлено нахождением полимера в стеклообразном состоянии и низкой сегментальной подвижностью, связанной с высокой разветвленностью макромолекул и взаимодействием между ними. Результаты исследований образцов ПВДФ показали, что область упругости соответствует только малым значениям деформации. «Зуб текучести» для образцов ПВДФ отсутствовал при выбранной скорости растяжения 0,1 мм/мин. В упругой области наблюдается резкое увеличение ϵ' с незначительным монотонным ее ростом при дальнейшем увеличении деформации образца, возможно, за счет деформации аморфной части полимера и ориентации кристаллитов вдоль направления действия внешней силы F (рис. 1). Существенно меньшее изменение ϵ' для АБС-пластика по сравнению с другими полимерами, по всей видимости, обусловлено меньшим значением энергии межмолекулярного взаимодействия, обусловленного их конформацией в виде клубков. При исследовании образцов ПВХ резких изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается: при проведении экспериментов не выходили за пределы упругой деформации. Предел текучести («зуб текучести») для этих образцов составил $6,9 \pm 0,7$ МПа (при относительной деформации 0,353). Результаты изменения ϵ' от деформации показывают, что конформационные (деформационные) изменения макромолекул при деформации полимера наблюдаются как в упругой, так и в пластической областях.

Для уточнения областей упругой и неупругой деформаций образцов полимеров проводились дополнительные экспериментальные исследования. Образцы нагружались их растяжением циклически с полной их разгрузкой после каждого цикла нагру-

жения. Проводили два цикла нагружения образцов. В первом цикле максимальная сила $F = F_{1\max}$ нагружения соответствовала предполагаемой упругой области: ниже «зуба текучести» [23, 24] (рис. 2), во втором цикле – максимальная сила $F = F_{2\max}$ соответствовала предполагаемой неупругой области (выше «зуба текучести»). Результаты испытаний представлены на рис. 3 для образца ПММА. Последовательность повторений нагружения образцов обозначена цифрами на графиках.

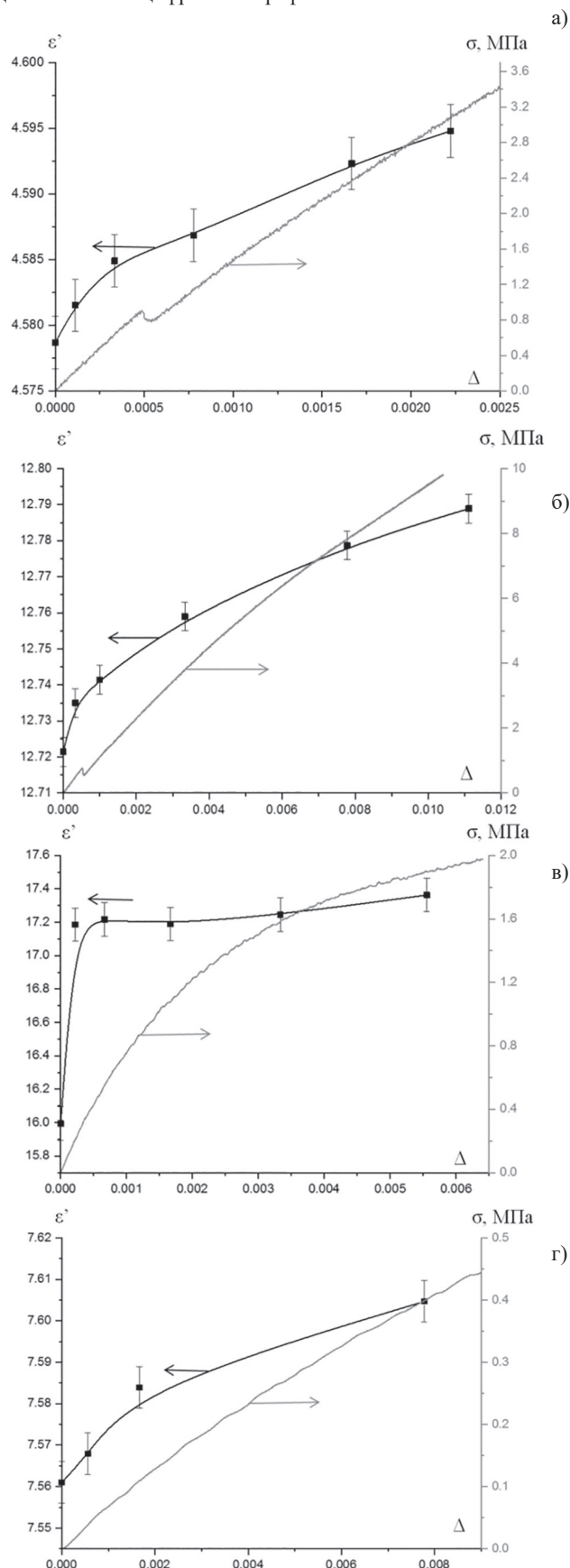


Рис. 2. Зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и механического напряжения от деформации: а – ПММА; б – АБС-пластик; в – ПВДФ; г – ПВХ.

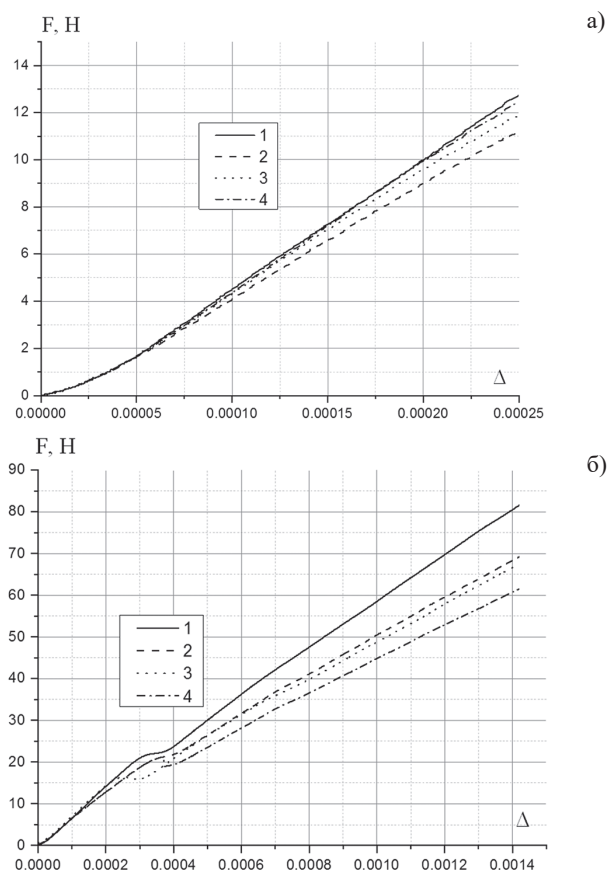


Рис. 3. Кривые «нагружение–деформация» для образцов ПММА: а – сила нагружения $F_{1\max} = 18\text{ Н}$; б – сила нагружения $F_{2\max} = 80\text{ Н}$.

Кривые нагружения, полученные в первом цикле испытаний, фактически совпадают с учетом погрешности измерений (рис. 3а), во втором цикле испытаний – различаются (рис. 3б). Следует обратить внимание, что на рис. 3а отсутствует закономерность в изменении угла наклона кривых нагружения от номера повторения испытаний, а значения силы укладываются в погрешность $\sim 10\%$. Таким образом, разброс угла наклона кривых на рис. 3а, по всей видимости, связан с погрешностью измерений. Угол наклона кривых в неупругой области снижается с каждым последующим нагружением второго цикла. Полученные результаты качественно соответствуют теории упругости и пластичности полимеров [24].

Диагностика поступательного перемещения макромолекул осуществлялась косвенно по изменению механических свойств полимеров, наполненных дисперсными частицами, относительно соответствующих ненаполненных образцов. Результаты механических испытаний представлены на рис. 4.

Результаты показывают, что модуль Юнга не зависит от наличия наполнителя в полимерной матрице при малой (~ 1 масс.%) концентрации наполнителя. При высоких концентрациях наполнителя возможно незначительное изменение значения модуля Юнга (рис. 4б), что обусловлено влиянием наполнителя на свойства всей композиции [25, 26].

Модуль упругости в пластической области определяется не только наличием дисперсных частиц в композиции, но и их взаимодействием с полимерной матрицей [18, 21]. Диэлектрические спектры наполненных образцов ПММА (при малой массовой концентрации наполнителя) не изменяются относительно ненаполненных образцов, что совпадает с результатами работы [15]. Поэтому можно предположить, что наличие наполнителя не изменяет сегментарную подвижность макромолекул, но влияет только на их поступательную подвижность за счет взаимодействия с макромолекулами полимера. Результаты этого эксперимента, совместно с диэлектрическими исследованиями, подтверждают предположение, что упругие свойства полимеров определяются только деформацией макромолекул (конформационными изменениями) при воздействии внешней механической силы. В области неупругой деформации полимера происходит поступательное перемещение макромолекул друг относительно друга одновременно с их конформационными изменениями.

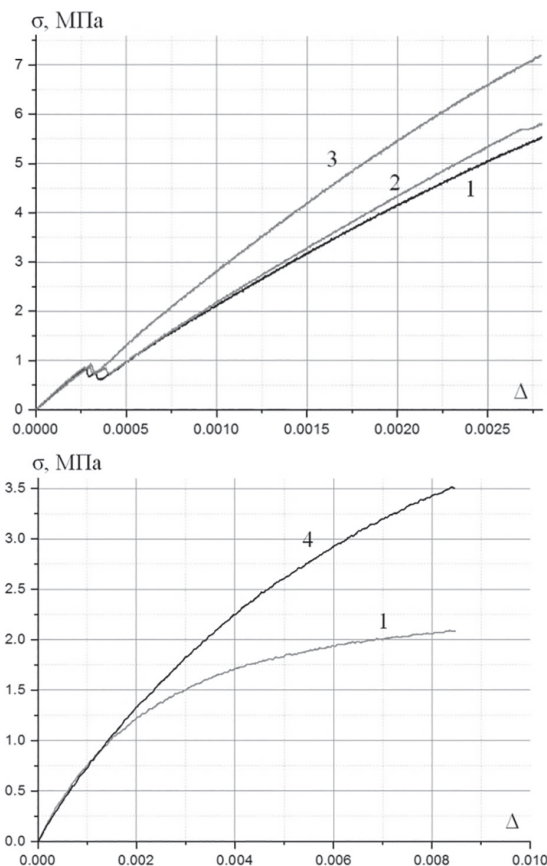


Рис. 4. Зависимость механического напряжения от деформации: а – ПММА; б – ПВДФ. 1 – ненаполненные образцы; 2 – образцы, наполненные субмикронными частицами оксида алюминия; 3 – образцы, наполненные субмикронными частицами оксида алюминия, капсулированными полистиролом; 4 – образцы, наполненные субмикронными частицами кристаллической сажи.

Выводы

Проведенные исследования позволили подтвердить гипотезу, устанавливающую взаимосвязь структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформаций. Результаты исследований подтверждают, что упругая деформация полимерных материалов обусловлена конформационными изменениями макромолекул. Поэтому изменить модуль Юнга композиционных полимерных материалов при низких концентрациях субмикронных частиц наполнителя, по крайней мере, до 1 масс.%, невозможно. Следует отметить, что изменение реальной части диэлектрической проницаемости при деформации полимерного материала характеризует конформационную структуру макромолекул. Это позволяет предположить перспективность использования метода диэлектрической спектроскопии для диагностики конформационной структуры макромолекул.

Пластическая (неупругая) деформация полимеров сопровождается одновременно конформационными изменениями макромолекул (упругая составляющая) и их поступательной подвижностью (пластическая составляющая). Управлять поступательной подвижностью макромолекул возможно за счет введения в полимер наполнителя, что приводит к изменению модуля пластичности в неупругой области деформаций. Это приводит также и к изменению прочностных характеристик полимеров, что важно для их практического применения.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 075-03-2024-067 от 17.01.2024 г. Авторы благодарны программе ПРИОРИТЕТ-2030 за поддержку данного направления работ.

Литература

1. Salamone J.C. Polymeric materials encyclopedia, Twelve volume set. CRC press, 2020. V. 2. 554 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780367811686>.

- a) 2. Seiffert S., Sprakel J. Physical chemistry of supramolecular polymer networks // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41, N2. P. 909–930. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CS15191F>.
3. Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. The role of structure in polymer rheology // Polymers. 2022. V. 14, N6. P. 1262. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14061262>
4. Тюнькин И.В., Баженов С.Л., Ефимов А.В. и др. Влияние ориентации на механизм деформирования полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53, №8. С. 1402–1414.
5. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Успехи физических наук. 2015. Т. 185, №1. С. 35–64. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201501c.0035>
6. Черпакова Н.А., Кузнецов А.Е., Пышнограй Г.В. Моделирование нелинейной вязкоупругости полимерных материалов при их больших периодических деформациях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14, №3. С. 376–380.
7. Odegard G.M., Clancy T.C., Gates T.S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites // Characterization of Nanocomposites. 2017. P. 319–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.022>
8. Bergstrom J.S. Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling. William Andrew, 2015.
9. Аржаков М.С., Зезин А.Б., Антипина А.Д. и др. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт, 2024. 340 с.
10. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. Ступенчатый механизм зарождения пластической деформации в стеклообразных полимерах // Доклады Академии наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук», 2015. Т. 465, №1. С. 46–46.
11. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики // Физическая мезомеханика. 1998. Т. 1, №1. С. 5–22.
12. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Основы физической мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел как нелинейных иерархически организованных систем // Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18, №5. С. 100–113.
13. Jiménez S.M.A., McMeeking R.M. Deformation dependent dielectric permittivity and its effect on actuator performance and stability // International Journal of Non-Linear Mechanics. 2013. V. 57. P. 183–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijnonlinmec.2013.08.001>.
14. Mark J.E. Use of dipole moments to characterize configurations of chain molecules // ACS Publications. American Chemical Society. 1974. V. 7, N7. P. 218–225. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50079a002>.
15. Данилаев М.П., Дробышев С.В., Карандашов С.А. и др. Калибровка метода диэлектрической спектроскопии при диагностике упругих свойств полярных полимеров // Контроль. Диагностика. 2023. Т. 26, №7(301). С. 44–50. DOI: <https://doi.org/10.14489/td.2023.07.pp.044-050>.
16. Akhmadeev A.A., Bogoslov E.A., Danilaev M.P. et al. Influence of the Thickness of a Polymer Shell Applied to Surfaces of Submicron Filler Particles on the Properties of Polymer Compositions // Mech. Compos. Mater. 2020. V. 56, N2. P. 241–248. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09876-4>.
17. Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А. Исследование комплекса функциональных свойств фенопластовых композитов с использованием дисперсно-волокнутого наполнителя // Пластические массы. 2023. Т. 1, №1–2. С. 14–16. DOI: <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-14-16>.
18. Бобина Е.А., Данилаев М.П., Дебердеев Т.Р. и др. Механические свойства полимерной композиции на основе эпоксидной смолы при вариации толщины оболочки полилактида на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) // Пластические массы. 2023. №11–12. С. 31–34. DOI: <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-11-12-31-34>.
19. Wan C., Rhys Bowen C. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure // Journal of Materials Chemistry A., 2017, 5, P. 3091–3128. DOI: 10.1039/C6TA09590A.
20. Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Klabukov M.A. et al. Formation of a Polymer Shell of a Given Thickness on Surfaces of Submicronic Particles // Nanobiotechnology Rep. 2021. V. 16, N2. P. 162–166. DOI: <https://doi.org/10.1134/S263516762102004X>.

21. Kuklin V., Karandashov S., Bobina E. et al. Analysis of Aluminum Oxides Submicron Particle Agglomeration in Polymethyl Methacrylate Composites // *Int. J. Mol. Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. V. 24, N 3. P. 2515. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms24032515>.
 22. Popov I., Cheng S., Sokolov A.P. Broadband dielectric spectroscopy and its application in polymeric materials // *Macromolecular Engineering*. 2022. P. 1–39. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0059>.
 23. Ефимов А.В., Баженов С.Л., Бобров А.В., Гроховская Т.Е. Влияние скорости растяжения на механические характеристики предварительно прокатанных пленок полиэтилентерефталата // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2017. Т. 59, №3. С. 234–242. DOI: <https://doi.org/10.7868/S2308112017030038>.
 24. Helena H.J. Theory of elasticity and plasticity. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017. 264 p.
 25. Takagi H. Review of Functional Properties of Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites: Thermal Insulation, Biodegradation and Vibration Damping Properties // *Adv. Compos. Mater. Taylor & Francis*, 2019. V. 28, N5. P. 525–543. DOI: <https://doi.org/10.1080/09243046.2019.1617093>.
 26. Le T.-T., Le M.V. Nanoscale effect investigation for effective bulk modulus of particulate polymer nanocomposites using micromechanical framework // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. V. 2021. P. e1563845. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2021/1563845>.
-

Влияние молекулярной массы на технологические и эксплуатационные свойства полисульфона марки ПСФ-190

The effect of molecular weight on the technological and operational properties of PSF-190 polysulfone

О.Е. ПЕКСИМОВ, Т.И. АНДРЕЕВА, В.А. БАЛАБАНОВА, М.А. ПЕТРОВА

O.E. PEKSIMOV, T.I. ANDREEVA, V.A. BALABANOVA, M.A. PETROVA

АО «Институт пластмасс» им. Г.С. Петрова, Москва, Россия

JSC G.S. Petrov Institute of Plastics, Moscow, Russia

dir@instplast.ru

В работе проведено исследование влияния молекулярной массы (ММ) на технологические и эксплуатационные свойства полисульфона марки ПСФ-190, полученного в растворе диметилацетамида при отсутствии стадии блокировки концевых гидроксильных групп на опытно-промышленном производстве АО «Институт пластмасс». Проведена оценка зависимости показателя текучести расплава (ПТР) и характеристической вязкости от молекулярной массы полимера. Получены и проанализированы кривые течения и кривые термостабильности полисульфона ПСФ-190 с различной молекулярной массой. Определены максимальные температуры переработки полисульфона с различной молекулярной массой в изделия. Проведена оценка уровня деформационно-прочностных и теплофизических характеристик ПСФ-190. Даны рекомендации по методам переработки полисульфона в зависимости от его молекулярной массы.

Ключевые слова: полисульфон, молекулярно-массовое распределение, вязкость, термостабильность расплава полимера, кривые течения, переработка полисульфонов

The influence of molecular weight on the technological and operational properties of PSF-190 polysulfone obtained in a dimethylacetamide solution in the absence of a stage of blocking terminal hydroxyl groups at the pilot production facility of JSC Institute of Plastics has been studied. The dependence of the melt flow index and intrinsic viscosity on the molecular weight of the polymer was assessed. Flow curves and thermal stability curves of PSF-190 polysulfone with different molecular weights were obtained and analyzed. The maximum temperatures for processing polysulfone with different molecular weights into products have been determined. The level of stress-strain and thermophysical characteristics of PSF-190 was assessed. Recommendations on methods of polysulfone processing depending on its molecular weight are given.

Keywords: polysulfone, molecular weight distribution, viscosity, thermal stability of the polymer melt, flow curves, polysulfone processing

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-12-16

Введение

Технологические свойства термопласта, влияющие на его поведение при переработке, определяются комплексом его реологических и теплофизических свойств [1–5].

С ростом молекулярной массы резко возрастает вязкость расплавов и одновременно расширяется температурный интервал высокоэластичного состояния. Известно, что показатель текучести расплава (ПТР) является одним из показателей, по которым определяют соответствие вязкости промышленных материалов установленным нормам по маркам [6] и который во многом определяет области рекомендуемых применений той или иной марки из марочного ассортимента конкретного полимера [7].

Полисульфон – конструкционный термостойкий полимер, сохраняющий работоспособность при длительной эксплуатации при температурах от минус 100 до плюс 150°C, огнестойкий, химически стойкий, радиационностойкий. Полисульфоны характеризуются малой ползучестью, малой усадкой 0,2–0,7% при формовании изделий из расплава, низким водопоглощением 0,2–0,4%, что обеспечивает высокую стабильность размеров изделий [8–10]. В последнее время выросло применение полисульфонов в таких областях промышленности, как аэрокосмическая, электротехническая, электронная, строительная, медицинская, пищевая.

В АО «Институт пластмасс» разработан технологический процесс синтеза полисульфона марки ПСФ-190, позволяющий ускорить и удешевить его производство. Главным отличием данного технологического процесса является проведение синтеза в растворе диметилацетамида и отсутствие стадии блокировки концевых гидроксильных групп [11, 12].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния молекулярной массы (ММ) на технологические и эксплуатационные свойства полисульфона марки ПСФ-190, полученного на опытно-промышленном производстве АО «Институт пластмасс». Для этого были изготовлены 7 партий полисульфона ПСФ-190 с различной ММ. Молекулярно-массовые характеристики изготовленных партий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики партий полисульфона ПСФ-190.

Марка полисульфона	Средневесовая молекулярная масса, M_w	Среднечисловая молекулярная масса, M_n	Полидисперсность, P
ПСФ-190	20500	9800	2,09
	34900	17000	2,05
	45640	21010	2,17
	60000	27640	2,17
	67220	31110	2,16
	75430	34050	2,21
	83110	38250	2,17

Методы исследования

Исследование молекулярно-массовых характеристик проводили методом геля-проникающей хроматографии при $T = 23^\circ\text{C}$ на высокоэффективном хроматографе высокого давления фирмы Waters (США), оснащенном УФ-детектором с регистрацией при длине волны 264 нм, системой колонок Styragel HR 5E, HR 4E, 300×7,8 мм, инжектором Rheodyne с петлей 200 мкл. В качестве элюента использовали растворитель тетрагидрофуран, скорость потока 1 мл/мин.

Калибровку системы проводили по набору узкодисперсных полистирольных стандартов ($M_w/M_n = 1,03$). Исследуемые образцы растворяли при комнатной температуре в течение двух часов. Объем вводимой пробы – 50 мкл.

Число вязкости раствора полисульфона определяли по ГОСТ 18249 при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ на вискозиметре ВПЖ-2 (Россия) по ГОСТ 10028 (постоянная $0,01 \text{ мм}^2/\text{с}^2$, диаметр капилляра $0,56 \text{ мм}$). В качестве растворителя использовали диметил-ацетамид чистый или химически чистый.

Определение показателя текучести расплава проводили по ГОСТ 11645 при температуре 340°C (нагрузка $2,16 \text{ кг}$, диаметр капилляра $2,095 \text{ мм}$, длина капилляра 8 мм) с использованием экструзионного пластометра CEAST MELT FLOW QUICK INDEX (Италия). Для испытания применяли образцы в виде гранул. Перед испытанием гранулы материала сушили в вакуумном шкафу Binder (Германия) в течение 3–3,5 часов при температуре $125 \pm 5^\circ\text{C}$ до содержания влаги не более $0,02\%$. Остаточное содержание влаги в материале контролировали анализатором влажности Sartorius MA-100 (Sartorius, Германия).

Кривые течения определяли на капиллярном реометре Rosand RH-10 фирмы Malvern (Англия) с капилляром длиной 8 мм и диаметром 1 мм при температуре 325°C . Время прогрева образца перед испытанием составляло 15 минут. В процессе прогрева проводили подпрессовку материала до давления $2,0 \text{ МПа}$ для полного удаления воздуха. Гранулы предварительно сушили при температуре 150°C в вакуумном шкафу Binder (Германия) в течение пяти часов до содержания влаги не более $0,02\%$. Остаточное содержание влаги в материале определяли анализатором влажности Sartorius MA-100.

Температуру стеклования полисульфонов определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Испытание проводили по ГОСТ Р 55135–2012 на приборе DSC 8500 PerkinElmer (США) в атмосфере азота (скорость потока газа 20 мл/мин) при скорости подъема температуры 20°C/мин с использованием тиглей из алюминия. Навеска образца составляла $8\text{--}10 \text{ г}$.

Определение температуры начала деструкции проводили по ISO 11358 на термогравиметрическом анализаторе STA6000 (PerkinElmer, США) при скорости подъема температуры 5°C/мин с продувкой печи воздухом. Скорость потока составляла 50 мл/мин .

Термостабильность расплавов ПСФ-190 изучали на экструзионном пластометре CEAST MELT FLOW QUICK INDEX (Италия) по методике работы [13]. За время термостабильности принимали время, соответствующее изменению массы экструдата на 10% .

Температуру размягчения по Вика определяли по ГОСТ 15088 метод В50 (ISO 306) на приборе для определения теплостойкости пластмасс Zwick/Roell HDT/Vicat S (Германия).

Температуру изгиба под нагрузкой определяли по ГОСТ 12021 (режим А) на приборе для определения теплостойкости пластмасс Zwick/Roell HDT/Vicat S (Германия). Испытание проводили на образце в форме бруска размером $(120 \times 10 \times 4) \text{ мм}$, установленном в положении «на ребре».

Определение деформационно-прочностных характеристик при растяжении проводили по ГОСТ 11262 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z020 (Германия), образец тип 1А, скорость перемещения подвижного захвата 50 мм/мин (1 мм/мин – при определении показателя «модуль упругости при растяжении»).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости значений ПТР образцов полисульфона ПСФ-190 от характеристической вязкости (кривая 1) и средневесовой молекулярной массы (кривая 2). На рис. 2 представлена зависимость характеристической вязкости от средневесовой молекулярной массы образцов. Как видно из представленных данных, увеличение средневесовой молекулярной массы ПСФ-190 в 4 раза приводит к росту характеристической вязкости от $0,20$ до $0,60 \text{ дл/г}$ и резкому уменьшению ПТР со 156 до $2,2 \text{ г/10 мин}$.

Наиболее заметное уменьшение значений ПТР (около 12 раз) происходит с увеличением средневесовой молекулярной массы ПСФ-190 от 20500 до 45600 . Дальнейший рост молекулярной массы до 83000 не оказывает существенного влияния на значения ПТР.

Значительное уменьшение ПТР от 156 г/10 мин до $13,2 \text{ г/10 мин}$ наблюдается при росте характеристической вязкости с $0,20 \text{ дл/г}$ до

$0,42 \text{ дл/г}$. ПТР изменяется от $2,2$ до $13,2 \text{ г/10 мин}$ при величине характеристической вязкости $0,42\text{--}0,60 \text{ дл/г}$.

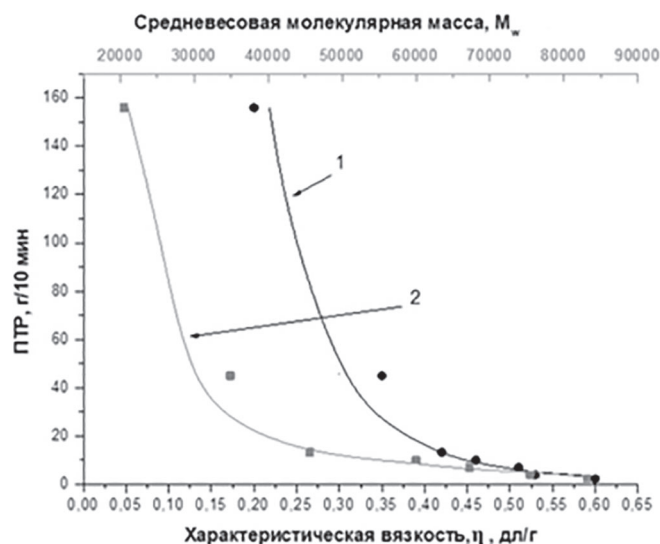


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава от характеристической вязкости (кривая 1) и средневесовой молекулярной массы (кривая 2) ПСФ-190.

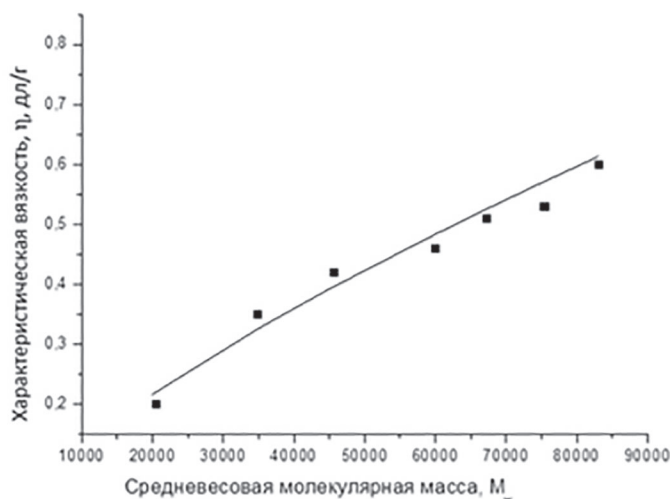


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от средневесовой молекулярной массы ПСФ-190.

Полученные зависимости (рис. 1, 2) хорошо описываются степенной функцией и следующими уравнениями:

$$\text{ПТР} = 0,441 \cdot \eta^{-3,85} \quad (1)$$

$$\text{ПТР} = 5 \cdot 10^{14} \cdot M_w^{-2,89} \quad (2)$$

$$\eta = 0,00016 \cdot M_w^{0,7285} \quad (3)$$

Реологические свойства расплавов полимеров имеют важнейшее значение, так как они определяют технологию, конструктивное оформление процесса переработки полимеров и свойства получаемых изделий. Наиболее полно реологические свойства расплавов полимеров при любой температуре могут быть представлены кривой течения, характеризующей зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига.

Для процессов переработки полимеров разными методами характерны различные скоростные интервалы скоростей сдвига [6]. Так, ротационное формование, пропитка угле- и стеклотканей, а также прессование характеризуются небольшими скоростями сдвига – до 100 с^{-1} ; изготовление изделий методом экструзии – до 1000 с^{-1} [14]. Наибольшие скорости реализуются при изготовлении изделий методом литья под давлением – $10000\text{--}15000 \text{ с}^{-1}$.

На рис. 3 представлены кривые течения партий полисульфона ПСФ-190 с различной средневесовой молекулярной массой, полученные при температуре их переработки – 325°C .

Как видно из рис. 3, при повышении скорости сдвига вязкость расплава образцов снижается, т.е. полисульфон представляет собой псевдопластичную жидкость [6, 15, 16]. При высоких скоростях сдвига (в районе $12000\text{--}20000 \text{ с}^{-1}$) эффективная вязкость

мало зависит от M_w , тогда как при низких скоростях сдвига (до 1000 с^{-1}) эффективная вязкость изменяется в 10 раз при изменении средневесовой молекулярной массы с 20500 до 83100. Стоит отметить, что, чем выше M_w полимера, тем зависимость вязкости расплава полимера от скорости сдвига более выражена. Так, для ПСФ-190 с низким значением молекулярной массы ($M_w = 20500$) эффективная вязкость изменяется всего в 5 раз при изменении скорости сдвига с 200 до 20000 с^{-1} , а для ПСФ-190 с молекулярной массой $M_w = 83100$ при таком же изменении скорости сдвига эффективная вязкость возрастает в 21 раз.

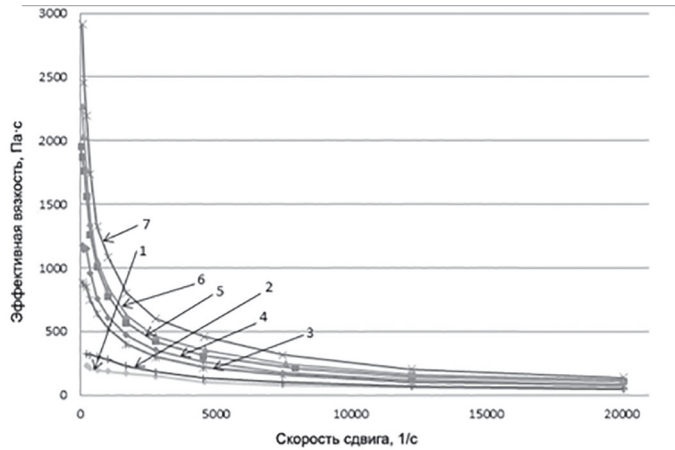


Рис. 3. Кривые течения ПСФ-190 с различной M_w , полученные при температуре 325°C : 1 – 20500; 2 – 34900; 3 – 45600; 4 – 60000; 5 – 67200; 6 – 75400; 7 – 83100.

Зависимости вязкости расплава образцов полисульфона ПСФ-190 с различной ММ от температуры при скорости сдвига 1000 с^{-1} и скорости сдвига 10000 с^{-1} представлены на рис. 4 и 5, соответственно.

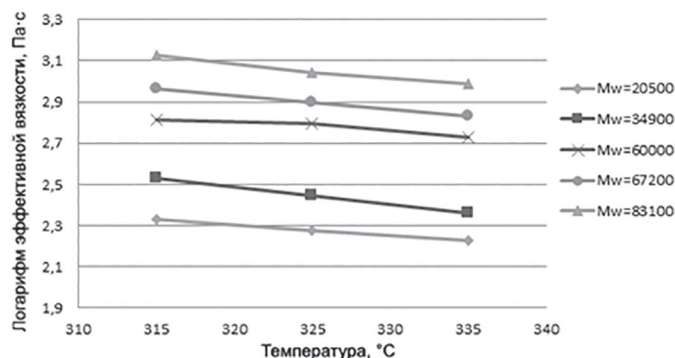


Рис. 4. Влияние температуры на эффективную вязкость расплава образцов полисульфона ПСФ-190 различной молекулярной массы (скорость сдвига 1000 с^{-1}).

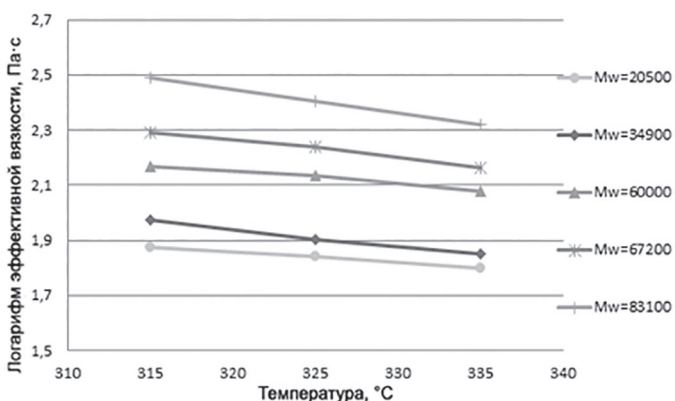


Рис. 5. Влияние температуры на эффективную вязкость расплава образцов полисульфона ПСФ-190 с различной молекулярной массой (скорость сдвига 10000 с^{-1}).

Как видно из полученных данных, с увеличением температуры от 315 до 335°C вязкость расплава полисульфона ПСФ-190 снижается. При этом зависимость вязкости расплава полисульфона от температуры тем интенсивнее, чем выше ММ полимера.

Изучение реологических свойств полисульфона ПСФ-190 показало, что в исследованном диапазоне ММ вязкость расплава полимера зависит как от скорости сдвига, так и от температуры. Таким образом, расплав полимера ведет себя как классическая ньютоновская жидкость [6, 7, 17, 18].

Технологические параметры переработки зависят от ММ, определяющей вязкость используемого полисульфона.

На рис. 6 и 7 приведены зависимости температуры стеклования и температуры начала деструкции от средневесовой молекулярной массы образцов ПСФ-190. С ростом молекулярной массы полисульфона ПСФ-190 возрастают температура стеклования $T_{ст}$ и температура начала деструкции $T_{н.д.}$. При этом $T_{ст}$ выходит на плато при достижении значений M_w 34900, а $T_{н.д.}$ «запределивается» при значениях M_w 45600.

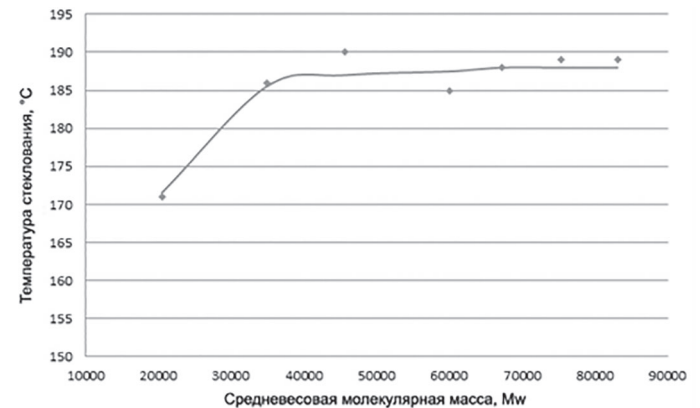


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования (ДСК) ПСФ-190 от средневесовой молекулярной массы.

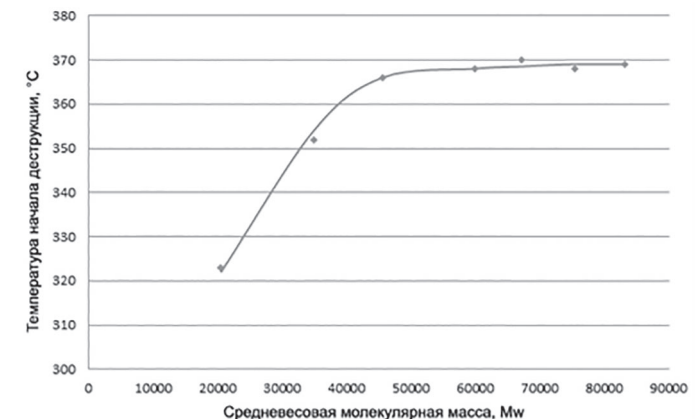


Рис. 7. Зависимость температуры начала деструкции (ТГА) ПСФ-190 от средневесовой молекулярной массы.

Одной из важнейших характеристик, влияющих на переработку полимеров, является термостабильность их расплавов. Время термостабильности расплава полимера при заданной температуре, определяемое как время, при котором изменение массы экструдата составляет 10%, позволило выбрать температурные интервалы переработки полисульфона ПСФ-190 с различной ММ в изделия без его термической деструкции. На рис. 8 представлены кривые термостабильности расплава ПСФ-190 с различной молекулярной массой в широком интервале температур переработки.

Известно, что для термопластов, перерабатываемых методом литья под давлением, для получения изделий с высокими эксплуатационными характеристиками минимальное время термостабильности должно составлять не менее 10 минут [19]. Представленные на рис. 8 данные позволяют сделать вывод, что для полисульфона ПСФ-190 со средневесовой молекулярной массой от 45600 до 83100 максимальная температура переработки не должна превышать $320\text{--}325^\circ\text{C}$, а термостабильность расплава описывается следующей зависимостью:

$$\tau_c = (4 \cdot 10^8) \cdot e^{-0,052T} \quad (4)$$

Для ПСФ-190 с $M_w = 20500$ и $M_w = 34900$ максимальная температура переработки не должна превышать 295°C и 305°C , соответственно. Термостабильность описывается следующими зависимостями:

Таблица 2. Деформационно-прочностные и теплофизические показатели полисульфона ПСФ-190.

Наименование партии	Температура стеклования (ДСК), °С	Температура размягчения по Вика, °С	Температура изгиба под нагрузкой, °С	Предел текучести при растяжении, Па	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ПСФ-190 (MM _w = 20500; η = 0,20 дл/г)	171±1	163±1	147±1	–	44,3 (44,0–46,1)	6,1 (5,0–7,9)	2410±20
ПСФ-190 (MM _w = 34900; η = 0,35 дл/г)	186±1	178±1	161±1	74,6 (74,4–74,8)	50,0 (49,5–50,4)	110 (100–120)	2570±40
ПСФ-190 (MM _w = 45600; η = 0,42 дл/г)	190±1	182±1	164±1	76,1 (75,9–76,4)	52,5 (50,4–58,5)	110 (110–120)	2660±30
ПСФ-190 (MM _w = 60000; η = 0,46 дл/г)	185±1	180±1	163±1	76,8 (76,3–77,0)	54,6 (51,6–58,9)	120 (110–130)	2640±20
ПСФ-190 (MM _w = 67200; η = 0,51 дл/г)	188±1	182±1	165±1	76,0 (75,8–76,1)	55,5 (52,5–63,0)	110 (100–120)	2610±40
ПСФ-190 (MM _w = 75400; η = 0,53 дл/г)	189±1	184±1	167±1	73,8 (73,6–74,0)	52,2 (49,7–54,6)	110 (96–120)	2570±20
ПСФ-190 (MM _w = 83100; η = 0,60 дл/г)	189±1	184±1	167±1	79,0 (77,5–80,1)	58,9 (54,0–61,1)	49 (43–63)	2700±50

для ПСФ-190 с MM_w = 20500:

$$\tau_c = (3 \cdot 10^8) \cdot e^{-0,059T}, \quad (5)$$

а для ПСФ-190 с MM_w = 34900:

$$\tau_c = (7 \cdot 10^8) \cdot e^{-0,06T} \quad (6)$$

Для выбранных образцов полисульфона с различной молекулярной массой были определены основные деформационно-прочностные и теплофизические показатели. Результаты представлены в таблице 2.

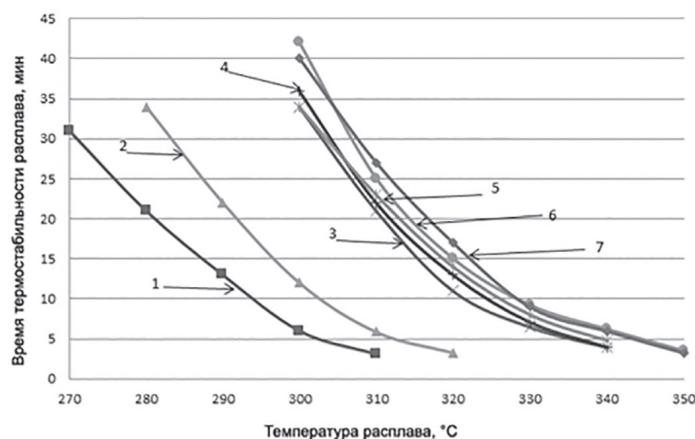


Рис. 8. Кривые термостабильности расплавов образцов полисульфона ПСФ-190 с различной средневесовой молекулярной массой: 1 — 20500; 2 — 34900; 3 — 45600; 4 — 60000; 5 — 67200; 6 — 75400; 7 — 83100.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что в диапазоне средневесовой молекулярной массы от 35000 до 83000 полисульфон характеризуется стабильными высокими деформационно-прочностными характеристиками и близкими значениями теплофизических характеристик. Деформационно-прочностные характеристики образца полисульфона ПСФ-190 с MM_w 20500 существенно ниже, у материала отсутствует предел вынужденной эластичности — образец проявляет хрупкое разрушение и меньшую теплостойкость, ниже на 15–20°C по сравнению с более высокомолекулярными образцами полисульфона.

Заключение

В данной работе были выявлены количественные зависимости ПТР, характеристической вязкости от средневесовой молекулярной массы и ПТР от характеристической вязкости полисульфона ПСФ-190. Показано, что данные зависимости описываются степенными функциями [1–3].

Анализ кривых термостабильности показал, что для полисульфона ПСФ-190 со средневесовой молекулярной массой в диапазоне от 45000 до 83000 максимальная температура переработки в изделие не должна превышать 320–325°C.

В результате исследований было показано, что в диапазоне средневесовой молекулярной массы от 35000 до 83000 полисульфон характеризуется стабильными высокими деформационно-прочностными характеристиками и близкими значениями теплофизических характеристик.

Таким образом, проведенные исследования позволили охарактеризовать технологические и эксплуатационные свойства марочного ассортимента полисульфона ПСФ-190, включающего волоконные, литьевые и экструзионные марки, которые можно перерабатывать методом литья под давлением (MM_w от 45000 до 67000; ПТР 7,1 – 13,2 г/10 мин), методом экструзии (MM_w от 75000 до 83000; ПТР 2,2–4,0 г/10 мин), методом литья под давлением для производства волокон и тонкостенных изделий (MM_w 34900; ПТР – 45 г/10 мин). ПСФ-190 со средневесовой молекулярной массой 20500 приближается по свойствам к олигомерам (ПТР 156 г/10 мин) и к применению не рекомендован.

Литература

1. Лапшин В.В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М.: Химия. 1974. С. 27–28.
2. Фетисова Т.С. Проектирование литьевых форм для изготовления литьевых изделий: Учебное пособие. Тольятти: Издательство Тольяттинский государственный университет. 2013. 102 с.
3. Polychronopoulos, N.D., Vlachopoulos J. Polymer Processing and Rheology. In: Jafar Mazumder, M., Sheardown, H., Al-Ahmed, A. (eds). Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Springer, Cham. P. 1–47. DOI:10.1007/978-3-319-92067-2_4-1.
4. B.R. Gupta. Rheology Applied in Polymer Processing. – London, CRC Press, 2022. 462 p. DOI:10.1201/9781003344971.
5. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов. М.: Мир. 2006. 600 с.
6. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. Л.: Химия. 1983. 288 с.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.А. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 438 с.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 480 с.
9. Шленский О.Ф., Минакова Н.В., Аристов В.М., Зеленев Ю.В., Быков Г.П. Структура и свойства ароматических полисульфонов // Материаловедение. 1999. №6. С. 15–20.

10. Альперн В.Д., Каграманов З.Г. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение // Пластические массы. 2006. №11. С. 3–6.
11. Пексимов О.Е., Андреева Т.И., Балабанова В.А., Казаков С.И., Динзбург И.Л., Молоткова Н.Н. Влияние термоокислительного старения на структуру и свойства полисульфона и прогнозирование его срока эксплуатации // Пластические массы. 2021. №11–12. С. 7–11. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-11-12-7-11>.
12. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. №11. С. 3–7.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. и др. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. М.: МИРЭА – Российский технологический университет. 2014. 75 с.
14. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Полиэфирэфиркетон. Свойства, применение, производство. Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы IV Всероссийской научно-технической конференции [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ. 2019. С. 51–65.
15. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров: пер. с англ. / под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. М.: Химия. 1979. 368 с.
16. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984. 628 с.
17. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия. 2017. 560 с.
18. Трилор Л. Введение в науку о полимерах / Пер. с англ. д-ра хим. наук Н.А. Платэ. М.: Мир. 1973. 238 с.
19. Баранов А.Б., Симонов-Емельянов И.Д., Андреева Т.И., Прудскова Т.Н., Сазиков В.И. Исследование реологических свойств и термостабильности полиарилсульфонсульфидов отечественных марок // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 7–9.

Синтез и свойства галогенсодержащих ненасыщенных полиариленэфиров Synthesis and properties of halogen-containing unsaturated polyarylene ethers

*А.М. ХАРАЕВ, Р.Ч. БАЖЕВА, Д.А. АЛАКАЕВА,
М.А. ЯЛХОРОВЕВА, М.М. ПАРЧИЕВА, Э.А. БАЖЕВА*

*A.M. KHARAEV, R.CH. BAZHEVA, D.A. ALAKAEVA,
M.A. YALHOROEVA, M.M. PARCHIEVA, E.A. BAZHEVA*

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

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

am_charaev@mail.ru

В работе представлены результаты синтеза простых ароматических сополиэфиркетона и сополиэфирсульфона с использованием мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил}-феноксифенил]этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил}2',6'-дибромфеноксифенил]этилена.

Сополиэфиры получены высокотемпературной поликонденсацией по механизму нуклеофильного замещения в N,N-диметилацетамиде. Изучены строение, структура и основные свойства синтезированных сополиэфиров. Состав и строение полимерных материалов подтверждено ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией. Показано, что сополиариленэфиркетон и сополиариленэфирсульфон аморфны, хорошо растворимы в алифатических и амидных растворителях, обладают хорошей влагостойкостью, хорошими термо- и огнестойкостью. Высокие механические характеристики позволяют рекомендовать данные полиариленэфиркетон и сополиариленэфирсульфон в качестве термостойких конструкционных полимерных материалов.

Ключевые слова: сополиариленэфиркетон, сополиариленэфирсульфон 4,4'-дифтордифенилкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, дихлорэтиленовая группа, N,N-диметилацетамид, высокотемпературная поликонденсация

The paper presents the results of the synthesis of simple aromatic copolyether ketone and copolyether sulfone using the monomers 1,1-dichloro-2,2-di-4[4' {1'1'-dichloro-2'-(4''-oxyphenyl)ethylene}-phenoxyphenyl]ethylene and 1,1-dichloro-2,2-di-4[4' {1'1'-dichloro-2'-(4''-oxy-3'',5''-dibromophenyl)ethylene}2',6'-dibromophenoxyphenyl]ethylene. The copolyethers were obtained by high-temperature polycondensation according to the mechanism of nucleophilic substitution in N,N-dimethylacetamide. The structure, structure and main properties of the synthesized copolyethers were studied. The composition and structure of the polymeric materials were confirmed by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and differential scanning calorimetry. It is shown that copolyarylene ether ketone and copolyarylene ether sulfone are amorphous, well soluble in aliphatic and amide solvents, have good moisture resistance, good heat and fire resistance. High mechanical characteristics allow us to recommend these polyarylene ether ketone and copolyarylene ether sulfone as heat-resistant structural polymeric materials.

Keywords: copolyarylene ether ketone, copolyarylene ether sulfone 4,4'-difluorodiphenyl ketone, 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone, dichloroethylene group, N,N-dimethylacetamide, high-temperature polycondensation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-17-20

Введение

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) и полиариленэфирсульфоны (ПАЭС) выделяются среди полимерных материалов благодаря своим уникальным физико-механическим и теплофизическим свойствам. Так, ПАЭК обладают высокой устойчивостью к воздействию температуры, отличными электрофизическими характеристиками, а также высокой износостойкостью и стойкостью к гидролизу. Эти материалы также демонстрируют минимальное дымообразование при горении и радиационную стойкость. По многим из этих показателей ПАЭК значительно превосходят другие термопласты, обеспечивая защиту от воздействия кислот, щелочей, алифатических и ароматических растворителей, а также обеспечивая хорошее сопротивление сдвигу и ползучести [1–10].

ПАЭС имеют аморфную структуру, характеризуются высокими показателями термических, механических и электрических характеристик, что обычно характерно для полимеров кристаллической структуры. Они стабильны при нагревании на воздухе до 400°C. Быстрое разложение начинается при 460–500°C как на воздухе, так и в среде аргона и в вакууме. Одним из наиболее ценных свойств класса ПАЭС является хорошее сопротивление ползучести, особенно при высоких температурах. При комнатной температуре в пределах 1000 ч нагружения характеристики ползучести полисульфонов значительно лучше, чем у других конст-

рукционных термопластов. Длительная прочность их при высоких температурах также выше, чем у других термопластов.

ПАЭС устойчивы к радиации, термодеструкции, как в инертной среде, так и в атмосфере воздуха; стойки в кислых и щелочных средах, растворах солей, спиртов, алифатических углеводородов, масел, эфиров, смазок; однако в хлорированных углеводородах и амидных растворителях они растворяются. Указанные свойства ПАЭС делают их незаменимыми в электротехнике, химической промышленности, автомобилестроении. Из-за гидролитической стойкости, стерилизуемости и нетоксичности их широко применяют в медицине [11–15].

Наблюдаемый рост потребления трудногорючих полимеров в таких областях, как электротехника, авиа-, судо- и автомобилестроение, открывает новые перспективы для создания инновационных полимеров с пониженной горючестью. Одной из тенденций в решении проблемы снижения горючести полимеров является использование галогенсодержащих мономеров. Также для повышения огнестойкости полимеров можно рассмотреть следующие подходы: увеличение термостойкости, снижение содержания горючих компонентов, затруднение доступа кислорода путем образования большого количества негорючих газов и предотвращение цепной реакции горения за счет стабилизации свободных радикалов. Все эти требования в значительной степени выполняются ПАЭС и ПАЭК.

Однако постоянно растущие области использования полимеров требуют сочетания взаимоисключающих свойств, которого невозможно достичь для гомополимеров. Вследствие этого возрастает роль полимерных «гибридов» и методов их получения. Одним из наиболее интересных путей в этом направлении является создание новых высокомолекулярных соединений, в которых оригинальным образом могут сочетаться свойства фрагментов различных классов полимеров. Возможность сочетания неограниченного количества различных макромолекул позволяет синтезировать множество разнообразных сополимеров, изменяя в широких пределах термические, механические и другие свойства [16–22].

В данной работе представлены результаты синтеза и изучения свойств солиариленафторкетона (со-ПАЭК) и сополиариленафторсульфона (со-ПАЭС) на основе эквимольной смеси мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-(4'-(1'-дихлор-2'-(4''-оксифенил)этиленил)феноксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди-(4'-(1'-дихлор-2'-(4''-окси-3'',5''-дибромфенил)этиленил)2',6'-дибромфеноксифенил)этилена. Синтез исходных мономеров осуществляли по методикам, описанным в патентах [23, 24].

Экспериментальная часть

Полимеры получали высокотемпературной поликонденсацией в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА), в качестве азеотропобразователя использовали толуол при одновременной загрузке всех исходных компонентов. Для превращения бисфенолов в бисфеноляты применяли K_2CO_3 . Избыток карбоната по отношению к бисфенолам составлял 30 моль.%, концентрация раствора по бисфенолу – 0,6 моль/л, продолжительность реакции при 170–180°C – 6 ч. Для получения со-ПАЭК использован 4,4'-дифтордифенилкетон, в случае со-ПАЭС – 4,4'-дихлордифенилсульфон.

Полученные ПАЭК и ПАЭС имели структуру, указанную на схеме 1.

Исследование молекулярно-массового распределения (полидисперсности) полимеров проводили методом турбидиметрического титрования на приборе ФЭК-56М. В качестве растворителя использовали хлороформ, осадителя – изопропиловый спирт, концентрация раствора – 0,05 г/дл.

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре SPECTRUM TWO (фирмы PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} с использованием порошкообразных образцов. Режим работы прибора: разрешение – 4 cm^{-1} число сканов – 10. Образцы перед измерением прессовали в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 200°C бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Термогравиметрический анализ осуществляли в диапазоне от 30 до 750°C на приборе TGA 4000 (фирмы PerkinElmer) со скоростью нагрева 5°C/мин, в атмосфере воздуха с использованием навески образца, равной 25 мг.

Фазовые переходы изучали на дифференциальном сканирующем калориметре PerkinElmer DSC4000 при скорости нагревания 5°C/мин в атмосфере воздуха.

Исследование химической стойкости полимеров проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром 5 см согласно ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред». Образцы выдерживали в агрессивных средах при 20°C. Взвешивание образцов проводили через каждые 24 часа.

Образцы для испытаний механических характеристик были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 (Haitai Machinery, Китай) при температуре материального цилиндра 390–400°C, температуре формы 150–170°C.

Прочность при растяжении, прочность при разрыве, предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 75 мм, шириной рабочей части 5 мм, толщиной 2 мм, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Испытательная машина обеспечивала скорость растяжения образца $(1,0 \pm 0,5)\%$ в минуту и измерение модуля упругости при растяжении ($E_{\text{раст}}$) с погрешностью не более 0,002 мм. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение не менее пяти определений.

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) определяли по ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов».

Обсуждение результатов

На спектрах ПАЭК и ПАЭС обнаружены характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям: простых эфирных связей $Ar-O-Ar$ – в области 1270–1230 cm^{-1} ; связей $C_{\text{аром}}-H$ – в области ≈ 3030 cm^{-1} ; бензольного кольца – в областях 1600–1575, 1590–1575, 1525–1475 и 1465–1440 cm^{-1} ; карбонильной группы между ароматическими кольцами 1600–1675 cm^{-1} ; группы $Ar_2-C=CCl_2$ – в области 980 cm^{-1} , группы $C-Br$ – в области 600–500 cm^{-1} , деформационным колебаниям связи $C_{\text{аром}}-H$ в области 900–690 cm^{-1} ; сульфо-группы в области 1350–1300 и 1170–1120 cm^{-1} . Отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы в области 3600–3300 cm^{-1} .

Оба полимера по результатам рентгеноструктурного анализа и результатам дифференциальной сканирующей калориметрии являются аморфными. Хорошо растворимы в хлорированных алифатических углеводородах, в ДМАА, ДМСО, ДМФА.

Методом флуоресцентного анализа показано наличие атомов галогенов в структурах ПАЭС и ПАЭК и серы в структуре ПАЭС.

Известно, что большинство ароматических полиэфиров устойчивы в минеральных и органических кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты, в разбавленных растворах щелочей и некоторых окислителях. Химическую стойкость полимеров можно повысить уменьшением концентрации доступных химически нестойких связей путем введения в макромолекулы заместителей, затрудняющих подход компонентов агрессивной среды к химически нестойким связям или заменой этих связей на более химически стойкие. В этом плане наличие в синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК относительно стойких сульфоновых и кетоновых групп в совокупности с устойчивыми дихлорэтиленовыми группами и объемными атомами брома должно способствовать повышению химической стойкости.

Испытание образцов синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК показало, что они обладают достаточно высокой химической стойкостью. При испытании в концентрированных минеральных кислотах происходит небольшое набухание, в NaOH (10%) сначала идет набухание, затем снижение массы. Исследования показали, что

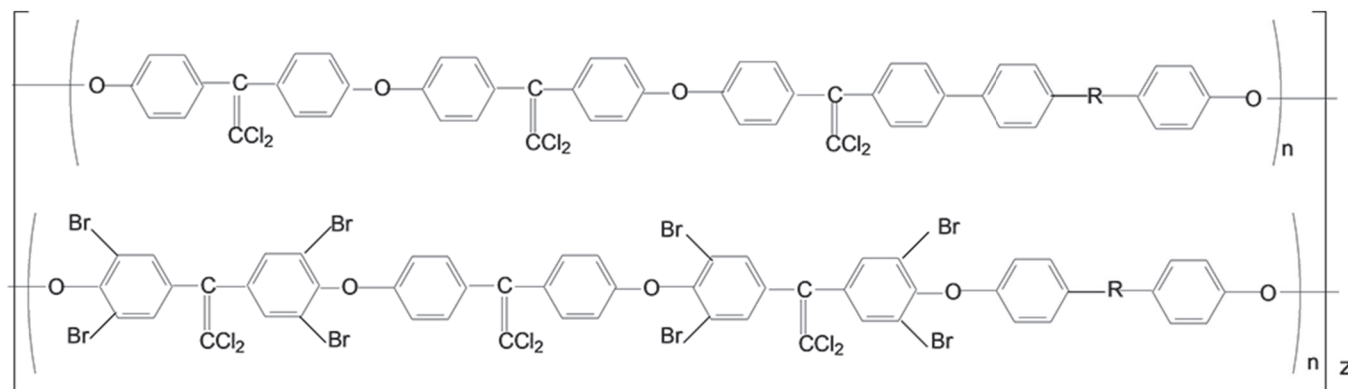


Схема 1. R: $-SO_2-$ в случае получения со-ПАЭС; $-CO_2-$ в случае получения со-ПАЭК.

потеря массы со-ПАЭС через 168 часов экспозиции в NaOH (10%) составила 0,55%, для со-ПАЭК – 0,29%. Следует отметить, что в ходе экспозиции пленки образцов длительное время сохраняют свою целостность, а значения приведенной вязкости растворов со-ПАЭС и со-ПАЭК в хлороформе изменяются незначительно. Данный факт свидетельствует о том, что процесс деструкции данных полимеров происходит только с поверхности образца (табл. 1).

Таблица 1. Изменение массы образцов от времени эксплуатации в агрессивных средах.

Полимеры	Время экспозиции, ч	Изменение массы образца, %		
		HCl (36,5%)	H ₂ SO ₄ (30%)	NaOH (10%)
Со-ПАЭС	24	0,19	0,23	0,12
	48	0,28	0,29	0,28
	168	0,36	0,45	–0,55
Со-ПАЭК	24	0,17	0,12	0,20
	48	0,18	0,21	0,35
	168	0,35	0,59	–0,29

Синтезированные со-ПАЭС и со-ПАЭК обладают высокой термоокислительной стойкостью (табл. 2). Так, например, температуры начала деструкции со-ПАЭС и со-ПАЭК в пределах 400–410°C, а потеря 50%-ной массы у полимеров наблюдается при температурах выше 550°C.

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа и значения кислородного индекса полиэфиров.

Полиэфир	T _c , °C	Температура потери массы, °C			Содержание атомов галогена, % масс.		КИ, %
		2%	10%	50%	Cl	Br	
Со-ПАЭС	205	405	480	560	16,30	24,49	43,0
Со-ПАЭК	210	400	475	570	16,53	24,83	42,0

Данные полимеры обладают хорошей теплостойкостью. Температура стеклования для со-ПАЭС составляет 205°C, для со-ПАЭК – 210°C. Значения температуры стеклования данных полимеров выше, чем у промышленных полисульфонов и полиэфиркетонов.

Как видно из таблицы 2, значения кислородного индекса связаны с содержанием атомов галогена, особенно атомов брома, в макромолекулах синтезированных со-ПАЭС и со-ПАЭК, и составляют 43% и 42%, соответственно.

Синтезированные со-ПАЭК и со-ПАЭС обладают высокими механическими характеристиками (табл. 3).

Таблица 3. Механические свойства со-ПАЭК и со-ПАЭС.

Со-полимеры	σ _p , МПа	σ _{усл.} , МПа	ε _p , %	E _{раст.} , ГПа	E _{изгиб.} , ГПа
Со-ПАЭК	93	72	15	3,2	3,4
Со-ПАЭС	95	85	17	3,4	3,5

Высокие значения механических характеристик, высокая огнестойкость, хорошая хемостойкость дают основание отнести данные полиэфирсы к конструкционным полимерным материалам специального назначения.

Заключение

Таким образом, в результате проведения анализа литературных данных и патентных исследований было выявлено, что технологические процессы синтеза теплостойких функциональных конструкционных ароматических полиэфиров с использованием высокоэффективных методов поликонденсации в растворе, являющиеся объектом разработки, соответствуют общемировому техническому уровню и конкурентоспособны.

С учетом потребностей народного хозяйства в различных полимерных материалах с определенными свойствами получены новые сополиэфирсы, содержащие простые эфирные, сульфоновые и кетонные группы с высокими деформационно-прочностными характеристиками, тепло-, термо-, огне- и химстойкостью, которые могут найти применение в различных областях техники в качестве конструкционных и пленочных материалов.

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

Литература

- Shukla D., Negi Y., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(etherether ketone) and their Properties: A Review / Polymer Reviews. 2018. V. 52. P. 189–228. <https://doi.org/10.1080/15583724.2012.668151>.
- 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.
- Smith K.J., Towle I.D., Moloney M.G. Spherical, particulate poly(etherketoneketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerization // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 13809–13819. <https://doi.org/10.1039/C5RA25253A>.
- Кирич Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонатов // Труды ВИАМ. 2019. №4 (76). С. 21–29. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29.
- Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П. и др. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
- Окшина О.В. Перспективы использования полиэфиркетона в качестве полиэфирной смолы для пропитки стекловолокна // Решетневские чтения. 2018. Т. 1. С. 158–159.
- 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). С. 11–13. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-11-13>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетонаты: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. №8. С. 13–19. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетонаты: синтез, свойства, применение (обзор). Пластические массы. 2018. №7–8. С. 15–23. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиарилэфиркетонатов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. №5–6. С. 24–28.
- Зенитова Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. №6 (6). URL: <https://research-journal.org/archive/6-6-2012-november/polisulfon-kak-funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo> (дата обращения: 04.09.2024).
- Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №20. С. 168–171.
- Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, №5. С. 87–90. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44>.
- Пексимов О.Е., Балабанова В.А., Динзбург И.Л., Казаков С.И. Термостойкие конструкционные термопласты – полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний // Пластические массы. 2013. №11. С. 20–21.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Конгапшев А.А. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными физико-механическими показателями. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. №11. С. 44–48. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-11-44-48.
- Wang Y., Wang P., Xu Q., Yan T., Cai M. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(ether ketone biphenylketone ether ketone) and poly(etherketonesulfone amide) // Polymer Research. 2014. V. 21. P. 1–8. DOI: 10.1007/s10965-014-0533-1.
- Kharaev A.M., Bazheva R.C., Inarkieva Z.I. and et al. Aromatic Copolyetheretherketones // Polymer Science. Series D. 2024. V.17. №2. P. 392–396. <https://doi.org/10.1134/S1995421224700655>.

18. Sultygova Z.Kh., Inarkieva Z.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Parchieva M.M. Synthesis of aromatic polyethersulfones. *Key Engineering Materials*. 2020. T. 869. С. 15–20. DOI:10.4028/www.scientific.net KEM.869.15.
 19. Chen M., Zhou W., Yan T., Cai M. Synthesis and properties of novel poly(aryletherketone)s containing both 2,6-naphthylene and 1,4-naphthylene units // *High Performance Polymers*. 2014. V. 26. P. 230–239. DOI: 10.1177/0954008313507962.
 20. Xie X. Synthesis and properties of novel copolymers of poly(etherketone ether ketone ketone) and poly(ether ketone ketone ether ketone ketone) containing 1,4-naphthylene moieties // *Polymer engineering and science*. 2016. P. 566–572. DOI:10.1002/pen.24281.
 21. Kharaev A.M., Shaov A.K., Bazheva R.Ch. Properties of block polyetheretherketones // *Polymer Science. Series D*. 2022. V. 15. N2. P. 255–259. DOI:10.1134/S1995421222020083.
 22. Kharaev A., Oshroeva R., Bazheva R., Sakhtueva L., Kumykov V., Zaikov G. Synthesis and properties of halogen containing simple and complex block copolyethers // *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. T. 11. N2. P. 166–170. DOI:10.23939/chcht11.02.166.
 23. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Бесланеева 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. Патент N 2401826 Российская Федерация, МПК C07C 39/19 (2006.01), C07C 43/29 (2006.01), C07C 43/275 (2006.01), C07C 43/285 (2006.01), C08G 65/42 (2006.01). Мономер для поликонденсации: N 2008151868/04: заявл. 25.12.2008; опубл. 20.10.2010.
 25. Патент N 2413713 Российская Федерация, МПК C07C 39/19 (2006.01). Мономер для поликонденсации: № 2009101579/04: заявл. 19.01.2009; опубл. 10.03.2011.
-

Синтез и применение полифениленсульфидов: проблемы и пути решения Synthesis and application of polyphenylene sulphides: problems and solutions

*Е.М. СУХАРЕВА¹, А.М. ПИЧУГИН¹, А.П. КОНОВАЛОВ¹, К.Р. ПОПОВ¹, Н.А. КОРНЕЕВ¹,
И.В. ТЕРТИШНИКОВ², Е.Н. САВЕЛЬЕВ¹, Е.А. АЛЫКОВА¹, М.А. ВАНИЕВ¹*

*E.M. SUHAREVA¹, A.M. PICHUGIN¹, A.P. KONOVALOV¹, K.R. POPOV¹, N.A. KORNEEV¹,
I.V. TERTISHNIKOV², E. N. SAVELIEV¹, E. A. ALYKOVA¹, M. A. VANIEV¹*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВолгГТУ), Россия, Волгоград

² Волгоградский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ВФ ИК СО РАН), Россия, Волгоград

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Volgograd State Technical University», Russia, Volgograd

² Volgograd branch of the Federal State Budgetary Institution of Science «Federal Research Center «G.K. Borekov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences», Russia, Volgograd
esuhareva@vstu.ru

В настоящем обзоре представлена актуальная информация, касающаяся развития синтеза и применения полифениленсульфидов (ПФС). Рассмотрено влияние на молекулярно-массовые характеристики ПФС условий протекания синтеза, таких как остаточное содержание воды в реакционной массе, природа растворителя, время синтеза и температура. В последние 10–15 лет активно развивается направление прямой функционализации ароматических соединений атомами серы в присутствии окислителей и под действием УФ-излучения. Установлено, что таким образом удастся получить линейные полифениленсульфиды с молекулярной массой до 10000 в более мягких условиях. В обзоре также рассмотрены области применения ПФС в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, авиакосмическая техника, электротехника; в аддитивных технологиях, в сфере производства мембран для разделения газов и нефтеводяных эмульсий. Отдельное актуальное направление – использование полифениленсульфида в качестве подложек фотокатализаторов в реакциях окисления органических соединений.

Ключевые слова: полифениленсульфид, серосодержащие полимеры, аддитивные технологии, 3D-печать, мембраны

This review presents current information regarding the advancement of synthesis and application of polyphenylene sulfides (PPS). The molecular weight characteristics of PPS are significantly influenced by synthesis conditions such as residual water content in the reaction mixture, the nature of the solvent, synthesis time, and temperature. In the past 10–15 years, there has been significant development in the direct functionalization of aromatic compounds with sulfur atoms in the presence of oxidizers and under UV irradiation. This method has been shown to produce linear polyphenylene sulfides with molecular weights up to 10000 under milder conditions. The review also covers applications of PPS in various industries such as automotive, aerospace, electrical, additive manufacturing, gas separation membranes and oil-in-water emulsions. An emerging application is the use of polyphenylene sulfide as substrates for photocatalysts in the oxidation reactions of organic compounds.

Keywords: polyphenylene sulfide, sulfur-containing polymers, additive technologies, 3D printing, membranes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-21-29

Введение

Бурное развитие таких областей, как микроэлектроника, биотехнологии, нанотехнологии, аддитивные технологии, авиастроение и автомобилестроение требует получения полимеров с лучшими эксплуатационными характеристиками. Особое внимание, благодаря своим высоким физико-химическим характеристикам – устойчивости к воздействию высоких температур, химической, гидростатической, радиационной устойчивости, высоким механическим свойствам – привлекли серосодержащие полимеры, такие как полифениленсульфид (ПФС), полифениленсульфон (ПФСФ), полифениленсульфидсульфон (ПФССС) и различные их модификации.

Крупнейшими мировыми производителями полифениленсульфида являются Toray Industries (Япония), DIC Corporation (Япония), Solvay S.A. (Бельгия), Kureha Corporation (Япония), Forton Industries LLC (Гонконг, КНР).

По данным агентств, специализирующихся на маркетинговых исследованиях, наблюдается значительный рост рынка полифениленсульфида. Компанией Exactitude consultancy [1] опубликованы данные исследований рынка, согласно которым объем рынка с 1,42 млрд долларов США в 2020 году вырастет до 3,05 млрд долларов США к 2029 году при темпе роста 8,85%. По данным Straits

research [2] объем мирового рынка полифениленсульфида оценивался в 1,53 млрд долларов США в 2021 году, и ожидается, что к 2030 году он достигнет 3,2 млрд долларов США при среднегодовом темпе роста 8,85%. Компания IMARC Group [3] делает прогноз, что с 1,8 млрд долларов США за 2023 год объем рынка вырастет до 2,7 миллиарда долларов США к 2032 году, демонстрируя темпы роста в 4,45%. По представленным Global Information [4] данным мировой рынок полифениленсульфидов достиг 2,6 млрд долларов США к 2022 году и, как ожидается, достигнет 5,3 млрд долларов США к 2030 году, увеличившись в среднем на 9,6%.

На рис. 1 показана динамика публикации по базе данных Semantic Scholar, на которой прослеживается рост интереса к данной тематике.

В связи с высокой потребностью рынка в обозначенных выше областях изучению свойств и методов синтеза ПФС и его сополимеров посвящен ряд обзоров [5–11]. Однако в них не в полной мере освещен вопрос влияния условий проведения процесса на физико-химические свойства (молекулярная масса (ММ), молекулярно-массовое распределение (ММР)) и не детализируется протекание побочных процессов в процессе синтеза. Данные характеристики являются необходимыми при дальнейшем прог-

нозировании технологических свойств полимера, так как основной задачей является получение продукта, востребованного в различных сферах применения.

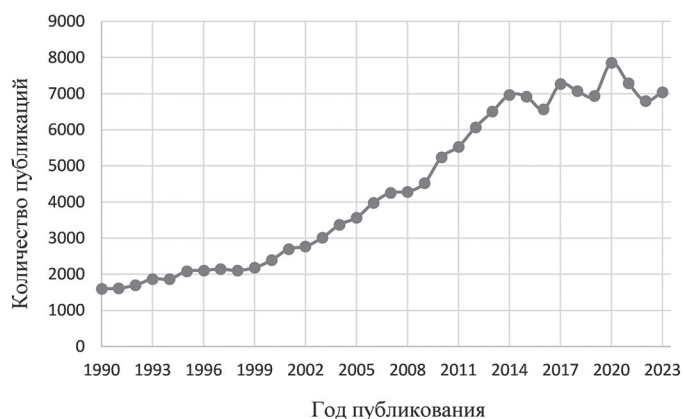


Рис. 1. Динамика публикации с 1990 по 2023 гг.

Сегодня на мировом рынке представлено несколько видов полифениленсульфидов. Так, фирма Solvay, исходя из свойств и структуры полимера, выделяет следующие виды: линейный, разветвленный и сшитый.

Линейный полифениленсульфид представляет собой материал с невысокими значениями молекулярной массы и механических свойств. Температура стеклования полимера составляет приблизительно 85°C, а температура плавления — около 285°C. Линейный полифениленсульфид в основном используется для изготовления покрытий [12]. Разветвленный полифениленсульфид обладает повышенной прочностью и ударной вязкостью, что делает его востребованным для изготовления волокон и смесей для литья под давлением. Сшитый полифениленсульфид обладает высокой термической стабильностью и устойчивостью к агрессивным химическим средам. Широко применяется в покрытиях и составах для литья под давлением [13, 14].

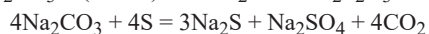
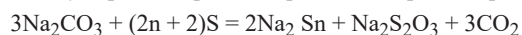
Рекомендованный диапазон средней молекулярной массы полифениленсульфида от 15000 и выше. Когда средняя молекулярная масса составляет менее 10000, снижается способность к формованию, а такие характеристики, как механическая прочность и химическая стойкость формованного изделия, ухудшаются. Оптимальные значения степени полидисперсности ПФС составляют 2,0–2,5. В случае, если степень дисперсии превышает 2,5, увеличивается содержание низкомолекулярного компонента, что приводит к снижению механических характеристик при переработке полимера, увеличению количества газообразования при нагревании и растворяющегося компонента при контакте с растворителем. Вязкость расплава ПФС не ограничена, но обычно в качестве предпочтительного диапазона можно привести диапазон от 5 до 10000 Па·с (300°C, скорость сдвига 1000 с⁻¹) [15].

Цель настоящего обзора — актуализировать состояние исследований о взаимосвязи условий синтеза ПФС с его технологическими характеристиками с учетом задач обеспечения технологической независимости и новой стратегии научно-технологического развития РФ в соответствующей области полимерного материаловедения.

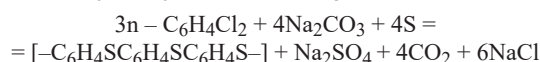
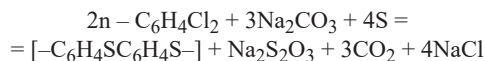
Синтез серосодержащих ароматических соединений

В 1947 году A.D. Macallum опубликовал статью [16] с описанием способа получения полифениленсульфида путем высокотемпературной поликонденсации дигалогенбензолов в смеси с элементарной серой и карбонатами щелочных металлов, протекающей при температуре 275–360°C.

В работе автор рассматривает первую стадию процесса: реакцию образования сульфида натрия из карбоната натрия и серы:



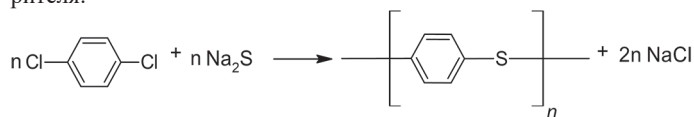
При дальнейшем нагревании избытка данной смеси с *n*-дихлорбензолом при 300–340°C было обнаружено, что в качестве побочных продуктов образуются растворимые соединения, такие как сульфат и тиосульфат, что связано с протеканием следующих реакций в процессе образования ПФС:



Согласно [17], полифениленсульфиды, полученные по данной технологии, содержат более одного атома серы в элементарном звене $[-\text{ArS}_m-]_n$, где $m = 1, 1,5 - 1,25$. Синтезированные таким образом ПФС представляют собой порошки с окраской от светлой до кремовой. Полученные фениленсульфидные смолы в порошкообразном состоянии обладают высокой термической и химической стойкостью. Молекулярная масса полимеров варьируется от 9000 до 17000. Однако из-за высокого экзотермического эффекта реакция в большинстве случаев протекала неконтролируемо, что не давало возможности получать стабильный продукт с высоким выходом. В связи с этим данный процесс не был реализован в промышленных масштабах.

В 1954 году фирма Dow Chemical выкупила патенты у A.D. Macallum и начала собственные исследования в данной области [18]. Ими был описан механизм [19], согласно которому реакция начинается с образования полисульфида через серию реакций окисления–восстановления типа нуклеофильного замещения между карбонатом щелочного металла и серой. Инициация полимеризации происходит за счет радикальной атаки серы на ароматическое кольцо с образованием полисульфидной боковой цепи. Рост цепи полимера протекает за счет последовательного нуклеофильного замещения сульфидными анионами галогениленсульфидов.

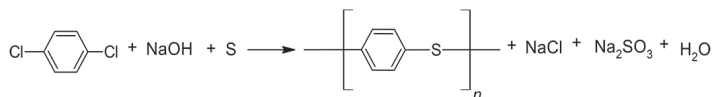
Работы Эдмондса и Хилла [20, 21] в рамках исследований фирмы Phillips Petroleum позволили наладить производственный процесс получения ПФС. Процесс, разработанный этой фирмой, основан на проведении реакции поликонденсации сульфида натрия с *n*-дихлорбензолом (*n*-ДХБ) в среде апротонного диполярного растворителя:



В качестве апротонных диполярных растворителей, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, могут быть использованы *N*-метилпирролидон-2 (*N*-МП), диметилформамид, диметилацетамид, гексаметиловый фосфортриамид, *N*-метилкапролактам, *N*-метил-имидазол и другие.

Поликонденсацию проводят в атмосфере инертного газа при ступенчатом подъеме температуры проведения синтеза от 230–260°C. Время проведения синтеза варьировалось от 17 до 91 часов. Выход полифениленсульфида составил от 60 до 84%. Температура плавления, полученного полифениленсульфида составляла 275–291°C. Необходимо отметить, что наибольший выход продукта удается получить при массовом соотношении сульфид натрия : *N*-метилпирролидон-2, равном 1:12.

Наилучшие результаты достигнуты при использовании гексаметиловый фосфортриамида. Так, в работах [22, 23], описывают получение ПФС реакцией *n*-дихлорбензола с серой и щелочью в данном растворителе. Взаимодействием *n*-дихлорбензола, элементарной серы и гидроксида натрия в мольном соотношении 1:1,5–2,2:3–4,4 соответственно по схеме:

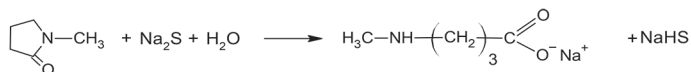


При температуре 200°C в течение 1–3 часов удается получить полифениленсульфид с выходом 91–99%. Синтезированные по данному способу полимеры представляют собой порошки белого цвета с молекулярной массой в пределах 12000–17000 с температурой плавления 290–305°C, устойчивые при нагревании на воздухе до 500°C.

Высокий выход продукта в среде гексаметиловый фосфортриамида объясняется тем, что среди перечисленных растворителей он обладает наибольшими электронодонорными свойствами ($\text{DN} = 38,8$) и значительным дипольным моментом (3,96 Д) [24]. Вместе с тем, главный недостаток этого растворителя состоит в его высокой токсичности. По этой причине наибольшее распространение полу-

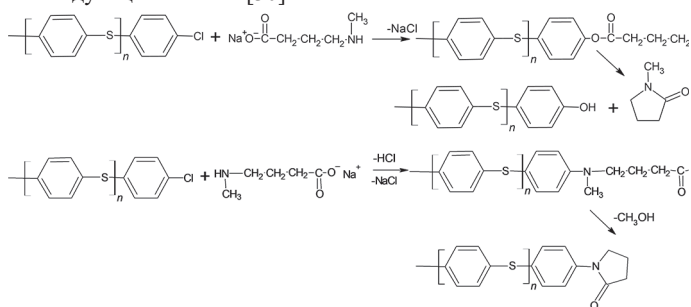
чила методика синтеза с использованием N-метилпирролидона-2 [25]. Кроме того, по сравнению с остальными растворителями, последний обладает наибольшей химической стабильностью.

Главным недостатком данного процесса получения ПФС является возможность протекания побочных реакций, связанных с невысокой химической устойчивостью растворителя [26]. При нагревании на воздухе N-МП окисляется до N-метилсукцинимид. В присутствии воды в реакционной массе N-метилпирролидон-2 способен гидролизиться с образованием N-метил-4-аминобутаноата натрия [27–29]:

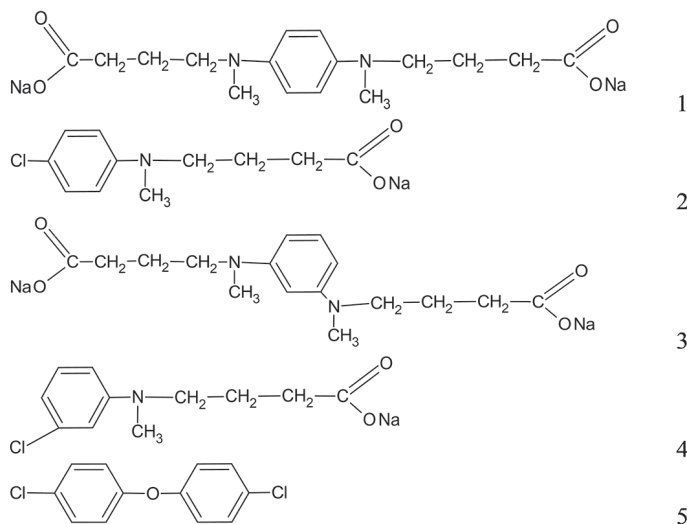


В дальнейшем данная реакция может протекать с образованием сероводорода, что приводит к потере растворителя и реагента, и, как следствие, к нарушению стехиометрии.

N-метил-4-аминобутаноат натрия вступает в реакцию с *n*-ДХБ, олигомерными промежуточными продуктами и самим полимером по следующим схемам [30]:



В дальнейшем Hong Yin, Yao Shen с сотрудниками было проведено исследование состава низкомолекулярных продуктов, получающиеся при синтезе полифениленсульфида, методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии [31]. Также было исследовано влияние соотношения дихлорбензола, N-метил-4-аминобутаноата натрия и воды на состав получаемых продуктов. Было установлено, что в качестве основных побочных продуктов образуются: 4,4'-[бензол-1,4-диилбис(метилимино)]дибутановая кислота (1), 4-[(4-хлорфенил)(метил)амино]бутановая кислота (2), 3,4-[бензол-1,4-диилбис(метилимино)]дибутановая кислота (3), 4-[(3-хлорфенил)(метил)амино]бутановая кислота (4) и 1,1'-оксис(4-хлорбензол) (5).



Продукты 1 и 2 образуются в результате протекания реакции нуклеофильного замещения атома хлора аминогруппой N-метил-4-аминобутаноата натрия. Образование соединений 3 и 4 объясняется промежуточным образованием ариленовых структур с отщеплением хлористого водорода с последующим присоединением N-метил-4-аминобутаноата натрия. Наличие в качестве побочного продукта соединения 5 объясняется гидролизом 1,4-дихлорбензола с промежуточным образованием *n*-хлорфенолята натрия, который в дальнейшем взаимодействует с исходным *n*-дихлорбензолом.

Выявлены закономерности влияния воды на свойства получаемого продукта путем исследования зависимости вязкости расплава / показателя текучести расплава от соотношения вода / N-МП [32]. Было показано, что чем меньше соотношение вода / N-метилпирролидон, тем выше вязкость расплава (рис. 2).

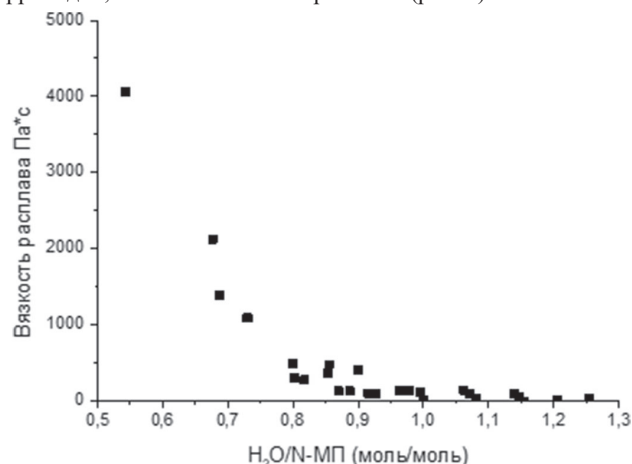


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава от соотношения вода / N-метилпирролидон [32].

Как показано в работах [31, 33], остаточное содержание воды в реакционной массе, которое не приводит к увеличению доли протекания побочных процессов, составляет 0,5–1,25 моль на 1 моль сульфида натрия. Превышение этого соотношения приводит как к снижению степени превращения *n*-ДХБ, так и к увеличению доли побочных продуктов.

Методом геляпроникающей хроматографии было исследовано влияние мольного соотношения реагентов (сульфида натрия и *n*-ДХБ), температуры и времени синтеза на молекулярную массу и полидисперсность (PD) получаемого полифениленсульфида (таблица 1) [34]. Условия синтеза: время форполиконденсации и время дополиконденсации равно двум часам, температура форполиконденсации – 180°C, температура дополиконденсации – 260°C.

В результате было установлено, что для получения высокомолекулярных полимеров с низким значением полидисперсности оптимальное соотношение составляет 3–6% мольного избытка Na₂S от количества *n*-ДХБ.

Таблица 1. Молекулярная масса и степень полидисперсности в зависимости от мольного соотношения *n*-ДХБ/Na₂S [34].

<i>n</i> (<i>n</i> -ДХБ)/ <i>n</i> (Na ₂ S)	M _n [10 ⁴ г/моль]	M _w [10 ⁴ г/моль]	PD
1,03 / 1	1,19	1,96	1,65
1 / 1	0,76	1,55	2,04
1 / 1,03	1,01	2,20	2,17
1 / 1,06	1,49	2,54	1,70
1 / 1,09	1,01	2,07	2,04

Таблица 2. Молекулярная масса и степень полидисперсности в зависимости от температурного режима [34].

Температура форполиконденсации, °C	Температура дополиконденсации, °C	M _n · 10 ⁻⁴ , г/моль	M _w · 10 ⁻⁴ , г/моль	PD
180	260	1,24	2,11	1,69
200	260	1,13	1,83	1,62
220	260	1,19	1,96	1,65
220	240	0,77	1,59	2,07
220	260	1,20	1,96	1,65
220	280	1,09	1,85	1,69

Было показано влияние температуры синтеза на молекулярно-массовые характеристики получаемого полифениленсульфида (таблица 2). Условия синтеза: Время форполиконденсации и время дополиконденсации равно 2 час., *n*-ДХБ – 2,5 моль, N-МП составляло 2,5 л, мольное соотношение *n*-ДХБ к Na₂S – 1,03:1

Молекулярная масса снижается с повышением температуры форполиконденсации. Высокая температура способствует активному расходованию реагентов и образованию полимера с низким ММР и высокой степенью полидисперсности [34].

Авторами [35] проводились исследования контроля качества получаемого продукта по остаточному содержанию хлора с помощью элементного анализа, в результате которых показано, что уменьшение остаточного хлора приводит к увеличению молекулярной массы полимера (таблица 3).

Таблица 3. Молекулярная масса по результатам анализа концевых групп [35].

Степень конверсии	Содержание хлора в ПФС, % (масс.)	Mn, г/моль
0,2398	3,99	919
0,4774	3,88	966
0,7056	1,91	2029
0,7911	2,14	1900
0,8373	1,76	2333
0,8867	1,47	2920
0,9673	1,26	4173

Следовательно, как было показано сотрудниками фирмы Ticona LLC, уменьшение содержания остаточного хлора в полимере приводит к увеличению технологических характеристик, например, вязкости расплава (таблица 4).

Таблица 4. Зависимость вязкости расплава от содержания остаточного хлора в ПФС [36].

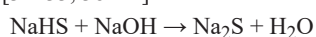
Пример	Вязкость расплава, Па·с	Содержание хлора в ПФС, % (масс.)
1	4	0,26
2	10	0,41
3	39	0,23
4	22	0,37
5	<3	0,24
6*	—	—
7**	8	0,40
8**	16	0,48

* полимер не был выделен из-за плохого результата кристаллизации

** полимер кристаллизовался после нейтрализации уксусной кислотой

ПФС можно получать, используя готовый сульфид натрия, который в промышленности выпускается в виде кристаллогидрата с содержанием воды 3–9 моль [33, 37]. Проведение реакции по данному методу включает в себя предварительную стадию обезвоживания кристаллогидрата сульфида натрия.

Для снижения себестоимости был разработан способ подготовки сульфидирующего агента реакцией гидросульфида натрия с гидроксидом натрия [31–33, 38–41]:



Авторами цитируемых работ [33–35, 37] предложен способ дегидратации кристаллогидрата сульфида натрия путем предварительной отгонки воды в смеси с N-метилпирролидоном с последующим добавлением *n*-дихлорбензола. Полученный полифениленсульфид выделяют подкислением реакционной массы соляной или уксусной кислотой и промывкой полимера ацетоном. Также разработан усовершенствованный способ с предварительной промывкой полимера N-МП с последующим подкислением и дополнительной отмывкой ацетоном или этанолом [41, 42].

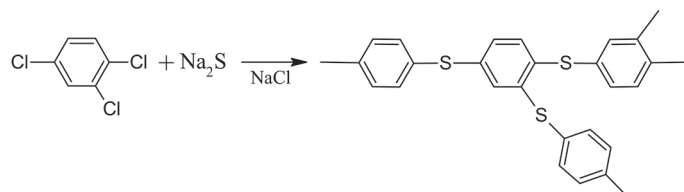
Проведены исследования по предварительному удалению воды при помощи азеотропообразователей, в качестве которых предложено использовать алкилбензолы, например, толуол [43], жирные кислоты C5–C6, например, гексановую, пентановую, изовалериановую и др. [44, 45]. Данная методика предназначена для повышения степени регенерации растворителя. Молекулярная масса полифениленсульфида, определенная методом гелепроникающей хроматографии, составляет 46000–47000.

Характеризуя полифениленсульфид, следует отметить его сравнительно высокую хрупкость и низкие значения относительного удлинения, что связано с жесткоцепным строением полимера. Максимальная кристалличность может достигать 70%. Вследствие этого могут возникать определенные ограничения при практическом применении ПФС.

В процессе плавления полифениленсульфид подвержен термическому окислению и реакции сшивания в кислородсодержащей

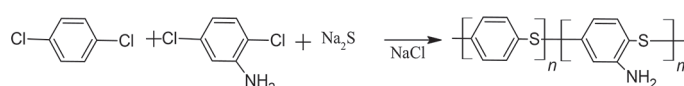
атмосфере, что приводит к снижению его текучести [45, 46]. С целью повышения эксплуатационных характеристик полифениленсульфида проводят различные вариации модификаций полимера.

Для повышения молекулярно-массовых характеристик полифениленсульфида на стадии синтеза в реакционную массу вводят разветвляющие или сшивающие агенты, которые представляют собой полигалогенированные органические соединения, например:



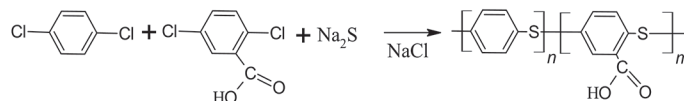
Данная модификация позволяет получать полимеры с вязкостью расплава от 20 до 110 Па·с (310°C, 1216 сек⁻¹) [47] или от 84000 до 1020000 Па·с (330°C, 2 сек⁻¹) [48]. Разветвленные ПФС могут перерабатываться в различные виды формованных изделий, пленок, листов, волокон и т.д. с помощью обычных процессов переработки расплава, таких как литье под давлением, экструзия, формование.

Модифицированные сополимеры с различным соотношением аминогрупп синтезируют реакцией нуклеофильного замещения *n*-ДХБ с 2,5-дихлоранилином и сульфидом натрия в N-МП при высоком давлении и температуре 220°C в присутствии катализатора [49].



Соотношение *n:m* может варьироваться в пределах от 99,5:0,5 до 98,5:1,5.

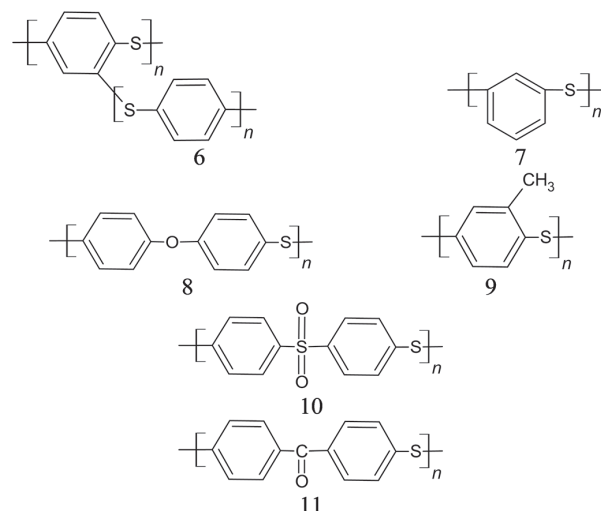
Аналогично получают сополимеры с различным содержанием карбоксильных групп, в качестве сомономера используют 2,5-дихлорбензойную кислоту [50]:



Соотношение *n:m* может варьироваться в пределах от 99:1 до 90:10.

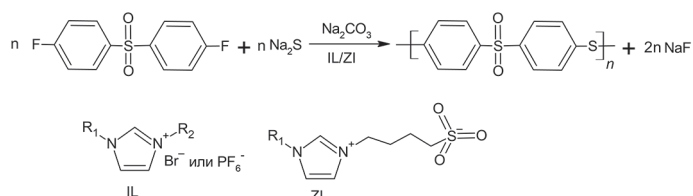
Введение в полифениленсульфид функциональных групп позволяет повысить его совместимость с наполнителями при изготовлении композиционных материалов.

Изучены модификации полифениленсульфидов путем добавления в цепь полимера фрагментов 6–11, содержание которых варьируется до 30 мол.% [51–55]:



Введение данных фрагментов позволяет повысить растворимость полифениленсульфидов и их совместимость с другими полимерами при изготовлении мембран и тонких подложек.

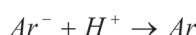
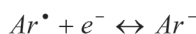
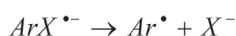
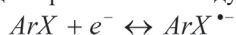
Из данного перечня продуктов наибольшее распространение получили полифениленсульфидсульфоны (ПФСС) (10). Так, в 2017 году был представлен новый подход к получению данных полимеров в ионных жидкостях (ИЛ) при атмосферном давлении [56]:



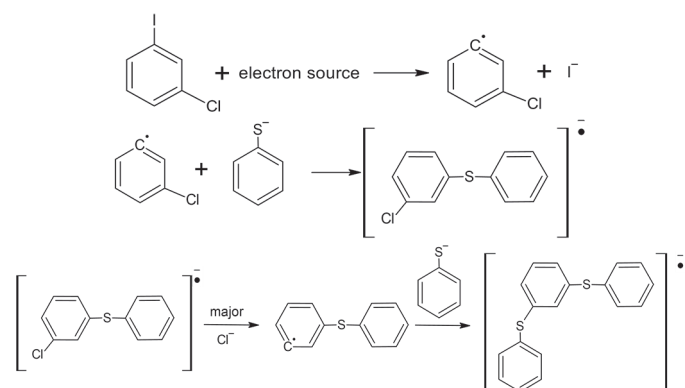
Такой метод синтеза также чувствителен к присутствию воды, поэтому для ее удаления используется толуол в качестве азеотропообразователя. Когда в качестве растворителя использовался N-МП для удаления толуола продувкой азотом требовалось 5–8 минут. При использовании IL в качестве растворителя время удаления толуола сократилось до 1–2 минут. Возможная причина в том, что N-МП обладает взаимной растворимостью с толуолом, в отличие от IL. Присутствие ионной жидкости типа ZI может значительно улучшить растворимость основной неорганической соли Na_2S , что позволяет получить ПФСС с высокой молекулярной массой (25000) и хорошим выходом (более 99%).

Фотохимическая функционализация галогенароматических соединений

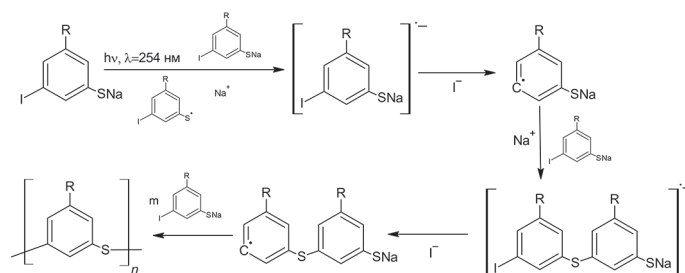
Изучение механизмов реакции нуклеофильного замещения с использованием свободных радикалов (SRN1) открыло возможность для получения полифениленсульфида в более мягких условиях [57–59]. Данные реакции протекают по следующему механизму:



Первые исследования проводились для получения дифенилсульфидов [59]:

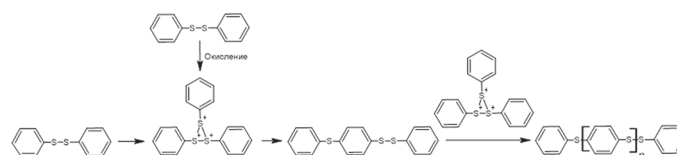


Полученные результаты позволили предположить, что интенсифицировать промышленный процесс можно ультрафиолетовым излучением. Были проведены исследования [60] по получению различных производных полифениленсульфидов с использованием УФ в ряде растворителей: диметилсульфоксид, ацетонитрил, метилхлорид. Однако молекулярная масса полифениленсульфида, полученного данным методом, не превышает 4000 г/моль.



Окислительная поликонденсация диарилдисульфидов

В работах [61–65] исследовано получение полифениленсульфида из дифенилдисульфида. Изучены методы разрыва дисульфидных мостиков с применением катализаторов: кислоты Льюиса [61], оксованадиевые комплексы [62–64], палладиевые комплексы [62, 65–67], персульфаты [61], хиноны [61] по общей схеме, представленной ниже:



По сравнению с методом получения ПФС поликонденсацией сульфида натрия с *n*-ДХБ, способ окислительной полимеризации имеет ряд преимуществ. В частности, может быть достигнут более высокий выход, высокая чистота продукта, а также получение ПФС линейной структуры, без разветвления или сшивания. Отметим, что в большинстве способов получения ПФС окислительной полимеризацией на стадии реакции фенилбис(фенилтио)иона сульфения (PhS(PhSSPh)^+) с фенильным кольцом олигомера образуется две структуры ПФС, в одной из которых присутствует дисульфидная связь. Это приводит к тому, что молекулярная масса ПФС, полученного этим способом, намного ниже, чем у продукта, полученного по методу Филлипса [20], и не превышает 10000. Как следствие, некоторые характеристики полимера ухудшаются и снижается температура плавления [61].

Авторы работы [68] изучали особенности синтеза высокотемпературных полифениленсульфидов, в котором полимеризация дифенилдисульфидных фрагментов проводилась в присутствии олигомеров полифениленсульфида. Более высокая кристалличность ПФС объясняется повышенной реакционной способностью концевой тиофенильной группы по сравнению с дисульфидной по отношению к иону сульфения, образующемуся при окислении дисульфида.

Основные направления применения полифениленсульфидов

Основной недостаток полифениленсульфида – высокий показатель текучести расплава (низкая вязкость), что затрудняет его переработку и вызывает необходимость разработки наполненных композиционных материалов.

Повышение ударопрочности и эластичности достигается за счет введения в полимер функционализированных полиолефинов [69, 70] (полиэтилен, содержащий реакционноспособные группы). Такая модификация полифениленсульфида приводит к уменьшению показателя текучести расплава полимера практически пропорционально количеству вводимого модификатора. Однако было показано [71], что увеличение концентрации функционализированных полиолефинов выше 25 масс.% нецелесообразно из-за ухудшения совместимости, что сказывается на стадии экструзии, приводя к расслоению и пульсации расплава.

Для повышения прочностных характеристик композиции на основе ПФС, модифицированного функционализированным полиэтиленом, армируются стекловолокном. Такие композиции проигрывают в термостойкости: температура начала потери массы составляет 420°C. Это объясняется наличием реакционноспособных непредельных и эпоксидных групп в составе сополимера [71]. Несмотря на это, стеклонеполненные полифениленсульфиды соответствуют ТУ и пригодны для применения в специальных видах техники. Длительная изотермическая выдержка образцов стеклонеполненного ПФС марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 при 150°C в течение 2000 часов на воздухе не изменяет физико-механические и электрофизические характеристики. Старение при температуре 260°C приводит к изменению уровня характеристик материала, не превышающему 50%, так прочность при разрыве уменьшается с 194 до 138 МПа, а ударная вязкость по Шарпи с 54 до 27 кДж/м² при выдержке в течение 720 часов [72].

В обзоре [9] представлено описание композиционных материалов на основе полифениленсульфида, указаны широко используемые наполнители: углеродное и стекловолокно. Отмечено, что наполнение полифениленсульфида значительно улучшает прочностные характеристики.

Наполненные филаменты на основе полифениленсульфидов в последнее время все шире используются в аддитивной технологии 3D-печати благодаря сочетанию высоких технологических и эксплуатационных свойств [73]. Обширные исследования показывают, что использование полифениленсульфида в смеси с различными полимерами [74, 75]: стиролбутадиен (SBS), сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (ABS), сополимер этилена

с винилацетатом (EVA) – приводит к достаточно хорошим результатам. Имеются сведения о материале, включающем 15% армированного углеволокном полифениленсульфида и содержащем дополнительно 2,5–20 масс.% полиэфиримида-силоксана [76].

Обычно филаменты из полифениленсульфида, армированного углеволокном, получают смешением ПФС с волокном, антиоксидантом и другими ингредиентами. Далее смесь нагревают до образования расплавленного материала и ekstrудируют с последующей подачей на роликовый пресс и матрицу для волочения нити [77].

Основным фактором, негативно влияющим на механические свойства композитов для 3D-печати методом FDM, является плохая межслоевая адгезия между волокном и матрицей из-за неполярности и химической инертности углеродного волокна. Чтобы компенсировать данные ограничения и повысить межслоевую адгезию волокна к матрице и термомеханическое уплотнение, авторы [78] используют метод горячего прессования. В тестах динамического механического анализа метод послойной укладки приводит к повышению модуля упругости гибридных ламинатов углеволокно / ПФС. Отмечается, что модуль упругости растет при использовании метода послойной укладки для композита. На повышение этого показателя также влияет и увеличение времени воздействия давления, в том числе за счет лучшего сцепления между слоями.

Исследования влияния параметров 3D-печати на свойства изделий из ПФС показали, что на механические свойства образцов влияют масса ekstrудированной нити из расплава и рисунок печати во внутреннем слое [79].

Температура печати существенно влияет на текучесть и процесс затвердевания филаментной нити. Это, в свою очередь, влияет на межслойную адгезию и качество поверхности изделия на этапе охлаждения. При повышении температуры печати имеет место увеличение модуля Юнга и предела прочности при растяжении. Эти результаты иллюстрируют тенденцию изменения свойств при растяжении в зависимости от степени кристалличности [80].

Выбор оптимальных параметров печати осуществляется на основе статистического метода "response surface" (RSM) [81]. Для улучшения характеристик, а именно модуля Юнга, прочности при растяжении и степени кристалличности, необходимо проводить подбор основных параметров печати: температуры сопла, скорости печати и толщины слоя. В этой же работе установлено, что наибольшее влияние оказывает толщина слоя. Согласно статистическим расчетам, оптимальные уровни факторов были достигнуты при температуре сопла 338°C, скорости печати 30 мм/с и толщине слоя 0,17 мм.

В работах [82–84] исследуется влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства филамента из ПФС. По сравнению с гомополимером, композитный материал УНТ/ПФС обладает значительно большей механической прочностью [82] и отличными показателями теплопроводности [83]. По сравнению с печатью из ненаполненного ПФС прочность при растяжении и на изгиб при наполнении нанотрубками увеличивается на 26% и 29%, соответственно [84]. Применение УНТ способствовало повышению эффективности теплопередачи и кристалличности ПФС в процессе 3D-печати, а также трибологических характеристик.

В 2020 году было обнаружено [85, 86], что несимметричная структура и различие в электроотрицательности между атомами в полифениленсульфиде способствуют накоплению микроскопической поляризации. Генерируемые собственные поляризационные электрические поля регулируют распределение заряда в темноте и способствуют фотоиндуцированному разделению зарядов при световом облучении, что чрезвычайно полезно для фотокаталитической активности. Таким образом, было выявлено, что полифениленсульфид обладает фотокаталитическими свойствами. Так, было показано, что при применении ПФС в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида он проявляет высокую фотокаталитическую активность, и конечный продукт может быть получен с выходом 96%.

Полифениленсульфид широко применим для изготовления мембран, использующихся в самых разных областях. Например, созданы мембраны на основе наноразмерного диоксида титана (TiO₂) и полифениленсульфида [87], которые могут применять-

ся для утилизации органических загрязнителей. Мембрана ПФС стабильна при температурах до 240°C и в контакте с сильно кислыми и щелочными средами. Благодаря этому мембраны являются перспективными материалами для использования в качестве подложек фотокатализаторов.

Основной метод получения мембран заключается в том, что полимер растворяют при нагревании в растворителе с высокой температурой кипения. Затем раствор охлаждают, в процессе образуются две фазы – полимер и разбавитель. Впоследствии разбавитель удаляется подходящим экстрагентом с образованием микропористой мембраны [88].

Проведены исследования [89] мембран из полифениленсульфида, полученных методом термоиндуцированного фазового разделения (TIPS). В качестве разбавителя была выбрана смесь дифенилкетона и дифенилсульфона, а дибутилсебакат использовался в качестве вспомогательного разбавителя. Как правило, при использовании только одного разбавителя не удается эффективно регулировать структуру мембраны ПФС в процессе нанесения. Для повышения эксплуатационных характеристик мембран в раствор для заливки необходимо добавить небольшое количество вспомогательного разбавителя, чтобы снизить совместимость полимера со смешанными разбавителями. Ключевым фактором, определяющим исходный состав процесса разделения фаз, а также структуру мембраны, является концентрация полимера, так как повышенная вязкость систем ПФС / дибутилсебакат / дифенилкетон снижает степень разделения фаз. В качестве перспективного материала мембрана на основе ПФС может применяться для очистки воды, особенно от органических растворителей, высокотемпературных жидкостей, отходов, содержащих сильные кислоты и щелочи.

Полифениленсульфид является эффективной добавкой к полисульфону (ПСФ) при изготовлении мембран для очистки газов [90]. Катионполисульфоновые мембраны были получены с использованием полисульфона и растворителя N-МП. ПФС в качестве наполнителя добавляется в количестве 1, 5 и 10 масс.%. Мембраны ПСФ/ПФС были изготовлены с использованием технологии инверсии фазы, индуцированной растворителем [91, 92]. Процедура включает приготовление раствора полимера и последующее погружение его в ванну с термодинамически невыгодным растворителем. В результате обмена растворителями мембрана разделяется на два слоя: плотный верхний и проницаемый нижний.

Использование мембран с большим содержанием ПФС при разделении метана не приводит к значительному увеличению селективности разделения по сравнению с CO₂ и H₂. Присутствие сульфидной функциональной группы может повысить проницаемость газообразного CO₂ посредством кислотно-щелочных взаимодействий. Введение 5 масс.% ПФС приводит к заметному увеличению проницаемости CO₂ (на 376%), в то время как 10 масс.% ПФС повышает проницаемость H₂ на 191%.

Коррозионная стойкость, сбалансированные механические показатели и определенные каталитические свойства обуславливают применение полифениленсульфида для разделения водонефтяных эмульсий. Показано, что огромную роль в их разделении играют волокнистые мембраны [93, 94]. Поэтому было предложено [95] комбинировать полифениленсульфид с цеолитоподобным имидозолатным каркасом ZIF-8 с целью увеличения гидрофильных свойств. Чтобы реализовать хороший рост наночастиц ZIF-8 на мембранах из волокон ПФС, предварительно проводится нитрование полимера [96]. Данный подход позволяет достичь 95% селективности разделения масла и воды после 14 циклов.

ПФС является диэлектриком неоднородной структуры. При воздействии электрического поля в нем происходят такие поляризационные процессы, как ионная, электронная, ионно-релаксационная и структурная поляризация [97]. Так была найдена перспективная область применения полифениленсульфида в качестве полимерного электролита для металлических аккумуляторов [98, 99].

Композиционные материалы на основе ПФС, армированного углеводородным волокном, нашли свое применение для изготовления деталей аэрокосмического назначения, например, для сварки ребра с поверхностью методом наплавления и для изго-

товления передней части носа самолета, а также деталей интерьера авиационных и космических аппаратов [100, 101].

Заключение

Таким образом, представленная информация свидетельствует о том, что для получения полифениленсульфидов с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением необходимо строго контролировать содержание воды в растворителе. Повышение мольного соотношения вода / Na_2S выше 1,25 моль/моль приводит к гидролизу растворителя с образованием *N*-метил-4-аминобутаноата натрия. Взаимодействие последнего с исходным *p*-дихлорбензолом, а также с концевыми атомами хлора растущей полимерной цепи приводит к обрыву цепи, понижению выхода и ухудшению физико-химических свойств полимера.

Применение УФ-индуцированных превращений дифенилдисульфидов является одним из перспективных способов получения ПФС линейной структуры с молекулярной массой до 10000.

Большой практический интерес представляет также использование ПФС в аддитивной технологии 3D-печати, при разработке высокоэффективных мембран и носителей фотокатализаторов в органическом синтезе.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке ВолГТУ в рамках научного проекта № 17/633-24.

Литература

1. Polyphenylene Sulfide Market. Exactitude consultancy. // URL: <https://exactitudeconsultancy.com/reports/23541/polyphenylene-sulfide-market>.
2. Polyphenylene sulfide market. Straits research. URL: <https://straits-research.com/report/polyphenylene-sulfide-market>.
3. Polyphenylene Sulfide (PPS) Market. IMARC Group. URL: <https://www.imarcgroup.com/polyphenylene-sulfide-market#:~:text=Some%20of%20the%20major%20players,Industries%20Inc.%2C%20and%20Tosoh%20Corporation>.
4. Global Polyphenylene Sulfide (PPS) Market – 2023 – 2030. Global Information. URL: <https://www.giiresearch.com/report/dmin1401296-global-polyphenylene-sulfide-pps-market.html>
5. Rahate A.S., Nemade K.R., Waghuley S.A. Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications // *Rev. Chem. Eng.* 2013. V. 29, N6. P. 471–489. DOI: 10.1515/revce-2012-0021.
6. Zuo P., Tcharkhtchi A., Shirinbayan M., Fitoussi J., Bakir F. Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications-A Review // *Macromol. Mater. and Eng.* 2019. V. 304, N5. P. 1–27. DOI: 10.1002/mame.201800686.
7. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. О синтезе полифениленсульфида и сополимеров на его основе реакцией неравновесной поликонденсации // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62, Вып. 3. С. 4–14. DOI: 10.6060/ivkkt0196203.5830.
8. Ахмадуллин Р.М., Ирдинкин С.А., Шкодич В.Ф., Раков А.В., Фарахов М.М., Сайфуллин И.Н., Ахмадуллина А.Г., Антипин И.С. Разработка технологии получения полифениленсульфида // *Журнал прикладной химии.* 2022. Т. 95, Вып. 7. С. 885–893. DOI: 10.31857/S0044461822070076.
9. Choi M., Lee J., Ryu S., Ku B.-Ch. Fabrication and Applications of Polyphenylene Sulfide (PPS). *Composites: A Short Review // Composites Research.* 2020. V. 33, N3. P. 91–100. DOI:10.7234/composres.2020.33.3.091.
10. Gao Y., Zhou X., Zhang M., Lyu L., Li Zh. Polyphenylene Sulfide-Based Membranes: Recent Progress and Future Perspectives // *Membranes.* 2022. V. 12, N10. P. 924. DOI: 10.3390/membranes12100924.
11. Montagna L.S., Kondo M.Y., Callisaya E.S., Mello C., Souza B.R., Lemes A.P., Botelho E.C., Costa M.L., Alves M.C.S., Ribeiro M.V., Rezende M.C. A review on research, application, processing, and recycling of PPS based materials // *Polimeros: Ciencia e Tecnologia.* 2022. V. 32, N1. P. e2022005. DOI: 10.1590/0104-1428.20210108.
12. Zh. Mei, D. Chung. Effect of heating time below the melting temperature on polyphenylene sulfide adhesive joint development // *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 2000. V. 20, N4. P. 273–277. DOI: 0.1016/S0143-7496(99)00056-1.
13. Comparison of Ryton. PPS Types. Solvay. <https://www.syensqo.com/en/brands/ryton-pps/documents>.
14. Polyphenylene Sulfide. Fortron PPS. Celanese. <https://www.celanese.com/products/fortron-polyphenylene-sulfide>.
15. Horiuchi Sh., Yamauchi K. Polyarylene sulfide and process for production thereof. Patent JP5594385B2. 2013.
16. Macallum A.D. A dry synthesis of aromatic sulfides: phenylene sulfide resins // *J. Org. Chem.* 1947. V. 13, N 1. P. 154–159. DOI: 10.1021/jo01159a020.
17. Macallum A.D. Process for producing aromatic sulfide and the resultant products Patent US2538941. 1948.
18. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials. Springer Science and Business Media. 2013. 403 p.
19. Lenz R.W., Carrington W.K. Phenylene Sulfide Polymers. I. Mechanism of the Macallum Polymerization // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 41, N138. P. 333–358. DOI:10.1002/POL.1959.1204113828.
20. Hill H.W. Polyphenylene Sulfide: Stability and Long-Term Behavior // *ACS Symposium Series.* 1979. V. 95. P. 183–197. DOI: 10.1021/bk-1979-0095.ch013.
21. Edmonds J.T., Hill H.W. Production of polymers from aromatic compounds. Patent US 3354129. 1967.
22. Антоник Л.М., Анненкова В.З., Шафеева И.В., Одинцов В.В., Воронков М.Г. Поликонденсация галогенаренов с сульфидом натрия и особенности роста макромолекул // *Высокомолек. соединения. Сер. А.* 1991. Т. 33, №6. С. 1311–1320.
23. Антоник Л.М., Анненкова В.З., Одинцов В.В., Воронков М.Г. Способ получения высокотермостойких полифениленсульфидов. Авторское свидетельство СССР №1462769. 1995.
24. Reichardt Ch., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 4th Ed. John Wiley & Sons. 2011. 718 p.
25. Fahey D.R., Ash C.E. Mechanism of Poly(*p*-phenylene sulfide) Growth from *p*-Dichlorobenzene and Sodium Sulfide // *Macromol.* 1991. V. 24, N 5. P. 4242–4249. DOI:10.1021/MA00015A003.
26. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. *N*-метилпирролидон: получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат. 2005. 703 с.
27. Berruoco C., Alvarez P., Venditti S., Morgan T.J., Herod A.A., Millan M., Kandiyoti R. Sample contamination with NMP-oxidation products and byproduct-free NMP removal from sample solutions // *Energy Fuels.* 2009. V. 23, N6. P. 3008–3015. DOI: 10.1021/ef900036m.
28. Ou Y.J., Wang X.M., Lei L.Ch., Zhu Y.L., Li X.L. The Effects of Alkali and Temperature on the Hydrolysis Rate of *N*-methylpyrrolidone // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science.* 2017. V. 100, N1. P. 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/100/1/012036.
29. Chiong H.A. Method of polyarylene sulfide precipitation. Patent US10882959 B2. 2021.
30. Gies A.P., Geibel J.F., Hercules D.M. MALDI-TOF MS study of poly (*p*-phenylene sulfide) // *Macromol.* 2010. V. 43, N2. P. 943–951. DOI: 10.1021/ma902117u.
31. Yin H., Shen Y., Chen Zh., Yuan Sh., Chen X., Wang Sh., Jia Y., Jiang J., Jia J., Deng H. A new insight into the reaction mechanism in preparation of poly(phenylene sulfide) // *e-Polymers.* 2022. V. 22, N1. P. 973–985. DOI: 10.1515/epoly-2022-0084.
32. Zhang D., Liao B. Method for continuously dehydrating multi-water sodium sulfide in polyphenylene sulfide production. Patent CN114106328A. 2022.
33. Guo R., McGrath J.E. *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* Elsevier. 2012. V. 5. P. 377–430. DOI: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00153-9.
34. Zhou Y., Cheng B., Li Zh., Shen D., Zhang Sh., Feng H., Zhang L., Zhang M. The High Temperature Gel Permeation Chromatography Study on Poly(phenylene sulfide) Linear Chain Propagation // *Adv. Mater. Res.* 2010. V. 139–141. P. 661–665. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.139-141.661>.
35. Rajan C.R., Ponrathnam S., Nadkarni V.M. Poly(phenylene Sulfide): Polymerization Kinetics and Characterization // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. P. 4479–4490. DOI:10.1002/APP.1986.070320416.
36. Chiong H., Haubs M., Feord D., Leonard S., Grayson J., Nekkan-ti V. Multi-stage process for forming polyarylene sulfides. Patent US9587074B2. 2017.
37. Kyriacos D. *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition).* Elsevier Ltd. 2017. P. 545–615. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00021-9.

38. Suzuki K., Takaki K., Suzuki Y. Method of producing polyarylene sulfide. Patent US9896548B2. 2018.
39. Fodor J.S., South. A. System and method for reducing off-gassing of polyphenylene sulfide. Patent US8263734B2. 2012.
40. Mi K.H., Sukyung O., Ho Sh.J. Method for preparing polyarylene sulfide. Patent KR20210027977A. 2021.
41. Fu H., Hu N., Zhang Zh., Yang Y. Polyphenylene sulfide desalting method. Patent CN104371103A. 2015.
42. Fink J.K. High Performance Polymers (Second Edition). // William Andrew Publishing. 2014. P. 129–151. DOI: 10.1016/B978-0-323-31222-6.00005-4.
43. Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mikitaev A.K. Development of an Efficient Method for Polyphenylene Sulfide Production // Inorg. mater. appl. Res. 2018. V. 9, N4. P. 634–638. DOI: 10.1134/S2075113318040226.
44. Chen Zh., Li W., Li H., Lian M., Yin H., Zhou G., Zheng X. Fiber grade polyphenylene sulfide resin synthesis method. Patent US9567440B2. 2017.
45. Li W., Yin H., Chen Zh., Hu B., Zhou G., Deng H., Lian M., Zhang X., Li Q., Zhao J. Preparation method of polyphenylene sulfide resin, and polyphenylene sulfide resin prepared thereby. Patent US11440996B2. 2022.
46. Калугина Е.В., Битт В.В., Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Исследования термических характеристик полифениленсульфидов // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 25–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-25-29.
47. Akihiro K., Takaki K.-I., Yoshida Y., Sato H. Fiber grade polyphenylene sulfide resin synthesis method. Patent US9567440B2. 2017.
48. Suzuki K., Sato H. Branched polyarylene sulfide resin, process for producing the same, and use thereof as polymeric modifier. Patent EP1837359B1. 2005.
49. Ren H.-H., Xu D.-X., Yu T., Yang J.-Ch., Zhang G., Wang X.-J., Yang J. Effect of polyphenylene sulfide containing amino unit on thermal and mechanical properties of polyphenylene sulfide/glass fiber composites // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 135, N6. P. 45804. DOI:10.1002/app.45804.
50. Ren H.-H., Xu D.-X., Yan G.-M., Zhang G., Wang X.-J., Long Sh.-R., Yang J. Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 146. P. 65–72. DOI: 10.1016/j.compscitech.2017.03.021.
51. Kultys A. Sulfur-Containing Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley and Sons, Inc. 2010. P. 239–266.
52. Cetina-Mancilla E., Reyes-Garcia G., Rodriguez-Molina M. Zolotukhin M.G., Vivaldo-Lima E., Gonzalez-Diaz M., Ramos-Ortiz G. Room temperature, simple and efficient synthesis and functionalization of aromatic poly(arylene sulfide)s, poly(arylene sulfoxide)s and poly(arylene sulfone)s // European Polym. J. 2022. V. 184. P. 111800. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111800.
53. Horiuchi Sh., Ishio A., Saitoh K. Method for producing a polyarylene sulfide. Patent US7115704B2. 2006.
54. Kent E. M. Inferred water analysis in polyphenylene sulfide production. Patent KR100896116. 2009.
55. Horiuchi Sh., Koji Ya. Process for producing polyarylene sulfide. Patent JP4432971B2. 2010.
56. He D., Wu Y., Liu Zh., Zhao T. The synthesis of poly(phenylene sulfide sulfone) in ionic liquids at atmospheric pressure // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 39604–39610. DOI: 10.1039/C7RA04627H.
57. Halla F. M., Pinson J., Saveant J.M. Hydrogen atom abstraction and solvent involvement in the electrochemistry of haloaromatics: Reduction of 4-bromobenzophenone in dimethylsulfoxide // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89, N2. DOI: 10.1016/S0022-0728(78)80196-X.
58. Costentin C., Robert M., Saveant J.-M. Fragmentation of Aryl Halide π Anion Radicals. Bending of the Cleaving Bond and Activation vs Driving Force Relationships // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, N49. P. 16051–16057. DOI: 10.1021/ja045989u.
59. Bunnett J.F., Creary X. «Nucleophilic» Replacement of Two Halogens in Dihalobenzenes without the Intermediacy of Monosubstitution Products // J. Org. Chem. 1974. V. 39, N24. P. 3611–3612. DOI: 10.1021/jo00938a044.
60. Heine N.B., Studer A. Poly(paraphenylene sulfide) and Poly-(metaphenylene sulfide) via Light-Initiated $S_{RN}1$ -Type Polymerization of Halogenated Thiophenols // Macromol. Rapid Commun. 2016. V. 37, N18. P. 1–5. DOI: 10.1002/marc.201600254.
61. Liu Y., Li Y., Yan X., Yan J., Li M., Cui Y. Why Synthesizing Poly(1,4-Phenylene Sulfide) through Oxidative Polymerization Has not so far Been Adopted as the Industrial Process // Mater. Sci. Forum. 2017. V. 896. P. 47–56. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.896.47.
62. Aida F., Takatori Y., Kiyokawa D., Nagamatsu K., Nishide H., Oyaizu K. Poly(1,4-phenylene sulfide) (PPS) synthesis via oxidative polymerization of diphenyl disulfide: Mechanistic insight into the selective formation of 1,4-thiophenylene chain // Chem. Lett. 2015. V. 44, N6. P. 767–769. DOI:10.1246/cl.150146.
63. Aida F., Takatori Y., Kiyokawa D., Nagamatsu K., Oyaizu K., Nishide H. Enhanced Catalytic Activity of Oxovanadium Complexes in Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 2087–2091. DOI: 10.1039/C5PY01980J.
64. Nishide H., Koyaizu K., Takatori Y., Nagamatsu K., Kiyokawa D., Aida F. Method of manufacturing polyarylene sulfide. Patent JP2015048441A. 2015.
65. Yamashita K., Horiuchi S., Yamauchi K. Process for producing polyarylene sulfide compound—Patent JP2008163223A. 2008.
66. Watanabe S., Saito S., Hirai M., Oyaizu K. Synthesis of methylated phenylene sulfide polymers via bulk oxidative polymerization and their heat curing triggered by dynamic disulfide exchange // Polym. J. 2022. V. 54, N1. DOI: 10.1038/s41428-021-00557-0.
67. Horiuchi S., Yamamoto D., Kaiho Sh., Yamashita K., Yokoe M., Osa-to K., Yamauchi K. Well-Controlled Synthesis of Poly (phenylene sulfide) (PPS) Starting from Cyclic Oligomers // Macromol. Symp. 2015. V. 349. P. 9–20. DOI: 10.1002/masy.201300221.
68. Aida F., Takasu N., Takatori Y., Nishide H., Oyaizu K. Synthesis of Highly Crystallized Poly(1,4-phenylene sulfide) via Oxygen-Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017. V. 90, N 7. P. 843–846. DOI:10.1246/bcsj.20170055.
69. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В., Саморядов А.В., Приказчиков А.В. Модификация полифениленсульфида с помощью добавок // Конструкции из композиционных материалов. 2016. Вып. 143. №3. С. 51–57.
70. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцева М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Термостабильность, стабилизация, технологические примеси полифениленсульфидов // Полимерные трубы. 2018. Вып. 62. №4. С. 54–58.
71. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: физико-механические и термические свойства // Пластические массы. 2019. №7–8. С. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
72. Саморядов А.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость // Пластические массы. 2020. №5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
73. THERMAX PPS [POLYPHENYLENE SULFIDE]. 3DXTECH Additive Manufacturing. URL: <https://www.3dxttech.com/product/thermax-pps>.
74. Nara S., Oyama H.T. Effects of partial miscibility on the structure and properties of novel high performance blends composed of poly(p-phenylene sulfide) and poly(phenylsulfone) // Polym. J. 2014. V. 46. P. 568–575. DOI: 10.1038/pj.2014.21.
75. Kim S., Hong I.-K., Lee S. Modification of Linear Polyphenylene Sulfide with Functional Elastomers and Its Properties // Polym. Korea. 2013. V. 37, N3. P. 399–404. DOI: 10.7317/pk.2013.37.3.399.
76. Sweeney C.B., Vano R., Mulholland T.C., Nagabandi N. Polyphenylene sulfide blends for three-dimensional printer filament. Patent 2023086857A1. 2023.
77. Lyu Y., Koutsos V., O’Bradaigh C., Yang D. Improving the interfacial adhesion between recycled carbon fibres and polyphenylene sulphide by bio-inspired dopamine for advanced composites manufacturing // J. Compos. Mater. 2024. V. 57, N24. DOI: 10.1177/00219983231194391.
78. Hu J., Mubarak S., Li K., Huang X., Huang W., Zhuo D., Li Y., Wu L., Wang J. The Micro-Macro Interlaminar Properties of Continuous Carbon Fiber-Reinforced Polyphenylene Sulfide Laminates Made by Thermocompression to Simulate the Consolidation Process in FDM // Polymers. 2022. V. 14, N 2. DOI: 10.3390/polym14020301.
79. Geng P., Zhao J., Gao Zh., Wu W., Ye W., Li G., Qu H. Effects of Printing Parameters on the Mechanical Properties of High-Performance Polyphenylene Sulfide Three-Dimensional Printing // 3D Print Addit. Manuf. 2021. V. 8. N1. P. 33–41. DOI: 10.1089/3dp.2020.0052.

80. Magri A.E., Vaudreuil S., Mabrouk K., Touhami M.E. Printing temperature effects on the structural and mechanical performances of 3D printed Poly(phenylene sulfide) material // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V.783, N1. P. 012001. DOI:10.1088/1757-899X/783/1/012001.
81. Magri A.E., Mabrouk K.E., Vaudreuil S., Touhami M.E. Experimental investigation and optimization of printing parameters of 3D printed polyphenylene sulfide through response surface methodology // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 138, N 1. P. 49625. DOI: 10.1002/app.49625.
82. Yu S., Wong W.M., Hu X., Juay Y.K. The characteristics of carbon nanotube-reinforced poly (phenylene sulfide) nanocomposite // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113, N 6. P. 3477–3483. DOI: 10.1002/app.30191.
83. Lv C., Wang H., Liu Z., Wang C., Li H., Zhao Y., Zhu Y. A fluorine-free superhydrophobic PPS composite coating with high thermal stability, wear resistance, corrosion resistance // Prog. Org. Coat. 2017. V. 110. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.049.
84. Pan Sh., Shen H., Zhang L. Effect of carbon nanotube on thermal, tribological and mechanical properties of 3D printing polyphenylene sulfide // Additive Manufacturing. 2021. V. 47. P. 102247. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102247.
85. Fan Y., Ben H., Li L., Meng S., Zhang S., Zheng X., Zhang J., Yin L., Chen Sh. A novel metal-free photocatalyst polyphenylene sulfide: Synthesis, characterization and performance evaluation // Appl. Catal., B. 2020. V. 274. P. 119073. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119073.
86. Atashkadi M., Mohadesi A., Karimi M.A. Mohammadi S.Z., Aghaei V.H. Preparation, Characterization, and Application of Novel Ternary PPS/PVA/Fe₃O₄ Nanocomposite for Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue // J. Clust. Sci. 2024. V. 35. P. 497–518. DOI: 10.1007/s10876-023-02489-6.
87. Yang Ch., Han N., Zhang W., Wang W., Li W., Xia B., Han Ch., Cui Zh., Zhang X. Adhesive-free in situ synthesis of a coral-like titanium dioxide@poly(phenylene sulfide) microporous membrane for visible-light photocatalysis // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 1382–1393. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.215.
88. Pan J., Xiao Ch., Huang Q., Liu H., Hu J. ECTFE porous membranes with conveniently controlled microstructures for vacuum membrane distillation // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. N46. P. 23549–23559. DOI: 10.1039/C5TA07629C.
89. Wang X., Li Zh., Zhang M., Fan T., Cheng B. Preparation of a polyphenylene sulfide membrane from a ternary polymer/solvent/non-solvent system by thermally induced phase separation // RSC Adv. 2017. V. 7, N17. P. 10503–10516. DOI: 10.1039/C6RA28762J.
90. Junaidi A., Zulfiani U., Khomariyah S., Gunawan T., Widiastuti N., Sazali N., Wan Salleh Wan N. Utilization of polyphenylene sulfide as an organic additive to enhance gas separation performance in polysulfone membranes // RSC Adv. 2024. V. 14. N 4. P. 2311–2319. DOI: 10.1039/D3RA06136A.
91. Dong X., Al-Jumaily A., Escobar I. Investigation of the Use of a Bio-Derived Solvent for Non-Solvent-Induced Phase Separation (NIPS) Fabrication of Polysulfone // Membranes. 2018. V. 8, N2. P. 23. DOI: 10.3390/membranes8020023.
92. Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.V. Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50, N 7. P. 3798–3817. DOI: 10.1021/ie101928r.
93. Wei Y.B., Qi H., Gong X., Zhao S.F. Specially Wettable Membranes for Oil–Water Separation // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 5, N23. P. 1800576. DOI: 10.1002/admi.201800576.
94. Yan X., Xiao X., Au C., Mathur S., Huang L., Wang Y., Zhang Z., Zhu Z., Kipper M.J., Tang J., Chen J. Electrospinning nanofibers and nanomembranes for oil/water separation // J. Mater. Chem. A. 2021. V.9, N38. P. 21659–21684. DOI: 10.1039/D1TA05873H.
95. Liu W., Yu L., Cui X., Tan C., Zhang M., Wu D., Li Zh., Zhang M. Polyphenylene Sulfide Ultrafine Viscous Fibrous Membrane Modified by ZIF-8 for Highly Effective Oil/Water Separation under High Salt or Alkaline Conditions // Membranes. 2022. V. 12. P. 1017. DOI: 10.3390/membranes12101017.
96. Gao Y., Li Z.H., Cheng B.W., Su K.M. Superhydrophilic poly(p-phenylene sulfide) membrane preparation with acid/alkali solution resistance and its usage in oil/water separation // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 192. P. 262–270. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.065.
97. Приказщиков А.В., Макаров А.М., Кравченко Г.А. Исследование частотных и температурных зависимостей электрических параметров полифениленсульфида // Вестник Чувашского университета. 2018. №3. С. 126–131.
98. Zhou H., Yu Ch., Gao H., Wu J.-Ch., Hou D., Liu M., Zhang M., Xu Z., Yang J., Chen D. Polyphenylene Sulfide-Based Solid-State Separator for Limited Li Metal Battery // Small. 2021. V. 17. N51. P. 2104365. DOI: 10.1002/smll.202104365.
99. Zhou H., Ling F., Zhou H., Wu J.Ch., Li X., Hou D., Ge J., Xu T., Gao H. Polyphenylene sulfite based solid-state separator for blocking polysulfide in sodium-ion battery with cheap FeS anode // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 941. P. 168886. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.168886.
100. Hamdan H., Razali N., Kamarolzaman A.A., Hamid N.A., Sharif E.A., Yusoff N.F.M., Noriman N.U., Rashidi S.A., Othman S. Layering Effect on Mechanical, Thermal & Physical Properties Carbon Fibre Reinforced Polyphenylene Sulfide // Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. 2022. V. 98, N 2. P. 128–145. DOI: 10.37934/arfm.98.2.128145.
101. Saad N.A., Prof A., Hamzah M.S., Hamzah A.F. Numerical Investigation of Polyphenylene Sulfide Basis Composite Materials for Airframe Structure // The MacroTrend Conference on Technology and Innovation. 2013.

Синтез и свойства полиимидов на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида

Synthesis and properties of polyimides based on 4,4'-diaminotriarylmethanes and pyromellite dianhydride

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ², З.Л. БЕСЛАНЕЕВА¹

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. SALAMOV², Z.L. BESLANEEVA¹

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

² Ингушский государственный университет, Магас, Россия

¹ Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkar state University, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Синтезированы полиимиды на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида. Изучены их растворимость, термические и механические свойства. Показано, что растворимость полиимидов связана со свободным внутренним вращением триарилметанового фрагмента вокруг центрального атома углерода метановой группы и с эффектом объемного бокового фенильного заместителя в исходном диамине. Установлено, что термические и механические свойства полиимидов зависят от строения исходного диамина.

Ключевые слова: полиимиды, 4,4'-диаминотриарилметаны, пиромеллитовый диангидрид, синтез, свойства

Polyimides based on 4,4'-diaminotriarylmethanes and pyromellitic dianhydride have been synthesized. Their solubility, thermal and mechanical properties have been studied. It is shown that the solubility of polyimides is associated with the free internal rotation of the triarylmethane fragment around the central carbon atom of the methane group and with the effect of the bulky side phenyl substituent in the initial diamine. It has been established that the thermal and mechanical properties of polyimides depend on the structure of the initial diamine.

Keywords: polyimides, 4,4'-diaminotriarylmethanes, pyromellitic dianhydride, synthesis, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-30-33

Введение

Ароматические полиимиды (ПИ) обладают рядом ценных физико-химических и эксплуатационных характеристик, что определяет их широкое применение в различных отраслях промышленности [1–3]. Однако данные полимеры трудно перерабатываются, что ограничивает объемы их применения [4]. В связи с этим внимание исследователей привлекают полиимиды, структуры макромолекул которых состоят не только из ароматических фрагментов, но и включают объемные боковые, шарнирные и другие группы. Такое сочетание различных жестких, объемных, шарнирных фрагментов в цепи макромолекулы ПИ позволит придать полимеру одновременно высокие физико-механические показатели и необходимую технологичность, т.е. растворимость в органических растворителях и плавкость [4]. В этом плане достаточно интересными соединениями являются 4,4'-диаминотриарилметаны, которые были эффективно использованы в конденсационных процессах при получении различных полимеров, в частности, полиамидов [5].

Известны ароматические ПИ, полученные на основе N,N'-диаминотрифениламина и N,N'-диаминотетрафенилметана, которые обладают хорошей растворимостью в органических растворителях [6, 7]. Однако использование данных диаминов сопряжено с определенными проблемами, т.е. синтез их достаточно сложный и носит многоступенчатый характер. В отличие от вышеуказанных диаминов, для синтеза 4,4'-диаминотриарилметанов используют доступные соединения, процесс одностадийный, легкий, а выход продукта достаточно высокий.

Настоящая работа посвящена синтезу ароматических ПИ поликонденсацией 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида и исследованию их основных свойств: растворимости, термических и механических свойства.

Экспериментальная часть

В настоящей работе для синтеза 4,4'-диаминотриарилметанов использовали предварительно очищенный анилин, бензальдегид и его производные. Альдегиды использовали без очистки. Очистку пиромеллитового диангидрида проводили двукратным сублимированием при 245°C и давлении 10⁻⁴ мм рт.ст. Все растворители очищали перегонкой в вакууме при соответствующих рекомендуемых для них условиях.

Использованные в работе 4,4'-диаминотриарилметаны получали по известной методике [8] конденсацией анилина с соответствующими бензальдегидами при 140°C в атмосфере азота. Полученные 4,4'-диаминотриарилметаны очищали перекристаллизацией из бензола с последующей сублимацией при 110°C (10⁻⁴ мм рт.ст.). Результаты спектрального и элементного анализов диаминов хорошо согласуются со структурами мономеров.

Ароматические ПИ получали следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, при токе инертного газа загружали 1,25 ммоль диамина, добавляли N-метилпирроллидон (МП) (содержание твердых веществ 15%) и перемешивали до растворения диамина. Затем в раствор добавляли по частям 1,25 ммоль пиромеллитового диангидрида, и реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2–3 ч до получения вязкого раствора полиамидной кислоты (ПАК). После в реакционную массу добавляли 15 мл ксилола, и смесь нагревали до температуры 170–180°C с обратным холодильником и ловушкой Дина–Старка в течение 12 ч. После удаления воды реакционную массу нагревали до удаления остаточного ксилола. Затем вязкий раствор ПИ охлаждали, растворяли в достаточном количестве МП и высаживали в ацетон. Продукт отфильтровывали, промывали ацетоном несколько раз и сушили при 120°C в вакууме. Выход ПИ – количественный.

Приведенную вязкость ($\eta_{пр}$, дл/г) определяли с использованием вискозиметра типа Уббелюде в растворе диметилформамида (ДМФА) при 25°C и атмосферном давлении. Для приготовления раствора использовали 0,5 г полимера и 10 мл ДМФА.

Строение ПИ подтверждали с помощью ИК-спектров, которые снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin Elmer (США) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Рентгеновские спектры полимеров получали на дифрактометре Siemens D – 500 (Siemens AG, Германия) с CuK.

Термогравиметрический анализ ПИ проводили на приборе DuPont 2950 (TA Instruments, США) в инертной среде (азот) при скорости нагрева 5°C/мин. Температуру стеклования полимеров (T_g) определяли из результатов термомеханического анализа на приборе DuPont 2950 в атмосфере азота при скорости нагревания 5°C/мин с использованием техники ориентированных пленок [9].

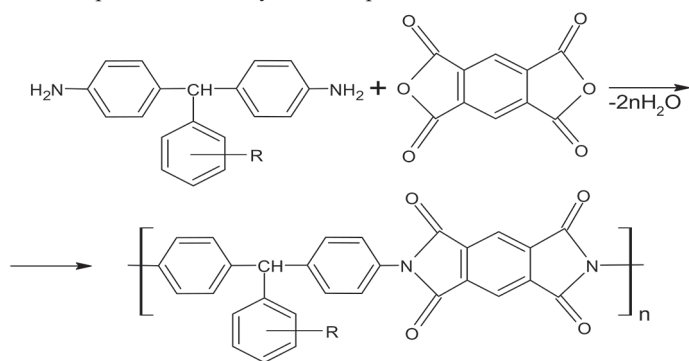
Пленочные образцы получали из разбавленного раствора ПИ в МП методом полива на стеклянную подложку с последующей термической сушкой при температуре 100°C до содержания остаточного растворителя 0,5%.

Механические испытания ПИ пленок (образцы 150×10 мм и толщиной 25 мкм) проводили на разрывной машине Instron – 1122 (Instron Engineering Corporation, США) в соответствии с ГОСТ 14236-81. Скорость растяжения пленок составляла 5 мм/мин.

Расчет структурно-конформационных показателей макромолекул ПИ, связанных с наличием в основной цепи триарилметановых фрагментов, проводили молекулярным методом ММХ-89 [10].

Результаты и обсуждение

Как выше было отмечено, ароматические ПИ получали поликонденсацией 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида в растворе МП в токе инертного газа. Схему реакции можно представить следующим образом:



где: R = H; –CH₃; –NO₂.

Рис. 1. Схема получения ароматических полиимидов.

Строение полученных ароматических ПИ подтверждали с использованием ИК-спектроскопии.

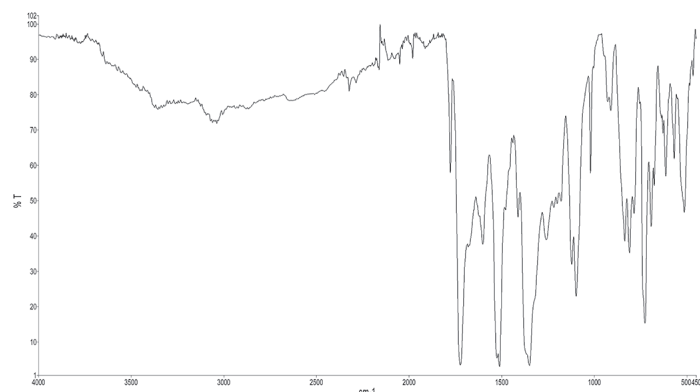


Рис. 2. ИК-спектр ПИ на основе 4,4'-диамино-3''-нитротрифенилметана и пиромеллитового диангидрида.

Как показал анализ ИК-спектров полученных полимеров, характерным для всех является наличие полос поглощения в области 1780 и 1720 см⁻¹, отвечающих анти- и симметричным колебаниям карбонильных групп имидных циклов, полосы в области 1350 и 750 см⁻¹, соответствующие –N-C- связям имидных циклов, а

также полосы, отвечающие 1,4-дизамещенных бензольных колец (полосы 785, 1015, 1225 и 1320 см⁻¹) (рис. 2, пример). На ИК спектрах ПИ на основе 4,4'- диамино-4''-метилтрифенилметана и 4,4'-диамино-3''-нитро-трифенилметана отсутствовали пики монозамещенного бензольного кольца, в остальном характеры спектров практически одинаковы.

Полученные ароматические ПИ достаточно хорошо растворяются в органических растворителях (табл. 1). Это обусловлено строением макромолекул полимеров, т.е. их конформационными возможностями. Так, структурные параметры и энергетические барьеры вращения на центральном углеродном атоме были рассчитаны для 4,4'-диаминотриарилметанов, чтобы оценить возможность вращения фрагментов полимерной цепи вокруг мостиковой группы 4,4'-диаминотриарилметана. Полученные данные показывают, что SP³-гибридизация центрального углеродного атома приводит к пирамидальной структуре молекулы 4,4'-диаминотриарилметана. Расчетные значения угла C₂C₁C₃ в молекулах составляют около 112,07°. Найдено, что энергетический барьер вращения вокруг центрального атома в 4,4'-диаминотриарилметанах составляет 5,89–5,91 ккал/моль, что достаточно близко аналогичным показателям 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'-диаминодифенилоксида [11].

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными о гибкости ПИ цепей на основе 4,4'-диаминодифенилметана [6]. Равновесная гибкость макромолекул полученных ПИ составила менее 1,10. При этом при использовании замещенных диаминов при синтезе ПИ равновесная гибкость макромолекул полимеров сохраняется. Такое значение гибкости структуры ПИ указывает на практически свободное внутреннее вращение (с точки зрения термодинамики) полимерных цепей, что будет способствовать их хорошей растворимости. В частности, в таблице 1 представлены данные растворимости ароматических ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида в различных органических растворителях при комнатной температуре. Необходимо заметить, что полимеры подобной структуры на основе известных диаминов типа 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'- диаминодифенилоксида нерастворимы в органических растворителях, а растворимость ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов может быть объяснена эффектом объемного фенильного кольца в молекулах диаминов. Такое строение исходных диаминов позволяет отнести их к соединениям, имеющим «каркасное» строение [12], которые часто используют для получения растворимых ПИ.

Таблица 1. Растворимость* ПИ на основе 4,4'- диаминотриарилметанов.

Полимер	Время выдержки	Растворитель				
		ДМФА	МП	пиридин	тетрагидрофуран	ацетон
	3 ч	+	+	+	–	–
	1 д.	+	+	+	–	ч. р.
	7 д.	+	+	+	–	ч. р.
	3 ч.,	+	+	+	–	–
	1 д.,	+	+	+	–	ч. р.
	7 д	+	+	+	–	ч. р.
	3 ч.	+	+	+	–	–
	1 д.	+	+	+	–	ч. р.
	7 д	+	+	+	–	ч. р.

* – растворимость проверяли после трёх часов, одного дня и семи дней при комнатной температуре;

(+) – полностью растворим, (–) – нерастворим, (ч. р.) – частично растворим.

Как видно из таблицы 1, полученные ПИ легко растворимы в амидных растворителях (максимальная концентрация 15–20 масс. %), в пиридине, и набухают в дихлорэтано. Необходимо отметить, что ранее было сообщено о нерастворимости политрифениламин-пиромеллитимидов [6], и похоже, что синтезированные нами ПИ

на основе 4,4'-диаминотриарилметанов – одни из немногих, которые растворимы в органических растворителях.

Следует отметить, что растворимость образца ПИ, полученного термической имидизацией ПАК, который отобран из реакционной массы до ее химической имидизации в процессе синтеза полимеров, значительно хуже. Так, приготовленные при температуре 270°C в течение 30 мин (дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению степени имидизации, которая близка к 100%) образцы ПИ пленок только частично растворимы в ДМФА или МП и инертны по отношению к другим растворителям. Количество нерастворимой фракции возрастает при повышении температуры или увеличении времени термической обработки.

Аналогичный эффект наблюдали при отжиге выше температуры 270°C полностью растворимых ПИ, синтезированных путем химической имидизации. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов подвергаются термической сшивке при температуре выше 270°C, подобно тому, как наблюдали авторы работы [13] для других ароматических ПИ.

В таблице 2 приведены термические свойства синтезированных на основе 4,4'-диаминотриарилметанов ароматических ПИ. Термо-механический анализ полученных ПИ показал, что все полимеры демонстрируют четко выраженные различия в температурах стеклования. В частности, значение температуры стеклования увеличивается в ряду 4,4'-диамино-3''-нитро трифенилметан – пиромеллитовый диангидрид, 4,4'-диамино-4''-метил-трифенилметан – пиромеллитовый диангидрид и 4,4'-диаминотрифенилметан – пиромеллитовый диангидрид. Такое изменение температуры стеклования полученных ПИ обусловлено тем, что боковые заместители в трифенилметане разрыхляют упаковку макромолекул полимеров. Найденные значения температуры стеклования очень близки к опубликованным ранее в литературе значениям температуры стеклования ПИ, полученных на основе известных ароматических диаминов [14].

Таблица 2. Термические свойства ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида.

№ п/п	Полимер	Температура стеклования, °C	Температура потери массы, °C*	
			5%	10%
1		356	538	564
2		331	498	522
3		342	520	545

* – потерю веса полимеров определяли в атмосфере азота при скорости нагрева 5°C/мин.

По данным ТГА, термическая деструкция синтезированных на основе 4,4'-диаминотриарилметанов ПИ в атмосфере азота начинается при температуре выше 400°C (табл. 2). Наибольшая термостойкость из всех полученных ПИ наблюдается для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и пиромеллитового диангидрида. Меньшую термостойкость ПИ на основе замещенных диаминов можно объяснить низкой термостабильностью метильной группы и лабильностью нитрогруппы, которая разрушается с температурой.

Следует заметить, что приведенные в табл. 2 значения температур, при которых наблюдается 5 и 10% потери веса ПИ в инертной атмосфере, незначительно ниже по сравнению с промышленной ПИ пленкой KARTON HN (для KARTON эти значения составляют 545 и 573°C, соответственно) [15].

Результаты механических испытаний ПИ пленок толщиной 25 мкм приведены в таблице 3. Исследования показали, что полученные ПИ пленки обладают высокими механическими характеристиками. При этом от полиимида на основе незамещенного диамина к замещенным значения модуля упругости и разрушающего напряжения уменьшаются.

Таблица 3. Механические свойства ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметана (толщина пленок 25 мкм).

№	Полимер	$\eta_{\text{лр}}$, дЛ/г	E_p , ГПа	σ_p , МПа	ε_p , %
1		1,1	1,81	158	28
2		1,0	1,57	128	30
3		1,1	1,65	135	32

Обнаруженное изменение модуля упругости и разрушающего напряжения в ПИ пленках обусловлено некоторым снижением жесткости цепей макромолекул за счет дополнительных заместителей в бензольном ядре. В свою очередь, такое снижение жесткости структур цепей макромолекул приводит к незначительному увеличению их деформационных возможностей, что мы и наблюдаем (табл. 3).

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа пленок на основе синтезированных ПИ свидетельствуют о том, что все полимеры являются аморфными. Значительные различия в положении и форме аморфного гало в ПИ наблюдали между образцами, приготовленными путем химической и термической имидизации. Подобное влияние метода имидизации на упаковку ароматических ПИ отмечалось в предыдущих сообщениях для полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и 4,4'-диаминодифенила [16].

Заключение

Таким образом, синтезированы полностью ароматические ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов и пиромеллитового диангидрида. Полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. При этом растворимость ПИ на основе 4,4'-диаминотриарилметанов заметно уменьшается после термообработки при температуре 270°C и выше (или образцов, полученных путем термической имидизации), что может быть объяснено протеканием процесса сшивки полимеров. Обнаружено, что по термическим и механическим характеристикам полученные полимеры близки известным ароматическим ПИ с мостиковой группой.

Литература

1. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных материалов // Высокомолек. соед. 2003. Серия Б. Т 45, №6. С. 984–1036.
2. Liaw D.J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., He C.-S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications // Prog. Polym. Sci. 2012. Vol. 37, N7. P. 907–974. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005.
3. Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S., Moghades – si A., Matsuura T., Van der Bruggen B. Polyimides in membrane gas separation: Monomers molecular design and structural engineering // Prog. Polym. Sci. 2019. Vol. 91. P. 80–125. DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2019.02.001.
4. Ghosh A., Sen S.K., Banerjee S., Voit B. Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering // RSC Advances. 2012. Issue 14. N2. P. 5900–5926. DOI: 10.1039/C2RA20175E.

5. Борукаев Т.А., Саламов А.Х. Ароматические полиамиды с триарилметановыми фрагментами в основной цепи // *Пласт. массы*. 2024. №4. С. 16–19.
6. Носова Г.М., Якиманский А.В., Соловская Н.А. и др. Синтез и электрооптические свойства трифениламин- и оксодиазолсодержащих полимеров // *Высокомолек. соед. Серия Б*. 2011. Т. 53. №1. С. 111–120. DOI: 10.1134/S1560090411010039.
7. Cvetkov V.N., Stennikova I.N., Lavrenko P.N. Konformation und Gleichgewichts-Flexibilität von Poly(tetraphenylmethan-terephthalamid)-Molekülen in Lösung // *Acta Polymerica – Weinheim*: 1980. Vol. 31. N7. P. 434–438.
8. Вишнева Н.А., Борукаев Т.А., Тленкопачев М.А., Васильева О.В., Микитаев А.К. Синтез ароматических полиазометинов на основе 4,4'-диаминотрифенилметанов // *Высокомолек. соед. Серия А*. 1993. Т. 35, N9. С. 1418–1420.
9. Clair T.L. st., Clair A.K., st., Smith E. N. Structure –Solubility Relationships in Polymers. Eds. Harris F. W., Academic Press. 1997. P. 199–210.
10. Sprague J.T., Tai J.C., Yuh Y., Allinger N.L., Stewart J.P. The MMP2 calculational method // *Comput. Chem*. 1987. P. 581–603.
11. Бирштейн Т.М., Горюнов А.И. Теоретический анализ гибкости полиимидов и полиамидокислот // *Высокомолек. соед. Серия А*. 1979. Т. 21, №9. С. 1990–1997.
12. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Савельев Е.Н. и др. Каркасные диамины – перспективные мономеры для поликонденсационных полимеров // *Известия ВолгГТУ*. 2017. Т. 199, №4. С. 7–15.
13. Harvey B.G., Yandek G.R., Lamb J.T., Eck W.S., Garrison M.D., Davis M.C. Synthesis and characterization of a high temperature thermosetting polyimide oligomer derived from a non-toxic, sustainable bisaniline // *RSC Advances*. 2017. N7. P. 23149–23156. DOI: 10.1039/C7RA02182H.
14. Tharakan S.A., Muthusamy S. The effects of long and bulky aromatic pendent groups with flexible linkages on the thermal, mechanical and electrical properties of the polyimides and their nanocomposites with functionalized silica // *RSC Advances*. 2021. N11. P. 16645–16660. DOI: 10.1039/D0RA08561H.
15. Du Pont High Performance Films: Summury of Properties 1993. 231302 A. USA.
16. Chang J., Qiyang Ge Q., Zhang M., Weiwei Liu W., Li Cao L., Niu H., Suib G., Dezheng Wu D. Effect of pre-imidization on the structures and properties of polyimide fibers // *RSC Advances*. 2015. N11. P. 69555–69566. DOI: 10.1039/C5RA10943D.

Исследование закономерностей синтеза, состава, структуры и свойств эпоксидно-метакрилатных олигоэфиров

Investigation of regularities of synthesis, composition, structure and properties of epoxy meth acrylate oligoesters

A.M. МУСТАФАЕВ¹, Р.И. ИСМАИЛОВА¹, Ф.Х. ШАХГЕЛДИЕВ², Б.А. МАМЕДОВ¹
A.M. MUSTAFAYEV¹, R.I. ISMAYILOVA¹, F.KH. SHAKHGELDIYEV², B.A. MAMEDOV¹

¹ Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгаит, Азербайджан

² Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджана, г. Сумгаит, Азербайджан

¹ Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Sumgait city, Azerbaijan

² Sumgait State University of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Sumgait city, Azerbaijan

ipoma@science.az

Осуществлен синтез олигоэфирэпоксидметакрилатов путем этерификации трехлучевого триэпоксида с метакриловой кислотой. Изучено влияние условий проведения этерификации на состав и выход продуктов реакции. Показано, что, варьируя условия проведения реакции, процесс можно направить в сторону преимущественного получения моно-, ди- и триметакриловых олигоэфиров. Синтезированные олигоэфирэпоксидметакрилаты использованы в качестве модификатора эпоксиановой смолы. На основе эпоксиановой смолы ЭД-20 и синтезированных олигоэфирэпоксидметакрилатов получены самозатухающие композиции. Материалы, полученные путем отверждения этих композиций аминными и ангидридными отвердителями, характеризуются повышенными физико-механическими, адгезионными и теплофизическими свойствами.

Ключевые слова: пропантриол, эпоксидная смола ЭД-20, 3-хлор-1,2-эпоксипропан, метакриловая кислота, полиоксихлорпропилентриэпоксид, эпоксидметакрилатный олигоэфир, полиэтиленполиамин (ПЭПА), композиция

The synthesis of oligoetheroxymethacrylates has been carried out by esterification of trialkyl triepoxide with methacrylic acid. The influence of esterification conditions on the composition and yield of reaction products has been studied. It is shown that by varying the reaction conditions, the process can be directed towards preferential obtaining mono-, di- and trimethacrylic oligoesters. Synthesized oligoetheroxymethacrylates have been used as a modifier of epoxy resin. Self-extinguishing compositions were obtained on the basis of ED-20 epoxy resin and synthesized oligoetheroxymethacrylates. The materials obtained by curing these compositions with amine and anhydride hardeners are characterized by improved physico-mechanical, adhesive and thermophysical properties.

Keywords: propantriol, epoxide resin ED-20, 3-chloro-1,2-epoxypropane, methacrylic acid, polyoxychloropropylene trioxide, epoxymethacrylate oligoesters, polyethylene polyamine (PEPA), composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-34-37

Введение

Эпоксиакрилаты, полученные реакцией этерификации эпоксидсодержащих олигомеров с (мет)акриловой кислотой, находят широкое применение в качестве фото- и радиационночувствительных компонентов [1–7], а также как модификаторы эпоксидных смол [8–10]. Использование их в качестве низковязких пластификаторов и реакционноспособных модификаторов позволяет получать полимерные материалы с низкими остаточными напряжениями, повышенной эластичностью, высокой адгезионной и ударной прочностью [11–14]. Чаще всего композиции, содержащие в качестве модификатора олигоэфиракрилаты, при структурировании химически не связываются с молекулами эпоксидной смолы. Это приводит к ухудшению некоторых показателей полученных полимерных материалов и, прежде всего, к снижению стабильности свойств в условиях длительной эксплуатации [15, 16].

В связи с этим представляют интерес олигоэфирэпоксидметакрилаты, синтезируемые этерификацией полиоксихлорпропилтриэпоксида (I) метакриловой кислотой (МАК). Наличие в составе олигомеров атомов хлора позволяет использовать их в качестве антипиренов, а наличие, наряду с метакрилатными фрагментами, эпоксидных групп приводит к химическому связыванию с модифицируемой эпоксидной смолой при отверждении аминными и ангидридными отвердителями.

Учитывая это обстоятельство, настоящая статья посвящена синтезу и изучению модифицирующей способности эпоксидметакри-

латных олигоэфиров на основе полиоксихлорпропилентриэпоксидного соединения (I), полиоксихлорпропилентриэпоксид синтезирован по методу [17–21].

Методическая часть

ИК-спектры синтезированных соединений были получены с применением призм NaCl, KBr, LiF в полосе поглощения 4000–400 см⁻¹ на спектрометрах типа UR-20, Spekord 75-IR (Германия). Анализируемые вещества были обработаны в суспензиях и растворах вазелинового масла (CCl₄, CHCl₃ и др.). Спектры ЯМР ¹H были получены с использованием системы AVANCE на спектрометре марки Bruker-300 300 МГц (Германия) в растворе CD₃COCD₃ с применением тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона. Синтезированные вещества были выделены методом жидкостной хроматографии (ЖХ) с использованием силикагеля (Группа Merck, Германия).

Этерификацию хлорсодержащего триглицидилового соединения (I) МАК проводили в среде толуола в присутствии пиридина (0,15% от общего количества реагентов). Ход реакции контролировали по расходу МАК методом кислотно-основного титрования (0,1 н водный раствор КОН, индикатор – бромтимоловый синий). При оптимальных условиях выход соответствующих метакрилатов и эпоксидметакрилатов составляет 83–94%.

Триглицидиловый эфир пропантриола синтезирован по методу, описанному в [1].

1. Взаимодействие триглицидилового эфира пропантриола с метакриловой кислотой.

а) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола, 0,15% (от общего количества реагентов) пиридина, 50 мл толуола, и по каплям вводили 0,0125 моль свежеперегнанной МАК, растворенной в 20 мл толуола. Температура реакционной массы самопроизвольно поднималась до 313 К. Затем в течение 3,5 часов температуру массы повышали до 343 К. После завершения процесса реакционную массу промывали водой до нейтральной среды и экстрагировали толуолом. После сушки над Na_2SO_4 и отгонки растворителя полученный продукт фракционировали методом ЖХ (Al_2O_3 , растворители эфир-этилацетат в соотношении 0,5:1). Выделены две фракции.

Первая фракция: 5,7 г (83,8%), $n_D^{20} = 1,4790$.

Найдено, %: С – 47,65; Н – 6,14; Cl – 16,69. $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{O}_{11}\text{Cl}_3$ (II).

Вычислено, %: С – 48,09; Н – 6,57; Cl – 17,07.

Вторая фракция: 0,81 г (11,9%), $n_D^{20} = 1,4730$.

Найдено, %: С – 48,72; Н – 6,91; Cl – 14,75. $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{O}_{13}\text{Cl}_3$ (III).

Вычислено, %: С – 49,04; Н – 6,62; Cl – 15,01.

б) Аналогично методу, изложенному в п. 1а, 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола, 0,025 моль МАК, 50 мл толуола и 0,0125% (от общего количества реагентов) пиридина нагревали при 365 К в течение пяти часов. По окончании реакции продукты отделяли методом ЖХ. Выделены две фракции.

Первая из выделенных фракций полностью идентична продукту (II), полученному по методике (1а), выход составил 15,4 г (86,8%), $n_D^{20} = 1,4730$.

Найдено, %: С – 48,61; Н – 6,17; Cl – 14,70. $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{O}_{13}\text{Cl}_3$ (III).

Вычислено, %: С – 49,04; Н – 6,62; Cl – 15,01.

Вторая фракция: 3,6 г (8,9%), $n_D^{20} = 1,4685$.

Найдено, %: С – 49,34; Н – 6,26; Cl – 12,87. $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{O}_{15}\text{Cl}_3$ (IV).

Вычислено, %: С – 49,78; Н – 6,66; Cl – 13,38.

в) К раствору 0,05 моль триглицидилового эфира пропантриола в 50 мл толуола, 0,0125% (от общего количества реагентов) пиридина добавляли 0,15 моль МАК и нагревали 5 час. при 365 К. По окончании реакции продукты разделяли ЖХ.

Выделенный продукт (37,5 г, 94,2%) по физико-химическим показателям полностью совпадает с соединением (IV), полученным по методике (1б).

2. Получение композиций и образцов для испытаний.

Композиции получали, смешивая до однородной массы определенное количество модификатора с нагретой до 80°C смолой ЭД-20. Далее, после охлаждения до комнатной температуры, в смесь вводили ПЭПА, тщательно перемешивали и разливали в формы для формирования необходимых образцов. Режим отверждения: при комнатной температуре – 24 ч., при 80°C – 2 ч., при 110°C – 3 ч. и при 120°C – 4 ч. В случае БЭД-ангидридного отвердителя ангидрид добавляли в теплую композицию (110°C) и тщательно перемешивали до полной однородности. Режим отверждения: 120°C – 3 ч., 150°C – 3 ч., 170°C – 5 ч.

3. Методики испытания композиций.

Процесс отверждения был изучен методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в диапазоне температур 293–773 К с использованием дериватографа Q-1500 D Paulik–Paulik Erdey (Венгрия) при скорости нагревания 5°C/мин, масса образца 100 мг.

Степень отверждения оценивали экстракцией измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч.

Для изучения физико-механических свойств композиций были получены композиции олигоэфиров полиоксихлорэпоксидных (мет)акрилатных смол с эпоксидной смолой ЭД-20 в различных массовых соотношениях. В качестве отвердителей использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) и бромэндиковый ангидрид (БЭД).

Температуру размягчения по Вика образцов оценивали в соответствии с ГОСТ 15088–2014, испытания на горючесть проводили по ГОСТ 28157–2018.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что степень конверсии и состав продуктов реакции зависят от молярного соотношения

реагентов, температуры и продолжительности реакции. Для количественной оценки и выделения в индивидуальном виде для анализа и идентификации продуктов реакции применяли колоночную хроматографию на оксиде алюминия с использованием в качестве элюента смеси эфир-этилацетат в соотношении 0,5:1 (рис. 1).

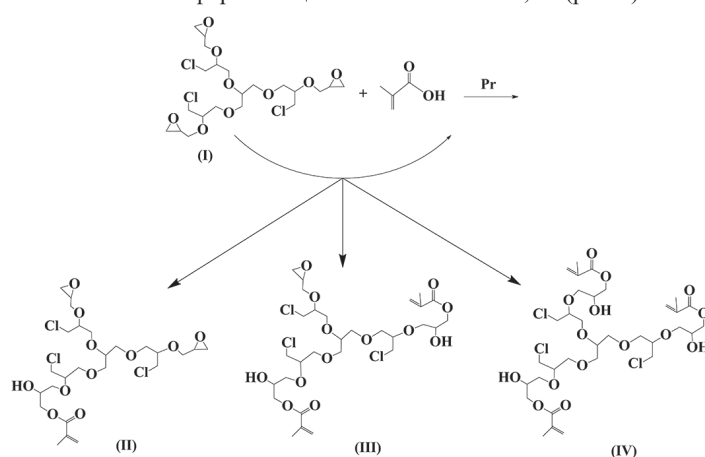


Рис. 1. Схема реакций получения соединений-модификаторов.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- (рис. 2) и ПМР-спектров (рис. 3). В ИК-спектрах соединений (II–IV) присутствуют полосы поглощения при 1635 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями двойной связи. Полосы поглощения при 1246 и 688–761 cm^{-1} свидетельствуют о наличии С–О–С и С–Cl связей, а полоса при 1715–1720 cm^{-1} характерна для валентных колебаний карбоксильной группы сложноэфирных фрагментов:

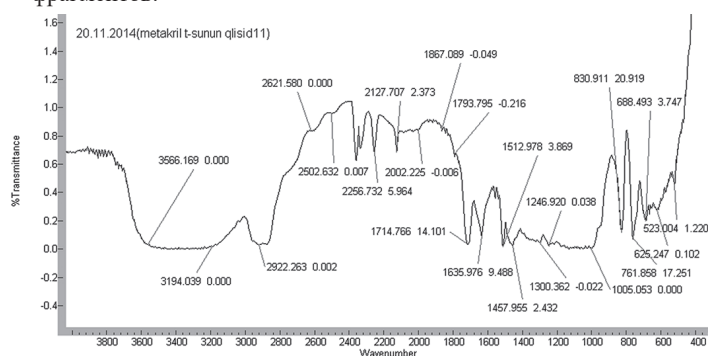


Рис. 2. ИК-спектр моноэпоксидного (мет)акрилатного олигоэфира.

Слабые полосы при 956 cm^{-1} в ИК-спектрах соединений (II, III) соответствуют колебаниям эпоксидного кольца. Наличие широкой полосы поглощения около 3460 cm^{-1} подтверждает возникновение в соединениях (II–IV) вторичных гидроксильных групп [22]:

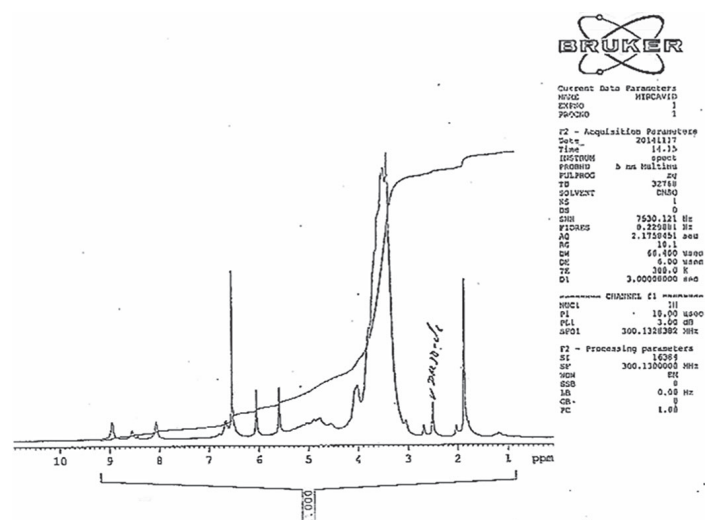


Рис. 3. ПМР-спектр моноэпоксидного (мет)акрилатного олигоэфира.

В ПМР-спектрах синтезированных соединений, наряду с сигналами протонов исходного соединения (I), присутствуют сигналы метильной группы (1,75 м.д.), мультиплет протонов у двойной

Таблица 1. Физико-механические показатели композиций ЭД-20/модификатор (II-IV) различного состава, отвержденных ПЭПА.

Соотношение ЭД-20 / модификатор (II-IV) / отвердитель	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Адгезия к стали, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Теплостойкость по Вика, °С	Время горения образца после удаления огня, сек
Модификатор (II)								
90 / 10 / 18	76 ± 4	130±3	137±3	19±2	4,4±0,1	8,5±1,0	158±4	23,7±2,0
80 / 20 / 18	85 ± 3	147±5	153±5	25±5	7,0±0,2	9,7±2,0	139±5	18,9±1,0
70 / 30 / 18	71 ± 3	127±3	141±3	17±2	14,5±0,1	8,1±2,0	112±2	7,5±1,0
Модификатор (III)								
90 / 10 / 18	83±4	135±3	147±3	20,8±2	5,7±0,2	9,4±2,0	161±3	22±2,0
80 / 20 / 18	95±3	147±5	158±5	20,5±3	8,5±0,2	11,5±1	143±5	16±2,0
70 / 30 / 18	79±4	132±4	142±4	19,5±2	15,1±0,1	7,6±1,0	128±3	11±1,0
Модификатор (IV)								
90 / 10 / 18	80±3	133±3	146±3	19±2	4,0±0,1	8,5±0,5	160±4	23±3,0
80 / 20 / 18	86±3	145±5	156±5	24,5±3	7,5±0,2	9,4±1,5	143±4	15±2,0
70 / 30 / 18	75±4	130±4	137±4	19±2	14,7±0,1	7,8±2,0	156±2	11,7±1,0
ЭД-20/ПЭПА 100 / 14	43±4	101±5	111±5	13	18± 0,2	10,8±2,0	92	горит

Таблица 2. Физико-механические показатели композиций ЭД-20/модификатор (II-IV) различного состава, отвержденных ангидридом 1,4,5,6,7,7-гексабромбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ускоритель УП-606/2 (БЭД)).

Соотношение ЭД-20 / модификатор (II-IV) / отвердитель	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Адгезия к стали, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Теплостойкость по Вика, °С	Время горения образца после удаления огня, сек
Модификатор (II)							
90 / 10 / 70	82 ± 2	148±4	157±5	20,7±1	3,4±1	172±3	19±3
80 / 20 / 70	88 ± 4	157±5	166±5	24±3	5,7±2	147±6	затухает
70 / 30 / 70	76 ± 4	129±3	143±4	17±2	13±3	114±4	затухает
Модификатор (III)							
90 / 10 / 70	83±2	152±4	169±4	20,5±1	3,6±1	176±4	21±2
80 / 20 / 70	95±3	164±5	177±5	25±2	7,1±1	142±4	затухает
70 / 30 / 70	79±4	135±4	152±4	17,5±1	13,3±1,5	116±3	затухает
Модификатор (IV)							
90 / 10 / 70	87±3	156±5	169±5	21,7±1	3,4±1,6	173±5	22±3
80 / 20 / 70	97±4	168±4	178±5	26±2	6,7±2	157±3	затухает
70 / 30 / 70	78±4	137±5	151±4	18,7±2	14,2±1,8	123±4	затухает
ЭД-20 /БЭД 100 / 70	54±4	135±5	180±5	15	2,3	123	горит

связи (5,2 м.д.), сигналы протонов метиленовой группы при сложном эфирном фрагменте (4,16 м.д.). Группа сигналов небольшой интенсивности в области 2,64–2,73 м.д. относится к сигналам протонов остаточных эпоксидных групп в соединениях (II, III) [23].

Синтезированные эпoxиметакрилаты (II–IV) были испытаны в качестве модификаторов в эпоксидных композициях на основе смолы ЭД-20. Состав композиций и физико-механические показатели отвержденных образцов приведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены данные для композиций, в качестве отвердителя которых был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) в количестве 18 масс.ч., а в табл. 2 – бромэндиковый ангидрид (БЭД) в количестве 70 масс.ч.

Композиции получали, смешивая до однородной массы определенное количество модификатора с нагретой до 80°C смолой ЭД-20. Далее, после охлаждения до комнатной температуры, в смесь вводили ПЭПА, тщательно перемешивали и разливали в формы для формования необходимых образцов. Режим отверждения: при комнатной температуре – 24 ч., при 80°C – 2 ч., при 110°C – 3 ч. и при 120°C – 4 ч. В случае БЭД-ангидридного отвердителя ангидрид добавляли в теплую композицию (110°C) и тщательно перемешивали до полной однородности. Режим отверждения: 120°C – 3 ч., 150°C – 3 ч., 170°C – 5 ч. Степень отверждения композиций оценивали экстракцией измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6–8 ч.

В испытанных образцах степень отверждения составляла не менее 96–98%. Для сравнения в идентичных условиях были получены образцы композиции ЭД-20 / ПЭПА.

Как видно из приведенных данных (табл. 1 и 2), физико-механические свойства эпоксидных композиций с участием модификаторов (II–IV) практически по всем показателям существенно выше, чем таковые для композиций ЭД-20/отвердитель, как в случае применения полиаминного, так и в случае БЭД-ангидридного отвердителя. Увеличение доли модификатора во всех образцах композиций до 30 масс.ч., хотя и приводит к существенному повышению деформационных характеристик отвержденных композиций, однако прочностные свойства композиций достигают максимума при 20 масс.ч. содержании модификаторов. Теплостойкость модифицированных композиций значительно выше, а наличие хлорметильных групп придает композициям способность к самозатуханию. Как и следовало ожидать, самозатухание особенно ярко проявляется в композициях, отвержденных бромсодержащим ангидридом (табл. 2) при содержании модификаторов в композициях 20 и 30 масс.ч. Это объясняется тем, что при содержании модификатора 10 масс.ч., процесс отверждения происходит мгновенно и бурно, но не полностью, поэтому не наблюдается влияния модификатора на огнестойкость. При содержании модификаторов в композициях 20 и 30 масс.ч. процесс отверждения протекает более полно, и огнестойкость образцов повышается.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что модификатор, содержащий в своем составе как гидроксильные, так и метакрилатные группы, непосредственно влияет на процесс формирования сетчатой структуры полимера.

Как было показано рядом авторов [17–21], в поликонденсационных процессах образования трехмерной сетки наличие гидро-

кислых групп не только увеличивает реакционную способность олигомеров вследствие каталитического действия, но и активно влияет на направление процесса.

Среди модификаторов (II–IV) самые хорошие и стабильные результаты композициям с аминным отвердителем придает соединение (III) с наиболее удачным сочетанием эпоксидной, гидроксильных и метакрилатных групп. В композициях с ангидридным отвердителем наилучшие показатели достигаются с модификатором (IV), содержащем в своем составе гидроксильные и метакрилатные группы.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что соединения (II–IV), активно участвуя в процессе формирования сетчатой структуры в эпоксидных композициях в качестве модификаторов-антипиренов, обеспечивают последним высокие физико-механические, теплофизические и адгезионные показатели, придавая композициям способность к самозатуханию.

Выводы

Исследованы продукты реакции этерификации галогенсодержащих триэпоксидных соединений метакриловой кислотой. Показано, что путем варьирования соотношения эпоксидной соединения и метакриловой кислоты можно получать моно-, ди- и триглицидные метакрилаты и их олигоэфиры. Выявлены оптимальные условия получения этих олигоэфиров.

На основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и синтезированных олигоэфиров метакриловой кислоты получены новые композиционные материалы, которые после отверждения ПЭПА или БЭД ангидридом характеризуются высокими физико-механическими свойствами, а материалы, полученные после отверждения бромэндиксовым ангидридом, по сравнению с ПЭПА показывают высокую огнестойкость.

Выявлены оптимальные составы и условия отверждения разрабатываемых композиций на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и синтезированных эпоксидметакрилатных олигоэфиров.

Литература

1. Гатиятулина Г.В. Синтез и свойства эпоксиакрилатных полимеров: диссертация ... кандидата химических наук. 02.00.06. ИОХ Уфимского научного центра РАН. Уфа. 2005. 105 с.
2. Гресь И.М., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Макаров С.М. Фотоотверждаемые композиции для 3D печати на основе эпоксиакриловых олигомеров // Сб. Трудов XVIII Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Москва-Нижний Новгород-Черноголовка: 2019. Т. 2. С. 91.
3. Cho J.-D., Hong J.-W. Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone // Eur. Polym. J. 2005. 41(2). P.P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.006>.
4. Liu H., Chen M., Huang Z., Xu K., Zhang X. The influence of silicon-containing acrylate as active diluent on the properties of UV-cured epoxydiacrylate films // Eur. Polym. J. 2004. V 40. P. 609–613. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.018>
5. Петров Н.С., Сивцов Е.В. Синтез и модификация эпоксиакриловых олигомеров для получения УФ-отверждаемых композиций // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №7/8. С. 45–50.
6. Cho J. D., Hong J. W. UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate /epoxide and acrylate / vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer // J. Appl. Polym. Sci. 2004. 93(3). PP. 1473–1483. <https://doi.org/10.1002/app.20597>.
7. Peinadoa Carmen, Alonsoa Asuncio'n et al. Following in situ photoinitiated polymerization of multifunctional acrylic monomers by fluorescence and photocalorimetry simultaneously // Polymer 43. 2002. P.P. 5355–5361. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00338-5).
8. Бабкин О.Э., Бабакина Л.А. и др. Принципы составления рецептур определяющих свойства фотополимерных покрытий и изделий // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. №4. 48 (74). С. 63–67.
9. Бабкин О.Э., Бабакина Л.А., Ильина В.В. Роль активных разбавителей жидких фотополимеризующихся композиций в регулировании свойств получаемых покрытий // Химическая технология. 2016. N11. С. 498–502.
10. Ismailova R.I., Mustafayev A.M., Ishenko N.Ya., Guseinov I.A., Mamedov B.A. Synthesis and Use of polyoxychloro-propylene-epoxymethacrylate oligoesters as active modifier of epoxy diene resin ED-20 // International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). 2018. V. 4, Issue–2. February. P. 1–6.
11. Chattopadhyay D.K., Panda S.S., Raju K.V. S. N. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings // Progr. Org. Coating. India: 2005. V. 54. P. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.007>.
12. Chu F., Kenna T. Mc., Lu S. Curing kinetics of an acrylic resin/epoxy resin system using dynamic scanning calorimetry // European Polymer Journal. 1997. V. 33, N6. P. 837–840. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00243-1).
13. Isaure F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C. Synthesis of Branched Poly(methyl methacrylate)s: Effect of the Branching Comonomer Structure // Macromolecules. 2004. V. 37, N6. P. 2096–2105. <https://doi.org/10.1021/ma030445i>.
14. Yates C. R., Hayes W. Synthesis and applications of hyperbranched polymers // II European Polymer Journal. 2004. V. 40, N7. P. 1257–1281. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.007>.
15. Костромина Н.В., Чан Нам Зан, Злобина А.В. Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров // Сб. Трудов XVIII Межд.конф. по химии и физикохимии олигомеров. Москва – Нижний Новгород – Черноголовка. 2019. Т 2. С. 111.
16. Karrer P., Corbel S., Andre I.C., Loughnot D.I. Shrinkage effects in photopolymerizable resins containing filling agents: Application to stereolithography // J. Polym. Sci. Chem. 1992. V. 30. P. 2715–2723. <https://doi.org/10.1002/pola.1992.080301307>.
17. Мустафаев А.М., Исмаилова Р.И., Рамазанов Э.А., Муталлимова Н.Б. Синтез и модифицирующие свойства эпоксиакрилата на основе триглицидилового эфира пропантриола // Третья Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексобразования». Москва. 2014. С. 183.
18. Королькова М.Д., Маслий Л.С., Петров Н.А. и др. Способ получения хлорсодержащих алифатических эпоксидов. А.С. СССР N 416368. // Б.И. 1974. №7.
19. Mustafayev A.M., Mürşüdoğva S.J. Flame-Retardant chlorine-containing aliphatic epoxide resins // XVIII Ulusal Kimya Kongresi. Kars. Türkiye. 2004. P. 1005.
20. Мустафаев А.М., Муршудова С.Д., Алекперов Н.А., Ищенко Н.Я. Самозатухающие ненасыщенные эпокси(мет)акрилаты на основе полиоксихлорпропилен триэпоксида // Тез. докл. VI Бакинской междунар. Мамадалиевской нефтехим. конф. Баку. 2005. С. 162.
21. Мустафаев А.М., Алекперов Н.А. и др. Некоторые особенности синтеза и свойства хлорсодержащих олигоэфиров на основе пропантриола и 3-хлор-1,2-эпоксипропана // Азерб. хим. журн. Баку. 2006. №2. С. 127–131.
22. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. 318 с.
23. Эмели Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир. 1969. Т 2. 452 с.

Полимерные нанокомпозиты с металлизированными углеродными нанотрубками: синтез, структура и свойства

Polymer nanocomposites with metallized carbon nanotubes: synthesis, structure and properties

АЛЕКСАНДР В. ЩЕГОЛЬКОВ¹, АЛЕКСЕЙ В. ЩЕГОЛЬКОВ²,
М.А. ЧУМАК³, В.В. КАМИНСКИЙ⁴

ALEXANDR V. SHCHEGOLKOV¹, ALEXEY V. SHCHEGOLKOV², M.A. CHUMAK³, V.V. KAMINSKY⁴

¹ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

² Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Москва, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт перспективных систем передачи данных Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

¹ Department of Electrical Power Engineering, Tambov State Technical University, Tambov, Russia

² Center of Project Activity, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

³ A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

⁴ Institute of Advanced Data Transmission Systems, ITMO University, St. Petersburg, Russia

energynano@yandex.ru

Изучено влияние металлизированных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ) на тепло- и электрофизические свойства и структуру эластомера. Для получения металлизированных МУНТ использовали технологию синтеза с применением сверхвысокой частоты (СВЧ). Получение композита производилось по технологии смешения – перемешивания компаунда и МУНТ с применением верхнеприводной мешалки. Исследованы электро- и теплофизические свойства композитов, полученных на основе трех разных типов эластомеров – Силагерм 8020; 8030 и 8040.

При этом отмечается, что композит на основе Силагерма 8040 имеет лучшие характеристики, однако наблюдается существенная потеря эластичности, что во многих технологических приложениях неприемлемо.

Отмечается, что коэффициент упаковки F для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеет близкое значение, однако критический показатель электропроводности имеет значение 2,5 при 2,3 для Силагерма 8030. При более низких значениях тепло- и электропроводности Силагерм 8020 сохраняет высокий уровень гибкости.

Результатом работы явилось создание функционального композита, обладающего эффектом саморегулирования температуры при воздействии на него электрического напряжения. К сферам применения функционального композита, обладающего эффектом саморегулирования температуры, относятся технологии электронагрева, где требуются эластичные материалы, устойчивые к коррозии и внешним температурным и механическим воздействиям.

Ключевые слова: композит, углеродные нанотрубки, металлизация, электропроводность, саморегулирование температуры

The effect of metallized carbon multilayer nanotubes (MWCNTs) on the thermal and electrophysical properties and structure of elastomer was studied. Ultrahigh frequency (UHF) synthesis technology was used to obtain metallized MWCNTs. The composite was obtained by mixing the compound and MWCNTs using a top-driven stirrer. The electro- and thermophysical properties of the composites obtained on the basis of 3 different types of elastomers - Silagerm 8020; 8030 and 8040 – were investigated.

It is noted that the Silagerm 8040 based composite has better performance, but there is a significant loss of elasticity, which is unacceptable in many process applications.

It is observed that the packing factor F for Silagerm 8040 and Silagerm 8030 has a close value, but its critical conductivity value is 2.5 and for Silagerm 8030 it is 2.3. At lower values of thermal and electrical conductivity, Silagerm 8020 retains a high level of flexibility.

The result of the work was the creation of a functional composite that has a self-regulating temperature effect when exposed to electrical voltage. Applications of functional composite with temperature self-regulation effect include electric heating technologies, where elastic materials resistant to corrosion and external temperature and mechanical effects are required.

Keywords: composite, carbon nanotubes, metallization, electrical conductivity, temperature self-regulation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-38-41

Введение

Композиционные материалы на основе полимеров находят всё большее применение в широком спектре технологических приложений [1], что связано с многообразием сочетаний различных дисперсных наполнителей и полимерных матриц [2], а также простым и малозатратным процессом (в пересчёте на потреблённую энергию) получения композита [3]. Наиболее перспективными являются полимерные композиты, в которых в качестве дисперсных на-

полнителей используются наноразмерные частицы, позволяющие существенно улучшить свойства композита [4] и сформировать целый ряд новых функциональных свойств.

Одними из наиболее распространенных наноразмерных наполнителей являются углеродные наноматериалы [5]. Из всего многообразия углеродных наноматериалов в качестве функциональной добавки могут быть использованы фуллерены, графен, оксид графена, а также углеродные нанотрубки [6].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляются одним из наиболее подходящих вариантов для использования их в качестве наполнителя для полимеров [7]. При этом морфологические и структурные характеристики УНТ являются определяющим фактором при выборе их в качестве модифицирующей добавки [8]. Свойства УНТ, такие как электропроводность и теплопроводность, а также морфология и структура зависят от технологии и режимов синтеза [9].

Существуют различные методы синтеза как однослойных, так и многослойных УНТ. CVD-метод (chemical vapor deposition) – один из наиболее распространенных методов получения УНТ [10]. Распространены такие методы получения УНТ, как электродуговой [11] и лазерная абляция [12], которые могут быть использованы в жидкой [13] и газообразной средах [14]. Также УНТ могут быть получены с металлизированной поверхностью и высокой скоростью синтеза с использованием СВЧ-метода [15].

Функциональные возможности полимерных композитов являются определяющим аспектом при выборе дисперсного наполнителя [16, 17].

Таким образом, актуальная задача – получение полимерных композитов, основной особенностью которых является электронагрев с функцией тепловыделения при постоянной температуре, что позволяет отнести такой материал к категории «умных» или «интеллектуальных».

Целью работы является синтез МУНТ и модификация ими трех типов эластомеров для получения композита с функцией саморегулирования температуры. В соответствии с целью работы были поставлены и решены следующие задачи исследований:

1. Синтез МУНТ с металлизированной поверхностью.
2. Исследование и анализ влияния МУНТ на электро- и теплофизические свойства эластомеров с разной твердостью и вязкостью.

Материалы и методы

СВЧ-синтез МУНТ с использованием ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита осуществлялся в установке (рис. 1) с мощностью микроволнового излучателя 700 Вт. Ферроцен и графит дозировались из ёмкостей (поз. 1 и 2) в соотношении 5:1, а также подвергались смещению и механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС, поз. 3) в течение 20 с и далее перемещались в ёмкость (поз. 4), где располагается излучатель (поз. 5). Для хранения МУНТ используется накопительная ёмкость (поз. 6).

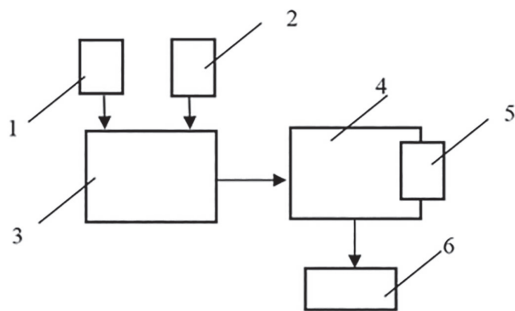


Рис. 1. Схема установки для синтеза металлизированных МУНТ.

Методика получения образца эластомера с МУНТ

В качестве эластомерной матрицы были использованы двухкомпонентные кремнийорганические компаунды (ООО «ПАО «Технология-Пласт», Московская область, г. Люберцы, Россия), таблица 1.

Первый компонент (А) и МУНТ перемешивали механической мешалкой WiseStir HT 120DX (Корея) при 300 об/мин в течение 5 мин при температуре 22°C. В полученную смесь добавляли второй компонент (Б), инициирующий полимеризацию, в такой же концентрации, как и компонент А. Всю композицию перемешивали в течение 2 мин при температуре 22°C. Затем формировали композит с электродами из алюминиевой фольги (ФГ 0,050 × 100 НА5М, ГОСТ 745–2014). Далее образцы подвергали воздействию вакуума (1 час).

Методика исследования структурных характеристик и морфологии МУНТ

Для анализа структурных характеристик и морфологии МУНТ использовали спектры комбинационного рассеяния. Для их получения применяли спектрометр на базе конфокального микроскопа

(Spectra, NT-MDT SI). Объектив 100× с NA = 0,7, полупроводниковый лазер ($\lambda = 532$ нм, мощность возбуждения около 50 МВт). Для исследования морфологии МУНТ использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN LYRA 3 (TESCAN, Чехия) при 5 кВ.

Таблица 1. Характеристика кремнийорганических двухкомпонентных компаундов.

№	Параметр	Silagerm 8020	Silagerm 8030	Silagerm 8040
1	Твердость по Шору (шкала А), ед.	18–23	27–33	35–42
2	Время жизни компаунда при 20°C, мин, не менее	30	30	30
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	250	250	250
4	Соотношение компонентов (компонент А/компонент Б)	1 : 1	1 : 1	1 : 1
5	Вязкость компонента А при 20°C, СПз	5000–7000	8000–15000	20000–60000
6	Вязкость компонента Б при 20°C, СПз	4000–6000	7000–14000	20000–50000

Таблица 2. Время отверждения кремнийорганических двухкомпонентных компаундов Силагерм 8020, 8030 и 8040.

Температура отверждения компаунда	25°C	80°C	125°C
Время полного отверждения слоя толщиной около 2–3 мм, часы	24	0,6	0,3
Время полного отверждения слоя толщиной около 5–7 мм, часы	24	1,0	0,6

Методика исследования электро- и теплопроводности и температурного режима саморегулирования

Для измерения коэффициента теплопроводности (λ) композитов использовали прибор ИИС НК ТФСМ (Россия, г. Тамбов, ФГБОУ ВО ТГТУ). Электрическое сопротивление (R) определяли термометром Е6-13А (Эстония) и мультиметром UT71E (UNI-T, Китай), для которого имеется термopара типа ХК (хромель–капель). Для электропитания использован ЛАТР с мощностью 2 кВт и регулированием питающего напряжения от 0 до 230 В. Для анализа параметров перколяции использованы концентрации МУНТ от 0,1 до 5 масс. %.

Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ образца МУНТ, синтезированного СВЧ-методом, представлены на рис. 2а, морфология образца композита с МУНТ – на рис. 2б.

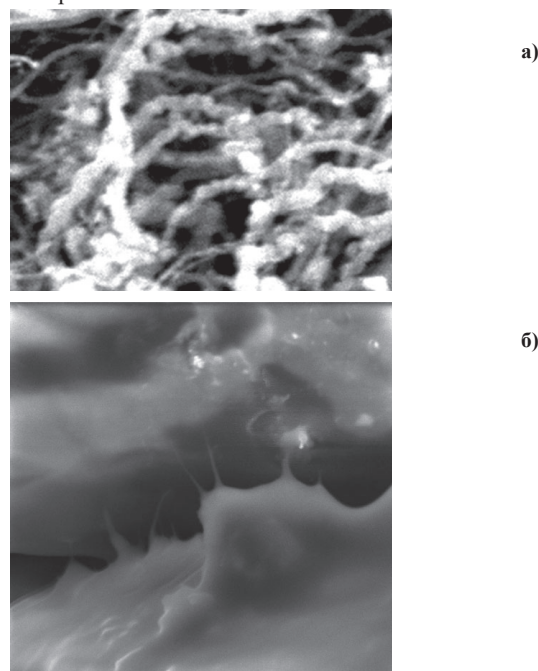


Рис. 2. Результаты оценки морфологии композитов методом СЭМ: а – морфология образца МУНТ; б – морфология образца композита с МУНТ.

Как видно из рис. 2а, МУНТ состоит из переплетающихся нитевидных структур с диаметром, находящемся в интервале от 30 до 100 нм. Длина синтезированных МУНТ доходит до 30 мкм. На рис. 1б видно, что в объеме композита полимер полностью обволакивает МУНТ, что говорит о хорошем взаимодействии поверхности МУНТ с полимерным связующим. Таким образом, в результате добавления металлизированных МУНТ в полимерный компаунд и перемешивания, нанодисперсный наполнитель обволакивается полимерным связующим, что оказывает влияние на тепло- и электропроводность. Оценку структурных параметров (I_D/I_G), а именно анализ графеновых слоёв МУНТ и изменений, происходящих при металлизации, осуществляли по спектрам комбинационного рассеяния, на которых присутствуют характерные моды D (в области 1250–1450 см^{-1}) и G (в области 1500–1600 см^{-1}), характеризующие наличие у атомов углерода sp^3 и sp^2 -гибридизации соответственно.

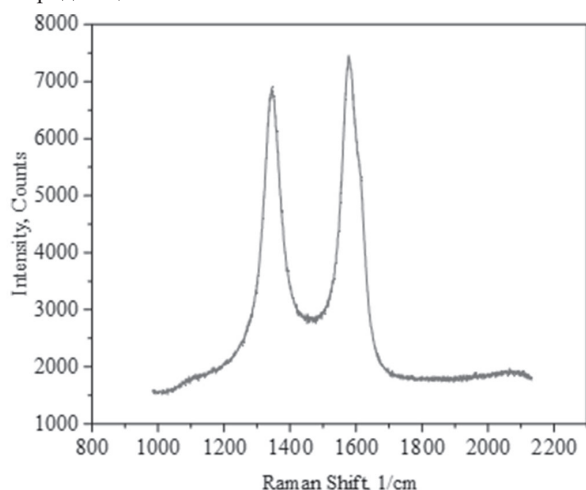


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца МУНТ.

Для образцов синтезированных МУНТ моды D и G равны 1345,2 и 1577,1 см^{-1} , соответственно (рис. 3). Степень дефектности оценивали по соотношению D/G , получили значение, равное 1,172.

В работе [19] уравнение перколяции имеет вид:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (1)$$

где σ – удельная объемная электропроводность композита, См/см ; σ_m – удельная объемная электропроводность композита при максимальном массовом содержании МУНТ, См/см ; σ_c – удельная объемная электропроводность композита на пороге перколяции, См/см ; ϕ – объемная доля МУНТ; ϕ_c – объемная доля МУНТ на пороге перколяции; F – коэффициент упаковки МУНТ; t – критический показатель электропроводности.

Коэффициент упаковки МУНТ в эластомере, согласно [19]:

$$F = \frac{m}{V\rho},$$

где m – масса МУНТ, кг; V – объем МУНТ, м^3 ; ρ – плотность МУНТ, кг/м^3 .

В таблице 3 приведены параметры, полученные на основе уравнения перколяции.

Таблица 3. Параметры, характеризующие электропроводность композитов.

Композит с МУНТ	$\log \sigma$	$\log \sigma_c$	$\log \sigma_m$	ϕ_c	F	t
Силагерм 8020	–11	–10	3,8	0,03	0,5	2,0
Силагерм 8030	–12	–11	5,8	0,05	0,7	2,3
Силагерм 8040	–14	–12	6,8	0,06	0,7	2,5

При этом измеренное значение коэффициента теплопроводности (λ) композита (Силагерм 8030) с содержанием МУНТ 4 масс. % (12 об. %) составило 0,342 $\text{Вт/(м}^\circ\text{C)}$, а электропроводности (σ) – 0,121 См (табл. 4).

Образцы композита на основе Силагерм 8040 (МУНТ 4 масс. %) обладали лучшими характеристиками по сравнению с образцами Силагерм 8020 и 8030, что следует из характерных для него параметров теплопроводности, температуропроводности и электропроводности (табл. 4). Однако при этом у образцов Силагерм 8040

наблюдалась существенная потеря гибкости (снижение радиуса сгиба на 30%), что значительно ограничивает спектр задач, для которых применяются гибкие электронагревательные элементы. Коэффициенты упаковки (F) для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеют близкие значения, однако t – критический показатель электропроводности имеет значение 2,5 для Силагерма 8040 и 2,3 для Силагерма 8030 соответственно.

Таблица 4. Электро- и теплофизические свойства композитов с МУНТ.

№	Свойства	Тип эластомера		
		Силагерм 8020	Силагерм 8030	Силагерм 8040
1	Теплопроводность, λ , $[\text{Вт/(м}^\circ\text{C)}]$	0,32	0,342	0,352
2	Температуропроводность, a , $[\text{м}^2/\text{с}]$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$
3	Электропроводность, σ , $[\text{См}]$	0,11	0,121	0,151

В таблице 5 представлены значения температур саморегулирования при электронагреве композита.

Таблица 5. Влияние типа эластомера на температуру саморегулирования композита.

№	Тип полимерной матрицы	Температура саморегулирования, $^\circ\text{C}$
1	8020	44,7
2	8030	65,2
3	8040	67,5

Из данных таблицы 5 следует, что изменение состава полимерной матрицы приводит к изменению тепловыделения, которое, в свою очередь, определяет эффект саморегулирования композита. Из представленных в таблице 3 значений параметров t и F следует, что компаунды, обладающие большей вязкостью, обеспечивают лучшее распределение проводящих структур (электропроводящая сеть).

Выводы

1. МУНТ, синтезированные с помощью СВЧ, имеют диаметр в диапазоне 40–80 нм. Покрытые полимером МУНТ состоят из переплетающихся нитевидных структур с диаметром нитей, находящимся в интервале от 30 до 100 нм. Длина синтезированных МУНТ доходит до 30 мкм. В процессе изготовления композита МУНТ полностью обволакиваются эластомером, что говорит о хорошем взаимодействии поверхности МУНТ с полимерной матрицей.

2. Композит на основе Силагерма 8040 обладает лучшими параметрами тепло- и электропроводности по сравнению с другими типами эластомерных матриц Силагерм (8020 и 8030). Но при этом наблюдается существенное ухудшение деформационной способности (уменьшение радиуса изгиба), что не всегда приемлемо. Коэффициенты упаковки F для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеют близкие значения, однако t – критический показатель электропроводности – имеет значение 2,5 для Силагерма 8040 и 2,3 для Силагерма 8030. При более низких значениях коэффициентов тепло- и электропроводности Силагерм 8020 сохраняет высокий уровень гибкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00855, <https://rscf.ru/project/24-29-00855/>.

Литература

- Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A. Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications. // International Journal of Polymer Science. 2020. P. 1–12. doi:10.1155/2020/8834518.
- Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L. Fillers for polymer composite materials // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14, N4. P. 294–299. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>.
- Yangkai Liu, Linlin Wang, Yanju Liu, Fenghua Zhang, Jinsong Leng. Recent progress in shape memory polymer composites: Driving modes, forming technologies, and applications // Composites Communications. 2024. V. 51. P. 102062. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102062>.

4. Stavros X. Drakopoulos, Jiaen Wu, Shawn M. Maguire, Sneha Srinivasan, Katelyn Randazzo, Emily C. Davidson, Rodney D. Priestley, Polymer nanocomposites: Interfacial properties and capacitive energy storage, *Progress in Polymer Science*. 2024. V. 156. P. 101870. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101870>.
5. Kwon Y.-J., Park J.-B., Jeon Y.-P., Hong J.-Y., Park H.-S., Lee, J.-U. A Review of Polymer Composites Based on Carbon Fillers for Thermal Management Applications: Design, Preparation, and Properties. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1312. <https://doi.org/10.3390/polym13081312>.
6. Gaur M., Misra C., Yadav A. B., Swaroop S., et al. Biomedical Applications of carbon nanomaterials: fullerenes, quantum dots, nanotubes, nanofibers and graphene // *Materials (Basel)*. 2021. V. 14 (20). P. 5978. <https://doi.org/10.3390/ma14205978>.
7. Yung K.P., Wei J., Wang Z.F. and B.K. Tay. Carbon Nanotubes (CNTs) as conductive filler for polymer composite. // 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference. Shanghai. China. 2008. P. 1198–1201. doi: 10.1109/INEC.2008.4585694.
8. Lehman John H., Terrones Mauricio, Mansfield Elisabeth, et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. 2011. V. 49. Issue 8.2. P. 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
9. Arjmand M., Mirkhani S.A., Pötschke P. et al. Impact of synthesis temperature on structure of carbon nanotubes and morphological and electrical characterization of their polymeric nanocomposites. / AIP Conference Proceedings 1914(1). Lyon, France. doi:10.1063/1.5016698.
10. Ishaq A. Mohammed, Mercy T. Bankole, Ambali S. Abdulkareem, et al. Full factorial design approach to carbon nanotubes synthesis by CVD method in argon environment // *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017. V. 24. P. 17–42. <https://doi.org/10.1016/sajce.2017.06.001>.
11. Sari A.H., Khazali A., Parhizgar S. S. Synthesis and characterization of long-CNTs by electrical arc discharge in deionized water and NaCl solution. // *Int Nano*. 2018. Lett 8. P. 19–23. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0227-5>.
12. Das R., Shahnavaz Z., Ali M.E. et al. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? // *Nanoscale Research Letters* 11. 2016. P. 510. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1730-0>.
13. Zhu H.W., Li X.S., Jiang B, Xu C.L, Zhu Y.F., Wu D.H, Chen X.H. Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique. // *Chemical Physics. Letter*. 2002. V. 366. Issues 5/6. P. 664–669. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01648-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01648-2).
14. Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Kulakov M.P., Kveder V. (2002). Growth of carbon nanotubes (CNTs) in electric-arc discharge in argon. // *International Journal of Nanoscience*. 2001. V. 3, N 4, PP. 235–246. doi:10.1142/s0219581x02000310.
15. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Чумак М.А. Каминский В.В. Электропроводящие полимерные композиты на основе эластомеров, модифицированных углеродными нанотрубками с металлизированной поверхностью. // *Каучук и резина*. 2024. Т. 83, №4. С. 200–205.
16. Etman, M.A., Bedewy, M.K., Khalil, H.A., Azzam, B.S., & Ali, S. H. R. (2009). Carbon nanotubes reinforced polymer matrix nanocomposites. *International Journal of Nanoparticles*, 2(1/2/3/4/5/6). P. 339. doi:10.1504/ijnp.2009.028768.
17. Shchegolkov A.V. Comparative analysis of thermal effects in elastomers modified with MWCNTs at constant electric voltage / A.V. Shchegolkov // *Vector of Science of Togliatti State University*. 2021. №1. S. 63–73.
18. Jiang, Y., Zhang, Y., Zhou, J. et al. Network structural carbon nanotubes covalently linked graphene composite film for flexible electro-thermal heater with enhanced performance. *J Mater Sci: Mater Electron* 34, 1335 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10757-4>.
19. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, N9, P. 1887–1897. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00064-2).

Моделирование изменения времени гелеобразования полимерных композиционных материалов на основе кинетического анализа параметров реакции отверждения олигомерных систем

Modeling of changes in the gelation time of polymer composite materials based on kinetic analysis of the parameters of the curing reaction of oligomeric systems

П.С. МАРАХОВСКИЙ, Н.В. АНТЮФЕЕВА, В.А. БОЛЬШАКОВ

P.S. MARAKHOVSKY, N.V. ANTYUFEEVA, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ», Москва, Россия

FSUE "VIAM", Moscow, Russia

ant2361@mail.ru

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники. Современные многофункциональные термоаналитические комплексы, оснащенные вычислительной техникой, по своей сути являются мобильными лабораториями. Они способны решать самые разнообразные материаловедческие и технологические задачи, как в прикладных научных исследованиях, так и при контроле качества продукции, поставляемой производственным предприятиям. На примере экспериментальных данных, полученных при исследовании процессов отверждения термореактивных полуфабрикатов (препрегов) изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ), показаны методические возможности современных приборов для термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и термомеханического анализа (ТМА), позволяющие исследовать и прогнозировать изменение технологических свойств препрегов в широком интервале температур.

Ключевые слова: моделирование, термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики

For a number of years, there has been a continuous increase in the use of polymer composite materials (PCM) in products of aviation and space technology. Modern multifunctional thermoanalytical complexes equipped with computer technology are essentially mobile laboratories. They are able to solve a wide variety of materials science and technological problems, both in applied scientific research and in quality control of products supplied to manufacturing enterprises. Using the example of experimental data obtained during the study of the curing processes of thermosetting semi-finished products (prepregs) of polymer composite materials (PCM), the methodological capabilities of modern devices for thermal analysis - differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and thermomechanical analysis (TMA) are shown, allowing to investigate and predict changes in the technological properties of prepregs in a wide range temperatures.

Keywords: modeling, thermal analysis, polymer composites, prepregs, methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-42-46

Введение

В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов [1–3]. В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции традиционно служат показатели эксплуатационных свойств материалов [4–6]. Совершенствование и широкое распространение современного термоаналитического оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, позволяет определять время гелеобразования, реакционную способность связующего в препреге, степень отверждения, температуру (или температурный интервал) стеклования полимерной матрицы [7–8].

Современное оборудование, оснащённое мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек экспериментального оборудования по заданной программе, сбор и математическую обработку полученных результатов, расширяет возможности специалистов, занимающихся прикладными исследованиями ПКМ и полуфабрикатов изделий, а также контролем качества продукции на производстве [9–12].

При формировании изделий из термореактивных полуфабрикатов прессовым или автоклавным методом серьёзное значение придаётся выбору момента приложения давления. Преждевременное создание давления на заготовку может привести к чрезмерному отжиму связующего из формуемого полуфабриката и снижению качества

склейки слоёв в готовом изделии [13]. Запаздывание с приложением давления приводит к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в термореактивных полуфабрикатах является точка гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формировании изделия. Вместе с тем, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла при чередовании динамического нагрева с изотермическими выдержками этот момент трудно определить [14–15].

Наряду с контролем качества, требуется оценивать технологические параметры изготовления конструкции. К примеру, при формировании толстостенных изделий, в частности, втулки воздушного винта вертолета, необходимо учитывать изменения технологических свойств сырья, таких как время гелеобразования, при применении метода послойной выкладки с частичным отверждением [16].

Операция заключается в следующем: пакет препрега укладывают в оснастку и подпрессовывают при повышенной температуре. Затем укладывают следующий пакет и операцию повторяют. Происходит это до тех пор, пока не наберется требуемая толщина препрега, при этом стоит ожидать, что нижние слои претерпевают большее воздействие повышенных температур, чем верхние. Затем осуществляют формирование пакета препрега путем нагрева и приложения к нему давления в технологическом оборудовании.

В ряде случаев необходимо решать тепловую задачу для прогнозирования температурных полей в слоях препрега при его формовании [17–18]. В связи с этим необходимо вырабатывать подходы для прогнозирования времени гелеобразования при различных методах термообработки материала.

Целью данной работы была оценка изменения времени гелеобразования после термообработки препрега с использованием методов математического моделирования.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПКМ на основе углеродных наполнителей НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ ВТКУ-3 и ВТКУ-2.200 и эпоксидного термореактивного связующего ВСЭ-1212, изготовленных по ТУ 1-595-11-1615-2016 с изменением №3 и ТУ 1-595-12-1068-2009.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 10; 5; 2,5 и 1,25 К/мин на приборе DSC-1. По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов для углепластиков были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество элементарных стадий и типы протекающих реакций. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры процесса: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показатели автоускорения.

Время гелеобразования определяли по скорости роста модуля упругости на приборе ТМА со скоростями нагрева: 5; 2,5 и 1,25 К/мин и в изотермическом режиме при 150°C.

Результаты и их обсуждение

Построены обобщенные кинетические модели реакций, протекающих при отверждении связующего ВСЭ-1212. Подтверждена адекватность выбранных кинетических моделей. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 10; 5; 2,5 и 1,25 К/мин, проводили первичную обработку результатов ДСК в программном обеспечении, поставляемом к прибору. Для определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) использовали специализированный программный комплекс. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99%. Подбор расчетной модели осуществляли методом нелинейной регрессии.

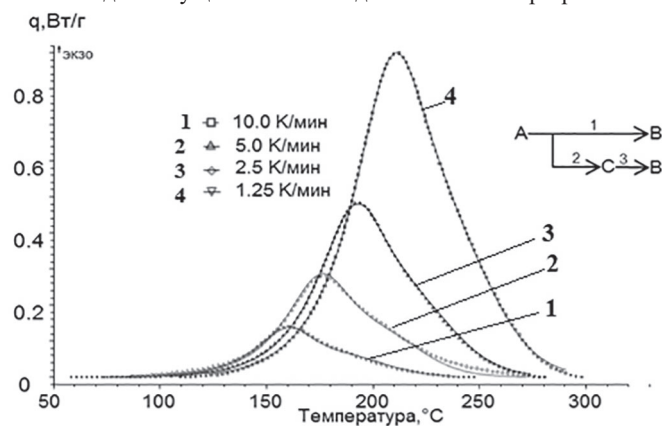


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3 при нагреве со скоростями 10,0; 5,0; 2,5 и 1,25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия).

Учитывая кинетические модели, которые описывают каждую стадию отверждения связующего, была получена система уравнений, воспроизводящая отверждение связующего ВСЭ-1212 в препрегах ((1), таблица 1).

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} b^{a_1} - A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} c^{a_2}; \\ \frac{db}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot a^{n_1} b^{a_1} + A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} c^{n_3}; \\ \frac{dc}{dt} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot a^{n_2} c^{a_2} - A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) \cdot b^{a_3} c^{n_3}; \\ c = 1 - a - b \end{cases} \quad (1)$$

Таблица 1. Кинетические параметры реакций отверждения связующего в образцах препрегов.

Показатели, размерность	Значения	
	Препрег ВКУ-29/ВТКУ-3	Препрег ВКУ-39/ВТКУ-2.200
Модель: трехстадийная автокаталитическая реакция n-го порядка		
Предэкспоненциальный множитель A_1 , с ⁻¹ $\ln(A_1, \text{с}^{-1})$	35141,5 4,54582	35145,8 4,55623
Энергия активации E_1 , кДж/моль	61,63265	61,74261
Порядок реакции n_1	1,08997	1,091213
Константа автокатализа a_1	0,65070	0,67021
Предэкспоненциальный множитель A_2 , с ⁻¹ $\ln(A_2, \text{с}^{-1})$	67025,5 4,82624	67825,1 4,87528
Энергия активации E_2 , кДж/моль	62,12135	62,2861
Порядок реакции n_2	0,98432	0,99242
Константа автокатализа a_2	0,22704	0,22801
Предэкспоненциальный множитель A_3 , с ⁻¹ $\ln(A_3, \text{с}^{-1})$	164835,2 5,21705	164839,4 5,22607
Энергия активации E_3 , кДж/моль	70,74305	70,85792
Порядок реакции n_3	1,05575	1,00315
Константа автокатализа a_3	3,77903·10 ⁻²	3,68756·10 ⁻²

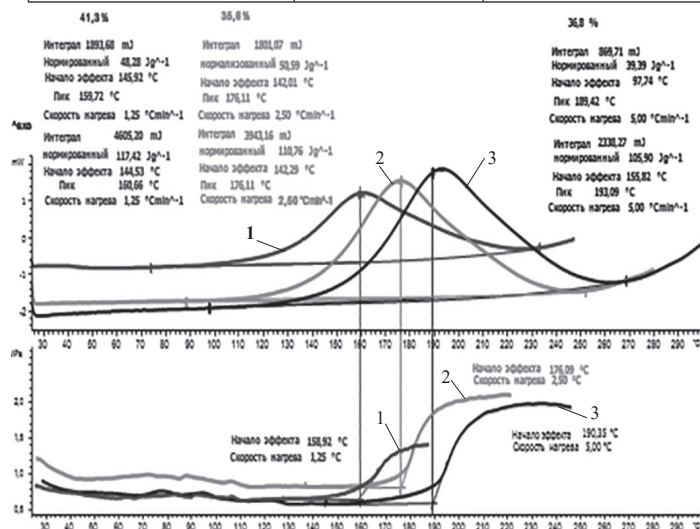


Рис. 2. Определение степени конверсии в точке гелеобразования при нагреве препрега.

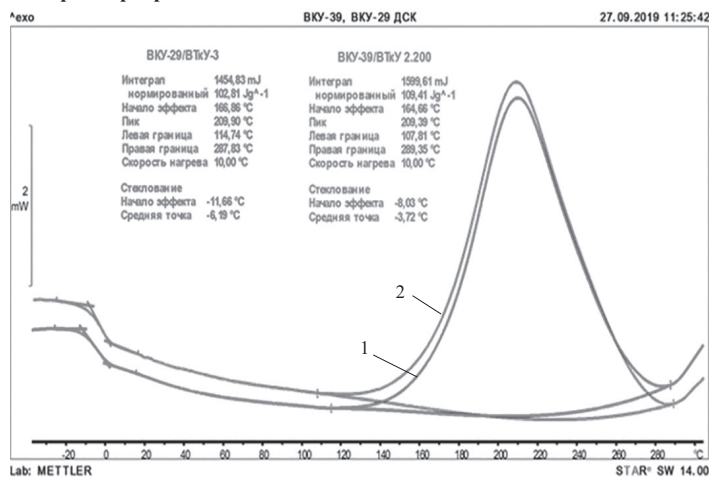


Рис. 3. Определение характеристических температур и теплового эффекта процесса отверждения препрегов ВКУ-29/ВТКУ-3 (1) и ВКУ-39/ВТКУ-2.200 (2).

Время гелеобразования и степень отверждения в точке гелеобразования препрега ВКУ-29/ВТкУ-3 определялись при динамическом нагреве со скоростью: 1,25; 2,5 и 5°С/мин на приборах ТМА и ДСК. По результатам эксперимента среднее значение степени отверждения в точке гелеобразования составило 38% (рис. 2).

Так же оценивалась возможность совмещения препрегов при их формировании в изделии. Был изучен процесс отверждения связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3. Исследование проводили при нагреве образцов препрегов со скоростью 10°С/мин в воздушной среде. Результаты эксперимента подтверждают, что характеристические температуры отверждения препрегов практически совпадают, что позволяет их совместно перерабатывать в изделие.

Время гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3 определяли при температуре 150°С в воздушной среде. Время гелеобразования связующего в препрегах практически одинаковое и составляет примерно 30 минут, что указывает на возможность их совместного формирования (рис. 4).

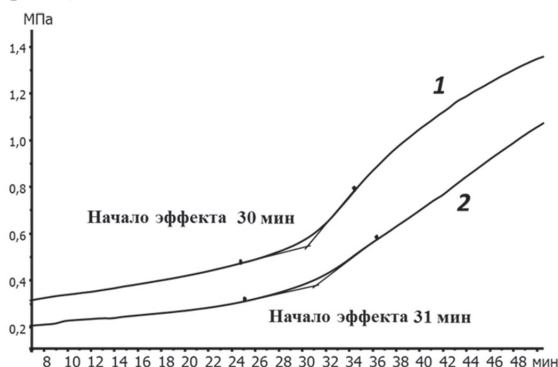


Рис. 4. Время гелеобразования связующего в препрегах ВКУ-29/ВТкУ-3 (1) и ВКУ-39/ВТкУ-2.200 (2).

Время гелеобразования можно определить, исходя из анализа зависимости степени конверсии от температуры, опираясь на данные тепловыделений q при отверждении материала, которые пропорциональны скорости реакции $da(b, c)/dt$ [19]:

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{dt} \cdot (1 - V_{вол}) \\ q = q_1 + q_2 + q_3 \end{cases} \quad (2)$$

где $\rho_{св}$ – плотность связующего, кг/м³, ΔH – удельная теплота, выделяющаяся при полной полимеризации, Дж/кг, $V_{вол}$ – объемная доля армирующего наполнителя в клеевом препреге, τ – время, мин.

Предположим, что массовая доля связующего в препреге одинакова по всей его поверхности, тогда можно пренебречь объемной долей содержания наполнителя. В таком случае система уравнений преобразуется к следующему виду (3).

$$\begin{cases} q_1 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{da}{dt} \\ q_2 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{db}{dt} \\ q_3 = \rho_{св} \cdot \Delta H \cdot \frac{dc}{dt} \\ q = q_1 + q_2 + q_3 \end{cases} \quad (3)$$

Для расчета времени гелеобразования строилась зависимость степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах и выбиралась точка, соответствующая 38% конверсии. Для температуры 150°С она составляет 30 мин (рис. 5).

Расчётные данные совпадают с экспериментальными результатами, что подтверждает адекватность выбранной модели расчёта. Учитывая, что формирование препрега осуществляется при квазистационарных условиях, необходимо было оценить изменение степени конверсии при изотермических условиях. Для этого была построена зависимость мощности тепловыделений при

150°С от времени и определялась степень конверсии на тридцатой минуте, соответствующая точке гелеобразования (рис. 6 и 7).

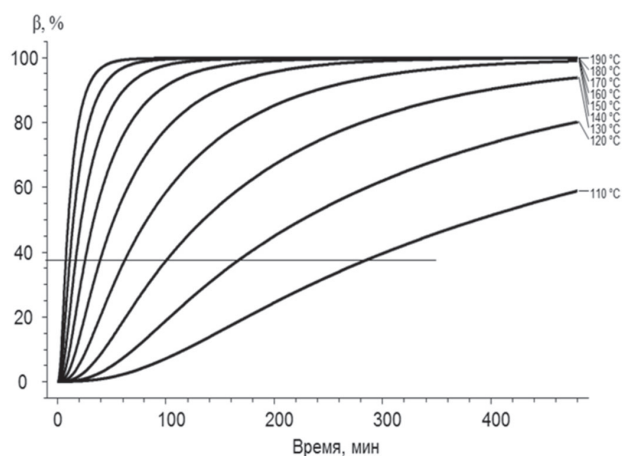


Рис. 5. Прогнозирование времени гелеобразования при различных температурах в препрегах ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3.

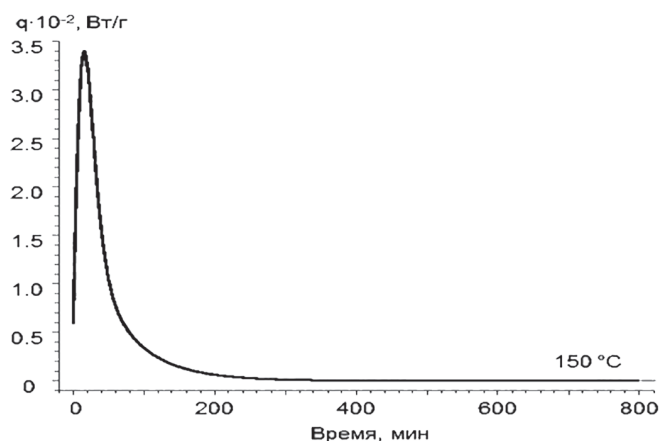


Рис. 6. Тепловой эффект реакции отверждения связующего в препреге ВКУ-39/ВТкУ-2.200 при температуре 150°С.

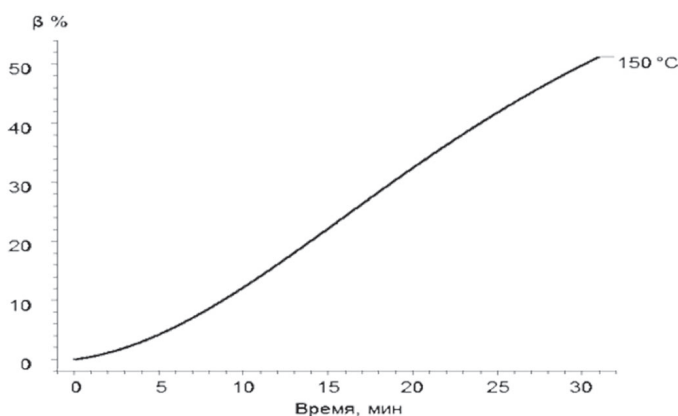


Рис. 7. Изменение степени конверсии при 150°С.

В изотермических условиях достигается большее значение степени конверсии, что может быть связано с проявлением температурно-временной суперпозиции стеклования. С помощью программы кинетического расчета можно выполнить прогнозирование момента гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла [20–22]. Для этого необходимо определить значение степени превращения в точке гелеобразования и рассчитать положение этой точки на расчётной диаграмме температурно-временной зависимости степени превращения в условиях заданного технологического цикла (рис. 8).

Ожидается, что при выдержке материала при повышенных температурах изменится степень конверсии эпоксидных групп. Для имитации метода послойной выкладки с частичным отверждением препрег ВКУ-29/ВТкУ-3 выдерживался при 80°С в течение пяти часов в сушильном шкафу, затем методом ДСК определялся тепловой эффект отверждения связующего в сравнении с исходным состоянием (рис. 9).

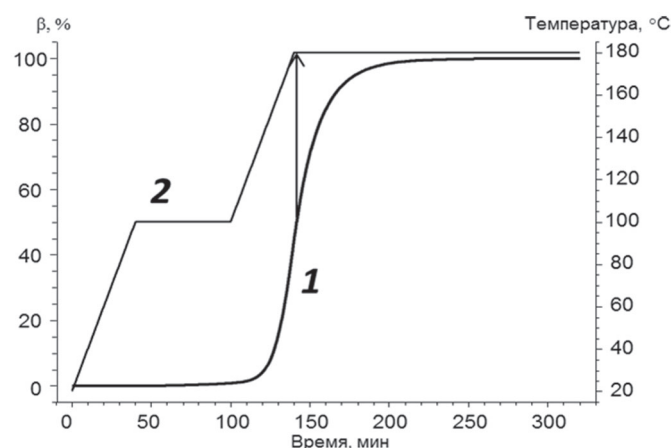


Рис. 8. Расчётная диаграмма температурно-временной зависимости степени превращения (1) в условиях заданного технологического цикла отверждения (2).

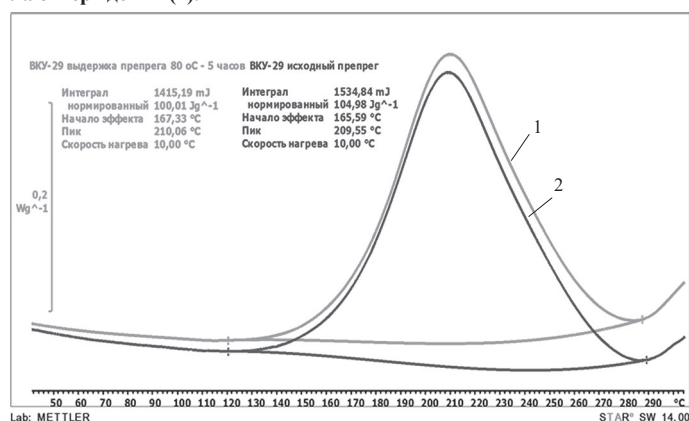


Рис. 9. Изменение теплового эффекта реакции отверждения после выдержки препрега ВКУ-29/ВТКУ-3 при 80°C в течение 5 часов.

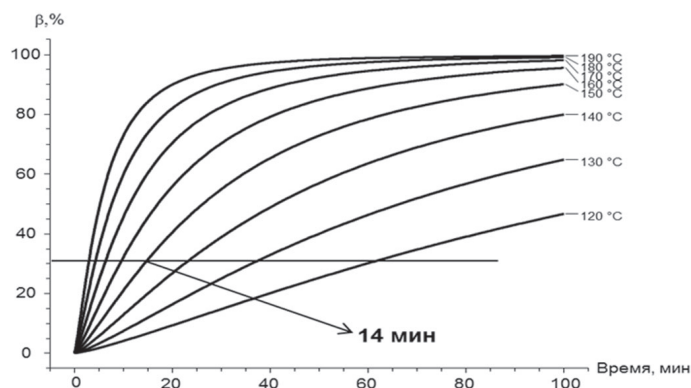


Рис. 10. Прогнозирование времени гелеобразования связующего ВСЭ-1212 в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3 при различных температурах.

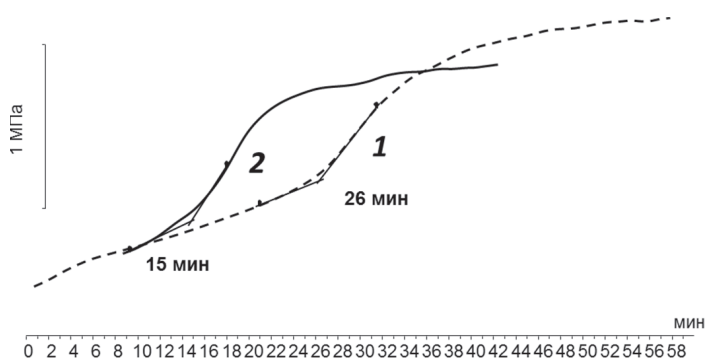


Рис. 11. Время гелеобразования связующего в препреге ВКУ-29/ВТКУ-3: 1 – исходное состояние, 2 – после термообработки 80°C – 5 часов.

По результатам анализа кривых ДСК можно утверждать, что степень конверсии изменилась на 5%. В программе для расчета кинетических параметров реакции отверждения были воспроизведены мощности тепловыделений связующего в препреге ВКУ-29/

ВТКУ-3 при условиях термообработки 80°C – 5 часов, охлаждение до 20°C, нагрев от 20 до 350°C со скоростями 2,5; 5 и 10 К/мин. Были рассчитаны кинетические параметры реакции и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки при постоянных температурах, но выбиралась точка соответствующая уже 33% конверсии. Время гелеобразования связующего в препреге изменилось после выдержки при 80°C в течение пяти часов на 16 мин, при расчетном ее определении (рис. 10), и на 15 мин при экспериментальном (рис. 11).

Предложенный подход позволяет с достоверностью 94% прогнозировать изменение времени гелеобразования после термообработки материала, что подтверждает адекватность проведенных расчетов.

Выводы

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСЭ-1212 в образцах препрегов углепластиков методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) были определены реакционная способность и время гелеобразования связующего в препреге, определено количество элементарных стадий и типы протекающих реакций. Спрогнозировано время гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла. Рассчитаны кинетические параметры реакции отверждения и построены зависимости степени конверсии от времени выдержки, вычислено время гелеобразования после термообработки материала.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №9. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
6. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*, 2014. №3. С. 8–13.
7. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столяков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков. // «Все материалы. Энциклопедический справочник». 2012. №4. С. 18–27.
8. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // *Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал*, 2016. №1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
9. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
10. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357-5:1999.
11. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467-1999.
12. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357-2:1999.

13. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 18–27.
14. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*, 2016. Т. 2. С. 37–42.
15. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. // *Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал*, 2018. №2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
16. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 336 с.
17. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Павловский К.А., Алекса́шин В.М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формовании толстостенной плиты углепластика // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №2. С. 16–22.
18. Barinov D.Y., Marakhovsky P.S., Kutsevich K.E., Chutskova E.Y. Mathematical modeling of temperature fields with consideration for curing kinetics of thick-walled fiberglass plate // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8, N. 5. P. 662–667. DOI:10.1134/S2075113317050057.
19. Константинов А.Ю., Сафонов А.А. Математическое моделирование остаточных технологических деформаций при пултрузии профилей сложного сечения из полимерных композиционных материалов // *Проблемы прочности и пластичности*. 2014. Т. 76, №4. С. 310–319. <https://doi.org/10.32326/1814-9146-2014-76-4-310-319>.
20. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698-05.
21. Алекса́шин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А., Войнов С.И. Влияние экспериментальных условий и способов обработки результатов ДТА и ДСК на надежность кинетических расчетов параметров процессов отверждения термореактивных препрегов // *Клеи, герметики, технологии*. 2018. №11. С. 33–39.
22. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. №14. С. 10–12, 17–19, 27.

Исследование закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата и свойств конечного продукта

Study of regularities of polyethylene terephthalate waste glycolysis and the properties of the final product

А.Т. ЖУРАЕВ, Ю.Х. КАРИМОВ, А.Б. ЖУРАЕВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ, Р.И. АДИЛОВ

A.T. JURAEV, YU.KH. KARIMOV, A.B. JURAEV, M.G. ALIMUKHAMEDOV, R.I. ADILOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Республика Узбекистан

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Переработка накапливающихся отходов ПЭТ (ПЭТ-О) считается экономически эффективной разработкой, становится важной глобальной проблемой и соответствует принципам устойчивого развития. Определены физико-химические свойства вторичного полиэтилентерефталата, оценены структура, фазовый состав полимера. Результаты этих исследований позволили заключить, что ПЭТ в процессе переработки, эксплуатации в виде бачкажек и хранения существенно не теряет в свойствах. Исключением является значение молекулярной массы, которая снижается до 19900, по-видимому, вследствие гидролитической деструкции. Анализ литературных данных выявил условия проведения гликолиза отходов полиэтилентерефталата. При определенных условиях проведен гликолиз ПЭТ-О, составлен материальный баланс процесса, по результатам которого рассчитаны степень конверсии ПЭТ-О и выход основного продукта гликолиза (88%). Продукт гликолиза фракционирован, определены физико-химические свойства каждой фракции. Показано, что основными продуктами гликолиза являются бис(гидроксиэтил)терефталат и его димер. Данное предположение подтверждено ИК- и ПМР-спектроскопическими исследованиями, ДСК анализом и встречным синтезом.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, этиленгликоль, гликолиз, бис(гидроксиэтил)терефталат, димер бис(гидроксиэтил)терефталата, физико-химические свойства, ИК-спектроскопия, ПМР-спектроскопия, встречный синтез

Recycling of accumulated PET waste (PET-W) is considered to be a cost-effective development, becomes an important global issue and is in line with the principles of sustainable development. The physicochemical properties of recycled polyethylene terephthalate were determined, and the structure and phase composition of the polymer were evaluated. The results of these studies led to the conclusion that PET does not significantly lose properties during processing, operation in the form of bottles and storage. The exception is the molecular weight value, which decreases to 19900, apparently due to hydrolytic degradation. The analysis of literature data revealed the conditions of glycolysis of polyethylene terephthalate waste. The glycolysis of PET-W was carried out under the defined conditions, the material balance of the process was drawn up, the results of which were used to calculate the degree of conversion of PET-W and the yield of the main product of glycolysis (88%). The glycolysis product was fractionated and physicochemical properties of each fraction were determined. It is shown that the main products of glycolysis are bis(hydroxyethyl)terephthalate and its dimer. This assumption was confirmed by IR and proton NMR spectroscopic studies, DSC analysis and counter synthesis.

Keywords: polyethylene terephthalate waste, ethylene glycol, glycolysis, bis(hydroxyethyl)terephthalate, bis(hydroxyethyl)terephthalate dimer, physicochemical properties, IR spectroscopy, PMR spectroscopy, counter synthesis

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-47-52

Введение

Один из наиболее распространенных видов упаковки – бутылки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) – в больших количествах скапливается на свалках. Поэтому переработка бытовых отходов, содержащих ПЭТ, считается одной из возможностей решения важной экологической проблемы за счет сокращения их количества. Химическая утилизация ПЭТ-бутылок, в частности, гликолиз, является экологически чистой реакцией, поскольку не образует остатков. Степень деградации вторичного ПЭТ при гликолизе зависит, в частности, от природы катализатора [1–3].

ПЭТ составляет около 25% всего объема образующихся бытовых отходов, поэтому его переработка в последние годы неуклонно растет, как по экологическим, так и по экономическим причинам. Для гликолиза отходов ПЭТ (ПЭТ-О) использовались различные катализаторы, такие как ацетаты, хлориды, оксиды металлов и т.д. [4].

В 2023 году мировой рынок полиэтилентерефталата оценивался в 48,43 млрд долларов США и, по прогнозам, вырастет с 52,94 млрд долларов США в 2024 году до 109,63 млрд долларов США к 2032 году [5]. В результате такого широкого использования ПЭТ возникают серьезные экологические и экономические про-

блемы. Поэтому утилизация отходов ПЭТ стала очень актуальной задачей. Исходя из накопленного опыта, химическая переработка данного вида отходов основана на проведении различных реакций (гидролиз, алкоголиз, метанолиз, ацедолиз, аминализ) с участием сложноэфирных групп ПЭТ-О [6].

Переработка ПЭТ-О считается экономически эффективной разработкой, становится важной глобальной проблемой и соответствует принципам устойчивого развития. Этот метод позволяет получить дополнительное сырье для промышленности, в частности, для производства высокомолекулярных соединений и целевых добавок к ним. Среди задач, ожидающих решения в этой области: сокращение времени реакции при переработке ПЭТ-О, поиск более мягких режимов реакции и увеличение выхода мономерного бисгидроксиэтилентерефталата (БГТФ). Алкоголиз ПЭТ-О имеет ряд преимуществ, так как процесс происходит в широком диапазоне температур 180–240°C с приемлемой скоростью и за короткое время [6].

Целью данной работы являлось изучение влияния условий проведения алкоголиза отходов полиэтилентерефталата этиленгликолем на строение конечного продукта и его физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

Использованное сырьё

Этиленгликоль, производство Россия, очищали вакуумной перегонкой в интервале температур 110–115°C при остаточном давлении 0,90–0,97 кгс/см². Перегранный продукт имел показатель преломления $n_D = 1,4318$.

ПЭТ-О – бывшие в употреблении баклажки из-под напитков, собранные для проведения исследования, температура плавления – 240–250°C (капиллярный метод по ГОСТ 21553); плотность – 1,284–1,296 г/см³ (ГОСТ 15139, гидростатическое взвешивание). Ацетат цинка по ГОСТ 5823. Используется в качестве катализатора гликолиза.

Синтез бис(гидроксиэтил)терефталата осуществляли по методике, приведенной в работе [7].

Алколиз проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, капилляром для ввода инертного газа – азота. В колбу загружали промытые и высушенные частицы (0,3–0,5 мм) ПЭТ-О (использованные баклажки из-под напитков) в количестве 1 моль эл. звено, 4 моль ЭГ. Далее включали мешалку и, постоянно пропуская через реакционную массу высушенный азот, поднимали температуру в течение 20–25 мин. до 190±5°C. При этой температуре реакционную массу выдерживали 8–10 часов. Затем отключали обогрев, и реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Далее в колбу добавляли 250 мл дистиллированной воды, нагревали массу до 90°C и при интенсивном перемешивании выдерживали в течение 25–30 мин. Затем смесь фильтровали в горячем виде (85–90°C), и остаток на фильтре обозначили как первую фракцию. После этого фильтрат охлаждали до комнатной температуры и опять фильтровали, остаток на фильтре обозначили как вторую фракцию. Далее фильтрат оставляли в холодильнике при 2–3°C в течение суток и фильтровали, остаток на фильтре обозначили как третью фракцию. Все выделенные фракции сушили в вакуум-шкафу (температура – 55–65°C, остаточное давление – 0,95–0,97 кгс/см²) до постоянной массы. У образцов высушенных фракций определяли физико-химические свойства.

Фильтрат подвергали вакуумной перегонке и выделяли непрореагировавший этиленгликоль. В колбе оставалось некоторое количество олигомера.

Для образцов полученных продуктов определяли содержание гидроксильных групп – ГОСТ 25261–82, температуру плавления [8], среднечисловую молекулярную массу [9]. ИК-спектр исходных и полученных образцов снимали на ИК-спектрометре Perkin-Elmer (США) и ИК-спектрофотометре Spekord 75-IR (Германия).

Результаты эксперимента и обсуждение

Вторичный полиэтилентерефталат (ПЭТ-О) – белое твердое вещество без запаха, свойства которого приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства отходов полиэтилентерефталата.

Наименование	Показатели			
	Вязкость характеристическая, дл/г	Средняя молекулярная масса	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³
Вторичный ПЭТ	0,63	19952	232–239	1,248

Примечание: вязкость определяли в смеси растворителей фенол : дихлорэтан в соотношении 2 : 3.

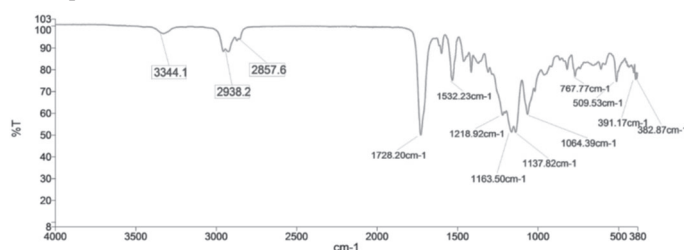


Рис. 1. ИК-спектр образца отходов полиэтилентерефталата.

На ИК-спектре ПЭТ-О (рис. 1) имеются полосы пропускания при 3344 см⁻¹, относящиеся к остаточным гидроксильным группам; 2938, 2857, 1470 и 1450 см⁻¹ – метиленовых групп, 1728 см⁻¹ –

карбонильных групп, 1610, 1532 см⁻¹ – ароматического кольца, 1218, 1163, 1137, 1064 см⁻¹ – сложноэфирных групп, 767 см⁻¹ – 1,4-замещенного ароматического кольца [10–12]. ИК-спектр ПЭТ-О свидетельствует о том, что полимер в процессе эксплуатации и хранения не подвергся глубоким химическим изменениям. Такой вывод связан с отсутствием пиков пропускания других групп, отличающихся от характерных для ПЭТ.

Конформации $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim$ групп в звене мономера на ИК-спектрах ПЭТ дают характерные пики пропускания. Так, транс-конформации соответствуют полосы пропускания при 1473, 1343, 1120, 973 и 845 см⁻¹, а гош-конформации – полосы при 1455, 1370, 1100, 1042 и 897 см⁻¹. Полосы при 1473 и 1455 см⁻¹ отнесены к колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, а полосы при 1343 и 1370 см⁻¹ – к колебаниям $\gamma(\text{CH}_2)$, соответственно в транс- и гош- конформеров.

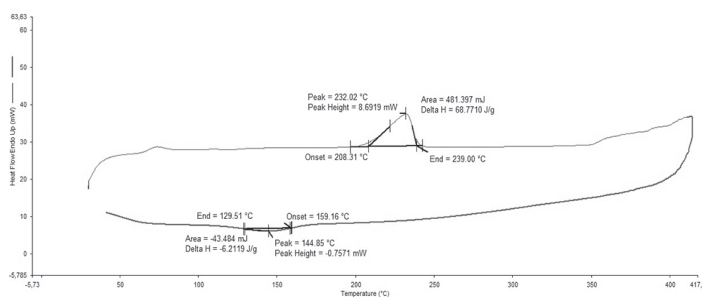


Рис. 2. ДСК-кривая отходов полиэтилентерефталата.

На ИК-спектрах ПЭТ-О имеются полосы пропускания при 1470, 1340, 978 и 840 см⁻¹, характерные для транс-конформации, и 1450, 1370, 1040, 890 см⁻¹, характерные для гош-конформации мономерного звена. Изложенное позволяет сделать заключение о кристаллически-аморфной структуре ПЭТ-О [12].

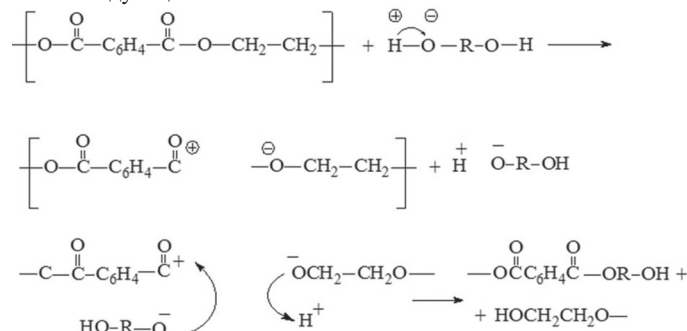
Отходы полиэтилентерефталата обладают однородным фазовым составом (рис. 2). На ДСК кривых имеются эндотермический пик при 232°C, связанный с плавлением, и экзотермический пик при 144,9°C, соответствующий кристаллизации. Следует отметить, что маленькая площадь экзотермического пика и отрицательное значение энтальпии процесса свидетельствуют о протекании кристаллизации с меньшими энергетическими затратами. Температура стеклования ПЭТ-О равна 68°C. Степень кристалличности – 5,8% [13, 14]. Изложенное соответствует данным работ [15, 16], где отмечено преобладание транс-изомеров макромолекул в первичном ПЭТ и аморфно-кристаллической структуры вторичного полимера.

Таким образом, можно заключить, что ПЭТ в процессе переработки, эксплуатации в виде баклажек и хранения существенно не теряет в свойствах. Исключением является значение молекулярной массы, которая снижается от 23000–29000 до 19900 ат.ед., по-видимому, вследствие гидролитической деструкции.

Среди многочисленных методов химической деструкции (гидролиз, метанолиз, аммонолиз, аминолиз) наибольшее предпочтение отдают гликолизу, где в качестве химического деструктирующего агента используют гликоли различной молекулярной массы и природы [16–20]. Мы в своих исследованиях в качестве такового выбрали этиленгликоль (ЭГ) как наиболее доступный, дешевый и широко применяемый агент деструкции для ПЭТ.

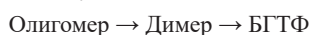
Гликолиз протекает следующим образом:

В системе ПЭТ–гликоль образуются карбокатионы и этоксианионы по следующей схеме:



Далее происходит нуклеофильная атака карбонильной группы на сложноэфирную группу ПЭТ, в результате которой она

распадается с образованием олигомеров. Затем химическая деструкция протекает по следующей схеме [17–19]:

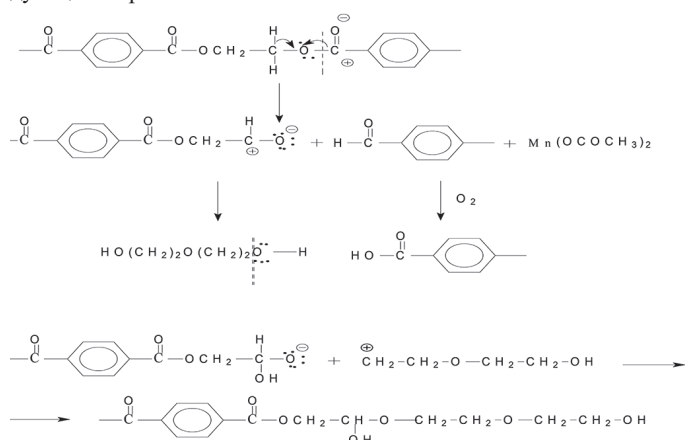


Таким образом, в результате протекания элементарных актов распада по сложноэфирной группе ПЭТ образуются олигомеры. Распад завершается образованием димеров и, в основном, БГТФ.

Изучен алкоголиз ПЭТ диэтиленгликолем (ДЭГ) [17]. Показано влияние количества ДЭГ и продолжительности реакции на структуру продукта алкоголиза. Алкоголиз проводили при температуре 230°C, массовом соотношении ПЭТ:ДЭГ = 1:100; 1:120; 1:160; 1:250 (соответственно 0,86, 1,03, 1,38 и 2,15 молей ДЭГ на 1 моль элементарного звена ПЭТ). Продолжительность гликолиза равна 1, 2, 3, 4 часа. Показано, что с увеличением количества ДЭГ и продолжительности гликолиза молекулярная масса продуктов алкоголиза уменьшается. При этом в случае мольного соотношения ПЭТ : ДЭГ = 1 : 2,15 моль эл. зв./моль (1 : 250) предельная молекулярная масса продукта алкоголиза составляет 450, и продолжительность реакции не влияет на ее значение. Для других соотношений оптимальное время алкоголиза равно 3 ч.

Гидроксильное число продукта алкоголиза возрастает с увеличением количества ДЭГ, взятого для гликолиза. При определении экспериментально массовой доли гидроксильных групп, расчета по ним среднечисленной молекулярной массы и затем сопоставлении с расчетной молекулярной массой, определенной по ГПХ, отмечено отсутствие корреляции между Мп и содержанием гидроксильных групп.

На основании этого было выдвинуто предположение об образовании вторичных гидроксильных групп в молекуле продукта алкоголиза, т.е. последний имеет функциональность больше двух. Данное предположение подтверждено ИК-, ПМР- и ЯМР¹³С методами. При этом образование вторичных гидроксильных групп в продукте алкоголиза наблюдается, начиная с мольного соотношения ПЭТ : ДЭГ = 1 : 160 масс.ч./масс.ч. и выше. При этом механизм образования вторичных гидроксильных групп представляется следующим образом:



При больших соотношениях ДЭГ : ПЭТ (250 : 1 масс.ч./масс.ч) наблюдается уменьшение кислотного числа реакционной массы, что объясняют вероятностью протекания этерификации карбоксильных групп ДЭГ [18].

В системе, состоящей из ПЭТ-О и ЭГ, взятых в соотношении 1:3 моль элем.зв./моль при температуре 196°C и продолжительности 30 мин в отсутствие катализатора выход конечного продукта – БГТФ – составил 0,5%. Увеличение количества катализатора до 0,2% приводит к росту выхода БГТФ до 70%. Дальнейшее возрастание количества катализатора при этих условиях к существенному росту выхода БГТФ не приводит. Изменение весового соотношения ПЭТ:ЭГ от 1:1 до 1:3 масс.ч./масс.ч. при температуре 196°C, продолжительности 0,5 ч, содержании катализатора 0,2%, т.е. с ростом количества ЭГ, взятого для гликолиза ПЭТ-О, приводит к равномерному увеличению выхода БГТФ от 58,6 до 74,7%. К повышению выхода БГТФ приводит и возрастание температуры алкоголиза. Так, изменение температуры гликолиза от 160 до 196°C при мольном соотношении ПЭТ-О : ЭГ = 1 : 3 масс.ч./масс.ч. и продолжительности реакции 2 часа выход БГТФ растет до 81,8%. Выявлено, что выход БГТФ достигает максимума при продолжи-

тельности реакции 1 ч. Дальнейшее продолжение гликолиза к существенному изменению выхода БГТФ не приводит.

ДСК-анализ показал, что конечным продуктом алкоголиза является мономер БГТФ и его димер. Данное предположение подтверждено ИК-, ПМР-, ЯМР¹³С-спектроскопией отдельных фракций продукта алкоголиза. По результатам исследований авторы данной работы пришли к заключению о том, что гликолиз ПЭТ-О протекает по следующей схеме:



В [3] дополнительно рассмотрено влияние на выход БГТФ размера частиц отходов ПЭТ и скорости перемешивания реакционной массы. Показано, что наибольший выход БГТФ наблюдается при размере частиц ПЭТ-О 0,25–0,35 мм и скорости перемешивания 400–650 об/мин (соответственно, 60 и 80%). В работе [19] также отмечен ацетат цинка в качестве наиболее приемлемого и по этой причине наиболее применяемого катализатора гликолиза ПЭТ-О.

Разные авторы делают ударение на различные аспекты общего процесса алкоголиза твердых отходов ПЭТ. Так, степень расщепления твердых отходов ПЭТ этиленгликолем зависит от двух составляющих: первая обуславливает возрастание скорости гликолиза по логарифмической зависимости, вторая – замедление по экспоненциальному закону и характеристику кристаллизации полимера в процессе гликолиза. Общая эффективная скорость процесса гликолиза ПЭТ определяется конкурирующим влиянием этих составляющих. В процессе нагрева твердых отходов при 120–200°C происходит кристаллизация ПЭТ, степень которой влияет на скорость гликолиза, т.е. глубина процесса зависит от исходной физической структуры полимера. Кристаллизация ПЭТ при высокотемпературной обработке в присутствии ЭГ в целом увеличивает продолжительность процесса [20].

В работе [22] исследованы изменения, протекающие в твердой и жидкой фазах некаталитического гликолиза ПЭТ-О диэтиленгликолем (ДЭГ) при 220°C. Была собрана установка, позволяющая раздельное исследование изменений в твердой (ПЭТ-О) и жидкой (ДЭГ, растворенные продукты гликолиза) фазах. По данным авторов, гликолиз сопровождается деполимеризацией в твердой фазе гомогенизирующим ДЭГ путем гликолиза аморфных межпластинчатых сегментов. Происходит диффузия растворимых продуктов деполимеризации в жидкую фазу. Процесс продолжается до получения кристаллического остатка ПЭТ-О в твердой фазе, который замедляет его сольватацию (растворение).

Внутренние напряжения, возникающие при физико-химическом воздействии, приводят к образованию трещин, расслоению и механическому разрушению полимера. Это влечет за собой ускорение перехода в жидкую фазу. Гликолиз продолжается в жидкой фазе с образованием ЭГ до достижения равновесия.

Таким образом, растворяющая способность гликоля является одним из основных факторов данного процесса.

Сравнительная реакционная способность гликолей в реакции алкоголиза ПЭТ-О исследована в работе [23]. В качестве гликолей выбраны диэтиленгликоль (ДЭГ), содержащий в составе две первичные гидроксильные группы и простую эфирную связь; дипропиленгликоль (ДПГ), содержащий в составе остатки пропиленгликоля, соединенные кислородным мостиком, глицерин (Гл) – трехатомный спирт, одна гидроксильная группа которого является вторичной. Гликолиз ПЭТ-О изучали как в присутствии, так и в отсутствие катализатора. Катализатором был выбран н-бутоксититанат (ТБТ) в количестве 0,5/100 масс.ч./масс.ч. ПЭТ-О. Температура реакции – 220°C без и 190°C с катализатором. Молярное соотношение ПЭТ-О: гликоль = 1:4 моль эл. зв./моль.

По результатам проведенных исследований сделан вывод, что гликолиз ПЭТ-О представляет собой сложную систему реакций, включает реакции в двух фазах (твердой и жидкой) и характеризуется многообразием реакций – поликонденсация, гликолиз и т.п.). При этом различают следующие реакции и процессы: диффузия жидкой фазы (гликоли) в твердую, диффузия растворимых продуктов из твердого тела в жидкость, кристаллизация ПЭТ, химическая активность как в набухшей твердой, так и жидкой фазе. Схематически системы можно разделить на три группы:

1) системы, катализированные и некатализированные, включающие ДЭГ–Гл. В этих системах растворение сложных полиэфи-

ров происходит довольно быстро, но для завершения всех реакций алкоголиза, особенно реакций обмена, все же требуется некоторое дополнительное время.

2) системы катализованные и некатализованные, включающие Гл, ДПГ–Гл, катализованные ДЭГ–Гл. В них лимитирующим фактором является растворение полиэфиров, которое происходит очень медленно. Растворение глицерина всегда протекает медленно из-за его ограниченной сольватирующей способности по отношению к полиэфирам. Дополнительные химические реакции алкоголиза могут протекать в течение очень длительного периода времени, необходимого для растворения.

3) системы некаталитические, включающие ДПГ, ДПГ–ДЭГ. В этих системах растворение полиэфиров происходит достаточно быстро, но реакции алкоголиза протекают очень медленно.

Проведенный краткий анализ показывает, что при алкоголизе ПЭТ-О гликолями существует критическая температура, значение которой определяется растворяющей способностью гликоля, температурой кипения гликоля и плавления ПЭТ-О. Она составляет 210–245°C. За критической температурой влияние морфологии структуры ПЭТ-О нивелируется благодаря быстрой гомогенизации реакционной массы.

Определяющими технологическими параметрами гликолиза являются: температура, соотношение ПЭТ:гликоль, продолжительность, наличие и природа катализатора. Опираясь на изложенное, нами исследован процесс гликолиза ПЭТ-О этиленгликолем в присутствии катализатора ацетата цинка при мольном соотношении ПЭТ-О : ЭГ = 1 : 4 моль эл. зв/моль (полный гликолиз), продолжительность реакции 8 ч. [25–27]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс гликолиза ПЭТ-О этиленгликолем.

Приход			Выход		
Сырье	г	%	Продукт	г	%
ПЭТ-О	48,00	43,48	Продукт алкоголиза ПЭТ	110,42	100,0
ЭГ	62,18	56,31	В т. ч.		
Ацетат цинка	0,24	0,21	1-я фракция	14,70	13,30
			2-я фракция	41,92	38,16
			3-я фракция	4,95	4,50
			ЭГ	30,00	27,00
			Куб остаток	18,05	16,34
			Потери	0,80	0,70
ИТОГО	110,42	100,0		110,42	100,0

Данные таблицы 2 показывают, что при исследованных условиях гликолиз протекает до достаточно глубокой степени. Конверсия (С) ПЭТ-О составляет:

$$C_{\text{впэт}} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} = \frac{48 - 14,7}{48} = 69,4\%$$

где W_0 – исходная масса ПЭТ-О, г; W_1 – масса негликолизированного ПЭТ-О (1-я фракция), г.

Мольный выход бис(гидроксиэтилтерефталата) (2-фракция) составляет 88%. Состав продукта алкоголиза включает 1-ю, 2-ю и 3-ю фракции продукта реакции, непрореагировавший ЭГ и кубовый остаток. Потери технологические составили 0,7%.

С целью выяснения природы фракций определяли их физико-химические свойства, используя спектрометрические и ДСК-методы анализа (табл. 3 и рис. 3–5). Данные табл. 3 показывают, что температура плавления и концентрации гидроксильных групп 2-й и 3-й фракций очень близки. Молекулярная масса и температура плавления 1-й фракции более высокие, концентрация гидроксильных групп более низкая. Значение температуры плавления, согласно литературным источникам [3, 19], соответствует димеру БГТФ. Расчеты молекулярной массы и содержания гидроксильных групп, исходя из строения димера, показали, что они соответственно равны 446 и 7,6%. Изложенное позволяет заключить, что первая фракция – это димеры БГТФ. Точно так же теоретические расчеты, исходя из строения БГТФ и литературных данных [3, 19], позволили заключить, что вторая и третья фракции – это БГТФ. Кубовые остатки после разгонки, судя по значениям молекулярной массы и температуры плавления, являются олигомерными продуктами.

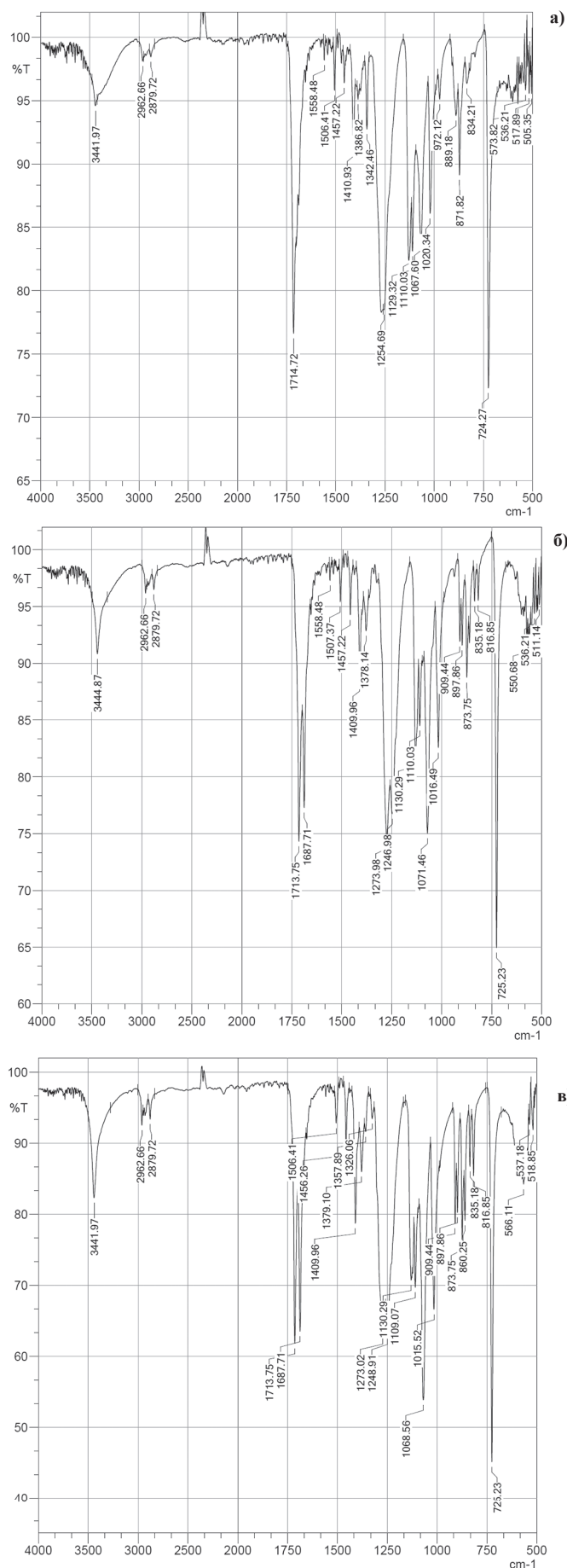


Рис. 3. ИК-спектры фракций продукта алкоголиза. а – 1-я фракция; б – 2-я фракция; в – 3-я фракция.

Данные табл. 3 дополнены изучением фракций 1–3 ИК-спектроскопией (рис. 3 а–в). На ИК-спектрах соединения фракции 1 (рис. 3а) имеются пики пропускания ассоциированных гидроксильных групп при 3444 см⁻¹. Наличие полосы пропускания при 1020 см⁻¹ свидетельствует о том, что они являются первичными. Имеются

полосы пропускания $\text{CH}_2\text{—O—}$ (2880 см^{-1}), метиленовых групп при $2963, 1457, 725\text{ см}^{-1}$, карбонильных групп при 1714 см^{-1} , ароматического кольца при $1558, 1506\text{ см}^{-1}$ и 871 см^{-1} – 1,4-замещенного кольца, —C—O—C— групп в сложных эфирах при $1254, 1129, 1110, 1067\text{ см}^{-1}$. Температура плавления первой фракции 164°C (табл. 3).

Таблица 3. Фракционный состав продуктов алкоголиза ПЭТ-О и их физико-химические свойства.

Показатели	1-я фракция	2-я фракция	3-я фракция	Кубовый остаток
Среднечисленная молекулярная масса, г/моль	480	281	242	830–1020
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	164	112	111	170–185
Содержание гидроксильных групп, %	8,6	13,8	13,7	—

ИК-спектры 2-й и 3-й фракций идентичны и содержат полосы пропускания при $3445, 3442, 1016, 1015\text{ см}^{-1}$, характерные для первичных гидроксильных групп; 1,4-замещенного ароматического кольца при $1588, 1507, 873, 835\text{ см}^{-1}$; сопряженных карбонильных групп при $1714, 1688\text{ см}^{-1}$; метиленовых групп при $2963, 2880, 1457, 725\text{ см}^{-1}$; простых эфирных связей в составе сложноэфирных групп при $1378, 1273, 1246, 1130, 1110, 1071\text{ см}^{-1}$. Температуры плавления соответственно 112 и 111°C для 2-й и 3-й фракций.

Изложенное позволяет предположить, что 1-я фракция является димером БГТФ, 2-я и 3-я фракции – БГТФ.

Эти результаты продиктовали необходимость более детального исследования основного продукта алкоголиза. Для этого 2-ю и 3-ю фракции объединили, подвергли дополнительной очистке пересаживанием. Параллельно был проведен встречный синтез БГТФ из ДМТ и ЭГ согласно [25]. Свойства очищенного и синтезированного БГТФ приведены в табл. 4.

Таблица 4. Физико-химические свойства бис-(2)-гидроксиэтилтерефталата.

№ п/п	Наименование	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Средняя молекулярная масса	Содержание гидроксильных групп, %
1	на основе ДМТ	140,0	280	12,7
2	на основе ПЭТ-О	110,2	253	13,3

Сопоставительный анализ показывает, что единственным резко отличающимся показателем синтезированных БГТФ является температура плавления (табл. 4 и рис. 4 и 5). Это, по-видимому, обусловлено тем, что использованный метод определения температуры плавления [9] не позволяет дифференцировано определить ее для каждого компонента смеси: мономера, димеров и, может быть, тримеров. Синтезированный БГТФ на основе ДМТ и ЭГ использовался без дополнительной очистки, по-видимому, этим и объясняется различие в значениях температур плавления и молекулярных масс. Температура плавления БГТФ из ПЭТ-О равна 110°C , что соответствует чистому мономеру.

Таким образом, в пределах ошибки эксперимента можно сделать вывод об их идентичности. Данное предположение подтверждается спектроскопическими методами анализа. На ИК-спектрах БГТФ, полученного из ПЭТ-О и очищенного дополнительным пересаживанием (рис. 4б) имеются полосы пропускания при $3440, 1025\text{ см}^{-1}$ – первичных гидроксильных групп; $1510, 870, 840\text{ см}^{-1}$ – 1,4-замещенных ароматических колец; $1725, 1690\text{ см}^{-1}$ – сопряженной карбонильной группы; $2980, 2880, 1450, 720\text{ см}^{-1}$ – метиленовых групп; $1390, 1280, 1130, 1110, 1070\text{ см}^{-1}$ – простых эфирных связей в сложных эфирных группах. На ИК-спектрах БГТФ, полученного встречным синтезом из ДМТ и ЭГ (рис. 4а) имеются полосы поглощения при $3430, 1400, 1015\text{ см}^{-1}$ – первичных гидроксильных групп; $1510, 870, 830\text{ см}^{-1}$ – 1,4-замещенных ароматических колец; $1720, 1680\text{ см}^{-1}$ – сопряженной карбонильной группы; $2960, 2860, 1460, 1360, 720\text{ см}^{-1}$ – метиленовых групп; $1340, 1250, 1130, 1070\text{ см}^{-1}$ – простых эфирных групп в составе сложных эфиров.

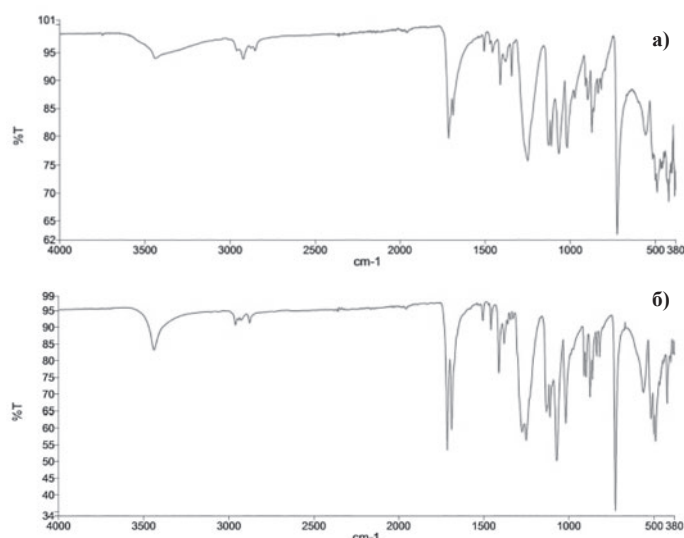


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных БГТФ на основе ДМТ (а), ПЭТ-О (б).

ИК-спектроскопические данные дополняют ПМР-спектры (рис. 5, а и б) БГТФ, синтезированных двумя способами. На ПМР-спектрах БГТФ, полученного из ПЭТ-О, а также встречным синтезом, имеются сигналы протонов $\text{CH}_2\text{—O—O—C—}$ при $4,17\text{ м. д.}$, $\text{CH}_2\text{—O—}$ при $4,68\text{ м. д.}$, протонов ароматического кольца при $8,15\text{ м. д.}$

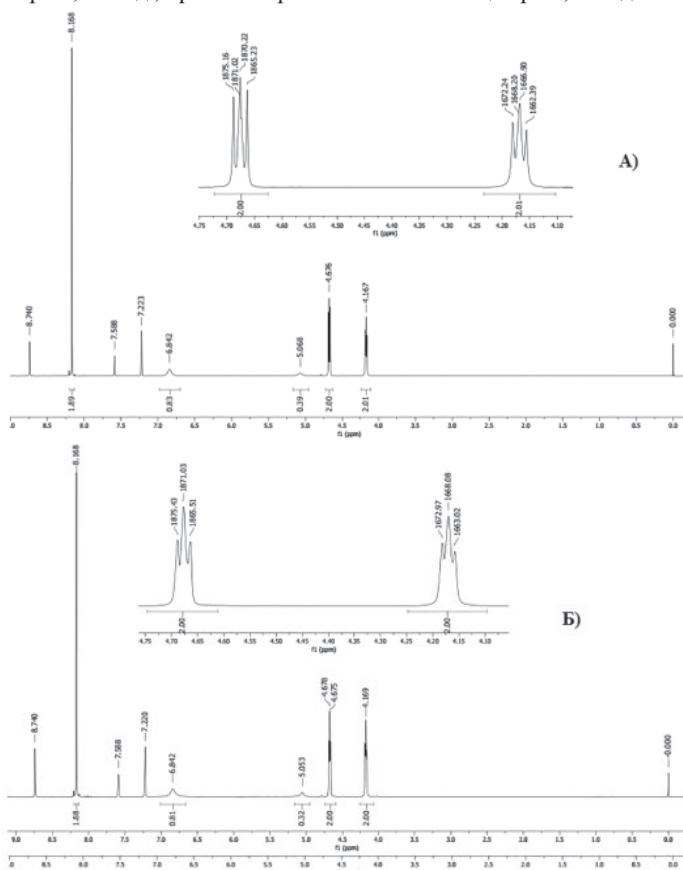


Рис. 5. ПМР-спектр бис-(2)-гидроксиэтилтерефталатов на основе ПЭТ-О(а), ДМТ(б).

Результаты физико-химических методов исследования позволили прийти к выводу о том, что основным продуктом гликолиза ПЭТ-О является бис(гидроксиэтил)терефталат (БГТФ). В исследованных нами условиях ($T = 196^\circ\text{C}$, $\tau = 8\text{ ч}$, молярное соотношение ПЭТ-О : ЭГ = $1:4$ моль эл. зв./моль, катализатор ацетат цинка $0,2\text{ масс.}\%$) молярный выход БГТФ составил $88,0\%$ [27, 29].

Заключение

Таким образом, проведены систематические комплексные исследования по изучению закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата. Изучены структура и физико-химические свойства отходов полиэтилентерефталата. Установлена аморфно-кристаллическая структура отходов ПЭТ, протекание гидролитической деструкции и связанное с ней незначительное уменьшение

молекулярной массы полимера. Исследованы закономерности гликолиза отходов полиэтилентерефталата этиленгликолем, составлен и рассчитан материальный баланс процесса. Изучены физико-химические свойства составляющих фракций продукта деструкции отходов ПЭТ. Выявлено, что основными продуктами гликолиза являются бис(диэтиленгликоль)терефталат и его димер. Данное предположение подтверждено физико-химическими методами анализа (ИК-, ЯМР спектроскопия, ДСК-анализ) и встречным синтезом.

Литература

1. Khoonkari M., Haghighi A., Sefidbakht Y., Shekoohi Kh., and Ghaderian A.. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts // *International Journal of Polymer Science. Review Article* 2015. P. 1–11. DOI: [org/10.1155/2015/124524](https://doi.org/10.1155/2015/124524).
2. El Mejjati A., Haritl T., Riahi A., Khiari R., Bouabdallah I., Malek F. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters // *Express Polymer Letters*. 2014. Vol. 8(8). P. 544–553. DOI: [10.3144/expresspolymlett.2014.58](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.58).
3. Yuanchao Hu, Yong Wang, Xuzhen Zhang, Jun Qian, Xiquan Xing & Xiuhua Wang. Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber // *Journal of Macromolecular Science*. 2020. Part A. P. 1–9. DOI: [10.1080/10601325.2019.1709498](https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1709498).
4. Moral A., Irusta R., Martín J M., Martínez L. Depolymerization of PET bottle wastes to produce high-value BHET monomer using ethylene glycol // *Chemical engineering transactions*. 2007. Vol. 11(6). P. 479–484.
5. Polyethylene Terephthalate (PET) Market Size, Share & Industry Analysis, By Type (Virgin and Recycled), Application (Rigid Packaging, Film, Sheets & Straps, and Others), and Regional Forecast, 2024–2032. URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/polyethylene-terephthalate-pet-market-101743> (дата обращения: 30.08.2024).
6. Ovalle-Sánchez, A.A., Elizondo-Martínez, P., Pérez-Rodríguez, N.A., Hernández-Fernández, E., & Sánchez-Anguiano, M.G. Degradation of poly(ethyleneterephthalate) waste to obtain oligomers using a zinc complex as catalyst // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2018. Vol. 62(4). P. 3741–3745. DOI: [org/10.4067/s0717-9707201700040374](https://doi.org/10.4067/s0717-9707201700040374).
7. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1972. 416 с.
8. Практикум по полимерному материаловедению /Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия. 1980. 255 с.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс: Учебное пособие. М.: Высшая Школа. 1977. 264 с.
10. Field L.D., Sternhell S., Kalman J.P. England Organic structures from spectra. Angliya: John Sussex&sons ltd. 2008. 466 p.
11. Инфракрасная спектроскопия полимеров. /Под ред. И. Деханта. ГДР. 1972. /Пер. с нем., под ред. к.х.н. Э. Ф. Олейника. М.: Химия. 1976. 472 с.
12. Казыцына Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая Школа. 2000. 264 с.
13. Методы исследования полимерных систем. Вшивков С.А., Сафронов А.П., Русинова Е.В. и др. / Екатеринбург: Урал. 2016. 232 с.
14. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: Изд-во РХТУ. 2012. 208 с.
15. Фомина Н.Н., Ивашенко Ю.Г., Полянский М.М. Изучение структурных особенностей полиэтилентерефталата при вторичной переработке // *Фундаментальные исследования. Технические науки*. 2017. №2. С. 93–87.
16. Эрнazarova C.Ш. Разработка методов модификации полиэтилентерефталата в направлении улучшения показателей качества текстильных нитей: автореф. дис. док. фил. наук (PhD). ТХТИ. 2023.
17. Damayanti, Ho-Shing Wu. Strategic possibility routes of recycled PET (review) // *Polymer*. 2021. Vol. 13. P. 1475–1512. DOI: [10.3390/polym13091475](https://doi.org/10.3390/polym13091475).
18. Holacheva N., Novakov P. Preparation of oligoester diols by alcoholic destruction of poly(ethyleneterephthalate) // *Polymer*. 1995. Vol. 36(4). P. 867–874.
19. Qun Feng Yue, Hua Guang Yang, Mi Lin Zhang, and Xue Feng Bai. Metal-Containing Ionic Liquids: Highly Effective Catalysts for Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014. P. 1–6. doi.org/10.1155/2014/454756.
20. Жураев А.Б. Создание новых полимеров на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата: автореф. дис. док. тех. наук. ТХТИ, 2017.
21. Francis Pardal, Gilles Tersac. Comparative reactivity of glycols in PET glicolisis // *Polymer degradation and stability*. 2006. Vol. 91. P. 2567–2578. DOI: [10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.05.016](https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.05.016).
22. Петров А.А., Репина Л.П., Айзенштейн Э.М. Кинетика образования линейных олигомеров при гликолизе полиэтилентерефталата // *Хим. Волокно*. 1984. №5. С. 8–10.
23. Петров А.А., Айзенштейн Э.М., Великанов Н.Н. Факторы, влияющие на скорость гликолиза твердых отходов полиэтилентерефталата // *Хим. Волокно*. 1977. №6. С. 56–57.
24. Francis Pardal, Gilles Tersac. Kinetic of poly(ethyleneterephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases // *Polymer degradation and stability*. 2006. Vol. 91. P. 2840–2847. DOI: [10.1016/j.polyimdegradstab.2006.09.009](https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2006.09.009).
25. Абдувохидов И.К., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Маргупов Ф.А. Влияние условий проведения алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // *Химия и химическая технология*. 2019. №4. С. 54–57.
26. Abdvokhidov I.K., Juraev A.B., Alimukhamedov M.G., Magrupov F.A., Adilov R.I. Investigation of the conditions for the formation of primary fiber forming polyethylene terephthalate from its waste // *Harvard Educational and Scientific Review*. 2022. Vol. 3. Issue 3. P. 83–94. DOI: <https://journals.company/index.php/hesr/issue/view/32>.
27. Abdvokhidov I.K., Juraev A.B., Alimukhamedov M.G., Adilov R.I. Research of the product obtained as a result of the depolymerization of secondary polyethyleneterephthalate with ethyleneglycol // *Scientific and Technical Journal of Namangan Instituti of Engineering and Technology*. Namangan. 2022. Vol. 7. Issue 4. P. 164–176.
28. Абдувохидов И.К. Синтез бис-(2-гидроксиэтилен)-терефталата на основе вторичного полиэтилентерефталата и изучение условий получения первичного полиэтилентерефталата на его основе: автореф. дис. ...док. фил. наук (PhD). ТХТИ, 2024.
29. Абдувохидов И.К., Джураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Адиллов Р.И., Турабов Б.А. Влияние параметров алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // *Universum: технические науки: научный журнал*. М.: 2022. №1(94). Часть 2. С. 76–79. DOI: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12912>.