НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

входит в базу данных RSCI

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ

°& МАССЫ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

\diamond	Владислав Витальевич Коврига 10.04.1936 – 05.04.2025	3	Сырье и вспомогательные материалы	
\$	Структура и свойства Изучение стойкости к многократному изгибу высокомодульных полимерных пленочных материалов. <i>О.И. Абрамушкина,</i> <i>О.И. Чайков, В.А. Ломовской</i>	4	 Композитные материалы на основе полипропилена, модифицированные молочной кислотой и ее производными. <i>А.В. Бляшев, М.Б. Бегиева</i> Исследование состава гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий, 	32
\$	Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов. <i>Д.С. Резниченко, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	10	модифицированных наноразмерными углеродными наполнителями. А.В. Латышев, Н.А. Братасюк, В.В. Зуев Анализ и методы расчёта	36
\$	Армированные углеволокном композиционные материалы, полученные по технологии FDM. <i>Е.С. Бочкарев, А.В. Дроботов,</i> <i>И.С. Торубаров, А.Н. Дынин,</i> <i>О.О. Тужиков, М.А. Ваниев</i>	16	 Твердость обработанного нетканого иглопробивного полотна на основе смеси синтетических волокон. <i>Н.И. Годин, В.Г. Назаров, А.В. Дедов</i> Переработка 	42
\$	Синтез и тенология Синтез и свойства S-(4-ацилокси)бутиловых эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты <i>А.Х. Керимов, Х.А. Мамедова,</i> <i>А.Т. Оруджева, У.А. Худиева</i>	20	 Исследование смесей на основе полиэтилена и полилактида с добавкой вторичного полимерного сырья. М.В. Подзорова Новый способ формования изделий 	46
♦	Создание цианатэфирного связующего для применения в авиакосмической отрасли. <i>Е.Е. Шмойлов, А.П. Кордюкова,</i> <i>Н.Н. Панина, Л.В. Чурсова</i>	24	из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего. О.Ю. Еренков, С.П. Исаев, Д.О. Яворский, Д.Д. Еренкова	50
\diamond	Эпоксизамещенные винилоксициклопропаны в качестве антимикробных модификаторов эпоксидных смол. <i>Р.З. Шахназарли</i>	28		

2025

Nº2

апрель

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 К1 или К2 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. Калинчев
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., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига М.С. Буренко А.В. Сазонов О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901	Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ					
Подписано в печать 25.04.2025 г.	Формат 60	0x90/8	Печать цифровая			
Учизд. листов 10	Тираж 500 экз.		Заказ 411			
Отпечатано в типографии ООО «Ти	пография А1»	https:/	//www.a1print.ru/			
117105, г.Москва, Варшавское шос	ссе, д.28а, этаж 4, оф	ис 414 B	тел.: +7 495 478-10-78			
Адрес для корреспонденции: 12	L9530 Москва улиц	а ген. Дорохо	ова д.14			
Электронная почта: plast.journa	@gmail.com Телефон редакции: +7 (917) 572					
h	ttp://www.plasti	cs-news.ru/				



ВЛАДИСЛАВ ВИТАЛЬЕВИЧ КОВРИГА

10.04.1936 - 05.04.2025

5 апреля 2025 года на 89-м году жизни скончался известный российский ученый, организатор промышленности пластических масс, титульный редактор журнала «Пластические массы», доктор технических наук, профессор Владислав Витальевич Коврига.

Более 60 лет Владислав Витальевич посвятил вопросам химии и технологии получения полимеров с заданными свойствами, развивая полимерное материаловедение в нашей стране и организуя отечественную полимерную промышленность. С 1963 по 1981 гг. – начальник лаборатории и заместитель директора по научной работе НИИ пластмасс им. Г.С. Петрова. С 1982 по 1986 гг. он возглавлял НПО «Норпласт» и Всесоюзный Научноисследовательский Институт композиционных (наполненных) полимерных материалов. В 1986 году вернулся в НИИ Пластмасс в должности зам. генерального директора по научной работе, а затем коллективом Института был избран генеральным директором.

В эти годы он организует научные и прикладные исследования в самом сердце полимерной отраслевой науки страны – Институте пластмасс и других отраслевых институтах. Успешно защитив кандидатскую и докторскую диссертации, Владислав Витальевич возглавил группу ученых-единомышленников для решения неотложных задач страны в области полимерной химии.

Владислав Витальевич оставил не только значимое научное и практическое наследие в полимерной науке и технике. Передавая свои знания и опыт новым поколениям специалистов, он подготовил 25 кандидатов наук. На протяжении многих лет Владислав Витальевич являлся членом диссертационного совета МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

С 1994 года и до последних дней Владислав Витальевич работал в Группе ПОЛИПЛАСТИК, являясь директором по науке и развитию ЗАО «Завод АНД Газтрубпласт», а затем – ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО».

На протяжении 30 лет Владислав Витальевич делился своими знаниями и огромным опытом в материаловедении, что обеспечивало компании технологическое лидерство в производстве трубопроводных систем из термопластов не только в России, но и далеко за ее пределами. Многие его идеи легли в основу новых конструкций полимерных труб различного назначения и методов оценки их свойств.

В трудные 90-е годы ему удалось сохранить для промышленности пластмасс, ученых и специалистов страны журнал «Пластические массы», который многие годы объединял научную и практическую мысль в области пластмасс.

В 2021 году Владислав Витальевич стал лауреатом Премии имени Л.А. Костандова Российского союза химиков за большой вклад в развитие химической отрасли России.

Светлая память нашему другу, наставнику и коллеге!

Изучение стойкости к многократному изгибу высокомодульных полимерных пленочных материалов

Study of the resistance to repeated bending of high-modulus polymer film materials

О.И. АБРАМУШКИНА¹, О.И. ЧАЙКОВ², В.А. ЛОМОВСКОЙ³ О.І. ABRAMUSHKINA¹, О.І. CHAIKOV², V.A. LOMOVSKOY³

¹ АО «МИПП-НПО «Пластик», Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия ³ ИФХЭ РАН, Москва, Россия ¹ JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russia ² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia ³ The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Работа посвящена изучению стойкости высокомодульных полимерных пленок к многократному изгибу. Критерием стойкости к деформационным нагрузкам был выбран коэффициент сохранения прочности при испытании пленок на растяжение после многократного изгиба при постоянном числе циклов приложения нагрузки, в том числе, при изменении угла изгиба и приложенной при изгибе нагрузки. Показано, что существенное влияние на изменение деформационно-прочностных показателей пленок оказывает угол изгиба и приложенная нагрузка. Наиболее стойкими к многократному изгибу оказались пленки двухосноориентированного ПЭТ (БОПЭТ). Аморфные пленки АПЭТ и PET-GAG показали низкую стойкость к изгибу и разрушались хрупко в выбранных условиях. Сравнение стойкости к изгибу пленок общего назначения и оригинальных мембран барабанов показало незначительное снижение прочностных свойств после изгиба последних. Неориентированные пленки из ПА6 показали существенное падение деформационно-прочностных свойств, а комбинированный материал из двухосноориентированной пленки из ПА6 с капроновой тканью показал незначительное снижение свойств после изгиба.

Ключевые слова: пленки на основе ПЭТ, БОПЭТ, пленки из ПА6, барабанные мембраны, стойкость к многократному изгибу, механические динамические испытания

The resistance of high-modulus polymer films to repeated bending has been studied. The coefficient of strength retention during tensile testing of films after repeated bending with a constant number of load application cycles, including when changing the bending angle and the load applied during bending, was chosen as a criterion for resistance to deformation loads. It is shown that the bending angle and the applied load have a significant effect on the change in the deformation and strength properties of films. Biaxially oriented PET (BOPET) films were found to be the most resistant to repeated bending. Amorphous APET and PET-GAG films demonstrated low bending resistance and were brittle in the selected conditions. A comparison of the resistance to repeated bending of general-purpose films and original drum membranes showed a slight decrease in strength properties. Non-oriented PA6 films with nylon fabric showed a slight decrease in properties after bending.

Keywords: PET-based films, BOPET, PA6 films, drum membranes, resistance to repeated bending, mechanical dynamic tests

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-4-9

Введение

Полимерные пленочные материалы в настоящее время широко используются во многих областях. Наиболее широко они используются в производстве тары и упаковки, как в виде моно-, так и многослойных материалов или ламинатов на их основе, а также в технических областях: в электронике, электротехнике и др. Кроме того, пленочные материалы применяют в производстве комбинированных ткане-пленочных материалов в авиационной и космической отраслях.

Требования к материалам, используемым в технических областях, обычно включают высокие механические характеристики, стойкость к химреагентам, стойкость к знакопеременным нагрузкам в широком температурном интервале, низкую усадку и низкую ползучесть. Одним из способов повышения механических показателей является метод одно- или двухосной ориентации. Известно [1], что ориентация материалов из кристаллизующихся полимеров приводит к существенному повышению прочности при растяжении и модуля упругости. Примерами являются двухосноориентированные пленки из полипропилена (БОПП), полиэтилентерефталата (БОПЭТ), полиамида (БОПА). Что касается пленочных материалов из аморфных полимеров, например, двухосноориентированные ПС пленки (БОПС), то, как правило, значимым результатом ориентации является повышение ударостойкости и некоторое повышение теплостойкости таких пленок.

Одной из характеристик, важных при эксплуатации пленок, является их стойкость к многократному изгибу. В частности, такие свойства требуются, например, в гибких дисплеях на гибких пленочных подложках [2].

Специфической областью применения высокопрочных пленочных материалов является производство мембран для ударных музыкальных инструментов. Особенностью мембран в барабанах является минимальная толщина, жесткость и стойкость к ударным нагрузкам. Важным элементом при эксплуатации барабанных мембран является усилие натяга мембраны.

Одним из важных факторов при эксплуатации мембран барабанов является то, как часто барабан необходимо перенастраивать, т. е. «рабочий ресурс» мембраны. С увеличением продолжительности использования пленка мембраны деформируется и провисает, теряет прочность, соответственно, ухудшаются акустические свойства. Поэтому выбор изучаемых материалов был обусловлен также

Табл	Габлица 1. Характеристика объектов исследования.										
№ п/п	Сокращенное обозначение материала пленок	Производитель	Толщина, мкм	ГОСТ, ТУ	Е _р *, МПа						
1	БОПЭТ	ООО «Флекс Филмс Рус», Uflex Group (Индия)	170–180	_							
2	БОПЭТ-Э	ПАО «BX3»	170-180	ГОСТ 24234–80	3500-4000						
3	А-ПЭТ	АО СП «АМИПАК»	130–140	ТУ РБ 00916408.002-94	2500-2600						
4	PET GAG Polylux	Германия	150-160		2000						
5	ПВХ марки П-73ЭМ	ООО «Клекнер Пентапласт Рус»	285	ГОСТ 25250–2023	3000-4000						
6	ПА-6	ООО ТД «ФПК» (Екатеринбург)	75-80	ТУ 2255-008-00203430-2008	1500-1600						
7	Мембрана BRAHNER BD-14	BRAHNER, Китай	177	-	-						
8	Мембрана REMO Ambassador coated 14	Remo Inc., CIIIA	254	-	-						
9	ПА 6 – ткань**	МИПП НПО «Пластик» (Москва)	165	ТУ 6-19-051-272-80	1700-2500						

* справочные данные модуля упругости при растяжении

** комбинированный материал: двухосноориентированная полиамидная пленка БОПА –полиамидный лак– капроновая ткань. Модуль упругости приведен для пленки БОПА.

таким показателем, как ползучесть, являющаяся одной из важных характеристик при эксплуатации [3].

приборе NETZSCH DSC 214 Polyma (NETZSCH–Geratebau GmbH, Германия).

Таб.	лица 2	. Дeq	рормацион	но-прочно	стные	свойства	исходных	пленок.
------	--------	-------	-----------	-----------	-------	----------	----------	---------

До 60-х годов прошлого столетия барабанные мембраны изготавливали из кожи животных. Замена кожи пластиком связана с возможной эксплуатацией барабанов в разных климатических условиях, при различной влажности и температуре окружающей среды. В отличие от пластика, натуральная кожа намного быстрее теряет свои свойства при воздействии климатических факторов [4, 5]. В современных ударных музыкальных инструментах в качестве полимерных мембран применяют БОПЭТ пленки. Они обладают высокой прочностью, размерной стабильностью, газо- и влагонепроницаемостью, что немаловажно при эксплуатации в условиях влажного климата [4]. Пленка БОПЭТ в производстве мембран для изготовления банджо и барабанов используется с 1958 года из-за ее прочности и акустических свойств при натяжении на опорный край барабана.

Целью настоящей работы явилось изучение работоспособности полимерных высокомодульных пленок в условиях многократного изгиба, применяемых в ударных музыкальных инструментах.

Экспериментальная часть

На основании литературных источников [3, 5] был выбран ряд высокомодульных полимерных пленок, а также условия проведения сравнительных испытаний для определения пригодности материалов для данного применения. В ряде источников [6–9] описаны условия эксплуатации и химическая природа полимерных пленок, используемых в настоящее время для концертных барабанов определенного диаметра, а также диапазон толщин пленок, применяемых в качестве мембран барабанов.

Выбор объектов исследования проводили на основе анализа требований к механическим характеристикам пленок: модуль упругости при растяжении (более 1,3 ГПа), прочность при разрыве (более 40 МПа), диапазон толщин пленок для указанного применения (от 51 до 610 мкм) [7, 10], а также стойкости к влаге и стабильность при изменении температуры. Кроме того, выбор ограничивался доступным (по толщине) ассортиментом производимых в промышленности высокомодульных пленок.

В табл. 1 перечислены объекты исследования и нормативно-техническая документация, по которой они производятся.

Основным критерием стойкости материала к многократному изгибу и пригодности для конкретного применения были выбраны коэффициенты сохранения прочности и относительного удлинения при разрыве пленок после испытания на многократный изгиб. Сравнительную оценку стойкости пленок к ударным нагрузкам проводили опосредованно как отношение площадей под кривыми нагрузка–удлинение. Кроме того, для сравнения были испытаны образцы оригинальных мембран.

Испытания пленок на растяжение проводили по ГОСТ 14236– 81 на разрывной машине СМАРТЕСТ ST U1010 (Россия, ООО «Интелтест»), скорость перемещения зажима составляла 100 мм/ мин. Образцы в форме полос длиной 175 мм, шириной 15 ± 0,2 мм. Параллельно испытывали не менее пяти образцов.

Идентификацию состава полимерного материала оригинальных мембран проводили методом ДСК по ГОСТ Р 56724–2015 на

Обозначение материала	Направление изготовления образца	σ _{рр} , МПа	ε _{pp} , %	Поведение при растяжении
гопот	вдоль	165	190	При растяжении
БОПЭТ	поперек	170	130	образцов
	вдоль	192	145	образовывалась шейка, рабочая область
БОПЭТ-Э	поперек	188	143	образцов белела при растяжении
АПЭТ	вдоль	71	5	Разрушение образцов происходило хрупко
PET- GAG	вдоль	72	6	Разрушение образцов происходило хрупко
нПВХ	вдоль	49	3	Разрушение образцов происходило хрупко
ПА-6	вдоль	69	302	При растяжении образцов образовывалась шейка
	вдоль	146	112	При растяжении образцов
вкаппек (мембрана)	поперек	161	78	ооразовывалась шейка, после разрыва образовывались края с зазубринами
REMO	вдоль	135	83	При растяжении образцов образовывалась шейка.
(мембрана)	поперек	148	93	рабочая область образцов белела при растяжении
ПА6-ткань	вдоль	114	41	Наблюдалось сужение образцов в рабочей области без выраженной шейки. Некоторые образцы расслаивались

Для изучения стойкости материалов к многократным изгибающим нагрузкам использовали прибор DP–5/3 (VEB Werkstoffprüfmaschinen, Германия). Выбор условий испытания осуществляли, исходя из условий деформации мембран при воспроизведении звука. Испытания проводили при постоянном угле изгиба 60 градусов, для ряда пленок для определения влияния угла изгиба на деформационно-прочностные показатели угол изгиба меняли от 20 до 180 градусов. Изгибающую нагрузку варьировали в диапазоне от 0 до 2200 г, при этом максимальная нагрузка примерно соответствовала нагрузке при натяжении барабанной мембраны [10–13]. Число циклов сравнительных испытаний оставалось постоянным – 15000 циклов. Такой выбор объяснялся ориентировочным максимальным числом циклов при воздействии на барабанную мембрану в течение одного рок-концерта и временными затратами на эксперимент.

Скорость приложения циклической нагрузки – 100 циклов в минуту. Для каждого типа пленок испытывали не менее пяти образцов.

Оценку механических динамических свойств образцов пленок в широком диапазоне температур проводили по методу свободных затухающих крутильных колебаний по ГОСТ 20812–83 на вертикальном крутильном маятнике в интервале температур минус 150 – плюс 200°С на образцах размером 65×5 мм. Схема прибора и его характеристики приведены в [14].

Результаты испытания на растяжение образцов исходных пленок вдоль и поперек направления экструзии или каландрования (для пленки из HIIBX) представлены в табл. 2. Проведена статистическая обработка результатов, все отклонения значений показателей от средних составляли не более 10% от среднего значения.

Сравнение показателей изучаемых пленок БОПЭТ и барабанных мембран показывает, что прочность при разрыве и относительное удлинение в образцах мембран несколько ниже, чем в образцах БОПЭТ пленок, что может свидетельствовать о более высокой ориентации макромолекул, или отличии молекулярной массы, или состава полиэтилентерефталата в БОПЭТ пленках.

Образцы неориентированных пленок АПЭТ, РЕТ- GAG, НПВХ разрушались хрупко, что свидетельствует о низкой стойкости как к растягивающим, так и к ударным нагрузкам. Это делает такие материалы непригодными для применения в ударных инструментах. Что касается пленки из ПА-6, то у этого материала есть потенциальная возможность применения: высокая прочность и относительное удлинение образцов говорят о механической прочности и стойкости, в том числе к ударным нагрузкам. На рис. 1 представлены типичные диаграммы растяжения образцов аморфных пленок ПЭТ.



Рис. 1. Типичные диаграммы растяжения для пленок АПЭТ и ПЭТ-GAG.

Диаграммы растяжения ориентированных пленок БОПЭТ имели другой вид: на диаграммах проявляется предел текучести, после чего образуется шейка и образец растягивается с возрастанием напряжения до разрыва образцов. Типичные диаграммы растяжения образцов БОПЭТ и БОПЭТ-Э представлены на рис. 2.



Рис. 2. Типичные диаграммы растяжения для пленок БОПЭТ, БОПЭТ-Э, мембран BRAHNER и REMO.

Стойкость к многократному изгибу определяли при постоянном угле изгиба 60 градусов и нагрузке 2200 г, что для пленок разной толщины соответствовало приложенному напряжению от 6 до 18 МПа.

Оценку стойкости пленочных образцов к многократному изгибу (не менее 15000 циклов) проводили по коэффициентам сохранения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве (в направлении экструзии) после испытаний на изгиб. Коэффициент сохранения прочности рассчитывали как:

№2 АПРЕЛЬ 2025

$$K_{\sigma} = (\sigma_{\text{после изгиба}} / \sigma_{\text{исх}})$$
 (1)

Коэффициент сохранения относительного удлинения при разрыве рассчитывали как:

$$K_{\varepsilon} = (\varepsilon_{\text{после изгиба}} / \varepsilon_{\text{исх}})$$
(2)

Образцы пленок, не разрушившихся после 15000 циклов изгиба, были испытаны на растяжение в направлении экструзии.

Результаты испытаний пленок НПВХ по оценке изменения деформационно-прочностных показателей после многократного изгиба не приводятся, так как они выдержали менее 15000 циклов (от 500 до 800).

Коэффициенты сохранения прочности пленок в направлении экструзии после 15000 циклов изгиба представлены на рис. 3, а относительного удлинения при разрыве – на рис. 4.



Рис. 3. Коэффициент сохранения прочности при растяжении образцов после испытании на многократный изгиб.



Рис. 4. Коэффициент сохранения относительного удлинения при разрыве образцов после испытаний на многократный изгиб.

Из полученных данных видно, что после многократного изгиба в выбранных условиях прочность образцов при разрыве существенно снижается для всех изученных пленок на основе ПЭТ, за исключением образцов из оригинальных мембран.

Прочность пленки из ПА-6 снижается в большей степени по сравнению с ПЭТ пленками, в то же время прочность комбинированного материала ПА6-ткань изменилась несущественно после многократного изгиба.

Относительное удлинение также снижалось для всех видов пленок на основе ПЭТ, за исключением АПЭТ пленки. Пленка АПЭТ при растяжении показывает ступенчатое изменение нагрузки и существенное увеличение относительного удлинения при разрыве по сравнению с исходной пленкой. Вероятно, в результате изменения структуры материала пленки в зоне изгиба проявляется вынужденная эластичность, что приводит к росту удлинения. На рис. 5 представлена диаграмма «напряжение – удлинение» и фото такой структуры.

Неожиданные данные получены для образцов мембран на основе ориентированных ПЭТ пленок. Показано, что если для мембраны REMO прочность и относительное удлинение после испытания на изгиб практически не изменились, то для мембраны BRAHNER эти показатели незначительно возросли. Изучение состава образцов мембран методами ДСК не показало наличия в их составе

Структура и свойства

№2 АПРЕЛЬ 2025

каких-либо добавок. Однако известно, что при производстве ПЭТ использование сомономеров влияет на свойства как сырья, так и БОПЭТ пленок, получаемых из него [3]. Вероятно, изготовители мембран для музыкальных барабанов обладают своим «ноу-хау» состава пленок, повышающих ресурс работы мембран. Для выявления различия состава пленок требуется применение более сложных комплексных методик.



Рис. 5. Типичная кривая растяжения пленки АПЭТ и «полосатая» структура пленки после испытания на многократный изгиб.

Выбранные нами условия испытания на изгиб были достаточно жесткими. В реальных условиях угол изгиба мембраны не превышает 20–30 градусов, а нагрузка при натяжении мембран распространяется на всю площадь мембраны. Влияние угла при изгибе на показатели при растяжении пленок было оценено на образцах пленок АПЭТ и ПА-6. Для пленок БОПЭТ определяли влияние на свойства образцов после испытаний не только угла, но и нагрузки при изгибе и числа циклов приложения нагрузки.

Влияние угла изгиба на прочность и относительное удлинение при разрыве образцов пленки АПЭТ (вдоль экструзии) представлено на рис. 6.

Показано, что снижение прочности при увеличении угла изгиба для пленок АПЭТ составило 25%, а повышение относительного удлинения при угле изгиба 40 градусов и выше – почти в 30 раз. При этом при растяжении образцов образовывалась «полосатая» структура, представленная на рис. 5, что, вероятно, связано с созданием в месте перегиба узкой области, инициирующей ориентацию образца, волнообразно распространяющейся по длине образца в направлении, поперечном растяжению. Это явление может быть связано с возникновением в области перегиба структуры материала, способствующей ориентации макромолекул и кристаллизации ориентированных областей [3].

Напротив, для пленок из ПА-6 при увеличении угла изгиба наблюдали резкое падение деформационно-прочностных характеристик, что, вероятно, объясняется развитием дефектной структуры в области перегиба и снижением межмолекулярного взаимодействия.

При изучении свойств БОПЭТ пленок при многократном изгибе изменяли не только угол и нагрузку при изгибе, но и число циклов испытания. Деформационно-прочностные характеристики образцов БОПЭТ пленки в зависимости от числа циклов изгиба представлены на рис. 7.



Рис. 6. Влияние угла изгиба на прочность (1) и относительное удлинение (2) при разрыве образцов пленок АПЭТ (а) и ПА-6 (б) после многократного изгиба (15000 циклов и нагрузка 2200 г).



Рис. 7. Зависимость прочности (1) и относительного удлинения (2) при разрыве пленок БОПЭТ после многократного изгиба при нагрузке 2200 г и угле изгиба 60 градусов.

С увеличением числа циклов изгиба прочность и относительное удлинение при разрыве снижаются постепенно с увеличением числа циклов испытания.

Изучение влияния угла изгиба и нагрузки на показатели БОПЭТ пленок при растяжении представляло наибольший интерес в силу возможных изменений этих параметров в процессе эксплуатации.

На рис. 8 представлены зависимости деформационно-прочностных свойств пленки БОПЭТ при растяжении от угла изгиба и приложенной при испытании на многократный изгиб нагрузки.

Следует отметить, что при малых углах изгиба характеристики пленки мало изменялись вплоть до достижения угла более сорока градусов. Дальнейшее увеличение угла изгиба приводило к резкому снижению прочности и относительного удлинения при

Таблица 3. Коэффициент ударостойкости пленок после испытания на многократный изгиб.

Наименование	Наименование пленки							
показателя	БОПЭТ	БОПЭТ-Э	АПЭТ	PET-GAG	ПА6	BRAHNER	REMO	ПА6-ткань
$B_{ucx}^* = S_{ucx}/S_{A\Pi \exists T ucx}$	90,1	80,0	1,0	1,1	59,9	47,0	32,2	13,4
$B_a^{**} = S_{\mu_{3\Gamma}} / S_{\mu_{CX}}$	0,31	0,30	8,28	0,29	0,03	1,15	1,00	0,87

* *B*_{исх} – это отношение площади под кривой «нагрузка–удлинение» исходных испытуемых пленок к площади под кривой «нагрузка– удлинение» пленки АПЭТ исх.

**Коэффициент изменения ударостойкости $B_a = S_{H3\Gamma} / S_{HCX}$, где $S_{H3\Gamma} - площадь под кривой «нагрузка – удлинение» после испытания пленок на изгиб, <math>S_{HCX} - площадь под кривой для исходных образцов.$

разрыве. Вероятно, процессы релаксации напряжений в этом случае не приводили к восстановлению структуры пленок.





Рис. 8. Зависимость прочности (1) и относительного удлинения (2) при разрыве пленок БОПЭТ после многократного изгиба 15000 циклов от угла изгиба при постоянной нагрузке 2200 г (а) и от изгибающей нагрузки (б) при постоянном угле изгиба 60 градусов.

Как следует из рис. 86, повышение растягивающей нагрузки при постоянстве угла изгиба оказывает существенное влияние на прочность и относительное удлинение при разрыве образцов.

Поскольку мембраны в процессе эксплуатации испытывают не только растягивающие, но и ударные нагрузки, а изменение ударной вязкости пленочных материалов после испытания на многократный изгиб оценить не представлялось возможным, поэтому оценивали стойкость к удару по изменению площади под кривой «нагрузка–удлинение» [16] для исходных пленок S_{исх} и после испытания пленок на изгиб S_{изг}

В табл. З приведены значения коэффициента ударостойкости $B_{\text{исх}}$, оцениваемого как отношение площади под кривой «нагрузка – удлинение» для исходных пленок ($S_{\text{исх}}$) к наименьшему значению $S_{\text{АПЭТ исх}}$ для пленки АПЭТ, принятой за базу, а также коэффициента изменения ударостойкости $B_{\text{а}}$, рассчитываемого как отношение площади под кривой «нагрузка–удлинение» для пленок, подвергнутых изгибу ($S_{\text{изг}}$), к наименьшему значению $S_{\text{АПЭТ исх}}$.

Из таблицы видно, что для исходных пленок низкие значения ударостойкости имеют неориентированные АПЭТ-пленки и пленки PET-GAG (хрупкое разрушение). Оценка изменения ударостойкости пленочных материалов показала, что снижение ударостойкости после многократного изгиба наиболее существенно для пленок БОПЭТ, БОПЭТ-Э, PET-GAG и ПА6. Наблюдается незначительное уменьшение ударостойкости комбинированной пленки ПА6-ткань и некоторое повышение для пленок оригинальных мембран BRAHNER и REMO. Для пленки АПЭТ в выбранных условиях испытания наблюдали значительное повышение ударостойкости в результате изменения структуры пленки, о чем упоминалось выше.

Различное поведение образцов материалов БОПЭТ после испытаний на многократный изгиб привело к необходимости идентификации материала оригинальных мембран. Для идентификации материала оригинальных мембран провели испытания методом ДСК, которые подтвердили, что мембраны изготовлены из полиэтилентерефталата (ПЭТ). На рис. 9 представлена термограмма ДСК.



Рис. 9. ДСК термограмма образца мембраны BRAHNER.

На термограмме в области температур выше 76–85°С наблюдается начало релаксационного перехода процесса расстекловывания полимера, а в области 240–265°С – плавление кристаллитов. Такие температурные переходы характерны для термофиксированного ориентированного ПЭТ.

В табл. 4 представлены результаты испытания мембран методом ДСК.

Таблица 4. Результаты испытаний мембран методом ДСК.

Π	Мембрана			
Показатель	BRAHNER	REMO		
Температура стеклования, °С	83	84		
Температура плавления, °С	254	252		
Температура кристаллизации, °С	175	166		
*Степень кристалличности, %	34,8	36,6		

* Теплота плавления 100% кристаллического ПЭТ составляет 140,0 кДж/кг [15]

Характеристики свойств пленочных материалов на основе БОПЭТ в широком диапазоне температур определяли методом свободных затухающих крутильных колебаний.

Декремент затухания рассчитывали по уравнению 1 (ГОСТ 20812-83):

$$D = \frac{1}{N-1} \cdot \ln \frac{A_1}{A_N},$$

гдеN-число колебаний,
 A_1- амплитуда первого колебания, м; $A_{\rm N}-$ амплитуда
 N колебания, м.

Вид кривых изменения декремента затухания от температуры приведен на рис. 10.



Рис. 10. Зависимость декремента затухания *D* от температуры для пленок: *1* – БОПЭТ, *2* – БОПЭТ-Э, *3* – BRAHNER, *4* – REMO.

Из рисунка видно, что в области температур от минус 20 до плюс 55°С декремент затухания *D* пленок различается почти

№2 АПРЕЛЬ 2025

Литература

в 4 раза. При приближении к температуре стеклования полимеров наблюдается резкий рост декремента затухания, что говорит о повышении подвижности сегментов макромолекул [16].
в указанном диапазоне температур пленки ведут себя относительно стабильно, изменение декремента затухания не превышает ± 0,01. Это способствует сохранению стабильных акустических характеристик при применении пленок в качестве мембран барабанов. При повышении температуры происходят релаксационные переходы и декремент затухания резко возрастает, причем характер изменения для всех пленок различен.

Из данных рис. 10 были определены температуры релаксационных переходов испытанных образцов (табл. 5).

Таблица 5. Релаксационные параметры пленок БОПЭТ, определенные методом крутильных колебаний.

Нацианорания	Диапазон	Температура	Время		
пленки	температур	пика	релаксации,		
пленки	стеклования, °С	стеклования, °С	$\tau_{\rm penakc}, c$		
БОПЭТ	67-83	74	0,11		
БОПЭТ-Э	75–105	90	0,13		
REMO	64–96	81	0,12		
BRAHNER	62–96	80	0,13		

Полученные данные указывают на различный характер изменения декремента затухания в широком интервале температур, что говорит о различном составе изученных пленок и вероятном наличии модифицирующих добавок. Известно, что при синтезе ПЭТ для улучшения деформируемости и снижения степени кристалличности полимера вводят небольшое количество изофталевой кислоты или используют различные сомономеры [3].

Времена релаксации напряжений во всех исследованных пленках составляют десятые доли секунды, а это значит, что в диапазоне рабочих температур от минус 20 до плюс 55°С свойства материалов будут стабильными.

Заключение

Результаты испытания образцов изученных пленок на растяжение показывают существенное снижение прочностных показателей после многократного изгиба. Поскольку при эксплуатации барабанных мембран происходит статистическое, а не направленное приложение нагрузки, то снижение механических показателей при воздействии ударных и изгибающих нагрузок будет существенно ниже, чем в выбранных при испытании условиях.

Данные по декременту затухания и временам релаксации материалов на основе БОПЭТ в широком температурном интервале дают основание предположить, что стабильность по амплитуде и быстроте релаксационных процессов способствует стабильности акустических характеристик и долговечности мембран из данного материала.

Изучение характеристик комбинированного материала на основе ПА-6 при изгибе дает возможность сделать вывод о перспективности такого материала при использовании в акустических ударных инструментах.

- . Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. М.: МИТХТ. 2014. 137 с.
- Alzoub K. M., Lu S., Sammakia B., Poliks M. Factor Effect Study for the High Cyclic Bending Fatigue of Thin Films on PET Substrate for Flexible Displays Applications // Journal of Display Technology. 2011. 7(6):348–355. DOI:10.1109/JDT.2010.2076772.
- Производство упаковки из ПЭТ / редакторы Давид Брукс и Джефф Джайлз / пер. с англ. под ред. О.Ю. Сабсая. СПб: Профессия, 2006. 368 с.
- BoPET [Electronic resource] URL: https://en.wikipedia.org/wiki/ BoPET (дата обращения 10.12.2024).
- Грэлльманн В., Зейдлер С. Испытания пластмасс / пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. СПб: Профессия, 2010. 720 с.
- Кто такой Ремо или почему мы называем «кожу» «пластиком» [Электронный ресурс] URL: https://slami.ru/articles/list/remo_history.html (дата обращения 10.12.2024).
- Пластик барабану «голова» [Электронный ресурс] URL: https://www.rock-and-roll.ru/article/plastik_barabanu_golova (дата обращения 10.05.2004).
- G.P. Thomas. What Materials Are Used In Drum Kits? [Electronic resource] URL: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=7889 (дата обращения 10.12.2024).
- Drum [Electronic resource] URL: http://www.madehow.com/Volume-4/Drum.html (дата обращения 10.1202024).
- Выбираем пластик для барабана. [Электронный ресурсе] URL: https://muzmart.com/article/plastic-dlya-barabana (дата обращения 10.12.2024).
- A. Torin, M. Newton. Collisions in Drum Membranes: a preliminary study on simplified system. [Electronic resource] URL: https://www.researchgate.net/publication/264696002_Collisions_in_Drum_Membranes_a_preliminary_study_on_a_simplified_system (дата обращения 10.12.2024).
- Кузнецов Л.А. Акустика музыкальных инструментов: Справочник. М: Легпромиздат, 1989. 368 с.
- Мембрана для ударных музыкальных инструментов. [Электронный ресурс] URL: https://yandex.ru/patents/doc/ SU286484A1_19701110 (дата обращения 16.12.20214).
- 14. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное приборостроение. М: ИАП РАН, 2019. Т. 29, №1, С. 44.
- Roger L. Blaine Polymer Heats of Fusion [Электронный ресурс] URL: https://pdf4pro.com/view/thermal-applications-note-polymerheats-of-fusion-6ba146.html (дата обращения 16.12.20214).
- Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие. 3-е издание, исправл. СПб.: Лань, 2021. 368 с.

Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов

Construction of a heterogeneous structure from dispersed filler particles in the form of lattices to create filled polymer materials

Д.С. РЕЗНИЧЕНКО, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ D.S. REZNICHENKO, I.D. SIMONOV-EMELYANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies). Moscow, Russia igor.simonov1412@gmail.com

В статье рассматриваются фундаментальные закономерности построения гетерогенной структуры наполнителя с разными типами решеток и структур для создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами. Впервые на количественном уровне представлены основные закономерности проектирования составов ДНПКМ с заданным типом гетерогенной структуры дисперсного наполнителя (решетки). Показано, что конструировать все составы ДНПКМ следует начинать с максимально плотной упаковки наполнителя в пространстве, которая определяется экспериментально для дисперсных наполнителей по предлагаемым методикам, а также с максимального координационного числа *Z*, равного 8 (кубическая решетка), с последующим его уменьшением от 8 до 1 (восемь шагов). Такой подход открывает новые возможности по цифровизации построения разных типов структур ДНПКМ с комплексом заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, наполнители пластмасс, упаковка дисперсных частиц, решетки, координационное число решетки, дисперсная структура

The paper deals with fundamental regularities of constructing a heterogeneous structure of filler with different types of lattices and structures for creating disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) with specified properties. For the first time, the basic principles of designing DFPCM compositions with a given type of heterogeneous structure of dispersed filler (lattice) are presented at the quantitative level. It is shown that the design of all DFPCM compositions should start with the most dense packing of the filler in space, which is determined experimentally for dispersed fillers according to the proposed methods, as well as with the maximum coordination number Z equal to 8 (cubic lattice), with its subsequent reduction from 8 to 1 (eight steps). This approach opens up new possibilities for digitalization of the construction of different types of DFPCM structures with a set of specified technological and operational.

Keywords: polymer composite materials, plastic fillers, packing of dispersed particles, lattices, lattice coordination number, disperse structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-10-15

Полимерные композиционные материалы дисперсной структуры – одни из самых распространенных материалов благодаря практически неограниченной возможности сочетания различных компонентов и получения разнообразных свойств [1, 2].

Монолитность таким материалам придает полимерная матрица (полимеры, металлы, керамика), соединяя все дискретные гетерогенные включения в единую сложную структуру композиционного материала. Многофазный состав позволяет получать разные свойства, причем на границе раздела фаз формируется граничный (межфазный) слой, по структуре и свойствам отличающийся от контактирующих фаз [3].

Так, например, при создании резинотехнических изделий на основе каучуков разной химической природы широко используются такие дисперсные наполнители, как технический углерод (ТУ) многочисленных марок, диоксид кремния, каолин, тальк и другие специальные наполнители, которые придают резинам уникальные технологические и эксплуатационные свойства [4]. Число компонентов в различных резиновых смесях может достигать 25–30 единиц, каждая из которых характеризуется своими свойствами.

Накоплен огромный практический опыт и количество рецептур различных смесей и материалов. К сожалению, такое многообразие существенно усложняет задачу по обобщению данных, проектированию и описанию дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с твердыми наполнителями с позиций современных представлений о структуре [5]. Следует также учитывать, что на формирование наполненной системы на основе полимеров накладываются процессы смешения (диспергирования), химическая реакция образования трехмерной структуры (сетки) и т.д.

В связи с этим в отрасли при создании полимерных композиционных материалов широко используется понятие *рецептуростроение*. Под этим термином подразумевается направленный выбор исходных компонентов, их содержания (как, правило, в массовых долях или частях), порядок введения и т.д. Несомненно, это связано с творческим подходом исследователей и технологов к созданию композиционных материалов с комплексом заданных свойств, однако не всегда позволяет на количественном уровне описывать параметры структуры дисперсно-наполненных систем на основе полимеров и проводить масштабные обобщения.

В настоящее время для описания структуры и свойств дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в научно-технической литературе накоплен огромный опыт и предложено много различных моделей и механизмов – теория решеток, перколяции, фракталов и т.д. [6–9].

Однако использование цифровых программ искусственного интеллекта для проектирования составов и структур ДНПКМ с управляемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств показало, что многомерные информационные пространства носят весьма разрозненный характер и, как правило, не достает количественных и обобщенных данных по параметрам для описания и построения структур и т.д.

Следует отметить, что когда проектируются составы и изучаются свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), исследователи полагают:

№2 АПРЕЛЬ 2025

 при рассмотрении и описании структуры наполненных систем использовать количественные соотношения компонентов в массовых единицах (масс.д., масс.%), которые не имеют никакого отношения к описанию структуры [9];

проектировать все составы ДНПКМ, начиная с минимальной концентрации дисперсного наполнителя (φ_{н,min}), значение которой зависит только от исследователя и никак не связано с основным параметром для построения различных типов дисперсной структуры
– максимальной плотностью упаковки частиц (φ_m) наполнителя;

- зависимости свойств наполненных систем рассматривать от содержания наполнителя (в масс.д. или масс.%), что некорректно и не позволяет сравнивать поведение различных наполнителей между собой даже при постоянном значении φ_н, так как в этом случае сравнение характеристик, как правило, происходит при разных типах и параметрах дисперсной структуры ДНПКМ.

Анализ работ по структуре и свойствам ДНПКМ показал, что для описания построения дисперсной структуры на количественном уровне необходимо решить три первоочередные задачи [10]:

Задача 1 – построение гетерогенной структуры из частиц твердого дисперсного наполнителя в пространстве.

Задача 2 – построение структуры свободного объема в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя в пространстве.

Задача 3 – построение структуры полимерной матрицы при заполнении свободного объема в гетерогенной системе и создании монолитного ДНПКМ.

В предлагаемой статье на основе теоретических положений формирования гетерогенности в пространстве будет рассмотрен вопрос, связанный с построением гетерогенной структуры из частиц твердого наполнителя в объеме (задача 1).

Построение и описание гетерогенной структуры из частиц дисперсного наполнителя в пространстве

Стереотипное мышление получения ДНПКМ связано с введением и распределением различного количества дисперсного наполнителя в полимерной матрице в процессе смешения. Однако такой подход не учитывает ведущей роли наполнителя в создании композиционного материала дисперсной структуры, достижения максимально возможного его содержания в наполненной системе, и не позволяет обосновать минимальную концентрацию наполнителя для получения композита, которая меняется в зависимости от исследуемой характеристики, а также провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу.

Технологам хорошо известно, что наполнителя с крупными частицами (более 50 мкм) можно ввести значительно больше по объему (примерно в 10 раз), чем наноразмерных частиц с диаметром менее 100 нм. Возникает вопрос о так называемых высоконаполненных полимерных композиционных материалах, которые так часто называют исследователи, не используя при этом никаких количественных параметров, учитывая, что максимальное содержание существенно зависит от размера частиц наполнителя.

Разработка теоретических основ построения структур ДНПКМ разных типов (высоконаполненные – ВНС, средне-наполненные – СНС, низко-наполненные – ННС и разбавленные системы – РС) позволила установить на количественном уровне логистическую последовательность в формировании дисперсной структуры полимерных композиционных материалов [10].

Построение всех типов структур дисперсных систем следует начинать с оценки возможностей дисперсной фазы твердого наполнителя по заполнению пространства, при этом из дисперсных частиц формируются структуры решеток разных типов и параметров. Теория перколяции, построения решеток, фракталов и гетерогенности в объеме достаточно подробно и последовательно были рассмотрены в работах Шкловского – Де Жена, Пригожина и других исследователей для шаров в рамках построения решеток различных типов [6–9].

Анализ теоретических подходов показал, что реперной точкой – точкой отсчета для построения всех типов дисперсных структур – является максимальная плотность упаковки ($k_{yn,m}$) дисперсных частиц в единице объема для данного наполнителя, т.е. максимально возможное содержание (ϕ_m) дисперсного наполнителя в единице объема.

Дисперсный наполнитель и его основные параметры определяют построение структуры, и в этом состоит их ведущая и определяющая роль при создании ДНПКМ.

Известна аксиома, что максимальная упаковка шаров в пространстве не зависит от размера (диаметра частиц). Для шаров одного диаметра максимальная возможная упаковка достигается для типа «решетка» с их гексагональным расположением, и шары занимают объем – 0,74 об.д. При этом максимальное координационное число $Z_{\rm m}$ (число касаний сфер в единице объема) равно 12, а коэффициент максимальной плотности упаковки $k_{\rm yn.m} = 0,74$. Для кубической решетки (КР) с разной упаковкой шаров достигается разное значение $Z_{\rm m}$ и $k_{\rm yn.m}$: для гранецентрированной с $Z_{\rm m} = 12$ и $k_{\rm yn.m} = 0,74$; для объемно-центрированной с $Z_{\rm m} = 11$ и 0,725; с $Z_{\rm m} = 10$ и 0,71; с $Z_{\rm m} = 9$ и 0,695; с $Z_{\rm m} = 8$ и 0,68; и с $Z_{\rm m} = 7$ и 0,64; для плотной с $Z_{\rm m} = 7$ и 0,60, а для простой (хаотической) – с $Z_{\rm m} = 6$ и 0,52.

При этих максимальных упаковках шары касаются друг друга и расстояние между ними равно нулю ($a_{\rm cp} = 0$). Свободный объем ($V_{\rm cB}$) в этих плотноупакованных структурах из шаров составляет $V_{\rm cB} = (1 - k_{\rm yn.m})$.

Отметим, что для получения гексагональной и гранецентрированной кубической упаковки с $Z_m \ge 9$ и $k_{yn.m} = 0,695$ необходимо разрушить узлы предыдущей решетки (объемно-центрированной с $Z_m = 8$ и $k_{yn.m} = 0,68$). Это возможно только при использовании в технологических процессах больших давлений, скоростей, напряжений сдвига и т. д.

Однако для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов обычно достигается максимальная плотность упаковки – не более 0,68 с $Z_m = 8$. При этом не рассматриваются специальные плотные составы наполнителей с заданной гранулометрией [1].

Основным параметром при построении решеток разных типов в модели Шкловского – Де Жена является координационное число (число касаний частиц в единице объема) Z_i , которое изменяется от максимального значения $Z_m = 8$ (объемно-центрированная кубическая упаковка частиц в объеме) до $Z_i = 1$ (гипотетическая решетка ГР – отсутствие решетки).

Согласно модели Шкловского – Де Жена, параметры $k_{yn.i}$ и Z_i связаны между собой линейной зависимостью при условии, что $k_{yn.m} \le 0,68$ и $Z_{m,i} \le 8$ (рис. 1), причем тип решетки и переход от одного типа решетки к другому определяется значением координационного числа Z_i , которое изменяется от 8 до 1, и соответствующим содержанием дисперсной фазы в объеме.



Рис. 1. Зависимость координационного числа Z_i от плотности упаковки $k_{\text{уп.i.}}$ ($\varphi_{\text{нi}}$) для разных типов решеток при с $Z_{\text{m}} = 8$ и $k_{\text{уп.m}} = 0,68$.

Формирование новых типов решеток и структур начинается с объемно-центрированной кубической решетки (КР с $Z_m = 8$ и $k_{yn.m} = 0,68$) в результате уменьшения значения Z_i с 8 до 1 и дальнейшего расширения плотно упакованной дисперсной системы при снижении содержания дисперсного наполнителя $k_{yn.i}$:

– объемно-центрированная с $Z_{\rm m} = 8$ и $k_{\rm yn,m} = 0,68$, плотная кубическая с $Z_{\rm i} = 7$ и $k_{\rm yn,i} - 0,60$ и простая (хаотическая) кубическая решетка (КР) с $Z_{\rm i} = 6$ и $k_{\rm yn,i} = 0,52$;

– тетраэдрическая решетка (TP) с
$$Z_i = 5$$
 и $k_{y\Pi, i} = 0.43$; с $Z_i = 4$ и $k_{v\Pi, i} = 0.34$; с $Z_i = 3$ и $k_{v\Pi, i} = 0.255$;

- бесконечный кластер (БК) с $Z_i = 2$ и $k_{v_{II}i} = 0,17;$

– гипотетическая решетка (ГР) (отсутствие решетки) с $Z_{\rm i} \leq 1$ и $k_{\rm y \pi, i} < 0,085.$

Структура БК при дальнейшем расширении переходит в разбавленную систему, в которой частицы не контактируют между собой с образованием так называемой гипотетической решетки (ГР) с $Z_i \le 1$ и $k_{yn,i} \le 0,085$ (отсутствие решетки). Структура такой системы (ГР) при расширении стремится к полному исчезновению гетерогенности в объеме при $\varphi_{\rm H} \rightarrow 0$.

Физики утверждают, что по таким же законам сформировалась наша Вселенная, т.е. из сверхплотной точки с последующим ее расширением (теория большого взрыва) и образованием свободного пространства.

Отметим, что при построении решеток различного типа постоянным остается значение их координационного числа, равное Z_i , а содержание дисперсного наполнителя зависит как от типа решетки, так и от размера, формы, максимальной упаковки частиц в объеме и т.д.

Связь координационного числа Z_i с $k_{yn,i}$ (φ_{hi}) остается линейной (рис. 1) в области координационных чисел 8...1 и описывается при $k_{yn,m} = 0,68$ как:

$$k_{\rm vII.i}(\varphi_{\rm Hi}) = 1/Z_8 \times k_{\rm vII.m} \times Z_{8-1} \approx 0.085 Z_{8-1}$$
 (1)

Если принять, что неизменным параметром структуры для решеток различных типов является Z_{8-1} , тогда в общем виде можно рассчитать плотность упаковки ($k_{yn,i}$) и содержание дисперсного наполнителя в объеме (φ_{hi}) для каждого типа решетки с заданным значением Z_i , используя выражение:

$$k_{\rm yn.i} (\varphi_{\rm Hi}) = 1/Z_8 \times k_{\rm yn.m} (\varphi_{\rm m}) \times Z_{1-8} =$$

= 1/8 × $k_{\rm yn.m} (\varphi_{\rm m}) \times Z_{1-8} = 0,125 \times k_{\rm yn.m} (\varphi_{\rm m}) \times Z_{1-8}$ (2)

Выражение (1) применимо практически для всех дисперсных систем с $Z_{\rm m} \leq 8$ и $k_{\rm ym,\ m} \leq 0,68.$

Изменение типа решетки и, соответственно, координационного числа Z_i от 8 до 1 происходит путем расширения системы с максимально плотной упаковкой частиц наполнителя с $Z_m = 8$ и $k_{y\Pi, m} = 0,68$, раздвижки частиц на расстояние $a_{cp} > 0$ в результате уменьшения содержания дисперсного наполнителя в пространстве и снижения значения Z_i .

Тогда переход от КР с $Z_m = 8$ и $k_{yn, m} = 0,68$ к решетке с $Z_i = 7$ (на одну единицу изменения координационного числа) можно осуществить при уменьшении количества дисперсного наполнителя в объеме до φ_{H7} , которое можно рассчитать как:

$$\varphi_{\rm H7} = k_{\rm VII.\ m} \times Z_7 / Z_{\rm m} = 0.68 \times 7/8 = 0.595 \approx 0.60$$
 об.д. (3)

Изменение содержания наполнителя происходит пропорционально изменению координационного числа Z_i для построения решетки заданного типа.

В этом случае для обеспечения одного контакта между частицами $Z_i = 1$ потребуется количество наполнителя, равное φ_{H1} , которое будет равно:

 $\phi_{\rm H1} = k_{y \Pi, \ m} \, / \, Z_m = 0,\!68 \, / \, 8 = 0,\!085$ об.д. (4)

Следовательно, для перехода от одного типа решетки к другому при изменении Z_i на 1 единицу потребуется ввести 0,085 об.д. дисперсного наполнителя с максимально плотной упаковкой частиц $k_{\rm VII, m} = 0,68$.

Аналогично можно рассчитать значение φ_{Hi} для наполнителя с $k_{\text{yn,m}} = 0,68$ для любого типа решетки (КР, ТР, БК и ГР) с известным значением Z_i от 8 до 1, например, для тетраэдрической решетки (ТР) с $Z_i = 4$:

$$\varphi_{\rm H4} = k_{\rm yII, \ m} \times Z_4 / Z_{\rm m} = 0,68 \times 4 / 8 = 0,34$$
 об.д. (5)

или
$$\phi_{\rm H4} = 0.085 \times Z_4 = 0.085 \times 4 = 0.34$$
 об.д. (6)

Таким образом, построение различных типов решеток (Z_{7-1}) для наполнителя с $k_{y\Pi, m}$ и ϕ_m , равным 0,68, будет осуществляться путем уменьшения содержания наполнителя в пространстве ($\phi_{Hi} < \phi_m$) пропорционально изменению координационного числа Z_i от 8 до 1.

Отметим, что максимальная плотность упаковки частиц ($k_{y\Pi, m}$) равна максимальному содержанию частиц наполнителя (ϕ_m) в объеме, и при переходе от структуры различных типов решеток к монолитной структуре ДНПКМ – $k_{y\Pi, m} = \phi_m$ (об.д.).

При формировании объемно-центрированных кубических решеток с $Z_{\rm m}$ более 8 – от 9 до 11 и гексагональной решетки с $Z_{\rm mi}$ = 12 и $k_{\rm yn,m}$ = 0,74 зависимость между $k_{\rm yn,i}$ и координационным числом $Z_{\rm i}$ изменяется, тогда общую зависимость можно представить как:

$$k_{\text{уп.i}}(\varphi_{\text{Hi}}) = 0,085 Z_{1-8} + 0,015 \times Z_{i-8} = 0,68 + 0,015 \times Z_{i-8},$$
 (7) где $i = 9...12$.

Однако эти типы решеток ($Z_{mi} > 9-12$) в технологических процессах получения ДНПКМ практически не достигаются.

Для определения содержания дисперсного наполнителя с известным значением $k_{yn,m}$ (φ_m) и создания заданного типа решетки в выражения 2, 3 и 5, 6 подставляют значение координационного числа от 8 до 1, соответствующего структуре данного типа решетки (КР, ТР, БК и ГР).

Ниже приведены расчетные значения $k_{yn,i}$ и содержания наполнителя (ϕ_{hi}) для всех типов решеток, начиная с максимально плотной кубической структуры решетки с $Z_m = 8$ и $k_{yn,m} = 0,68$ и для крупных и макрочастиц с диаметром более 50 мкм:

- $$\begin{split} &-\text{ KP при } Z_i=8 \to \phi_{\rm H8}=0,085\times8=0,68 \text{ об.д.}\\ &-\text{ KP при } Z_i=7 \to \phi_{\rm H7}=0,085\times7=0,60 \text{ об.д.}\\ &-\text{ KP при } Z_i=6 \to \phi_{\rm H6}=0,085\times6=0,51 \text{ об.д.}\\ &-\text{ TP при } Z_i=5 \to \phi_{\rm H5}=0,085\times5=0,425 \text{ об.д.}\\ &-\text{ TP при } Z_i=4 \to \phi_{\rm H4}=0,085\times4=0,34 \text{ об.д.}\\ &-\text{ TP при } Z_i=3 \to \phi_{\rm H3}=0,085\times3=0,255 \text{ об.д.} \end{split}$$
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \phi_{H2} = 0,085 \times 2 = 0,17$ об.д.
- ΓP при $Z_i \le 1 \rightarrow \phi_{H1} \le 0,085$ об.д.

Для модели Шкловского–Де Жена установлена фундаментальная зависимость: отношение (Z_i / Z_m) практически равно ($k_{yn.i} / k_{yn.m}$) для различных типов решеток, которое сохраняется для всех размеров частиц (рис. 2): $Z_i = k_{yn,i}$

$$\frac{Z_l}{Z_m} = \frac{\kappa_{\text{yn},n}}{k_{\text{yn},m}} \tag{8}$$

где Z_i – координационное число для разных типов решеток и структур, Z_m – максимальное значение координационного числа для максимальной упаковки частиц ($Z_m = 8$), $k_{yn,i}$ – плотность упаковки частиц в объеме, $k_{yn,mi}$ – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя.



Рис. 2. Зависимость Z_i/Z_m от $k_{yn,i}/k_{yn,m}$.

Это фундаментальное соотношение не зависит от исходных параметров дисперсной фазы наполнителя и сохраняется для различных гетерогенных структурных образований, реализованных в объеме.

Исходя из данной зависимости, содержание дисперсного наполнителя с $k_{yn,m} = 0,68$ можно рассчитать для каждого типа решетки как:

$$k_{\text{уп.i}} - \phi_{\text{Hi}} - k_{\text{уп.m}} (\phi_{\text{m}}) \wedge (Z_{i} / Z_{\text{m}})$$
(9)
- КР при $Z_{i} = 8 \rightarrow \phi_{\text{H8}} = 0,68 \times (8/8) = 0,68 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_{i} = 7 \rightarrow \phi_{\text{H7}} = 0,68 \times (7/8) = 0,60 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_{i} = 6 \rightarrow \phi_{\text{H6}} = 0,68 \times (6/8) = 0,51 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_{i} = 5 \rightarrow \phi_{\text{H5}} = 0,68 \times (5/8) = 0,425 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_{i} = 4 \rightarrow \phi_{\text{m4}} = 0,68 \times (4/8) = 0,34 \text{ об.д.}$

– ТР при
$$Z_i = 3 \rightarrow \phi_{\rm H3} = 0,68 \times (3/8) = 0,255$$
 об.д

- БК при Z $_i$ = 2 ${\rightarrow}\phi_{\rm H2}$ = 0,68 ${\times}$ (2/8) = 0,17 об.д.

 $- \, \Gamma P \ при \ Z_i \leq 1 \longrightarrow \! \phi_{\mathrm{H}1} \leq 0{,}68 \ (1/8) \leq 0{,}085 \ \mathrm{of.}$ д.

Полученные данные по уравнению (9) полностью совпадают с результатами расчета согласно выражению (2), так как в основе построения структуры положены теоретические закономерности построения решеток с известным значением координационного числа Z_{8-1} при $k_{yn.m} \le 0,68$ и $Z_m \le 8$.

Это еще раз доказывает, что для формирования различных типов решеток и структур с Z_i от 8 до 1 из дисперсных частиц в пространстве основным параметром наполнителей является максимальная плотность упаковки – $k_{yп.m}(\varphi_m)$, от которой начинается отсчет в построении всех типов структур ДНПКМ.

Согласно модели Шкловского – Де Жена, представленные закономерности получены для модельных наполнителей шарообразной формы с узким распределением частиц по размерам с $k_{yn,m} = 0,68$ и $Z_m = 8$.

Однако для реальных наполнителей значение $k_{yn,mi}$ (ϕ_{mi}), как было показано ранее в работах [11–13], зависит как от размера, так и от формы частиц наполнителя, и изменяется от 0,68 (крупные и макрочастицы) до 0,05 (нано-частицы) вследствие увеличения числа частиц в единице объема и образования агломератов сложной структуры (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость максимального содержания наполнителя (на примере диоксида кремния) в объеме от размера частиц: НЧ – наночастицы, МикЧ – микрочастицы, МакЧ – макрочастицы и КрЧ – крупные частицы.



Рис. 4. Зависимость объемной доли наполнителя (K_0 , об. д.) для перехода с одного типа решетки на другой от значения максимальной плотности упаковки частиц наполнителей ($k_{yn,mi}$, ϕ_{mi}).

Следует отметить, что максимальная плотность упаковки для реальных дисперсных частиц наполнителя – величина не постоянная, зависит от многих переменных (форма, размер, удельная поверхность, состояние поверхности, распределение частиц по размерам и взаимодействие частиц между собой и т.д.), поэтому было введено обозначение $k_{vn,mi}$ и ϕ_{mi} для реальных наполнителей. Величина параметра $k_{\text{уп.mi}}$ и φ_{mi} для реальных наполнителей с разным размером, формой частиц и распределением частиц по размерам определяется экспериментально и изменяется в широких пределах – от 0,68 до 0,05 [13]. Так, для крупных частиц с диаметром более 50 мкм значение φ_{mi} достигает 0,68–0,60, для макрочастиц (10–50 мкм) – 0,45–0,60, для микрочастиц (1–10 мкм) – 0,35–0,45, для ультрадисперсных частиц (0,1–1,0 мкм) – 0,25–0,35 и для наночастиц (около 100 нм и менее) – 0,05–0,20.

В этом случае параметр $k_{\rm yn.mi}$ и $\phi_{\rm mi}$ не является постоянной величиной, изменяется для каждого наполнителя, и тогда произведение ($1/Z_8$) × $\phi_{\rm mi} = K_0$ будет зависеть от значения $\phi_{\rm mi}$ для реального наполнителя (рис. 4).

Для построения гетерогенных структур из частиц дисперсных наполнителей в пространстве и при переходе от модельных (шар) к реальным наполнителям руководствуются следующими основными постулатами:

- с уменьшением размера частиц и их агломерации максимальная плотность упаковки частиц уменьшается – $k_{\text{уп.mi}}$ и $\phi_{\text{mi}} < 0.68$;

- при построении различных типов решеток из частиц наполнителя с $k_{\rm yn.mi}$ и $\phi_{\rm mi} < 0,68$ максимальное координационное число принимается для каждого наполнителя с $k_{\rm yn.mi}$, $\phi_{\rm mi}$ равным $Z_{\rm m} = 8$, а для остальных типов решеток и структур оно изменяется соответственно от 8 до 1;

 число контактов в единице объема между частицами с уменьшением их размера возрастает, и тогда для изменения координационного числа на 1 единицу при переходе от одной решетки к другой необходимо меньшее количество наполнителя (φ_{нi}).

Ниже приведены данные по количеству наполнителя ($\phi_{\rm Hi}$) с разным значением $k_{\rm yn.mi}$, ($\phi_{\rm mi}$) < 0,68 для перехода от одного типа решетки к другому при изменении $Z_{\rm i}$ на 1 единицу контакта: для $k_{\rm yn.mi} = 0,68$ оно составит – 0,085 об.д.; для $k_{\rm yn.mi} = 0,60 - 0,075$ об.д.; для $k_{\rm yn.mi} = 0,40 - 0,05$ об.д.; для $k_{\rm yn.mi} = 0,30 - 0,0375$ об.д.; для $k_{\rm yn.mi} = 0,20 - 0,025$ об.д.; для $k_{\rm yn.mi} = 0,10 - 0,0125$ об.д.

С уменьшением значения $k_{yn,mi}$ (ϕ_{mi}) для реального наполнителя снижается доля наполнителя K_0 для перехода от одного типа решетки к другому, в последовательности КР \rightarrow TP \rightarrow БК \rightarrow ГР.

В качестве примера приведены расчеты содержания микрочастиц наполнителя для создания всех типов решеток с Z_{1-8} при $k_{\rm yn,mi}(\phi_{\rm mi}) = 0,40$ об.д.:

- КР при $Z_{\rm m}$ = 8 \rightarrow $\phi_{\rm H8}$ = 0,125 \times 0,4 \times 8 = 0,05 \times 8 = 0,40 об.д.
- КР при Z_i = 7 $\rightarrow \phi_{\rm H7}$ = 0,05 \times 7 = 0,35 об.д.
- КР при $Z_i = 6 \rightarrow \phi_{\rm H6} = 0.05 \times 6 = 0.30$ об.д.
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \phi_{H5} = 0.05 \times 5 = 0.25$ об.д.
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \phi_{H4} = 0.05 \times 4 = 0.20$ об.д.
- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \phi_{\rm H3} = 0.05 \times 3 = 0.15$ об.д.
- -БК при $Z_i = 2 \rightarrow \phi_{\rm H2} = 0.05 \times 2 = 0.10$ об.д.
- ΓP при $Z_i \le 1 \rightarrow \phi_{H1} \le 0.05 \times 1 \le 0.05$ об.д.

Ниже представлены данные по расчету содержания наночастиц наполнителя для создания всех типов решеток с $Z_{1-8} = 8$ при $k_{\text{vn,m}}(\phi_{\text{mi}}) = 0,20$ об.д:

- КР при $Z_{\rm m} = 8 \rightarrow \phi_{\rm H8} = 0,125 \times 0,2 \times 8 = 0,025 \times 8 = 0,20$ об.д.
- КР при $Z_i = 7 \rightarrow \phi_{\rm H7} = 0.025 \times 7 = 0.175$ об.д.
- КР при $Z_{\rm i}=6
 ightarrow \phi_{\rm H6}=0,025 imes 6=0,15$ об.д.
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \phi_{H5} = 0.025 \times 5 = 0.125$ об.д.
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \phi_{H4} = 0,025 \times 4 = 0,10$ об.д.
- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \phi_{H3} = 0.025 \times 3 = 0.075$ об.д.
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \phi_{H2} = 0,025 \times 2 = 0,050$ об.д.
- ΓP при $Z_i \le 1 \rightarrow \phi_{H1} \le 0,025 \times 1 \le 0,025$ об.д.

Для организации структуры в виде различных типов решеток с разным значением координационного числа Z от 8 до 1 и максимальной упаковкой $k_{yn.mi}(\varphi_{mi})$ необходимо обеспечить разное содержание дисперсной фазы в объеме:

Попомотр				Тип ре	ешетк	И		
Параметр		КР			TP		БК	ΓР
Z _i , ед.	8	7	6	5	4	3	2	1
(A) OF T	об т. (g. ;	0,875	0,75	0,625	0,50	0,375	0,25	0,125
ψ _{ні} , ю.д.	Ψmi	φ _{mi}						

На рис. 5 приведены зависимости содержания дисперсного наполнителя ($\phi_{\rm Hi}$) для создания в объеме решеток с различным координационным числом Z_{8-1} (КР, ТР, БК, ГР) и максимально плотной упаковкой частиц разного размера ($\phi_{\rm mi}$).

№2 АПРЕЛЬ 2025



Рис. 5. Зависимость содержания дисперсного наполнителя (ϕ_{ni}) для создания в объеме решеток (КР, ТР, БК, ГР) с разным координационным числом Z_{1-8} и максимальной упаковкой частиц в объеме $k_{yn.mi}$ (ϕ_{mi}): $1 - \phi_{mi} = 0,64$; $2 - \phi_{mi} = 0,40$; $3 - \phi_{mi} = 0,20$ и $4 - \phi_{mi} = 0,10$.

Из представленных данных видно, что для создания структуры с заданным типом решетки и Z_{8-1} содержание дисперсного наполнителя снижается с уменьшением размера частиц и максимальной плотности упаковки ($k_{vn,m}$ и ϕ_{mi}).

С уменьшением диаметра (d) число частиц в единице объема возрастает и увеличивается число контактов между ними Z_{8-1} , тогда для достижения максимального значения Z_8 потребуется меньшее содержание наполнителя в объеме и, соответственно, для разных типов решеток с Z_{7-1} .

Уменьшение содержания дисперсного наполнителя происходит в результате формирования из исходных наночастиц наполнителя при их агломерации рыхлых агломератов большого размера и сложной структуры. Частицы наполнителя в агломератах характеризуются своей максимальной плотностью упаковки, вероятно, кубической с $Z_{\rm m} = 8-6$, которые затем упаковываются в пространстве в зависимости от содержания с $Z_{\rm i}$ от 8 до 1.

Таким образом, образуется сложная двухуровневая структура (структура агломерата из наночастиц и системы в целом), которая достаточно прочная и не разрушается при высоких давлениях (около 100 МПа), как установлено при уплотнении дисперсных нанопорошков под давлением [14].

Однако при воздействии высоких скоростей и напряжений сдвига при течении таких систем может наблюдаться разрушение агломератов с перестройкой структуры с увеличением значения параметра ϕ_{mi} и улучшением технологических свойств ДНПКМ.

Вопросы формирования структуры агломератов и перестройки структуры решеток в технологических процессах смешения нанонаполнителей с полимерным связующим требуют дальнейшего более пристального изучения. При изменении максимальной плотности упаковки для реальных наполнителей с 0,68 (макрочастицы) до 0,05 (наночастицы) неизменным остается координационное число решетки, которое изменяется в пределах от 8 до 1 для разных типов решеток (КР, ТР, БК и ГР).

Уменьшение размера частиц и снижение значения параметра ϕ_{mi} приводит к уменьшению содержания наполнителя для формирования заданного типа решетки, в связи с этим некорректно рассматривать зависимость свойств ДНПКМ при постоянном содержании ($\phi_{H} = \text{const}$) наполнителей разных размеров, формы и природы, т.е. с разным ϕ_{mi} .

Каждый реальный дисперсный наполнитель с заданной формой, размером, фракционным составом, удельной поверхностью и т.д. характеризуется своей максимальной плотностью упаковки частиц $k_{yn.mi}(\phi_{mi})$, а построение структур из частиц наполнителя в виде решеток (КР, ТР, БК и ГР) должно происходить независимо от размера частиц (агломератов) по фундаментальным законам, согласно модели Шкловского – Де Жена, т.е. построение решетки из шаров крупных частиц или агломератов наночастиц происходит по одним и тем же законам при уменьшении содержания наполнителя при снижении $k_{yn.mi}(\phi_{mi})$.

В таблице приведены данные по расчету содержания дисперсного наполнителя с разным значением параметра $k_{\text{уп.mi}}$ (ϕ_{mi}) для формирования разных типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) с Z_i от 8 до 1.

В статье рассмотрены основные закономерности построения в объеме гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителей с различными характеристиками, приведены расчетные формулы, которые позволяют проектировать составы и решетки с заданным типом структуры и рассчитывать требуемое содержание наполнителя ($\phi_{\rm Hi}$, об.д.) для обеспечения заданных параметров и типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) с учетом характеристик реального наполнителя.

Предложен алгоритм получения всех типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) из максимально плотной объемно-центрированной кубической решетки с $Z_{\rm m} = 8$ с ее последующим расширением ($a_{\rm cp} > 0$) в результате уменьшения координационного числа $Z_{\rm i}$ с 8 до 1 и содержания дисперсного наполнителя на долю K_0 в зависимости от исходного значения $k_{\rm vn.mi}$ ($\phi_{\rm mi}$).

В результате в структуре монолитного ДНПКМ формируется структура из дисперсных частиц наполнителя в виде заданного типа решетки, параметрами которой можно направленно управлять и регулировать комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Построение разного типа решеток в структуре ДНПКМ из частиц дисперсного наполнителя позволяет с новых позиций оценивать и регулировать технологические и эксплуатационные свойства в зависимости от параметров структуры решеток, т.е. характерные свойства, которые зависят непосредственно от контакта частиц между собой, например, электрофизические, теплофизические и т.д.

Представленные фундаментальные закономерности и зависимости построения гетерогенной структуры с различными типами решеток из дисперсных частиц являются общими и могут использоваться для всех видов дисперсно-наполненных компо-

Таблица. (Содержание наполнителя	с разным значением /	^k vπ.mi (φ _{mi})	для построения	различных типо	в решеток с	: Z _i от 3	8 до 1	1 в объеме
------------	------------------------	----------------------	---------------------------------------	----------------	----------------	-------------	-----------------------	---------------	------------

Тип	7	Содержание наполнителя φ_{Hi} (об. д.) при разных значениях параметра $k_{\text{yn.mi}}$ (φ_{mi}), об.д.							
решетки	Z _i , ед	0,68	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	
Кубическая (КР)									
объемно-центрированная	8	0,68	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	
плотная	7	0,60	0,525	0,44	0,35	0,26	0,175	0,0875	
хаотическая	6	0,51	0,45	0,375	0,30	0,225	0,15	0,075	
Tompoo upuu ookog (TD)	5	0,425	0,378	0,31	0,25	0,1875	0,125	0,0625	
Геграэдрическая (ТГ)	4	0,34	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	
	3	0,255	0,225	0,180	0,15	0,112	0,075	0,0375	
Foorououu v racoron (FV)									
весконечный кластер (ВК)	2	0,17	0,15	0,125	0,10	0,075	0,050	0,025	
Гипотетическая решетка (ГР)	≤ 1	≤0,085	≤0,075	≤0,0625	≤0,05	≤0,0375	≤0,025	≤0,0125	

зиционных материалов с использованием полимерных, керамических и металлических матриц.

Литература

- Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски / М.: Химия. 1981. 736 с.
- Функциональные наполнители для пластмасс. / под ред. Марино Ксантоса; пер. с англ. В. Н. Кулезнева / СПб.: НОТ. 2010. 461 с.
- Щербина А.А., Чалых А.Е. Адгезия и аутогезия полимеров. Переходные зоны, фазовые равновесия. Взаимо- и самодиффузия. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2018. 353 с. ISBN: 978-5-00077-803-6.
- Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: [учеб. для вузов] / под. ред. А.Е. Корнева, М.: НППА «Истек». 2009. 504 с. ISBN 5-86923-020-9. – EDN QNEDRB.
- 5. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3. С. 37–46. EDN PEGJTQ.
- Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975, Т. 117, вып. 3. С. 401–435.
- Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир 1982. 368 с.
- Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1989. 486 с.

- Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. 1986. Т. 149, вып. 2. С. 177–219.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Теоретические основы, модели и расчеты составов дисперсно-наполненных полимеров с разными типами структур и свойствами // Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2024. Т. LXVIII, №1. С. 58–68. DOI: 10.6060/ RCJ.20244681.11.
- Симонов-Емельянов И.Д. / Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пласт. массы. 2019. №5–6, С. 9–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10.
- 12. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композиционных материалов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 54, №6. С. 1–7. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам и проектирование полимерных композитов с разными типами структур // Пластические массы. 2022. №9–10, С. 3–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-3-7.
- 14. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперснонаполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами // Материаловедение. 2020. N 6. C. 37–44. DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-6-37-44.

Армированные углеволокном композиционные материалы, полученные по технологии FDM

Carbon fiber reinforced composite materials produced using FDM technology

Е.С. БОЧКАРЕВ¹, А.В. ДРОБОТОВ^{1,2}, И.С. ТОРУБАРОВ^{1,2}, А.Н. ДЫНИН¹, О.О. ТУЖИКОВ¹, М.А. ВАНИЕВ¹

E.S. BOCHKAREV¹, A.V. DROBOTOV^{1,2}, I.S. TORUBAROV^{1,2}, A.N. DYNIN¹, O.O. TUZHIKOV¹, M.A. VANIEV¹

> ¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия ² ООО «Стереотек», Волгоград, Россия ¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia ² Stereotech LLC, Volgograd, Russia w_tovn@mail.ru

В исследовании представлены результаты оценки влияния коэффициента компенсации потока материала и укладки волокна при FDM-печати с использованием непрерывного углеродного волокна, пропитанного расплавом термопласта ПА-6, на физико-механические свойства композитов. Установлено влияние уложенных структур непрерывного углеволокна и твердости материала филамента на межслойную адгезию в условиях сдвиговых нагружений и при отрыве. Полученные данные были использованы для проведения моделирования с применением пакета APM FEM с целью оценки эквивалентного напряжения по Мизесу. Результаты показывают, что увеличение коэффициента компенсации потока материала при печати слоя на поверхности волокна до 105% позволяет повысить прочность соединения углеволокна с термопластичным полиуретаном.

Ключевые слова: FDM-печать, композиционные материалы, непрерывное углеволокно, термопластичный полиуретан, адгезия, коэффициент компенсации потока

The study presents the results of assessing the effect of material flow compensation factor and fiber placement during FDM printing using continuous carbon fiber impregnated with PA-6 thermoplastic melt on the physical and mechanical properties of printed composites. The influence of the laid structures of continuous carbon fiber and the hardness of the filament material on interlayer adhesion under shear loading and tearing conditions has been established. The obtained data were used for simulations using the APM FEM software to estimate the von Mises equivalent stress. The results show that increasing the material flow compensation factor when printing a layer on the fiber surface to 105% can improve the bond strength of carbon fiber with thermoplastic polyurethane.

Keywords: FDM-printing, composite, continues carbon fiber, thermoplastic polyurethane, adhesion, compensation factor

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-16-19

Введение

Композиционные материалы, армированные угле-, стекло- или иным волокном, относятся к составным композиционным материалам, или материалам пятого поколения (т.е. их можно адаптировать под воздействия внешних нагрузок, поэтому их называют smart-материалы) [1]. Для таких материалов не обязательно полное заполнение волокном при FDM-печати, достаточно использовать его для усиления определенных мест, подверженных максимальной нагрузке. Основные методы формования изделий из армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ), связанные с типом образующейся структуры, такие как контактное формование, прессовое формование, пневмо-, гидро-, компрессионное формование, трансферное формование, электро- и магнитоимпульсное формование, были описаны в исследовании [2]. В публикации [3] представлен метод мокрой намотки арамидных волокон в композициях на основе полиуретана.

Необходимость увеличения прочности напечатанных материалов привела к развитию технологии FDM-печати с использованием дискретных и непрерывных волокон. Исследования [4–7] продемонстрировали возможность использования 3D-принтеров для получения АрПКМ на основе термопластичных композитов с непрерывным углеволокном, что расширило перечень основных методов получения изделий из таких материалов.

Авторы исследований [8–11] показали развитие данной технологии с применением способов объемной печати, что продемонстрировано на рис. 1. Это устраняет ярко выраженную анизотропию свойств напечатанных композитов. Такая технология печати с применением непрерывного углеволокна получила название CFF (от англ. continues fiber fabrication).



Рис. 1. Напечатанные образцы АрПКМ с непрерывным армированием углеволокном.

Однако печать с использованием непрерывных волокон является сравнительно новой технологией и развивающейся областью, что приводит к возникновению некоторых трудностей [12], с которыми сталкиваются специалисты. В частности, это:

 Ограниченная совместимость полимера матрицы и полимера, используемого для пропитки волокна.

№2 АПРЕЛЬ 2025

2. Деламинация. Другими словами, невозможность соединения 2D-слоев в 3D-направлениях. Это означает, что 3D-печатный композит в процессе FDM-печати сам по себе, по сути, не является трехмерно связанным.

3. Имеет место анизотропия свойств в пределах одного слоя.

 Принтеры в силу конструктивных особенностей не позволяют печатать армирующими волокнами на первых и последних слоях.
 Ограничения по созданию гибридного композита на основе нескольких типов армирующих волокон.

6. Образование пустот.

7. Отсутствие стандартизации методов испытаний.

Еще одной особенностью является то, что при укладке волокна полученный АрПКМ имеет разрыв между началом и окончанием волокна, то есть, армирование не является полностью непрерывным.

Основные исследования, направленные на изучение образования пустот при 3D-печати и способов укладки волокна, приведены в работах [13–15]. Кроме того, решение данной задачи может находиться в области анализа с использованием CAD/CAE-систем в проектно-ориентированном моделировании с учетом основных функциональных характеристик армирующей волокнистой компоненты АрПКМ, как это было продемонстрировано авторами [16]. Также имеется работа [17], в которой исследовали влияние воздействия СВЧ-поля, ультразвуковой обработки, и их совместное влияние на механические свойства напечатанных образцов, армированных непрерывным углеродным волокном, пропитанным смолой ЭД-20 и покрытым расплавом полиэфирэфиркетона. Изготовление образцов проводили с использованием 3D-принтера Anisoprint Composer A4 (компания Anisoprint, Россия).

В результате анализа наукометрических баз данных было выявлено недостаточное количество работ, в которых представлено влияние технологических параметров печати и типа материала на прочностные свойства АрПКМ и адгезию волокна. Учитывая выше-сказанное, цель настоящей работы заключалась в оценке влияния совместимости полимера, используемого для пропитки волокна, с полимером матрицы, а также технологических параметров печати, на механические свойства АрПКМ, полученных по технологии FDM.

Методы и методики исследований

Печать образцов проводили на пятиосевом 3D-принтере модели Fiber 530 v. 5.2 (ООО «Стереотек», РФ). В качестве материалов для печати были выбраны филаменты на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) с различной твердостью по Шору. Использовали две марки: с твердостью по Шор D70 усл.ед. (компания REC, РФ) и с твердостью по Шору А 90 усл. ед. (компания НИТ, РФ). Для армирования ПКМ применяли углеволокно UMT42S-3K, которое предварительно пропитывали расплавом полиамида-6 (ПА-6).

Физико-механические характеристики АрПКМ определяли на разрывной машине марки ТРМ-П Tochline (ООО «Зип», РФ) с максимальной предельной нагрузкой 10 кН (ГОСТ 32656—2017, образцы типа 2, 5 штук, скорость нагружения 2 мм/мин). Отметим, что для соблюдения соотношения углеволокна к термопласту образец с двумя витками имел ширину 5 мм.

На этой же машине с использованием двух методов оценивали адгезию между материалом матрицы ТПУ и углеволокном, пропитанным ПА-6. Первый метод – определение адгезии отрывом напечатанных грибков, аналогично ГОСТ 32299–2013. Второй метод – определение адгезионного предела прочности при сдвиге, аналогично ГОСТ Р 57728–2017.

Испытания напечатанных образцов АрПКМ, полученных по технологии FDM с изотропным наполнением и различным коли-

чеством уложенных линий волокна, проводили для оценки прочностных свойств (рис. 2a). В случае концентрического направления укладки волокна (рис. 2б) образцы использовали для оценки адгезии волокна к ТПУ методом отрыва в жестких условиях.





Рис. 2. Фотографии напечатанных образцов ТПУ, армированных непрерывным углеволокном с пропиткой ПА-6, после испытаний на прочность при растяжении (а) и межслойную адгезию методом отрыва (б).

Обсуждение результатов испытаний

Благодаря совместимости полимеров, как было показано в работе [18] по результатам оценки морфологии трещин и кристаллической структуры, композиты ПА-6 с ТПУ демонстрируют высокие механические свойства. Кроме того, данные термопластичные полимеры характеризуются достаточно близкими значениями параметров растворимости, рассчитанными по методу Гильдебранда. Для ПА-6 и ТПУ D70 значения составляют 12,3 и 9,8 (кал/см³)^{1/2}, соответственно. Однако основной проблемой при печати АрПКМ стало наличие дефектов на волокне в виде отсутствия пропитки или наличие капель полимера на его поверхности (рис. 3а, область, выделенная кругом).



Рис. 3. Микрофотографии дефектов поверхности углеволокна (а) и среза образца углеволокна, пропитанного ПА-6 (б) (увеличение 100×).

Таблица 1. Влияние количества линий УВ на физико-механические свойства напечатанных АрПКМ.

№ п/п	Количество линий УВ в АрПКМ	Модуль упругости, <i>Е</i> . ГПа	Макс. усилие, Ртог. Н	Прочность при разрыве, отран. МПа	Относительное удлинение
			- IIIdX ³	F F , - Illax,	
1	0	$0,8 \pm 0,02$	$421 \pm 12,4$	$35,7 \pm 2,7$	$12,0 \pm 1,2$
2	2	$6,6 \pm 0,13$	$1286 \pm 45,0$	$151,9 \pm 5,3$	2,7±0,8
3	4	5,4 ±0,12	2208±110,4	$127,3 \pm 6,4$	$2,8 \pm 1,1$
4	8	3,3 ±0,14	4493± 184,2	93,4 ± 3,9	3,4 ±1,3

a

Т	аблица 🕽	2.1	Результаты испытаний на алгезию метолом отрыва н	между]	гпу	и	УB	в зависимости от коэс	d٥	б ициента компенсации потока матег	эиала
									т	·····	

N⁰	Маркировка	Коэффициент компенсации	Модуль упругости,	Макс. усилие,	Прочность при	Относительное
п/п	образца	потока материала, %	<i>E</i> , МПа	$P_{\rm max}, {\rm H}$	отрыве, σ _{max} , МПа	удлинение, ε_{M} , %
1	ТПУ_УВ 1	100	$61,1 \pm 0,9$	$388,0 \pm 15,9$	$1,\!40\pm0,\!08$	$3 \pm 0,7$
2	ТПУ_УВ 2	102	$61,3 \pm 1,2$	$397,6 \pm 15,5$	$1{,}39\pm0{,}05$	$2 \pm 1,0$
3	ТПУ_УВ 3	105	$60,8\pm0,9$	$481,7 \pm 11,2$	$1,76 \pm 0,04$	3 ± 0,6
4	ТПУ_УВ 4	110	$62,0 \pm 0,3$	453,1 ±6,2	$1,83 \pm 0,02$	$2 \pm 0,5$

Проведены испытания по оценке прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве полученных АрПКМ на основе ТПУ D70 с непрерывным углеволокном, пропитанным ПА-6 (далее такие образцы обозначены аббревиатурой УВ). Во всех случаях укладывалось 3 слоя УВ и варьировалось количество линий. Результаты по влиянию количества линий в композите на изменение прочности при разрыве и модуля упругости представлены в таблице 1.

Пластические массы

Отметим, что увеличение количества линий УВ каждый раз приводило к повышению разрушающего усилия ($P_{\rm max}$) с ростом их количества. Вместе с тем, отмечена экстремальная зависимость модуля упругости и прочности при разрыве от количества линий УВ. Вероятно, это связано с увеличением доли полимера по отношению к УВ, что видно из фотографий, представленных на рис. 2. Для образцов 2–4 относительное удлинение значимо не изменяется. Как и ожидалось, неармированный ТПУ (образец 1) характеризуется более низкими прочностными свойствами при большей способности к удлинению в условиях растяжения.

Как известно, высокие значения прочностных свойств возможны при условии высокой адгезии между пропитанным волокном и полимерной матрицей. С учетом этого была проведена оценка уровня адгезии между слоями пропитанного волокна и матрицей ТПУ, уложенными в условиях FDM-печати.

Для оценки адгезии методом отрыва между ТПУ и УВ с пропиткой из ПА-6 были напечатаны образцы со стандартной и увеличенной долей потока материала в зоне контакта. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Анализ характера разрушения показал, что во всех случаях оно происходило по границе раздела ТПУ и УВ (рис. 26). В свою очередь, это позволило оценить адгезию между пропитанным волокном и материалом филамента, использованного при печати АрПКМ. Как видно из верхнего ряда фотографий на рис. 26, на фрагменте образца остается относительно небольшое количество нитей от УВ (черные фрагменты). Это свидетельствует об адгезионном взаимодействии между ТПУ и УВ. Значение максимального усилия ($P_{\rm max}$) на средней площади контакта ТПУ с УВ 54,9 мм² составило 415,8 H (42,4 кг), что является сравнительно высоким.

Обращает на себя внимание то, что во всех случаях отрыв углеволокна происходил от верхнего слоя печати. По всей видимости, это связано с формированием более дефектной структуры при печати верхнего слоя АрПКМ.

В программе преобразования *STL моделей в формат G-кода (слайсер) для компенсации недостаточного количества материала имеется параметр «коэффициент компенсации потока материала». Увеличение в слайсере данного параметра приводит к тому, что значение *P*_{max} увеличивается от 388,0 до 481,7 H.

Для сравнения уровня адгезии между слоями ТПУ и УВ в АрПКМ с известными сложными конструкциями, состоящими из двух и более термопластов, широко используемых в FDM-печати, были экспериментально определены значения адгезии методом отрыва напечатанных пар полимеров. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Прочность при отрыве для полимерных пар, полученных по технологии FDM-печати.

Пара полимеров	Макс. усилие, <i>P</i> _{max} , Н	Площадь поперечного сечения, мм ²	Прочность при отрыве, МПа
PETg-ABS	$85,6 \pm 3,1$	25	$3,\!4\pm 0,\!12$
PLA-PETg	$22{,}5\pm0{,}7$	25	$0,9\pm\!0,03$
PLA-ABS	$38,1 \pm 1,3$	25	$1,5\pm0,05$
PLA-SBS	380 ± 22.8	138	$2,8 \pm 0,17$

Из таблицы 3 видно, что более высоким значением прочности при отрыве характеризуются пары PETg–ABS и PLA–SBS по сравнению с парой PLA–PETg. С другой стороны, достигаемые значения близки с уровнем адгезии, который характерен для образцов, армированных УВ.

Испытания адгезии при воздействии сдвиговых нагрузок проводили на двух типах ТПУ, которые отличались твердостью. Для сравнения к ТПУ D70 от фирмы REC был добавлен для испытания материал на основе филамента ТПУ A70 от компании НИТ. Фотографии образцов после испытаний показаны на рис. 4.



Рис. 4 Фотографии образцов АрПКМ на основе ТПУ, армированные непрерывным УВ с пропиткой ПА-6, испытанные на межслойную адгезию при воздействии сдвиговой нагрузки.

Как видно из фотографий (рис. 4), характер разрушения образцов АрПКМ практически во всех случаях идентичен. Разрушение происходит по границе раздела ТПУ-УВ. Для этих же образцов в табл. 4 представлены результаты упруго-прочностных тестов и оценки адгезии между составляющими АрПКМ в условиях сдвига.

Результаты табл. 4 свидетельствуют о том, что твердость используемого ТПУ существенно влияет на упруго-прочностные свойства и практически не влияет на адгезию между слоями в условиях проведенного эксперимента. Следовательно, при обоснованном подборе ТПУ различной твердости есть возможность регулировать физико-механические свойства напечатанных АрПКМ.

По полученным экспериментальным данным с использованием САПР-системы и пакета АРМ FEM были рассчитаны эквивалентное напряжение по Мизесу для армированного и неармированного блоков (рис. 5).



Рис. 5. Пример расчета образцов ТПУ (а) и АрПКМ (б) с использованием пакета АРМ FEM.

Расчетные значения эквивалентного напряжения по Мизесу при приложенном усилии 200 Н/мм² показали изменение максимального напряжения от 0,667 ГПа, для неармированного ТПУ, до 1,21 ГПа для АрПКМ. Расчетное значение прогиба балки, жестко закрепленной с двух сторон (размеры: 120×10×2,5 мм) составило 9,7 и 6,0 мм для ТПУ и АрПКМ, соответственно. Результаты

Таблица 4. Результаты тестирования прочности при сдвиге, модуля упругости и максимального усилия образцов АрПКМ в зависимости от твердости ТПУ.

№ п/п	Тип образца	Модуль упругости, МПа	Макс. усилие, P _{max} , Н	Прочность при сдвиге, МПа	Относительное удлинение, $\epsilon_{M}^{}, \%$
1	ТПУ D70_УВ	$83,6 \pm 1,42$	$255,1 \pm 18,4$	$6,7 \pm 0,5$	$19 \pm 1,7$
2	ТПУ А70_УВ	4,0 ± 0,23	$227,7 \pm 31,9$	$6,1 \pm 0,9$	$830 \pm 43,8$

расчета, полученные с использованием экспериментальных данных, показывают, что армирование пропитанным углеволокном приводит к увеличению удельной энергии формоизменения. Наличие двух витков УВ значительно увеличивает жесткость напечатанных композитов. Однако при моделировании нагружения АрПКМ важно отметить, что в качестве граничных условий в программе соединение углеволокна с полимером выступает в виде жесткосцепленной конструкции. Анализ моделей с учетом гибкости данного соединения требует дополнительных исследований.

Таким образом, установлена достаточно хорошая совместимость углеродного волокна, пропитанного расплавом ПА-6, с термопластичными полиуретанами разной твердости. Это обеспечивает высокий уровень физико-механических свойств АрПКМ, полученных по технологии FDM. В сравнении с исходным значением прочности для ТПУ (35,7 МПа) при армировании двумя линиями пропитанного УВ, прочность при разрушении достигает 151,9 МПа. Модуль упругости изменялся от 0,79 для ТПУ до 6,6 МПа для образца напечатанного АрПКМ. Установлено, что значительное влияние на прочностные свойства материалов оказывает параметр коэффициента компенсации потока. Для высокого уровня адгезии между слоем волокна и верхним слоем укладки данный параметр должен быть увеличен до 105%.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 1/656-24.

Литература

- Симамура, С. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры; пер. с яп. канд. физ.-мат. наук Ю.М. Товмасяна под ред. канд. техн. наук Э.С. Зеленского. М.: Мир, 1987. 304 с.
- Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия // Пластические массы. 2022. №1–2. С. 5–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-5-9.
- Ефремов А.А., Кульков А.А., Даштиев И.З. Исследование технологических параметров изготовления полимерного композиционного материала на основе арамидных волокон и полиуретановых связующих методом мокрой намотки // Пластические массы. 2023. №7–8. С. 12–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-12-17.
- Chacon J.M., Caminero M.A. et al. Additive manufacturing of continuous fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties // Compos. Sci. Technol. 2019. V. 181. P. 107688. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107688.
- Александрова Д.С., Богдановская М.В., Егоров А.С., Выгодский Д.С. Создание новых композиционных материалов для 3D-печати на основе полиимидных связующих и непрерывного углеродного волокна // Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. №S2. С. 97–107. DOI:10.24937/2542-2324-2021-2-S-I-97-107.
- Wei C. Qiuju Zhang, Han Gao and Ye Yuan. Process Evaluation, Tensile Properties and Fatigue Resistance of Chopped and Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites by 3D Printing // JRM. 2022. Vol. 10, N2. P. 329–358. DOI:10.32604/jrm.2022.016374.

- Liu S., Li Y., Li N. A novel free-hanging 3D printing method for continuous carbon fiber reinforced thermoplastic lattice truss core structures // J. Materials and Design. 2017. N137. P. 235–244. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.10.007.
- Hao W., Ye L., Hao Z. et al. Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites // J. Polymer Testing. 2018. N65. P. 29–34. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.11.004.
- Hongyuan Z, Xiaodong Liu, Wei Zhao, Gong Wang, Bingshan Liu. An Overview of Research on FDM 3D Printing Process of Continuous Fiber Reinforced Composites // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2019. V. 1213. P. 11. DOI:10.1088/1742-6596/1213/5/052037.
- Торубаров И.С., Дроботов А.В., Плотников А.Л., Гущин И.А. Развитие технологии 3D печати с армированием непрерывным волокном // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. №8 (255). С. 81–86. DOI: 10.35211/ 1990-5297-2021-8-255-81-86.
- Торубаров И.С., Дроботов А.В., Плотников А.Л. Исследование адгезии между матрицей и армированием из непрерывного углеволокна в аддитивной технологии послойного наплавления материала // СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024. 674 с.
- Kabir S.M.F, Mathur K., Seyam A.M. A critical review on 3D printed continuous fiber reinforced composites: history, mechanism, materials and properties // Composite Structures. 2019. P. 56. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.111476.
- Tian X., et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced PLA composites // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2016. V. 88. P. 198–205. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.032.
- Oztan C., Karkkainen R., Fittipaldi M., et al. Microstructure and mechanical properties of three dimensional-printed continuous fibre composites // J. Compos. Mater. 2019. N53. P. 271–280. DOI:10.1177/0021998318781938
- Klift F., Yoichiro K., Todoroki A., Ueda M. et al. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens // Open Journal of Composite Materials. 2016. N6. P. 18–27. DOI:10.4236/ojcm.2016.61003.
- 16. Ершов С.В., Кузнецов В.Б., Никифорова Е.Н., Суворов И.А., Козлова Н.Б., Калинин Е.Н. Численная параметризация структурной 3D геометрии армирующей компоненты композита на волокнистой капиллярно-пористой основе // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 12–14. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-12-14.
- Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Алукаев Т.М. Влияние электрофизических воздействий на прочность при изгибе отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-21-25.
- Zhou S., Huang J., Zhang Q. Mechanical and tribological properties of polyamide-based composites modified by thermoplastic polyurethane // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2012. V. 27(1). P. 18–34. DOI:10.1177/0892705712439565.

Синтез и свойства S-(4-ацилокси)бутиловых эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты

Synthesis and properties of S-(4-acyloxy)butyl esters of N,N-diethyldithiocarbamic acids

А.Х. КЕРИМОВ, Х.А. МАМЕДОВА, А.Т. ОРУДЖЕВА, У.А. ХУДИЕВА А.КН. KERIMOV, KH.A. MAMEDOVA, А.Т. ORUDZHEVA, U.A. KHUDIYEVA

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Сумгаит, Азербайджан Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Sumgait, Azerbaijan ipoma@science.az

Реакцией тригидрата диэтилдитиокарбамата натрия с 4-хлорбутилкарбоксилатами в водной среде (в условиях зеленого органического синтеза) синтезированы соответствующие ацилоксибутиловые эфиры N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Исследовано их влияние на физико-механические свойства и термостабильность поливинилхлоридного пластиката.

Ключевые слова: ацилоксибутиловые эфиры диэтилдитио-карбаминовой кислоты, ПВХ пластикат, термостабильность ПВХ пластиката, пластификация

By the reaction of sodium diethyldithiocarbamate trihydrate with 4-chlorobutylcarboxylatesin an aqueous medium (under green organic synthesis conditions), the corresponding acyloxybutylesters of N,N-diethyldithiocarbamicacid have been synthesized. Their influence on the physical-mechanical properties and thermal stability of flexible polyvinyl chloride has been investigated.

Keywords: acyloxybutylesters of diethyldithiocarbamicacid, PVC plastic, thermal stability of PVC plastic, plasticization

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-20-23

Введение

Известно, что производные диалкил(арил)дитиокарбаминовых кислот (дитиокарбаматы) составляют обширную область органической химии и находят применение в различных областях народного хозяйства (металлургии, медицине, аграрном секторе и т.д.), что, несомненно, обусловлено сочетанием в их молекуле гетероатомов различной природы (N, S, O). Классический метод синтеза дитиокарбаматов, как правило, осуществляется взаимодействием первичных или вторичных аминов с дисульфидом углерода в присутствии щелочи [1]. Однако низкая температура кипения (46,3°С) и высокая токсичность сероуглерода (CS₂) создают определенные трудности и требуют особых мер предосторожности при проведении этой реакции [2].

В этом аспекте синтез дитиокарбаматов алкилированием диэтилдитиокарбамата натрия хлорзамещенными аддендами выгодно отличается тем, что осуществляется на базе легкодоступного реагента в сравнительно мягких условиях с хорошим выходом. По-видимому, данный фактор в какой-то степени обуславливает в довольно обширном ассортименте дитиокарбаматов доминирующее положение производных диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ДЭДТКК) [3]. Не случайно, что последние находят применение в различных отраслях, в частности, в аналитической химии для определения катионов металлов [4], в качестве потенциально биологически активных веществ [5], многофункциональных присадок к смазочным маслам [6], а также как улучшающие не только физико-механические свойства, но и термостабильность поливинилхлоридного пластиката [7], и к тому же имеют немаловажное значение в качестве промежуточных синтонов в органическом синтезе [8].

Известно, что стабильность эфиров ДЭДТКК при воздействии высоких температур существенно зависит от состава и структуры s-алкильного радикала. Причем с увеличением числа атомов углерода в цепи s-алкильного радикала температура начала их разложения смещается в сторону более высоких температур [9, с. 32]. Тем не менее, реакция синтеза эфиров ДЭДТКК с числом атомов углерода в цепи s-алкильного радикала, обеспечивающего их стабильность при воздействии высоких температур, не менее четырех исследована крайне мало, а имеющиеся сообщения носят эпизодичный характер [10, 11].

В данной работе приведены результаты исследования реакции синтеза s-(4-ацилокси)бутиловых эфиров ДЭДТКК путем s-алкилирования диэтил-дитиокарбамата натрия (I) с 4-хлорбутилкарбоксилатами (II–VIII) и показано, что полученные соединения (IX–XV) обеспечивают одновременно пластификацию и термостабилизацию ПВХ пластиката.

Экспериментальная часть

Реакция s-алкилирования диэтилдитиокарбамата натрия (I) с 4-хлорбутилкарбоксилатами (II–VIII) осуществлена в водной среде по схеме:

$$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2N-C(=S)SNa+RCOO(CH_2)_4Cl \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5)_2N-C(=S)S(CH_2)_4O(O=)CR\\ (I) (II-VIII) & (II-VIII) \\ & (II-VIII) & (II-VIII) \\ & nC_6H_{13}C(=O)Cl \end{array}$$

R=CH₃ (II, IX); C₂H₅ (III, X); C₃H₇ (IV, XI); C₄H₉ (V, XII); C₅H₁₁ (VI, XIII);

Рис. 1. Схема реакций получения s-(4-ацилокси)бутиловых эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты.

Используемое в качестве исходного субстрата (I) вещество является общедоступным реагентом, производимым химической промышленностью [12]. Соединения (II–VIII) синтезировали по известной методике [13] барботированием HCl (газ) в смесь, состоящую из рассчитанного количества соответствующей карбоновой кислоты и тетрагидрофурана в присутствии (КУ-2, H⁺-форма) с последующим выделением целевого продукта известным путем.

Состав соединений (IX–XV) подтвержден элементным анализом, строение – величинами MR_D, данными ЯМР¹Н и ИК-спектров. Соединение (XIV) было синтезировано также косвенным путем – взаимодействием гептаноилхлорида с s-(4-гидрокси)бутил-N,N-диэтилдитиокарбаматом (XVI) по методике [14]. Свойства соединения (XIV), полученного обоими путями, идентичны. В ИК спектрах соединений (IX–XV) имеются полосы поглощения при 1069, 1141 и 1268 см⁻¹ (С–О–С) и интенсивная полоса поглощения при 1735–1732 см⁻¹ (С=О сложноэфирная группа). Наличие тиоамидного фрагмента | >N-C(=S)S['] | характеризуется двумя полосами поглощения: при 982–916 и 1489–1417 см⁻¹. Другие полосы поглощения относятся к валентным и деформационным колебаниям С–Н в CH₂ и CH₃ группах [15, 16].

Известно, что полоса поглощения С–S связи, как правило, не используется для идентификации эфиров ДЭДТКК вследствие малой интенсивности [12, с. 211]. Тем не менее, в ИК спектрах соединений (IX–XV) имеются полоса поглощения при 775 см⁻¹ и полоса поглощения средней интенсивности при 832 см⁻¹, характерные для С–S связи.

В спектрах ПМР ¹Н дитиокарбаматов (IX–XV) сигналы протонов O, N, S заместителей наблюдаются в следующих областях (δ ., м. д.): Et₂N 1,30 т (6H, 2CH₃); 3,80 м (4H, 2CH₂); 1,50 м (4H, CH₂CH₂); 3,22 т (2H, S CH₂).

Следует заметить, что высокая склонность катиона натрия в молекуле алкилируемого субстрата (I) к сольватации, а также уникальная ионизирующая и сольватирующая способность растворителя (H₂O) [17] в совокупности способствуют проникновению аниона [>N-C(=S)S] в органическую фазу реакционной системы и обуславливают не только протекание реакции нуклеофильного замещения атома хлора, связанного с sp³ гибридизированным атомом углерода соответствующего алкилирующего агента (II–VIII), в сравнительно мягких условиях, но и высокую селективность процесса.

Реакция осуществляется взаимодействием тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I) с соответствующим 4-хлорбутилкарбоксилатом (II–VIII) при мольном соотношении 1 : (1,12–1,2) соответственно, т.е. к перемешиваемому 60%-му водному раствору (I) (с учетом содержания кристаллизационной воды взятого образца) постепенно добавляют рассчитанное количество соответствующего соединения (II–VIII) при температуре 80–85°С. После прибавления последнего продолжают перемешивать при указанной температуре в течение 3–3,5 часов с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Синтезированные соединения (IX–XV) являются прозрачными (слабо-соломенного цвета) почти без запаха жидкостями. В воде нерастворимы, хорошо растворяются в органических соединениях (ацетон, эфир, этанол и т.д.). Чистоту соединений (IX–XV) контролировали методом тонкослойной хроматографии с использованием Silufol UV-254 (элюэнт: бензол:дихлорэтан:этанол при соотношении 6:2:2, проявление парами йода).

ИК-спектры соединений (IX–XV) записаны на спектрофотометре Bruker (США) в области 4000–400 см-1 с использованием призм KBr, NaCl и LiF.

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С записаны на спектрометре Bruker Avance AV-300 (Bruker, США) с рабочей частотой 300,13 МГц (Н) и 75–47 (¹³С) в CDCl₃, химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана.

s-(4-Гексаноилокси)бутиловый эфир N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIII):

а) Суспензию, состоящую из 5,6 г (0,025 моль) тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I) и 2,8 мл воды (с учетом содержания кристаллизационной воды взятого образца соли, образуется 60%-ная суспензия), перемешивают при 80–85°С до образования однородного раствора. Это осуществляется в течение 30–35 мин. При указанной температуре и перемешивании в реакционную смесь добавляют (из капельной воронки, постепенно) 5,8 г (0,028 моль) 4-хлорбутилгексаноата (VI). После добавления последнего при температуре реакционной смеси 80–85°С продолжают перемешивание 3–3,5 часа.

После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу разбавляют бензолом (15–20 мл), органическую часть отделяют от водной части, водную часть экстрагируют бензолом (10–15 мл). Объединенные экстракты промывают водой, сушат MgSO₄ и после отгонки бензола вакуумной перегонкой выделяют 6,8 г (86,0%) соединения (XIII). $R_{\rm f} = 0,75$; $T_{\rm Kun} = 218-220^{\circ}$ С / 1 мм рт. ст.; $d_4^{20} = 1,0409$; $n_{\rm D}^{20} = 1,5250$. Найдено, %: C = 56,32; H = 9,08; N = 4,34; S = 19,96. MR_{\rm D} = 94,0878. Для C₁₅H₂₉NO₂S₂. Вычислено, %: C = 56,39; H = 9,15; N = 4,38; S = 20,07; MR_{\rm D} = 93,9600.

s-(4-Гексаноилокси)бутиловый эфир N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIII):

б) В условиях примера (а) из 5,6 г (0,025 моль) тригидрата N,N-диэтилдитиокарбамата натрия (I), 2,8 мл H₂O и рассчитанного количества 4-хлорбутилгексаноата (VI) 6,2 г (0,03 моль) при молярном соотношении, равном 1 : 1,2 (соответственно), синтезируют 7,4 г (92,6%) соединения (XIII).

 $T_{\text{кип}} = 217 - 219^{\circ}\text{C} / 1$ мм рт. ст.; $d_4^{20} = 1,0415$; $n_D^{20} = 1,5250$.

Аналогичным путем синтезированы соединения (IX–XII и XIV, XV) (таблица 1).

Синтез s-(4-гептаноилокси)бутилового эфира N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (XIV) косвенным путем:

К смеси 22,0 г (0,1 моль) s-(4-гидрокси)бутил-N,N-диэтилдитиокарбамата (XVI) и 15 мл безводного пиридина при охлаждении льдом и перемешивании постепенно прибавляют 14,9 г (0,1 моль) гептаноилхлорида. Реакционную смесь, защитив от влаги воздуха, выдерживают при комнатной температуре 7 часов, после чего ее вливают в ледяную воду и осторожно подкисляют соляной кислотой. Органический слой отделяют, водную часть экстрагируют эфиром. Объединенные вытяжки нейтрализуют раствором соды, сушат MgSO₄, после отгонки растворителя вакуумной перегонкой выделяют соединение (XIV) с выходом 13,2 г (60,0%).

 $T_{\text{кип}} = 243-245^{\circ}\text{C}$ / 1 мм рт. ст.; $d_4^{20} = 1,0276$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5224$.

Выходы, физико-химические характеристики, данные элементного анализа и молекулярной рефракции синтезированных индивидуальных соединений (IX–XV) приведены в таблице 1.

Известно, что одним из лидирующих в мировом потреблении термопластов является поливинилхлорид (ПВХ). Сам по себе ПВХ является жестким, твердым и хрупким полимерным материалом, что ограничивает области его применения. На структуру и свойства ПВХ значительное влияние оказывают пластификаторы, и не случайно, что основная часть производимого ПВХ перерабатывается в различные пластифицированные материалы, и доминирующим пластификатором является диоктилфталат. Используя различные типы пластификаторов, можно направленно изменить характеристику ПВХ-пластиката [18]. Однако последнему присуще несколько видов деструктивных процессов, и доминирующим является деструкция, связанная с элиминированием HCl, которая катализирует распад ПВХ, приводит к пожелтению материала и ухудшению его механических свойств. Причем при наличии обширного ассортимента соединений, обеспечивающих только пластификацию или термостабилизацию ПВХ пластиката, крайне мало работ, посвященных поискам химических составов, выполняющих обе указанные функции одновременно [19].

Таблица 1. Выходы, физико-химические характеристики, данные элементного анализа и молекулярной рефракции синтезированных дитиокарбаматов (IX–XV). (C₂H₅)₂N–C(=S)S(CH₂)₄OC(=O)R.

№ соеди-	D	Выход,	<i>Т</i> _{кип.} , °С	4.20	n 20	N	/IR _D	1	Найд	ено, 9	6	Domuzzo	B	ычис	лено,	%
нения	K	%	(Р, мм.рт.ст.)	u ₄ 20	I IID ²⁰	найдено	вычислено	C	Н	Ν	S	Формула	С	Н	Ν	S
IX	CH ₃	90,9	200-202/1	1,1112	1,5450	74,9588	75,3200	50,11	7,98	5,36	24,38	$C_{11}H_{21}NO_2S_2$	50,16	8,04	5,31	24,36
Х	C ₂ H ₅	89,8	174–175/0,5	1,0922	1,5400	79,7139	79,9800	51,88	8,28	5,11	23,04	$C_{12}H_{23}NO_2S_2$	51,94	8,35	5,05	23,11
XI	C ₃ H ₇	90,4	217-219/1	1,0752	1,5340	84,2549	84,6400	53,52	8,63	4,77	22,06	$C_{13}H_{25}NO_2S_2$	53,57	8,66	4,80	22,00
XII	C ₄ H ₉	86,8	228-230/1	1,0650	1,5280	88,3400	87,7600	54,98	8,84	4,52	20,94	$C_{14}H_{27}NO_2S_2$	55,04	8,91	4,58	20,90
XIII	C5H11	86,0	218-220/1	1,0409	1,5250	94,0878	93,9600	56,32	9,08	4,34	19,96	$C_{15}H_{29}NO_2S_2$	56,39	9,15	4,38	20,07
XIV	C ₆ H ₁₃	85,5	245-247/1	1,0274	1,5220	99,0217	98,6200	57,58	9,34	4,17	19,20	$C_{16}H_{31}NO_2S_2$	57,61	9,37	4,20	19,23
XV	C7H15	86,2	244–246/0,5	1,0259	1,5180	102,7270	103,2800	58,74	9,52	3,98	18,41	$\mathrm{C}_{17}\mathrm{H}_{32}\mathrm{N}\mathbf{O}_{2}\mathrm{S}_{2}$	58,78	9.56	4,03	18,44

Таблица 2	. Свойства	ПВХ	композиций,	пластис	оицированных	соединением	(XIV)	(масс.	ч.). І	В композиции	ПВХ	составляет	100	масс.	ч.
Zn-стеарат	т – 2 масс. ч.														

				Тип пласти	ификатора			
No	Показатели		ДОФ		Соединение XIV			
J1≌		30	40	50	30	40	50	
	Предел прочности, МПа							
1.	до старения	19,64	14,78	14,03	21,00	17,56	14,96	
	после старения	18,01	13,65	12,40	19,46	16,22	13,80	
	Относительное удлинение, %							
2.	до старения	260,0	390,0	453,0	246,0	440,0	590,0	
	после старения	240,0	324,0	394,0	230,0	418,0	560,0	
	Остаточная деформация, мм							
3.	до старения	18,0	19,1	_	17,6	18,24	_	
	после старения	18,9	18,4	_	16,8	17,86	-	
4.	Температура начала разложения (деструкции), °С	_	150,0	_	215,0	225,0	225,0	
5.	Водопоглощение за 24 ч, % (20 ± 3°С)	0,17	0,22	-	0,18	0,20	0,17	

Как отмечено выше, в данной работе приведены экспериментальные результаты по исследованию влияния синтезированных и описанных дитиокарбаматов (на примере соединения XIV) на физико-механические и теплофизические свойства ПВХ пластиката.

Предварительно было установлено, что дитиокарбамат (XIV) хорошо совмещается с ПВХ смолой, т.е. при тщательном смешивании рассчитанных масс.ч. ПВХ, Zn-стеарата и соединения (XIV) при комнатной температуре образуется гомогенная масса, и при длительном хранении пластинок, изготовленных из ПВХ с добавкой (XIV), выпотевания последнего не наблюдается.

Пластикаты ПВХ с соединением (XIV) были изготовлены следующим образом: суспензионный ПВХ с константой Фикентчера $\kappa = C$ 66–58 (Petkim, Турция), предварительно высушивали в вакуумной печи при 90°С, смешивали в течение 30 мин. при комнатной температуре в пластографе Брабендера с соединением (XIV) и стеаратом цинка. Аналогично был изготовлен пластикат с участием известного пластификатора ДОФ.

Приготовленные смеси тщательно перемешивали и желатинизировали выдерживанием их в сушильном шкафу при 90°С в течение 100–120 мин. После этого полученные пластикаты вальцевали при 140°С в течение 10 мин. Из полученных масс затем прессовали пластины толщиной 2,0 мм при 140°С и давлении 10 МПа в течение 10 мин. с последующим водяным охлаждением до 40°С [20].

Механические свойства пластиката определяли после кондиционирования пластин при 20°С в течение суток на образцах в форме лопатки на разрывной машине Instron при скорости растяжения 20 мм/мин. Определяли предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточную деформацию и температуру начала разложения (элиминирование HCl) пластин. По результатам испытания четырех образцов вычисляли среднее значение [21].

Результаты физико-механических испытаний опытных пластинок и пластинок, изготовленных с участием ДОФ, представлены в табл. 2. Из данных таблицы 2 следует, что введение в состав пластиката, изготовленного из ПВХ и испытуемого соединения (XIV), взятого в количестве 30, 40, 50 масс. ч. на 100 масс.ч. ПВХ и 2 масс.ч. Zn-стеарата, обуславливает одновременно пластификацию и термостабильность полученного материала. Так, показатели предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве опытных пластинок находятся на уровне (при незначительном повышении) тех же показателей пластинок, изготовленных из ПВХ и известного пластификатора (ДОФ) в тех же соотношениях. Однако термостабильность испытуемых образцов (определение которой проведено на дериватографе типа ОД-102Т системы «Паулик-Паулик-Эрдеи» (Венгрия) по методике [9]) почти в 1,4-1,5 раза превосходит соответствующий показатель пластинок, изготовленных из ПВХ с участием ДОФ. Следовательно, показатели прочностных свойств и термостабильность испытуемых пластинок имеют хорошую корреляцию с составом и свойствами соединения (XIV)-наличие сложноэфирной группы в сочетании с различными алкильными радикалами и дитиокарбаматного фрагмента в совокупности обеспечивает пластификацию ПВХ, а соединение (XIV), являясь потенциальным

акцептором HCl (как органическое основание – третичный амин) [17, С. 78–81], обеспечивает высокую термостабильность.

К тому же наличие дитиокарбаматного фрагмента может играть важную роль при защите материалов от биоповреждений и воздействия плесневых грибков [22]. Испытание на стойкость к старению при воздействии температуры испытуемых пластин и пластин, изготовленных с участием ДОФ, проводили согласно ГОСТ 9.707–81 (за исключением влияния термовлажности) при температуре $100 \pm 2^{\circ}$ С в течение 24 ч. в обычном термостате. Как следует из таблицы 2, физико-механические характеристики испытуемых пластин и пластин, изготовленных с участием ДОФ, полученные до и после старения, имеют близкие значения. Следовательно, при сравнительно низкой температуре (100°С), существенного термостарения не происходит.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные материалы могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности. Подробности процесса приведены в патенте [7].

Выводы

Исходя из литературных данных и учитывая результаты наших исследований относительно применения эфиров N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты и их аналогов в качестве биологически активных веществ, пластификаторов-стабилизаторов полимерных композиций (в частности, ПВХ-пластиката), присадок к смазочным маслам, синтезированные и описанные в данной статье соединения могут быть рекомендованы для практического применения в различных отраслях промышленности.

Литература

- Zvarych V. L., Stasevych M.V., Lunin V.V., Vovk M.V. and Novikov V.P. Synthesis of 9,10-Anthirasedenione Diethilditiocarbamates // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86, N12. PP. 2699–2701. https://doi.org/10.1134/S1070363216120227.
- Общий практикум по органической химии. Под ред. А.Н. Коста. М.: Химия, 1965. С. 27.
- 3. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
- Wood M. P., Dunacalf D. S., Rannard S. P., Perriers S. Selective One-Pot Synthesis of Trithiocarbonates, Xanthates, and Dithiocarbamates for Use in RAFT/MADIX Living Radical Polymerizations // Org. Lett. 2006. Vol. 8, N4. P. 553—556. DOI: 10.1021/ol0525617.
- Alverdi Karimov, Arzu Orujova, Parham Taslimi et al. Novel functionally substituted esters based on sodium diethyldithiocarbamate derivatives: Synthesis, characterization, biological activity and molecular docking studies // Bioorganic chemistry. 2020.Vol. 99. P. 103762. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103762.
- Kerimov A.Kh., Mamedova Kh.A., Dzhafarova E.S., Khudiyeva I.A. Synthesis of some ethers of diethyldithiocarbamic acid and investigation of their influence on anti-wear and extreme pressure properties of lubricating oils // CHEMICAL PROBLEMS. 2022. N3. P. 223–228. DOI: 10.32737/2221-8688-2022-3-223-228.
- Pat. İ20230015 (AR). Керимов А.Х., Оруджева А.Т., Мамедова Х.А., Худиева У.А., Исмаилов И.А. s-(Ацилокси)бутил-N,N-диэтилдитиокарбаматы – в качестве пластификаторастабилизатора поливинилхлоридной композиции. Баку. 2023. Официал. Бюл. 2023. №5.

- Zhivotova T.S., Gazaliev A.M., Ibraev M.K., Fazylov S.D., Kasenov R.Z. Reactions of dithiocarbamic acids derived from alkaloids, morpholine, and piperidine with acrylic acid and its derivatices. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2004. V. 77, N8. P. 1321– 1324. https://doi.org/10.1007/s11167-005-0022-8.
- 9. Акчурина Т.Х. Термическая стабильность эфиров дитиокарбаминовых кислот // Нефтепереработка и нефтехимия. Научнотехнические достижения и передовой опыт. 2013. №9. С. 32–35. EDN RKNBTJ. https://www.elibrary.ru/rknbtj.
- А.с. SU 1065396. (СССР). А.И. Григорьева, И.Ф. Титова, В.Н. Каныгин, А.А. Гонор, И.В. Спокойный, А.В. Шалыгин. Способ получения трихлоралкиловых эфиров диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Б.И. 1984. №1.
- Акчурина Т.Х., Мустафаев Н.П., Рамазанова Ю.Б., Гамидова Ш.Я. Термическое разложение трихлоралкиловых эфиров дитиокарбаминовых кислот. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №7. С. 39–41. https://www.elibrary.ru/julvfd.
- Mustafaev N.P., Kulieva M.A., Mustafaev K.N., Kulibekova T.N., Kakhramanova G.A., Safarova M.R., Novotorzhina N.N. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2013. V. 49, N. 2. P. 198–203. https:// doi.org/10.1134/S1070428013020048.
- А.с. 307080 (СССР). Пишнамаззаде Б.Ф., Набиев Н.Н. Способ получения δ-галогенбутиловых эфиров карбоновых кислот. Б. И. 1971. №20.
- 14. Талипов Р.Ф., Гайсин А.М., Сабирова Г.И., Сагимдинова Х.Ф., Сафарова М.Г. Синтез сложных эфиров 3-гидрокситетрагидрофурана. // ЖОрХ. 1993. Т. 29, №7. С. 1449–1451.

- Наканиси Л. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. С. 42–48.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971. С. 231. [Bellami L. The infrared spektra of complex molekules. London & CO. LTD. New-York: John Wiley & Cons Inc].
- Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия. 1991. С. 93–94.
- Мазитова А.К., Нафикова Р.А., Аминова Г.К. Пластификаторы поливинилхлорида. Наука и эпоха: монография. Воронеж ВГПУ 2011. Кн. 7. 329 с. (С. 276–296).
- Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С. О взаимосвязи предыстории сформирования полимерной смеси поливинилхлорид-нитрильный каучук. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2000. Т. 42, №5. С. 872–874.
- Практикум по полимерному материаловедению. Под. ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1980. 256 с.
- Практикум по химии и физике полимеров. / Под. ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия.ю 1990. 304 с.
- Барштейн Р.С. Полиэфирные пластификаторы. Пласт. массы, 1971. №8. С. 19–22.

Создание цианатэфирного связующего для применения в авиакосмической отрасли Development of cyanate ester binders for aerospace applications

E.E. ШМОЙЛОВ¹, А.П. КОРДЮКОВА^{1,2}, Н.Н. ПАНИНА¹, Л.В. ЧУРСОВА^{1,2} E.E. SHMOILOV¹, A.P. KORDYUKOVA^{1,2}, N.N. PANINA¹, L.V. CHURSOVA^{1,2}

> ¹ АО «Препрег СКМ», Москва, Россия ² РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия ¹ Prepreg SKM JSC, Moscow, Russia ² D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Moscow, Russia e.shmoylov@umatex.ru

В настоящей работе решается научно-прикладная задача создания технологии опытно-промышленного получения цианатэфирного связующего на основе 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и углеродных цианатэфирных препрегов для ПКМ аэрокосмического назначения.

Ключевые слова: циановый эфир, термостойкие связующие, политриазины, полимерный композиционный материал, термореактивное полимерное связующее, циклотримеризация, дицианат бисфенола А

In this work, we solve the scientific and applied problem of creating a technology for the pilot industrial production of a cyanate ester binder based on 2,2-bis(4-cyanatophenyl) propane and carbon cyanate ester prepress for the creation of aerospace PCMs.

Keywords: cyanate ether, heat-resistant binders, polytriazines, polymer composite material, thermosetting polymer binder, cyclotrimerization, bisphenol A dicyanate

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-24-27

Введение

Современное развитие науки и техники сопровождается необходимостью создания новых перспективных материалов с повышенной теплостойкостью для освоения космического пространства, для электротехнической, авиационной и ракетно-космической и других областей промышленности, а также для обеспечения эксплуатации систем спутниковой связи [1]. В связи с этим в настоящее время наблюдается значительное повышение требований к свойствам промышленно применяемых полимерных композиционных материалов (ПКМ). В последние годы проводятся многочисленные исследования по созданию полимерных связующих, обеспечивающих высокие прочностные свойства, теплостойкость и низкое влагопоглощение. Для создания термостойких ПКМ традиционно используются полимерные связующие на основе бисмалеимидов, термостойких полиимидов и фталонитрильных смол. Интерес к термостойким связующим обусловлен их особыми свойствами - сочетанием повышенной теплостойкости, термоокислительной стабильности и высокой прочности.

Один из классов термостойких связующих – циановые олигомеры, которые находят широкое применение в аэрокосмической отрасли, а также в микроэлектронике. За счет своих уникальных свойств цианатэфирные олигомеры являются одним из лучших термореактивных материалов для создания перспективных конструкций, которые будут успешно эксплуатироваться в экстремальных условиях аэрокосмического пространства.

На основании изучения литературных публикаций и патентных данных можно сделать вывод, что основные направления по синтезу новых цианатов определяются потребностями улучшения свойств полимеров на их основе: повышением термомеханических характеристик, уменьшением горючести, увеличением стойкости к удару, уменьшением диэлектрической проницаемости, снижением влагопоглощения, повышением термоокислительной стойкости, улучшением технологичности при переработке, отказом от использования исчерпаемого нефтяного сырья.

В данной работе был разработан перспективный способ синтеза опытно-промышленных партий цианатэфирного связующего марки ACM 1414M на основе 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и изучены его основные физико-химические и технологические

24

свойства с использованием вискозиметрических и термоаналитических (ДСК-, ДМА-анализ) методов исследования, отработана технология изготовления препрегов.

Основная часть

Активная разработка технологий получения цианатных олигомеров началась в 1960-х годах прошлого века. Мономеры этого химического класса были впервые успешно синтезированы из ароматических фенолов, а технология их синтеза была описана в журнале «Прикладная химия» в июле 1960 г. [3]. Промышленный способ синтеза цианатных эфиров был разработан и позднее запатентован немецкой компанией Bayer AG [4].

Аналогично эпоксидным смолам, коммерчески важные цианатные эфиры получают из бисфенолов или полифенолов [5]. Эксплуатационные и физико-химические свойства цианатных эфиров, как известно, взаимосвязаны со структурой образующих их мономеров. Имеющиеся различия их молекулярного строения приводят к большому разнообразию форм коммерчески используемых цианатных эфиров, например, по агрегатному состоянию можно встретить как жидкие, так и твердые материалы [6]. Применение таких материалов наблюдается в различных отраслях индустрии – от конструкционных в аэрокосмической до термостойких в электронике, обеспечивая эффективные решения разнообразных технических задач.

Наибольшее практическое применение в синтезе цианэфирных связующих получили мономеры на основе бисфенолов. В данной работе использовали один из самых широко применяемых мономеров – 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан или дицианат бисфенола A (рис. 1).



Рис. 1. Структурная формула 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана.

В структуре мономера циановых эфиров содержатся реакционноспособные циановые группы, которые гомополимеризуются по реакции циклотримеризации с образованием полициануратной полимерной сетки триазиновых циклов. Сформированная полициануратная полимерная сетка сочетает высокую температуру



стеклования ($Tg = 250^{\circ}$ C), низкую диэлектрическую проницаемость (Dk = 2,5-3,2), радиопрозрачность и размеростабильность. Реакция отверждения цианэфирных связующих протекает путем взаимодействия мономеров циановых эфиров, которое основано на способности цианэфирных функциональных групп реагировать между собой с формированием триазинового кольца. Реакция циклотримеризации с образованием сшитых полимеров – полициануратов – осуществляется по схеме, представленной на рис. 2, где R – различные ароматические радикалы [7].

Реакция циклотримеризации протекает при температуре от 170°С до 200°С и имеет автокаталитический характер, а также дополнительно катализируется примесями непрореагировавшего фенола, который содержится в исходных компонентах цианэфирных связующих.

Полимеры и олигомеры дицианата бисфенола А – это первые коммерчески доступные цианатные эфиры, которые были впервые получены немецкой компанией Bayer AG в 1970-х годах, на пороге развития технологий производства интегральных схем, когда возник интерес к смолам с низкой диэлектрической проницаемостью, обеспечивающим более быстрое распространение электрического сигнала за счет снижения сопротивления прохождению электромагнитных полей [8]. Температура стеклования этих смол должна была соответствовать температуре расплавленного припоя (около 250°С), а самое главное требование – повышенная стабильность размеров и надежность эксплуатации создаваемых на их основе многослойных печатных плат. Как уже было отмечено ранее, зарубежные аналоги в настоящее время недоступны, а потому разработка составов упомянутых термостойких связующих становится весьма актуальной задачей.



Рис. 3. Схема взаимодействия хлорциана с бисфенолом А.

Синтез мономера цианатэфирного связующего на основе бисфенола А (2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана) осуществляется путем взаимодействия хлорциана с бисфенолом А в присутствии акцептора хлористого водорода – триэтиламина (ТЭА) по схеме химической реакции, представленной на рис. 3.



Рис. 2. Схема реакции циклотримеризации мономеров цианового эфира.

Реакцию проводят в присутствии растворителя, и процесс включает следующие стадии: приготовление раствора ТЭА, собственно синтез 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана при отрицательных температурах, выделение, осаждение и сушка целевого продукта. В качестве основных параметров для определения чистоты синтезированного 2,2-бис-(4-цианатофенил) пропана выделяют температуру плавления и массовую долю нелетучих веществ.

Для облегчения процесса переработки на первой стадии получают цианатэфирный олигомер, который при отверждении образует кросс-сшитый полимер, представленный на рис. 4.

Образование жестких цепей, содержащих триазиновые фрагменты, обеспечивает достаточно высокие температуры стеклования, низкое влагопоглощение и невысокие значения коэффициента линейного теплового расширения.

Процесс отверждения занимает довольно длительное время и требует высоких температур, однако может быть ускорен путем введения в систему эффективных катализаторов – карбоксилатных и хелатных комплексов переходных металлов. Широко известно использование органометаллических соединений в качестве катализаторов реакции циклотримеризации. Наиболее широко применяемыми катализаторами являются ацетилацетонаты металлов переходных групп.

В качестве катализатора в данной работе использовали ацетилацетонат кобальта (III), применение которого способствует протеканию реакции циклотримеризации в сравнительно мягких условиях с высоким выходом преполимера, имеющего густосетчатую структуру.

Известно, что модифицирующие добавки, вносимые для повышения пластичности жёстких матриц, приводят к уменьшению некоторых важных показателей – прочности, модуля упругости, теплостойкости, влагостойкости и др. Наиболее высокие температуры стеклования демонстрируют полицианураты, обладающие наименьшими дефектами сетчатой структуры, полученные в отсутствие посторонних сополимеров и модифицирующих добавок. Поскольку основная цель разработки состоит в достижении максимальных температур стеклования продукта (не менее 260°С), то добавки, приводящие к ухудшению теплостойкости получаемого из связующего полицианурата, необходимо исключить. Следовательно, оптимальный состав связующего должен включать только индивидуальные компоненты – исходный циановый эфир и его низшие триазиновые олигомеры.

Схема олигомеризации мономера 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана осуществлялась по схеме реакции, представленной на рис. 5.



Рис. 4. Схема получения кросс-сшитого полимера.



Рис. 5. Схема олигомеризации мономера – 2,2-бис-(4-цианатофенил) пропана.

В серии экспериментов по получению цианатэфирного связующего с температурой стеклования не менее 260°С варьировали температуру синтеза, объемную подачу компонентов, наличие и количество катализатора – кобальта (III) ацетилацетоната. В результате были подобраны оптимальные условия синтеза, позволяющие получать цианатэфирное связующее на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с температурой стеклования не менее 260°С, а также масштабировать процесс синтеза для получения опытно-промышленных партий. Была разработана эффективная технология получения цианатэфирного связующего марки ACM 1414М и исследованы его физико-химические и технологические свойства.

Полученный олигомер представляет собой высоковязкую смолу желтого цвета, которая не течет при комнатной температуре. Отливки отвержденного полицианурата были сформованы и отверждены по следующему многоступенчатому температурно-временному режиму: 180°С – 2 ч, 200°С – 2 ч, 230°С – 3 ч. Методом дифференциально-механического анализа (ДМА) была определена температура стеклования полициануратного связующего марки ACM 1414M: Tg = 284°С (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики цианатэфирного связующего марки ACM 1414M и импортного аналога марки HTL-300 Primaset®.

	Марка связ	Матан		
Наименование показателя	HTL-300 Primaset®	ACM 1414M	испытания	
Температура стеклования образцов связующего (ДМА), <i>T</i> gdry, °С	280	284	ГОСТ Р 57739-2017	
Время гелеобразования образцов связующего, т, мин, при температуре 160°С (без катализатора)	>500	280	ГОСТ Р 57884-2017	



Рис. 6. Изменение динамической вязкости связующих на основе бисфенола А при нагревании: 1 и 2 – экспериментальные образцы цианатэфирного связующего с разной степенью олигомеризации; ИМП – связующее марки HTL-300 Primaset®. Сравнение основных характеристик цианатэфирных связующих на основе бисфенола А – марки HTL-300 Primaset® (продукт компании Arxada (ранее Lonza, Швейцария)) и ACM 1414М (продукт АО «Препрег-СКМ») – показывает, что созданная композиция не уступает по свойствам известному импортному аналогу (таблица 1).

Как показали проведенные экспериментальные исследования по получению цианатэфирных связующих, важным этапом синтеза является хорошая очистка получаемого мономера от примесей. Установлена прямая зависимость времени гелеобразования от чистоты получаемых цианатэфирных связующих. При недостаточной степени очистки время гелеобразования синтезируемых связующих оказывается низким – менее 40 мин при температуре 160°С. Были определены реологические характеристики для связующих с различной степенью олигомеризации, чтобы найти оптимальный баланс между изменением вязкости и их технологичностью. Оптимальное значение вязкости для переработки связующего по препреговой безрастворной технологии может быть отрегулировано путем изменения степени олигомеризации при его синтезе. Зависимость динамической вязкости образцов цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М и аналога марки HTL-300 Primaset® от температуры представлены на рис. 6.

Известно, что существенное влияние на свойства ПКМ оказывают атмосферные факторы (температура, влажность, циклическое изменение температуры и др.), которые являются активаторами старения и за время эксплуатации изделий могут существенно снизить их прочностные свойства. Влагопоглощение ПКМ и вызванная этим процессом потеря прочности и термостойкости определяется в основном типом полимерной матрицы и зависит от степени олигомеризации при полимеризации, от типа используемого катализатора и режима отверждения. Было установлено влияние ускоренного термовлажностного старения на характеристики образцов циануратного связующего марки АСМ 1414М, для чего образцы кипятились в воде при температуре 100°С в течение 1 часа и 24 часов (таблица 2). И в том, и в другом случае наблюдались низкие значения влагопоглощения (W = 0,4% и W = 1,6% соответственно) и незначительное снижение термомеханических характеристик (сохранение Tg не менее 77%). Это обстоятельство очень важно для отрасли космической промышленности, поскольку существенно снижается потребность в сушке композитных деталей перед запуском, так как в космическом вакууме захваченная влага испаряется, конденсируясь на поверхности конструкций, снижая эффективность их эксплуатации. Снижение влагопоглощения до низкого уровня является очень важным аспектом для выполнения космических программ, так как абсорбция влаги термореактивными смолами в таких материалах строго контролируется.

Таблица 2. Характеристики влагопоглощения и температуры стеклования цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М после ускоренного термовлажностного старения.

	Тип обр			
Наименование показателя	Исход- ный	1 ч выдер- жки	24 ч выдер- жки	Метод испытания
Влагопоглощение образца связующего после выдержки при температуре 100°С, <i>W</i> , масс. %	_	0,4	1,6	ГОСТ 4650-2014
Температура стекло- вания образца связую- щего (ДМА) после влаго- поглощения, <i>Tgwet</i> , °С	284	260 (сохра- нение 93%)	220 (сохра- нение 77%)	ГОСТ Р 57739- 2017

Чтобы обеспечить необходимые потребительские свойства создаваемого ПКМ, полимерное связующее должно хорошо совмещаться с армирующим волокнистым наполнителем в процессе формования [9–11]. Известно, что присутствие армирующих наполнителей при отверждении связующих ввиду их адсорбционного взаимодействия с поверхностью может стать причиной изменения условий структурирования, что негативно отразится как на кинетике реакции отверждения, так и на конечных свойствах сформировавшегося полимера. В связи с этим при оценке процессов формообразования связующего при формовании ПКМ необходимо учитывать влияние армирующего наполнителя [12].

№2 АПРЕЛЬ 2025

Для оценки реализации свойств созданного связующего и армирующего волокнистого наполнителя в ПКМ были получены экспериментальные партии однонаправленных препрегов с использованием цианатэфирного связующего марки ACM 1414M и углеродного волокна, произведенного в AO «Препрег-СКМ», марок UMT290-12K и UMT49S-12K. Характеристики углепластиков, полученных на основе экспериментальных препрегов, представлены в таблице 3. Образцы углепластиков были сформованы в прессе и отверждены по следующему многоступенчатому температурно-временному режиму: 180°С – 2 ч, 200°С – 2 ч, 230°С – 3 ч.

Таблица 3. Характеристики препрегов и углепластиков, полученных на основе цианатэфирного связующего марки ACM 1414M.

Наименование показателя	ACM 1414M- UMT290- 12K	ACM 1414M- UMT49S- 12K	Метод испытания
Температура стеклования образца ПКМ, <i>Т</i> g _{dry} , °C	260	260	ГОСТ Р 57739–2017
Температура стеклования образца ПКМ, <i>Т</i> g _{wet} , после влагопоглощения, °С	230	230	ГОСТ Р 57739–2017
Жизнеспособность связующего в препреге в процессе его хранения при температуре 25°С, не менее, суток	40	40	ГОСТ Р 57694—2017
Прочность при растяжении образцов ПКМ (0°), σ ₊ , при температуре 20°С, МПа	2300	2090	ГОСТ Р 56785-2015
Модуль упругости при растяжении образцов ПКМ (0°), <i>E</i> ₊ , при температуре 20°С, ГПа	200	140	ГОСТ Р 56785-2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при статическом изгибе, о _{ви} , при температуре 20°С, МПа	1950	1930	ГОСТ Р 56805–2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при сжатии σ _{сж} , при температуре 20°С, МПа	1100	1180	ГОСТ Р 56812-2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при межслойном сдвиге τ_{xz} , при температуре 20°С, МПа	88	92	ГОСТ 32659–2014

Следует отметить, что цианатэфирные связующие на основе дицианата бисфенола А, ввиду своих исключительных свойств, находят широкое применение для получения термостойких материалов, используемых для создания размеростабильных изделий космического назначения, таких как корпусные элементы телескопов и обтекателей, конструкционных изделий авиационного назначения, в частности, для изготовления легких и прочных трехслойных композитных конструкций, которые могут применяться в конструкциях лопастей вертолетов, винтов и корпусных деталей самолетов; клеев-расплавов с длительной жизнеспособностью и отверждением без выделения летучих продуктов для перспективных изделий авиационно-космического назначения; заливочных и пропиточных компаундов, обладающих длительной жизнеспособностью и фазовой устойчивостью в широком интервале температур.

Заключение

Разработанное цианатэфирное связующее марки ACM 1414M, рекомендовано для использования в качестве полимерной матрицы в углепрепрегах, применяемых главным образом для изготовления композитных конструкций с высокими термомеханическими характеристиками и влагостойкостью для создания аэрокосмической техники. Но исключительно высокая термостойкость ACM 1414M позволяет использовать это связующее не только в авиационной отрасли, но и в других отраслях промышленности, где требуется повышенная устойчивость к высоким температурам эксплуатации при сохранении повышенных прочностных характеристик, а также в изделиях космического назначения, где важна размеростабильность конструкций с высокой весовой эффективностью по сравнению с конструкциями из металлов.

Препреги на основе разработанного цианатэфирного связующего марки ACM 1414М обеспечивают превосходные технологические характеристики. Оптимальный баланс между высокой термостойкостью, прочностью, повышенной влагостойкостью и технологичностью разработанного связующего марки ACM 1414М обеспечивает создание препрегов, которые обладают необходимыми липкостью, гибкостью и драпируемостью, повышенной стабильностью при хранении при комнатной температуре, и формирующие высокопрочные композитные материалы по препреговой технологии, выдерживающие рабочие температуры до 220–240°С.

В настоящее время цианатэфирные связующие и препреги на их основе приобретают все большее значение в авиационном и космическом секторах отечественной промышленности как основные конструкционные и функциональные материалы. Они являются перспективными материалами для создания нового поколения изделий для космической и авиационной промышленности.

Внедрение разработанного цианатэфирного связующего ACM 1414M, свойства которого и композитов на его основе не уступают зарубежным аналогам, позволит стимулировать замену устаревших традиционных композитных материалов на основе фенольных и эпоксидных смол и ускорит переход к внедрению перспективных материалов класса циановых эфиров, что будет способствовать сокращению разрыва между российскими и зарубежными конкурентными технологиями, а также обеспечит формирование спроса на инновационную продукцию отечественной композитной отрасли.

Литература

- Jayakrishna K. et al. Materials selection for aerospace components // Sustainable composites for aerospace applications. Woodhead Publishing. 2018. PP. 1–18.
- Мирзабекова Н. С. и др. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) // Химия и технология органических веществ. 2021. №3. С. 37–48.
- Stroh R. & Gerber H. Cyansäureester sterisch gehinderter Phenole. // Angewandte Chemie, 1960. 72(24). PP. 1000–1007. DOI:10.1002/ ange.19600722416.
- Grigat, E., Schminke, H. D., Putter, R. DE1190184, C08G73/06, Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polytriazinen, заявл. 25.06.1963 BAYER AG опубл. 01.04.1965.
- Kessler, M.R. Cyanate Ester Resins Adapted from Cyanate Ester Resins, First Edition. Wiley Encyclopedia of Composites. 2012. doi:10.1002/9781118097298.weoc062].
- Шмойлов Е.Е., Панина Н.Н., Кутергина И.Ю., Шпорта Е.Ю., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А. Создание термостойких композитных материалов на основе новолачных цианатных эфиров / // Клеи. Герметики. Технологии. 2024. №10. С. 10–18.
- Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. Синтез полимеров реакцией полициклотримеризации // Успехи химии. 1979. Т. 48, №1. С. 148–176.
- Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В.А. Циклотримеризация N-С-содержащих соединений в 1, 3, 5-триазины. 1978.
- Shivakumar K. et al. Development of cyanate ester-based carbon/carbon composites // ICCM-12: Proceedings of the 1999 International Conference on Composite Material. 1999. PP. 5–9.
- Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate ester resins, recent developments // New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. 2001. PP. 1–99.
- Goyal S., Cochran E. W. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review // Polymer International. 2022. T. 71. N5. PP. 583–589.
- Kandelbauer A. Cyanate esters. Handbook of thermoset plastics. William Andrew Publishing. 2014. PP. 425–457.

Эпоксизамещенные винилоксициклопропаны в качестве антимикробных модификаторов эпоксидных смол

Epoxysubstituted vinyloxycyclopopanes as antimicrobial modifiers of epoxy resins

Р.З. ШАХНАЗАРЛИ

R.Z. SHAHNAZARLI

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской республики, г. Сумгайыт, Азербайджан Institute of Polymer Materials, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Sumgayit, Azerbaijan shahnazarli@mail.ru

Синтезированы глицидилоксикарбонил- и глицидилоксиметил-циклопропилвиниловые эфиры, которые испытаны в качестве разбавителей и антимикробных модификаторов эпоксидной смолы ЭД-20. Синтезированные эфиры хорошо совмещаются со смолой ЭД-20, а введение их в состав смолы в количестве 5–20 масс.% вызывает значительное снижение вязкости системы. Изучены прочностные и термические свойства отвержденных малеиновым ангидридом композиций с участием синтезированных эфиров. Выявлено повышение теплостойкости и прочностных показателей композиций. *Ключевые слова*: винилоксициклопропан, эпоксидный олигомер, эпоксидная композиция, антимикробный модификатор, разбавитель

Glycidyloxycarbonyl and glycidyloxymethylcyclopropylvinyl ethers have been synthesized and tested as diluents and antimicrobial modifiers for ED-20 epoxy resin. The synthesized ethers are well compatible with ED-20 resin, and their introduction into the resin in an amount of 5–20 mass.% causes a considerable decrease in the viscosity of the system. The strength and thermal properties of maleic anhydride-cured compositions containing synthesized esters were studied. An increase of heat resistance and strength properties of the compositions has been revealed.

Keywords: vinyloxycyclopropane, epoxy oligomer, epoxy composition, antimicrobial modifier, diluent

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-28-31

Введение

Эпоксидные олигомеры (ЭО) – одни из наиболее востребованных в настоящее время классов термореактивных высокомолекулярных соединений. Они обладают уникальными свойствами, благодаря которым нашли широкое применение в различных отраслях техники: в качестве конструкционных клеев и поверхностных покрытий, в лакокрасочной промышленности для повышения устойчивости материалов к коррозии, а также для создания различных инженерных композитов [1-5]. ЭО отличаются малой усадкой при отверждении, а при правильном выборе отвердителя легко регулировать степень их отверждения. Недостатком ЭО является их высокая вязкость. Многофункциональные соединения, содержащие эпоксидные и другие реакционноспособные группы, часто применяют в качестве активных разбавителей эпоксидных смол, которые при отверждении входят в состав образующейся сетчатой структуры [6, 7]. Например, простые виниловые эфиры, содержащие, помимо активной винилоксигруппы, другие реакционноспособные функциональные группы (гидроксильную, аминную, оксирановую, тиирановую, диоксоланоновую и др.), часто используют при создании самосшивающихся и самоотверждающихся полимерных покрытий [8, 9]. Так, винилглицидиловые эфиры гликолей зарекомендовали себя как активные мономеры для получения технически ценных олигомеров и материалов на их основе с заданным комплексом свойств (прочностью, термостабильностью, пластичностью, адгезией и т.д.) [10-12]. Эпоксидная группа в этих соединениях характеризуется высокой реакционной способностью, и в процессе отверждения эти соединения формируют прочные химические связи с молекулами смолы [13]. Еще одним недостатком ЭО является то, что готовые изделия и покрытия на их основе подвергаются биологическому повреждению различными микроорганизмами. Загрязнение микроорганизмами и грибками поверхности полимерных изделий из эпоксидных композиций в процессе эксплуатации приводит к сокращению срока их службы. Для улучшения антимикробных свойств эпоксидные смолы модифицируют введением в состав композиций специальных противомикробных агентов, таких как наночастицы серебра, меди, оксиды некоторых металлов (ZnO, TiO₂, CuO), модифицированные наноглины, биоцидные полимеры, а также растительные масла и соединения, полученные из растительных экстрактов, обладающие антибактериальной активностью [14-17]. Существуют различные способы модификации ЭО для придания им антимикробных свойств: прививка антимикробного агента к поверхности полимера с помощью так называемых линкеров, осуществление поверхностных реакций для образования антимикробной пленки, физическая адсорбция антимикробного вещества за счет образования нековалентных или электростатических взаимодействий, введение антимикробных соединений в матрицу смолы [18, 19]. Одним из привлекательных методов модификации свойств ЭО является введение в состав эпоксидных композиций антимикробных соединений, одновременно улучшающих и текучесть смолы. При этом очень важно сохранение прочностных и других свойств композиций.

С целью улучшения антимикробных свойств отвержденных эпоксидных композиций в представленной работе осуществлена модификация эпоксидной смолы ЭД-20 эпоксизамещенными винилоксициклопропанами (ВОЦП).

Экспериментальная часть

Для исследования выбрана смола ЭД-20 (эпоксидное число 22; динамическая вязкость 21,5 Па·с). Отвердитель – малеиновый ангидрид (MA) (*T*_{ПЛ} 52°С; плотность 1,474 г/см³). Эпоксидные композиции готовили смешением смолы ЭД-20 с эпоксизамещенными винилоксициклопропанами (в количестве 5–20 масс.%), затем к смеси добавляли рассчитанное количество отвердителя. Далее смесь нагревали до 60°С в течение 10 минут для достижения №2 АПРЕЛЬ 2025

однородности, дегазировали в вакууме, затем выливали в тефлоновую форму. Отверждение композиций осуществляли в следующем режиме: 10 ч при комнатной температуре, 2 ч при 60°С, 2 ч при 80°С и 2 ч при 120°С.

ИК-спектры исходных соединений и полученных композиций регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре ALPHA фирмы Bruker (Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹ с кристаллом ZnSe.

Измерение динамической вязкости проводили на цифровом ротационном вискозиметре РВЦ–90РИ (Россия) со скоростью вращения измерительного цилиндра 1 об/мин при температуре 298 К.

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе фирмы МОМ «Паулик-Паулик-Эрдей» (Венгрия) [20]. Навеска образца 200 мг. Чувствительность каналов: ТГ – 200 µv, ДТА – 250 µv, ДТГ – 1 mv, скорость нагрева – 5 град/мин на воздухе.

Прочность при разрыве (σ) и относительное удлинение при разрыве (ε) определяли по ГОСТ 14236-81 при скорости движения захвата 10 мм/мин.

Исследование антимикробных свойств отвержденных композиций осуществляли методом диффузии в агар. В качестве тестов использовали штаммы грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia Coli*) бактерий, которые были выращены в аэробных условиях в жидком бульоне при 37°С в течение 48 часов. Образцы композиций в форме дисков диаметром 6 мм помещали в чашки Петри, покрытые агаром и инокулированные раствором бактерий, планшеты инкубировали при 37°С в течение 24 часов. По истечении этого периода замеряли зону ингибирования (от края диска до конца зоны ингибирования) образцом роста бактерий.

Противогрибковую активность отвержденных композиций исследовали на спорах грибков Aspergillus niger и Candida albicans [21]. Исследования проводили методом диффузии в агар в чашках Петри диаметром 90 мм. Образцы композиций диаметром 6 мм вносили в лунки на засеянной спорами грибков чашке с агаром, при этом грибной диск располагали между тестируемыми образцами в центре чашки. Расстояние от диска гриба до края образцов фиксировали на уровне 15 мм. Образцы инкубировали при 30°С в течение семи дней, после чего замеряли зону задержки роста грибов на образцах композиций.

Результаты и их обсуждение

Синтез соединений 2 и 3 был осуществлен по схеме (рис. 1) из винилоксициклопропан-карбоновой кислоты (1а) и винилоксициклопропил-карбинола (1б), синтезированных из этоксикарбонил замещенного циклопропилвинилового эфира 1 [22, 23].

Синтезированные соединения имели физические характеристики, представленные в таблице 1.

Структура синтезированных эпоксисодержащих ВОЦП 2 и 3 подтверждена данными элементного анализа и ИК спектроскопией. В ИК-спектрах соединений имеются полосы поглощения, характерные для эпоксидного цикла (915, 1250, 3010 см⁻¹), циклопропановой группы (1040–1045 см⁻¹), карбонильной группы соединения 2

(1720–1730 см-1), простой эфирной связи –С–О–С– (1050–1110 см-1), а также полосы поглощения С–Н–связей (2870–2930 см-1).



Рис. 1. Схема синтеза соединений 2 и 3.

Синтезированные соединения 2 и 3 вводили в состав смолы ЭД-20 в количестве от 5 до 20 масс.%. Исследование вязкостных характеристик компаундов показало, что соединения хорошо совмещаются с эпоксидной смолой и уменьшают ее вязкость. Введение этих соединений в состав смолы ЭД-20 в количестве от 5 до 10 масс.% приводит к резкому снижению относительной вязкости композиции в 1,52–2,5 раза (для соединения 2) и в 1,37–2,0 раза (для соединения 3) (рис. 2). При дальнейшем увеличении содержания соединений в композиции до 20 масс.% их относительные вязкости снижаются в 4,3 и 2,9 раза соответственно. Различия в структуре соединений 2 и 3 не оказывают большого влияния на эффективность разбавления.



Рис. 2. Зависимость относительной вязкости композиций на основе ЭД-20 от содержания модификатора [ВОЦП].

Синтезированные эпоксизамещенные винилоксициклопропаны (ВОЦП), как было выявлено ранее, могут быть использованы в качестве реакционноспособных олигомеров, поскольку они легко участвуют в реакции отверждения с аминными и ангидридными отвердителями, образуя при этом структурированные компаунды с улучшенными прочностными и теплофизическими показателями [22]. Эпоксидные и циклопропановые группы, присутствующие в структуре синтезированных мономеров, придают этим соединениям выраженную биологическую активность [24]. В связи с этим рассмотрена возможность применения синтезированных глицидилоксикарбонил- (2) и глицидилоксиметил- (3) замещенных

Таблица 1. Некоторые физические характеристики соединений 2 и 3.

DOILIT	Farme doargero	MA	T °C/ac	20	,120	Влата алт. Пака	Эпоксидное число*, %
воцп	врутто-формула	Iviivi, a.c.m.	1 _{кип} , С/мм	^{II} D	a_4	Бязкость, па-с	вычисл. / найд.
2	C ₉ H ₁₂ O ₄	184	110/4	1,4361	1,0786	1,26.10-3	31,00 / 30,78
3	C9H14O3	170	85-87/4	1,4493	1,0310	1,18.10-3	33,53 / 33,32

* – в расчете на пропиленоксидную группу.

Таблица 2. Физико-механические и термические показатели отвержденных эпоксидных композиций (количество отвердителя (МА) – 55 масс.%)*.

Композиция на основе ЭД-20 + ВОЦП	Кол-во разбавителя, масс. %	Предел прочности при разрыве, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Относит. удлинение при разрыве, %	Теплостойкость по Вика, С	Твердость по Бринеллю, МПа
ЭД-20	0	39	42	2,0	134	1,30
	5	81	64	4,5	154	1,11
воцп-2	20	102	44	5,3	113	0,91
	5	76	67	4,8	144	1,15
воци-з	20	109	45	5,8	117	1,07

* приведены среднеарифметические значения показателей по результатам испытаний 3–5 образцов.

Таблица 3. Величина зоны ингибирования (мм) роста бактерий образцами композиций на основе ЭД-20 в зависимости от содержания модификатора (через 24 ч инкубирования).

	Величина зоны ингибирования (мм) при содержании модификатора эпокси-ВОЦП (масс. %)							
Композиция на основе	5	10	15	20	5	10	15	20
	Escherichia Coli				Staphylococcus aureus			
ЭД-20 + ВОЦП-2	3,3±0,1	4,1±0,2	5,3±0,3	6,1±0,2	2,2±0,1	2,9±0,3	4,0±0,2	4,7±0,3
ЭД-20 + ВОЦП-3	2,1±0,1	3,9±0,1	4,9±0,3	5,8±0,4	$1,8\pm0,1$	2,1±0,1	3,1±0,2	3,6±0,3

Таблица 4. Зона ингибирования роста грибков (мм) Aspergillus niger и Candida albicans образцами композиций на основе ЭД-20 и соединений 2 и 3.

	Величина зоны ингибирования (мм) при содержании модификатора эпокси-ВОЦП (масс.%)								
Образец	5	10	15	20	5	10	15	20	
	Aspergillus niger				Candida albicans				
ЭД-20		1±0,1*				2±0,1*			
ЭД-20 + эпокси-ВОЦП-2	3±0,4	7±0,7	11±0,8	13±0,6	4±0,5	8±0,8	12±0,9	15±0,8	
ЭД-20 + эпокси-ВОЦП-3	3±0,1	6±0,2	8±0,3	12±0,2	3±0,4	5±0,4	8±0,6	11±0,8	

* – расстояние в мм от края образца до границы роста.

винилоксициклопропанов в качестве активных разбавителей-модификаторов, придающих эпоксидной смоле ЭД-20 антимикробные свойства. Подобран оптимальный режим отверждения изготовленных компаундов. Отверждение осуществляли малеиновым ангидридом (МА) при повышенных температурах в следующем режиме: 10 ч при комнатной температуре, 6 ч при 60°С, 6 ч при 80°С и 2 ч при 120°С. Как показали спектральные исследования, соединения 2 и 3 легко участвуют в реакции отверждения, образуя сетчатую структуру по предложенной схеме (рис. 3).



Рис. 3. Схема реакции отверждения с участием соединений ВОЦП-2 и ВОЦП-3.



Рис. 4. ИК спектры композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с модификатором (содержание ВОЦП-2 – 20 масс.%): 1 – до отверждения, 2 – после отверждения малеиновым ангидридом.

В ИК спектрах структурированных компаундов (рис. 4) наблюдается исчезновение полос поглощения при 915, 1250 и 3010 см⁻¹, характерных для эпоксидного кольца. Выбранный режим отверждения позволяет сохранить циклопропановый фрагмент незатронутым, однако характеристические полосы поглощения, приписываемые циклопропану (полосы при ~1030 см⁻¹), сливаются с полосами поглощения простых эфирных связей. В спектрах отвержденных образцов присутствуют полосы при 1734 и 1050 см⁻¹, относящиеся к группам –С=О и –СОО– сложноэфирных звеньев, широкая полоса поглощения с максимумом при 3390 см⁻¹, принадлежащая валентным колебаниям –ОН-группы, полученной при раскрытии эпоксидного кольца, а также полоса при 2850 см⁻¹, приписываемая валентным колебаниям –СН– группы.

Были изучены прочностные и термические свойства отвержденных малеиновым ангидридом композиций на основе ЭД-20 с добавлением соединений 2 и 3 (табл. 2). Из данных таблицы следует, что отвержденные компаунды с модификатором имеют улучшенные прочностные и теплофизические показатели по сравнению с отвержденной смолой ЭД-20 без модификатора.

Характерной особенностью синтезированных эпоксизамещенных ВОЦП является то, что в их структуре, наряду с реакционноспособными эпоксидными циклами, содержатся также циклопропановые группы, которые, в силу своей специфичности, придают соединениям биологическую активность [24]. Подобные соединения могут усиливать антимикробные свойства изготовленных материалов. Для улучшения антимикробных свойств эпоксидных композиций на основе ЭД-20 синтезированные соединения были введены в состав композиций в количестве 5–20 масс.%.

Исследование антимикробных свойств отвержденных композиций проводили на штаммах грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia Coli*) бактерий методом диффузии в агар. Было выявлено, что в отличие от чистой эпоксидной смолы ЭД-20, образцы модифицированных композиций проявляли антимикробную активность по отношению как *S.aureus*, так и *E.Coli*, причем ингибирование роста бактерий *S.aureus* соединением 2 было заметным уже при концентрации 5 масс.% (табл. 3).

Наибольшим ингибирующим действием обладали образцы с содержанием модификатора 20 масс.%. Бо́льшая антимикробная активность соединения 2 по сравнению с соединением 3, возможно, связана с наличием в его структуре, помимо циклопропановой, также реакционноспособной карбонильной группы. Модифицированные композиции также показали бо́льшую активность против грамотрицательной *Escherichia Coli*, что, возможно, связано с более сложным строением клеточной стенки грамположительной *Staphylococcus aureus*.

Исследования показали, что в отличие от чистой эпоксидной смолы, образцы модифицированных композиций продемонстрировали антигрибковую активность по отношению к грибкам Aspergillus niger и Candida albicans. Максимальное ингибирующее действие показали образцы с содержанием 20 масс.%. По истечении 7 дней инокуляции колонии грибов дорастали до края образца композиции на расстоянии 13 и 15 мм соответственно (табл. 4).

Выводы

Синтезированы глицидилоксикарбонил- и глицидилоксиметилзамещенные циклопропилвиниловые эфиры. Введение их в состав композиций на базе эпоксидной смолы ЭД-20 в качестве активных разбавителей способствовало эффективному снижению вязкости смолы. Структурные особенности синтезированных эпоксисодержащих винилоксициклопропанов указывают на участие их в реакции отверждения с малеиновым ангидридом. Подобран оптимальный режим отверждения изготовленных компаундов. Показано, что при отверждении компаундов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с добавлением синтезированных эпоксисодержащих винилоксициклопропанов получаются прочные и термически устойчивые композиции, обладающие также антимикробной активностью. Образцы модифицированных эпоксисодержащими винилоксициклопропанами композиций эффективно подавляли рост грибов Aspergillus niger и Candida albicans. Композиции также показали активность против бактерий Staphylococcus aureus и Escherichia Coli, что позволяет использовать их в качестве антимикробных покрытий.

Литература

- Wei H., Xia J., Zhou W., Zhou L., Hussain G., Li Q., Ostrikov K.K. Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings. – Compos. Part B Eng. 2020. 193. P. 108035. DOI: 10.1016/j. compositesb.2020.108035.
- Mostovoy A.S., Yakovlev A., Tseluikin V., Lopukhova M. Epoxy Nanocomposites Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes // Polymers. 2020. V.12. Is.8. P. 1816. DOI: 10.3390/polym12081816.
- Starokadomskii D.L. Epoxy composites with 10 and 50 wt % micronanoiron: strength, microstructure, and chemical and thermal resistance // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 1337–1345. DOI: 10.1134/S1070427217080249.
- Dallaev R., Pisarenko T., Papež N., Sadovský P., Holcman V. A Brief Overview on Epoxies in Electronics: Properties, Applications, and Modifications // Polymers. 2023. 15(19). P. 3964. DOI: 10.3390/ polym15193964.
- In-Kwon Hong, Yong Soo Yoon, Seung-Bum Lee. Selection of thinner for epoxy type resins for neon transformer housing // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. V. 18. P. 1997–2003. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.05.018.
- Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Натрусов В.И. Структурно-кинетические особенности формирования прочностных свойств эпоксиаминных связующих и клеевых соединений на их основе при низких температурах // Пластические массы. 2004. №8. С. 26–30.
- Курбатов В.Г., Пугачева Т.А., Малков Г.В., Красикова М.С., Голиков И.В., Ильин А.А. Исследование влияния активных разбавителей на свойства эпоксидных композиций и покрытий на их основе // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93, вып. 9. С. 1291– 1300. DOI: 10.31857/S0044461820090054.
- Contreras P.P., Tyagi P., Agarwal S. Low volume shrinkage of polymers by photopolymerization of 1,1-bis(ethoxycarbonyl)-2-vinyl-cyclopropanes // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 2297–2304. DOI: 10.1039/C4PY01705F.
- Бабкин О.Э., Ильина В.В., Бабкина Л.А., Сиротинина М.В. Покрытия ультрафиолетового отверждения для функциональной защиты // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, №1. С. 83–89.
- Минакова Т.Т., Морозова Л.В., Трофимов Б.А. Модификация свойств эпоксидной смолы на основе винилглицидилового эфира этиленгликоля // Журн. прикл. химии. 1988. №10. С. 2734–2735.
- Маркова М.В., Могнонов Д.М., Морозова Л.В. и др. Композиционные протонпроводящие мембраны на основе поливинилглицидилового эфира этиленгликоля // Высокомолек. соед. 2014. Т. 56 Б, №2. С. 216–225. DOI: 10.7868/S2308113914020107.

- Mangold C., Dingels C., Obermeier B., Frey H., Wurm F. PEG-based Multifunctional Polyethers with Highly Reactive Vinyl-Ether Side Chains for Click-Type Functionalization // Macromolecules. 2011. 44 (16). P. 6326–6334. DOI: 10.1021/ma200898n.
- Shundo, A., Yamamoto, S., Tanaka, K. Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications. – JACS Au. 2022. V. 2. P. 1522–1542. DOI: 10.1021/jacsau.2c00120.
- Chun Wu, Yongsi Yan, Yucheng Wang, Ping Sun, Rongrong Qi. Antibacterial epoxy composites with addition of natural Artemisia annua waste // E-Polymers. 2020. V. 20. P. 262–271. DOI: 10.1515/ epoly-2020-0029.
- Bertani R., Bartolozzi A., Pontefisso A., Quaresimin M., Zappolorto M. Improving the antimicrobial and mechanical properties of epoxy resins via nanomodification: an overview // Molecules. 2021. V. 26. P. 5426. DOI: 10.3390/molecules26175426.
- Goyat M.S., Rana S., Halder S., Ghosh P. K. Facile fabrication of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A critical analysis of TiO₂ impact on mechanical properties and toughening mechanisms // Ultrasonics Sonochemistry. 2018. V. 40, Part A. P. 861–873. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.07.040.
- Mousavi S.R., Estaji S., Kiaei H., Mansourian-Tabaei M., Nouranian S., Jafari S.H., Ruckdäschel H., Arjmand M., Khonakdar H.A. A review of electrical and thermal conductivities of epoxy resin systems reinforced with carbon nanotubes and graphene-based nanoparticles // Polym. Test. 2022. 112. P. 107645. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107645.
- Pinho A.C., Piedade A.P. Polymeric coatings with antimicrobial activity: a short review // Polymers. 2020. V. 12. P. 2469. DOI: 10.3390/ polym12112469.
- Dan Hong, Yidong Wu, Zhengyu Wei, Yi Fang, Yabin Zhu. Intrinsic antibacterial thermosets resin from eugenol and soybean oil: synthesis and properties // Polymer Testing. 2023. V. 126. P. 108165. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108165.
- 20. Уэндлант У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 527 с.
- Suresh S., Saravanan P., Jayamoorthy K., Ananda Kumar S., Karthikeyan S. Development of silane grafted ZnO core shell nanoparticles loaded diglycidyl epoxy nanocomposites film for antimicrobial applications // Mater. Sci. Eng. 2016. V. 64. P. 286–292. DOI: 10.1016/j.msec.2016.03.096.
- 22. Шахназарли Р.З., Гулиев А.М. Синтез и радикальная полимеризация глицидилоксикарбонил- и глицидилоксиметил- замещенных винилоксициклопропанов // International Innovation Research: сборник статей VI Международной научно-практической конференции / под общ. ред. Г.Ю. Гуляева. Пенза: МНЦС «Наука и просвещение». 2017. С. 26–36. ISBN 978-5-9909511-2-9.
- Шахназарли Р.З., Алиева А.А., Гулиев А.М. Синтез моно- и дициклопропиловых эфиров и их хлор-, этоксикарбонил- и карбоксилсодержащих производных. Сборник научных трудов «Реактив–2007». Минск. 2008. С. 89–95. ISBN 978-985-08-0928-5.
- Novakov I.A., Babushkin A.S., Yablokov A.S. Nawrozkij M.B., Vostrikova O.V., Shejkin D.S., Balakin K.V. Synthesis and structure-activity relationships of cyclopropane-containing analogs of pharmacologically active compounds // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. 2018. V. 67(3). P. 395–418. DOI: 10.1007/s11172-018-2087-6.

Композитные материалы на основе полипропилена, модифицированные молочной кислотой и ее производными Polypropylene-based composites modified with lactic acid and its derivatives

А.В. БЛЯШЕВ, М.Б. БЕГИЕВА

A.V. BLYASHEV. M.B. BEGIEVA

Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M.Berbekov, Nalchik, Russia bsk@kbsu.ru

Композиты на основе полипропилена и модифицированного лактатом N.N-диаллилакриламида монтмориллонита получены смешением в расплаве. Структура полученных композитов исследована с использованием рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что по сравнению с ненаполненным полипропиленом модуль упругости, ударная вязкость и показатель текучести композитов повышаются.

Ключевые слова: лактат N,N-диаллилакриламида, композит, полипропилен, модифицированный Na+- монтмориллонит

Composites based on polypropylene and lactate-modified N,N-diallylacrylamide montmorillonite were obtained by melt blending. The structure of the obtained composites was investigated using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. It is shown that the elastic modulus, impact toughness and yield strength of the composites are improved compared to unfilled polypropylene.

Keywords: N,N-diallylacrylamide lactate, composite, polypropylene, modified Na+- montmorillonite

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-32-35

Введение

Синтез и исследование полимерных композитных материалов с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами на основе полимеров и слоистых силикатных материалов, в частности, монтмориллонита (MMT), вызывают повышенный интерес исследователей и остаются актуальной проблемой. Создание композитов осложняется плохой совместимостью органических и неорганических составляющих, а также необходимостью подбора оптимальных условий диспергирования силикатного наполнителя. Ранее предпринималась попытка решения этой проблемы путем модифицирования глины введением в ее структуру ПАВ, в частности, четвертичных аммониевых соединений с разными длинами N-алкильного заместителя [1-9]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образовавшиеся в результате слипания отдельных кристаллов слоистого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшая проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства. Анализ литературных данных показывает, что в работах [3-9], посвященных проблеме получения композитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других) и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается возможность получения интеркалированной и эксфолиированной структур.

В случае использования полиолефинов успехи в получении композитов являются более скромными [10-14].

В связи с этим целью нашей работы являлось получение модифицированного монтмориллонита натриевой формы с использованием лактата N,N-диаллилакриламида, структурно отличающегося от ранее исследованных видов четвертичных аммониевых оснований [15, 16], а также исследование свойств и структуры полученных полимерных композитов на основе полипропилена и модифицированных частиц слоистых силикатов.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы композиций использовали гомополимер полипропилена ПП марки PPG 1035-08 «Ставролен» (ППБ) с показателем текучести расплава (ПТР) 3,6 г/10 мин.

32

N,N-диаллилакриламид (ДААА) получали алкилированием хлористым аллилом акриламида по методике [17].

Лактат N,N-диаллилакриламида (ДАААЛ) получен протонированием N,N-диаллилакриламида в молочной кислоте [18].

Активированную Na⁺-форму монтмориллонита (Na⁺-MMT) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика) по методике [19], катионообменная емкость глины 95 мг-экв/100 г глины. Наличие катионов Са²⁺ контролировали по полосам поглощения ИК-спектров, характерным для кальцита. Размеры частиц Na⁺-MMT до испытания соответствовали 150 нм, а после модифицирования – 350 нм.

Модифицированный Na+-ММТ-ДАААЛ получали адсорбцией на Na⁺-MMT 30%-го водного раствора ДАААЛ.

Композиты получали введением 3-7 масс.% модифицированной органоглины в полимер ППБ. Готовили сухие смеси компонентов, затем проводили смешение в расплаве на двухшнековом экструдере фирмы Jiangsu Xinda Science & Technology (Китай) с диаметром шнека 20 мм, L/D = 30 при температуре 210–230°С и скорости вращения шнека 50,5 об/мин.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на инжекционно-литьевой машине Politest компании Ray-Ran (Великобритания) с объемом впрыска 15,4 см³ при температуре материального цилиндра 230-240°С, температуре формы 100°С и давлении запирания 8 бар, давлении литья 60 МПа, времени цикла 21 с, времени охлаждения 15 с.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ПТР-ЛАБ-02 (производство АО «ЛОИП», Россия) при 230°С и нагрузке 2,16 кг.

Для механических испытаний использовали универсальную испытательную машину Gotech Testing Machine CT-NCT-2000 (Тайвань) при 23°С.

Испытания на удар по Изоду проводили на маятниковом копре Gotech Testing Machine GT-7043-MD (Тайвань) по ГОСТ 19109-2017 с использованием образцов с надрезом (ISO/A) и без надреза (ISO/U) при энергии маятника 11 Дж/м².

Модуль упругости, прочностные характеристики и относительное удлинение при разрыве определяли на образцах в форме двухсторонней лопатки (тип 5 А) с размерами согласно ГОСТ 11262-2017.

Измерения микротвердости по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24621-2015 на твердомере модели Hildebrand (Германия) после 1 с (максимальная величина твердости) и 15 с (величина твердости после релаксации напряжения) пребывания образца под нагрузкой. Образцы для измерения микротвердости имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм. Выполнено не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти замеров. Стандартное отклонение составило для образцов ПП – $\pm 0,1$, для образцов композиций – в пределах $\pm 0,5$.

№2 АПРЕЛЬ 2025

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Spektrum Two (Нидерланды) в области 4000–400 см⁻¹.

Структуру полученных композитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (PCA) на компактном порошковом дифрактометре D2 PHASER (Германия) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) Vega 3 TESCAN (Чехия) с рентгеновским детектором для микроанализа X-Max Oxford (Великобритания).

Для проведения PCA образец в виде порошка засыпается в пластиковую кювету, поверхность образца выравнивается предметным стеклом в один уровень с ободком кюветы, и кювета загружается в порошковый дифрактометр (в случае возникновения структуризации образец выравнивается усыханием нескольких капель спирта без прижатия предметным стеклом).

Для проведения СЭМ на алюминиевую подложку приклеивали двусторонюю токопроводящую углеродистую клейкую ленту, после чего на нее закрепляли образец и помещали внутрь микроскопа (все манипуляции с образцами проводили строго с использованием одноразовых резиновых перчаток).

Образцы полимерных композитов перед исследованиями высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°С.

Результаты и их обсуждение

Структура использованного нами модификатора Na⁺-MMT отличается от структуры ранее использованных ПАВ в качестве модификаторов глины [15, 16, 21–25].

Лактат N,N-диаллилакриламида – мономер, производная форма диаллиламина, в молекулу которого введена карбоксильная группа. На ИК-спектре Na⁺–ММТ (рис. 1а) присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см⁻¹ свободной и ассоциированной формы Si-OH, 1635 см⁻¹ – деформационные колебания адсорбированных молекул H₂O, широкая полоса поглощения в области 970–1100 см⁻¹, относящаяся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Практически отсутствуют полосы поглощения в области 1374–1453 см⁻¹, характерные для карбонатной группы.



Рис. 1а. ИК-спектр Na+-ММТ.

В ИК-спектре лактата N,N-диаллилакриламида (рис. 16) присутствуют полосы интенсивного поглощения в области 1664,27– 1548,17 см⁻¹, характерные для сопряженной С=С- группы, наблюдается перекрывание полос группы С=О в области поглощения 1708,96 см⁻¹, интенсивное поглощение в области 1323,0 см⁻¹, характерное для групп (-CH₂-), а также интенсивная полоса поглощения в области 1448,68 см⁻¹ и полоса 1408,42 см⁻¹, характерная для валентных колебаний –NR₃. Специфические размытые спектры поглощения, характерные для валентного колебания замещенного N–H вторичного амида, соответствуют одной полосе поглощения в области 3332,86 см⁻¹, практически отсутствуют валентные колебания, характерные для первичного амида: антисимметричные 3332 см⁻¹, симметричные 3196 см⁻¹.







В ИК-спектре модифицированной органоглины Na⁺-MMT-ДАААЛ (рис. 1в) наблюдается некоторое смещение характерных полос поглощения для свободной и ассоциированной формы Si-OH, широкой полосы поглощения, относящейся к группам Si-OH и фрагментам -Si-O-Si-. Появляется интенсивная полоса поглощения в области 1493-1422 см-1, характерная для валентных колебаний NH и -- СОО⁻ карбоксильной группы. Наличие полярной -CH2-COO⁻ анионной концевой группы в ДАААЛ способствует его проникновению в межслоевое пространство слоистого силиката, и, возможно, карбоксилат-анион меняет связанный с ним катион на неорганический катион из Na+-MMT. На это же указывает и практически полное исчезновение полосы 2630-2640 см-1, соответствующей аммонийному катиону. Достаточно интенсивная полоса поглощения в области 3450 см-1 вызвана присутствием остаточной влаги, ОН-группам Na+-ММТ и ОН-группам силиката соответствует полоса поглощения при 3626 см-1. По соотношению интенсивностей этих полос и полос в области поглощения можно предположить, что заряд на атоме азота ДАААЛ частично погашается за счет увеличения концентрации отрицательно заряженной гидроксильной ОН-группы, которая содержится в Na⁺-ММТ, в силу чего органоглина приобретает гидрофобные свойства. На ИК-спектре модифицированной органоглины Na+-ММТ-ДАААЛ (рис. 1в) появляются интенсивные полосы поглощения в областях 1329-1577 см-1 и 2323-1716 см-1, вызванные деформационными колебаниями метиленовых групп, характерными для длинноалкильного заместителя. Эти предположения были подтверждены методами РСА. На рис. 2 представлены дифрактограммы полипропиленового композита с 5 масс.% органоглины, Na+-MMT, содержащего лактат N,N-диаллилакриламида и исходного ППБ.

Из рис. 2 (кривая 2) видно, что для композита ППБ с 3 масс.% органоглины свойственно формирование интеркалированной структуры $2\Theta = 18,53^{\circ}$ ($d_{001} = 4,63$), $2\Theta = 25,31^{\circ}$ ($d_{001} = 3,51$), $2\Theta = 26,65^{\circ}$ ($d_{001} = 3,34$).

Результаты РСА подтверждаются снимками СЭМ (рис. 3).

Сравнивая представленные снимки, можно заметить, что частицы модифицированной глины распределены в виде маленьких

Габлица 1. Механические показатели композитов.								
		ППБ	ППБ +	ППБ +	ППБ + 7%			
Состав	ППБ исх.		+ 3% органоглины +	+ 5% органоглины +	органоглины			
		(экстр. дважды) ДАААЛ		+ ДАААЛ	с ДАААЛ			
ПТР, г/10 мин	$3,6 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$			
Твердость по Шору, D 1/15	60±0,1 /53±0,1	60±0,1 /54±0,1	61±0,2 /55±0,2	61±0,2 /55±0,2	61±0,2 /55±0,2			
**Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	40,0±0,2	43,0±0,2 /2,3±0,3	52,0±0,2 /2,4±0,2	36,8±0,2 /2,4±0,3	28,6±0,2 /2,8±0,3			
Модуль упругости при изгибе, МПа	1200±60	1448±50	2076±50	1941±65	1992±70			
***Модуль упругости при растяжении, МПа	900±60 /1050±60	1058±60 /1131±50	1242±100/1568±100	1385±70 /1610±70	1251±60 /1559±60			
Предел текучести, МПа	33,9±1,1	33,2±1,1	42,0±0,6	43,0±0,7	38,9±0,8			
Относительное удлинение при разрыве, ε_{p} ,%	10,0±10	11,2±10	17,50±1,1	19,50±1,0	15,7±1,0			
Термическая усадка,%	1,3±0,2	1,5±0,2	1,21±0,2	1,21±0,2	0,87±0,2			

* время пребывания образца под нагрузкой: числитель – 1 с, знаменатель – 15 с.

**данные, полученные с энергией маятника 11 Дж/м²: числитель – с разрушением образца без надреза, знаменатель – с разрушением образца с надрезом;

*** скорость растяжения: числитель – 1 мм/мин, знаменатель – 10 мм/мин.

тактоидов (рис. 36). Расстояние между слоями глины в композите увеличилось на 2,3 Å по сравнению с монтмориллонитом (рис. 3а). Эти данные дополнительно свидетельствуют об образовании интеркалированной структуры композита.

Свойства полученных композитов на основе модифицированной органоглины и полипропилена оценивались по изменению физи-ко-механических показателей (табл. 1).



2Ө,град

Рис. 2. Дифрактограммы, полученные для исходного ППБ (1) и композита с 3% масс. органоглины Na⁺-MMT, содержащего ДАААЛ (2).



a) ^{25µm} б) ^{25µm} c) ^{25µm} Рис. 3. Снимки СЭМ: а – Na⁺–MMT; б – Na⁺–MMT+ ДАААЛ; в – ком-

гис. э. Снимки Сэм: а – ка – мин 1; о – ка – мин 1+ дааал; в – композит ШПБ с 7 масс.% органоглины.

При наполнении ППБ 3 масс.% органоглины повышаются:

 - ударная вязкость – на 10% (без надреза); не наблюдаем изменения по отношению к ударной вязкости с надрезом исходного полимера ППБ;
 - модуль упругости при изгибе – на 43,3%;

- сохраняется паспортная характеристика ППБ по показателю текучести расплава полимера ПТР = 3,6 г/10 мин;

- модуль упругости при растяжении – на 38%;

- прочность при разрыве повышается на 12%.

В случае наполнения ППБ 5 масс.% органоглины повышаются: - модуль упругости при изгибе – на 34%;

- модуль упругости при растяжении – на 13%;

- ПТР достигает 4,0 г/10мин.

Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 масс.% приводит к некоторому снижению механических показателей. Интеркалированная структура органоглины, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных целей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке цепей в межфазных областях по сравнению с объемом полимерной матрицы, поэтому во всех случаях относительное удлинение уменьшается.

В заключение нужно отметить, что полученные композиты на основе полипропилена обладают улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами. Оптимальным является добавление 3–5 масс.% модифицированной органоглины в полипропилен.

Таким образом, проведенные оценки физико-механических свойств композитов позволяют заключить, что лактат N,N-диаллилакриламида, структура которого отличается от структуры ранее использованных ПАВ, работает как модификатор, способствует формированию интеркалированной структуры композитов и обеспечивает увеличение их модуля упругости при изгибе на 38,65%, при растяжении – на 13%, а ударной вязкости – на 10%.

Литература

- Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. // Singh Termochimica acta. 2001. P. 339–350. DOI: 10.1021/cm010305s.
- Герасин В.А., Бахов Ф.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Серия А . 2005. Т. 47, №9. С. 1635–1651.
- Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. // Высокомолек. соед. Серия Б. 2009. Т. 51, №9. С. 1723–1728.
- Бегиева М.Б., Кучмезова Ф.Ю., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Пластические массы. 2014. №9–10. С. 31–35.
- Бегиева М.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х.. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т 58, №2. С. 55–59.
- Begieva M.B., Bazheva R.C., Khasanov V.V., Malkanduev Y.A., Kharaev A.M. // Fibre Chemistry. 2018. 50(1). P. 45–48. DOI: https:// doi.org/10.1007/s10692-018-9927-x.
- Begieva M.B., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Borodulin A.S. // Materials Science and Engineering. 2020. 934. P. 1–7. DOI: 10.1088/1757-899X/934/1/012004.
- Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // J. Polym.Sci., Polym. Chem. 1993. V.31. P. 983. DOI: 10.1002/pola.1993.080310418.
- Kuppa V., Manias E. // Chem. Mater. 2002. V.14. P. 2171. DOI: 10.1021/cm011275w CCC: \$22.00.
- Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // Polym. 2002. V. 43. P. 1017 DOI:10.1016/S0032-3861(01)00650-4.

- Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2661. https://doi.org/10.1002/polb.10331.
- Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V 61. P. 1117. https://doi.org/10.1002 /(SICI)1097-4628(19960815)61:7<1117.
- Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V67. P. 87. DOI: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
- Wang K. H., Choi M. H., Koo C. M., Choi Y. S., Chung I. J. // Polym. 2001. V. 42. P. 9819. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00509-2.
- 15. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения. М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев // Патент РФ № 2458045 от 10.08.2012. Заявка №2010108879 от 11.03.2010.
- N,N-диаллиллейцин. /М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев // Патент РФ №2529 028 от 27.09.2014. Заявка № 2013135920 от 30.07.2013.
- Амшокова Д.Б., Бегиева М.Б.// Материалы XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения, Нальчик. 2019. С. 35–36.
- 18. Лактат N,N-диаллилакриламида и способ его получения. Бегиева М.Б., Ампюкова Д.Б., Бегиева М.Х., Бляшев А.В., Маржохова М.Х. // Патент РФ №2781155 от 06.10.2022 г. Заявка на патент №2021118252 от 23.06.2021.

- 19. Патент США №6050509. 2001. Clareym., Edwards J., Tzipursre S.J., Beal G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
- 20. Сударев Е.А. Определение количества компонентов в композиционном материале // Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Современные композиционные материалы». Томск: Изд. «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». 2020. С. 7.
- Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. // Высокомолек. соед. Серия А. 2012. Т.47, №9. С. 1403–1408.
- Микитаев А.К.,Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // Пластические массы. 2004. №12. С.45–50.
- Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // Пластические массы. 2005. №4. С. 36–43.
- Борисов В.А., Беданоков А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. // Пластические массы. 2007. №5. С. 30–33.
- 25. Бахов Ф. Н. Дис...канд.хим.наук. М.: ИНХС РАН, 2007.

Исследование состава гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий, модифицированных наноразмерными углеродными наполнителями

Investigation of the composition of hybrid polyurethane-polyurea coatings modified with nanoscale carbon fillers

> A.B. ЛАТЫШЕВ¹, H.A. БРАТАСЮК², B.B. ЗУЕВ² A.V. LATYSHEV¹, N.A. BRATASYUK², V.V. ZUEV²

> > ¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Россия ² Лакокрасочный завод АО «Кронос СПб», Санкт-Петербург, Россия ¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Saint Petersburg, Russia ² Kronos SPb JSC paint factury, Saint Petersburg, Russia zuev@hq.macro.ru

В данной работе исследованы гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия, рекомендованные в качестве антикоррозионных материалов для применения в ООО «ГАЗПРОМ», с целью их модификации углеродными наноразмерными наполнителями. В качестве модификаторов использованы фуллерен С₆₀, фуллереновая сажа и шихта детонационных наноалмазов. Изучены кинетика отверждения модифицированных покрытий, их механические и антикоррозионные характеристики, а также водопоглощение. Экспериментально показано, что добавление углеродных наноматериалов способствует значительному улучшению эксплуатационных свойств покрытий. Показано, что введение углеродных наноразмерных наполнителей значительно повышает эксплуатационные характеристики гибридных покрытий, что открывает новые перспективы для использования модифицированных покрытий в агрессивных промышленных условиях.

Ключевые слова: антикоррозионные покрытия, гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия, фуллерен С₆₀, наноалмазная шихта, кинетика отверждения, механические свойства, антикоррозионная стойкость

The industrial polyurethane/polyurea coatings recommended as anticorrosive materials for application in Gazprom were modified with carbon nanofillers, including fullerene C_{60} , fullerene soot, and a batch of detonation nanodiamond. The kinetics of curing of the modified coatings, their mechanical and anticorrosive characteristics, as well as water absorption, were studied. It was shown that the incorporation of carbon nanosized fillers significantly improves the performance characteristics of polyurethane/ polyuria anticorrosive coatings.

Keywords: anticorrosive coatings, polyurethane/polyurea, fullerene C₆₀, nanodiamond mixture, curing kinetics, mechanical properties, anticorrosive resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-36-41

Введение

Гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия широко используются как защитные антикоррозионные покрытия металлических конструкций и трубопроводов [1]. Преимуществом этих материалов является технологическая простота нанесения, исключающая необходимость последующей тепловой обработки, что делает возможным нанесение данных покрытий на изделия сложной геометрии и произвольных размеров, в том числе в трассовых условиях. Кроме того, такие покрытия обеспечивают высокую адгезию к различным типам поверхностей. Однако существенными недостатками этих материалов остаются ограниченный температурный диапазон эксплуатации по сравнению с эпоксидными покрытиями и их сравнительно высокое водопоглощение [2]. Это может приводить к снижению срока службы покрытия в условиях высоких температур, повышенной влажности и воздействия агрессивных факторов внешней среды. Поэтому улучшение этих характеристик наряду с механическими свойствами является актуальной задачей для создания инновационных высокотехнологичных антикоррозионных покрытий.

Одним из современных направлений повышения эксплуатационных характеристик полимерных материалов является разработка композитов, модифицированных наноразмерными наполнителями [3]. Введение таких наполнителей в гибридные полиуретан-полимочевинные системы широко освещается в научной литературе, что обусловлено значительным улучшением свойств получаемых покрытий [4]. Среди наиболее перспективных нано-

36

размерных наполнителей выделяются аллотропные модификации углерода, фуллерены и детонационные наноалмазы. Введение этих углеродных наноматериалов в полимерную матрицу улучшает механические и электрические свойства, что делает такие композитные материалы востребованными для широкого спектра промышленных и технологических применений [5]. В частности, добавление фуллеренов С60 и детонационных наноалмазов приводит к значительному повышению механических характеристик, таких как предельная прочность, относительное удлинение, гибкость и ударная вязкость. Эти наполнители уменьшают хрупкость полимерных материалов, повышая их устойчивость к деформациям и механическим повреждениям [6]. Благодаря прочным углерод-углеродным связям и малым размерам частиц фуллерены и наноалмазы эффективно выполняют роль упрочняющего нанонаполнителя. Они образуют не только физическую сетку в полимерной матрице, взаимодействуя с уретановыми группами, но также участвуют в химическом сшивании полимера через реакцию функциональных групп на своей поверхности с аминогруппами отвердителей. Это повышает прочность и долговечность получаемых композитов.

Целью настоящей работы является исследование влияния фуллерена C₆₀ и детонационных наноалмазов на свойства гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий. В частности, изучено их воздействие на технологические параметры (скорость отверждения) и эксплуатационные характеристики, включая механические и антикоррозионные свойства модифицированных покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве первоначальной рецептуры была выбрана гибридная полиуретан-полимочевинная композиция, соответствующая требованиям СТО Газпром 9.1-018-2012. Композиция является двухкомпонентной, состоящей из изоцианатного форполимера и полиольно-аминного отвердителя. Состав компонентов приведен в таблице 1.

Таблица 1	l. (Стартовая	рецептура	отвердителя	И	φo	рполиме	pa
			P	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••		T		r

Наименование компонентов	Содержание компонентов, масс. %					
Форп	олимер					
ПИЦ РМ-200	65,00					
VORANOL CP 4711	29,00					
Desmodur N 3900	5,00					
Отвердитель						
ПДА-800	53,70					
MOCA	40,20					
Триэтаноламин	2,00					
VORANOL RA-640	4,00					
Спирт октиловый	0,10					
Соотношение по массе – Форполимер:Отвердитель = 1,15:1,0						
Время жизни – 114 сек						

При синтезе композиций были использованы:

- олигомерный ароматический изоцианат на базе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с молекулярной массой $M_n = 340$ г/моль и содержанием –NCO групп 30,2–32% (РМ-200, производства Yantai Wanhua Co., Китай);

- тример гексаметилендиизоцианата с содержанием – NCO групп 23–24% (Desmodur N 3900, производства Covestro, Германия);

- метилен-бис-(2-хлоранилин) с молекулярной массой $M_{\rm n}$ = 267 г/моль (МОСА, Cuamine M, производства Ihara Chemical Ind., Япония);

- глицерин-пропоксилированый этоксилированый полиол с молекулярной массой $M_n = 4711$ г/моль и плотностью 1,021 г/см³ (VO-RANOL 4711 производства Dow Chemical Co., США);

- полифункциональный полиол с молекулярной массой $M_{\rm n} = 350$ г/моль и плотностью 1,011 г/см³ (VORANOL RA-640 производства Dow Chemical Co., США);

полиэфир, синтезированный на основе ДЭГА и адипиновой кислоты (ПДА-800 производства Казанского завода синтетического каучука, Россия);

- октиловый спирт (ООО «Реахим», Россия);

- фуллерен С₆₀ (ЗАО «ИЛИП», Россия) с размером частиц 7,8 Å;

- фуллереновая сажа с фуллеренами (смесь фуллеренов C₆₀ (70 масс.%), фуллеренов C₇₀ (29 масс.%) с высшими фуллеренами (около 1 масс.%)) с размером частиц 0,5–2,0 мкм (ЗАО «ИЛИП», Россия);

- наноалмазная шихта детонационного синтеза в виде порошка (марка УДД-СТП по ТУ 05121441-275-95 производства ЗАО «Алмазный Центр», Россия) с размером частиц 4–5 нм. Среда подрыва заряда (сплав тротила с гексогеном примерно 50/50) – водная, очистка HNO₃ (*p* – около 80 атм., *t* – около 240°С). Структура наноалмазной шихты достаточно подробно исследована в работе [7]. Все реактивы использовались без очистки.

Синтез покрытий осуществляли прямым смешением рассчитанных количеств форполимера и отвердителя с выбранным наполнителем. Для наиболее равномерного распределения наночастиц перед синтезом покрытия их диспергировали в отвердителе при помощи ультразвуковой установки.

ИК Фурье-спектроскопию проводили на приборе Vertex компании Bruker (Германия) с разрешением в 2 см⁻¹, для снижения шума на каждое измерение приходилось 32 сканирования. Спектры снимали через каждую минуту в интервале 1–10 мин.

Механические испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AGS-X 5000 (Shymadzu, Япония) с максимальной нагрузкой до 5000 Н и экстензометром в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Образцы вырезали из свободно отлитых пленок покрытия. Для испытаний применяли образцы типа 1 (длина 115,0±0,5 мм, толщина 2,0±0,2 мм и ширина рабочей части 6,0±0,2 мм). Скорость раздвижения зажимов разрывной машины составляла 5 мм/мин. Параллельно испытывали минимум 5 образцов для каждого типа композиций.

Для изучения водопоглощения по ГОСТ 4650-2014 использовали образцы в виде дисков диаметром 50±1 мм и толщиной 3,0±0,2 мм, вырезанных из отлитых пленок. Диски взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, после чего помещали в химические стаканы, наполненные дистиллированной водой, нагретой до заданной температуры. Образцы погружали полностью в воду. Через каждые 10 суток образцы извлекали из воды, просушивали фильтровальной бумагой до удаления избыточной влаги и немедленно взвешивали. После взвешивания образцы вновь помещали в воду для продолжения эксперимента. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение водопоглощения не менее трех образцов. При этом разница между индивидуальными результатами и средним арифметическим не должна превышать 10%. Такой подход обеспечивает достоверность и воспроизводимость данных о водопоглощении материала.

Твердость по Шору *D* определяли по ГОСТ 24621-2015. Методика измерения заключается в использовании дюрометра. Образец покрытия помещается на ровную поверхность, и измерительная игла дюрометра плавно прижимается к покрытию с фиксированным усилием. Показания снимаются через 15 секунд. Измерение проводится в пяти различных точках на поверхности образца, за результат принимается среднее арифметическое значение твердости.

Исходную адгезию покрытия к стали определяли методом нормального отрыва по ГОСТ 32299-2013. Испытания проводили на образцах размером 150×100 мм толщиной 3,0±0,2 мм. На каждую пластину клеили по три алюминиевых цилиндрических заготовки диаметром 20 мм, высчитывали среднее значение по шести результатам в величинах МПа.

Измерение катодного отслаивания по ГОСТ Р 51164-98 проводится для оценки устойчивости покрытия к катодному отслаиванию в 3%-ном растворе хлорида натрия при температуре $(80\pm3)^{\circ}$ С на образцах размером 150×150 мм. Для испытания подготавливают не менее трех образцов, которые должны соответствовать требованиям по внешнему виду, толщине и диэлектрической сплошности. В центре каждого образца сверлят отверстие диаметром 6 мм, создавая коническое углубление в металле. Образцы подготавливаются аналогично процессу измерения переходного сопротивления. После этого они выдерживаются в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 30 дней при температуре испытания. Результатом испытания является среднее арифметическое значение площади катодного отслаивания, измеренной в квадратных сантиметрах, для трех образцов.

Методика измерения переходного сопротивления покрытия по ГОСТ Р 51164-98 заключается в определении переходного сопротивления покрытия в 3%-ном растворе NaCl на образцах размером 100×100 мм после 100 суток испытания при температуре эксплуатации (80±3)°С. Для проведения испытания к образцам с помощью герметика прикрепляют полиэтиленовые цилиндры. В прикреплённый цилиндр заливается 3%-ный раствор NaCl до уровня не ниже 50 мм от поверхности покрытия. Переходное сопротивление покрытия измеряется с использованием тераомметра, при этом графитовый электрод погружается в раствор, обеспечивая необходимое электрическое соединение для измерений.

Изучение кинетики полимеризации в присутствии фуллерена C₆₀, фуллереновой сажи, наноалмазной шихты

Для оценки влияния наноразмерных углеродных наполнителей на свойства полимеров важно подробно изучить кинетику отверждения. Это позволяет оптимизировать технологический процесс их нанесения и отверждения, а также варьировать физико-механические характеристики, обеспечивающие эксплуатацию покрытий в максимально широкой области применений.

Механические свойства гибридных полиуретан-полимочевинных защитных покрытий в значительной степени определяются размером и структурой жестких доменов, которые формируются в ходе реакции. Этот процесс тесно связан с фазовым разделением, происходящим во время синтеза, а его кинетика играет решающую роль в определении свойств конечного материала. Введение наноразмерных наполнителей (таких как фуллерен, фуллереновая сажа и детонационные наноалмазы) в количестве 0,1, 0,3 и 0,6 масс.% может существенно повлиять на кинетику реакции, усложняя её за счет возможного взаимодействия наполнителей с реакционноспособными группами.

№2 АПРЕЛЬ 2025

Для изучения кинетики процесса полимеризации была исследована динамика изменения интенсивности полосы валентных колебаний – NCO группы при 2275 см-1. Интегрирование сигнала выполнялось с использованием программного обеспечения Opus Software (Bruker, Германия), а интенсивность нормировалась относительно полосы валентных колебаний -- СН при 2930 см-1, неизменной в ходе полимеризации. На рис. 1 приведен пример ИК спектра, снятого в процессе полимеризации.



Рис. 1. ИК спектр покрытия в процессе полимеризации.

Интенсивность полосы 2275 см-1, характерной для валентных колебаний изоцианатной группы NCO, значительно уменьшается в процессе реакции и полностью исчезает, что свидетельствует о полном прохождении реакции и расходовании всех свободных изоцианатных групп. В результате реакции происходит образование уретановых групп, что подтверждается увеличением интенсивности полосы в диапазоне 1740-1700 см-1, характерной для их валентных колебаний.

Дополнительно анализ временной зависимости полосы -NCO позволяет сделать вывод о высокой реакционной способности исходных компонентов, что обеспечивает полное преобразование изоцианатных групп и образование полимерной сетки. Это подтверждает возможность использования данных наполнителей для улучшения эксплуатационных свойств покрытий без негативного влияния на процесс полимеризации.

На первом этапе исследования кинетики реакции было выполнено определение её порядка. Зависимость оптической плотности полосы -NCO от времени, представленная на рис. 2, демонстрирует линейный характер, что указывает на независимость порядка реакции от типа используемого наполнителя. Такой результат позволяет предположить, что введение фуллеренов, фуллереновой сажи и детонационных наноалмазов в исследуемых концентрациях не оказывает существенного влияния на общую кинетику химических преобразований, хотя и может изменять микрохарактеристики системы.



Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы - NCO от времени при синтезе гибридных покрытий в присутствии 0,1 вес.% фуллерена C₆₀ (п), фуллереновой сажи (•) и наноалмазной шихты (▲).

Так как зависимость поглощения полосы -NCO группы от времени является линейной, реакция протекает в нулевом порядке вне зависимости от вида наноразмерного углеродного наполни-

38

теля. Константы скорости реакции были определены по наклону кинетической кривой, результаты приведены в таблице 2. Следует отметить, что увеличение концентрации наполнителей приводит к уменьшению константы скорости реакции. Это замедление, вероятно, связано с изменением структуры системы, вызванным присутствием наночастиц, которые могут изменять активность молекул в процессе реакции.

Как известно, жесткие и мягкие блоки в полиуретанах являются термодинамически несовместимыми, что приводит к микрофазному разделению. Степень микрофазного разделения может быть определена с использованием ИК спектроскопии, используя полосу валентных колебаний карбонильной группы в области 1750–1600 см⁻¹ (рис. 3). Оценка степени фазового разделения (ФР) проводится по соотношению интенсивностей водородносвязанной (1711 см-1) и свободной (1730 см-1) карбонильных групп по следующей формуле:

$$\Phi \mathbf{P} = \frac{A_b}{A_f + A_b},\tag{1}$$

где A_b и A_f – это интенсивности для водородносвязанной и свободной карбонильных групп, соответственно.

Таблица 2. Кинетические п	араметры образцов	с фуллереном,	фуллере-
новой сажей и наноалмазн	ой шихтой.		

Тип напол- нителя	Содер- жание, масс. %	Скорость реакции, <i>К</i> , моль · л ⁻¹ · мин ⁻¹	Параметр Аврами, <i>п</i>	Фазовое разделение
	0,1	0,023	0,87	0,413
Фуллерен	0,3	0,016	0,91	0,443
	0,6	0,011	0,89	0,457
Фулле-	0,1	0,011	1,23	0,392
реновая	0,3	0,006	1,07	0,386
сажа	0,6	0,005	1,11	0,379
Нано-	0,1	0,014	0,85	0,365
алмазная	0,3	0,008	0,89	0,348
шихта	0,6	0,005	0,93	0,342

Полученные значения для степени фазового разделения приведены в таблице 2. В ходе исследования было установлено, что фуллереновая сажа и наноалмазная шихта уменьшают степень микрофазного разделения по сравнению с фуллереном. Это, вероятно, связано с большим размером частиц наполнителей по сравнению с фуллереном (для фуллереновой сажи ее частицы достигают размеров до 2 микрон), а также с их способностью образовывать водородные связи с полимерной матрицей. Такие взаимодействия препятствуют формированию жестких сегментов, что, в свою очередь, сказывается на степени микрофазного разделения. В то же время фуллерен C₆₀ с размером частиц 0,78 нм с увеличением концентрации, наоборот, способствует увеличению степени микрофазного разделения.

Таким образом, можно сделать вывод, что размер наноразмерных наполнителей и образующиеся агломерации оказывают значительное влияние на степень микрофазного разделения. Эти результаты подтверждают важность выбора типа и размеров наполнителей для контроля фазовой структуры гибридных полиуретан-полимочевинных композитов, что, в свою очередь, сказывается на их механических и термодинамических свойствах.



Рис. 3. Область валентных колебаний карбонильной группы гибридных покрытий в ИК спектре с выделением полос свободных и водородно-связанных колебаний.

На следующем этапе ИК-спектроскопия была использована для определения кинетики фазового разделения в процессе синтеза гибридных покрытий. На рис. 4 представлена зависимость роста полосы водородно-связанной карбонильной группы от времени.

Форма этих зависимостей является сигмоидальной и похожа на форму кривых кристаллизации, что позволяет обработать их с использованием уравнения Аврами:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-k \cdot t \,\mathbf{n}) \tag{2}$$

где $\theta(t)$ – степень конверсии, n – экспоненциальный коэффициент Аврами, k – константа кристаллизации. Первый параметр отвечает за форму растущего кристалла, а также за тип механизма нуклеации и количество образованных центров нуклеации. В свою очередь, второй параметр n отражает геометрию роста и тип механизма нуклеации, но не влияет на количество центров нуклеации.



Рис. 4. Рост интенсивности полосы водородносвязанной карбонильной группы при синтезе гибридных покрытий в присутствии 0,1 вес.% фуллерена С₆₀ (\blacksquare), фуллереновой сажи (\bullet) и наноалмазной шихты (\blacktriangle).

Так как константа k связана с объемными факторами, то кинетику роста жестких доменов удобнее анализировать с помощью следующего уравнения:

$$\frac{I(t)-I(\infty)}{I(0)-I(\infty)} = e^{-zt^n}$$
(3)

где I(t), I(0) и $I(\infty)$ – это интенсивности в момент времени *t*, в начале и в конце реакции, соответственно. Это уравнение можно также преобразовать в логарифмическую форму:

$$\ln\left[-\ln\frac{I(t)-I(\infty)}{I(0)-I(\infty)}\right] = \ln z + n \cdot \ln t \tag{4}$$

На рис. 5 представлены полученные зависимости Аврами, которые являются типовыми для роста жестких доменов. Это свидетельствует о том, что процесс роста жестких доменов в начальной стадии подчиняется изотермическому поведению, где кинетика определяется в основном начальной скоростью реакции.



Рис. 5. Зависимости Аврами для роста жестких доменов при синтезе в присутствии 0,1 масс.% фуллерена C_{60} (**n**), фуллереновой сажи (•) и наноалмазной шихты (**A**).

Значения параметра Аврами, близкие к 1, указывают на процесс атермической нуклеации и рост доменов цилиндрической формы. Это важно, поскольку предполагает, что в ходе фазового разделения происходит образование структур, которые не требуют термического стимулирования для их формирования. Также стоит отметить, что присутствие наночастиц (фуллеренов, фуллереновой сажи или наноалмазной шихты) не оказывает значительного влияния на процесс роста жестких доменов, что подтверждается схожестью кривых.

Таким образом, кинетика полимеризации доминирует над процессом роста жестких доменов, что говорит о важности этого этапа реакции для формирования конечной структуры материала.

Исследование механических свойств наполненных композитов

Для исследуемых наполненных композитов были получены значения жизнеспособности, твердости по Шору Д, прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. После чего на основе полученных данных были выбраны композиции, подходящие для проведения более полного комплекса испытаний, направленных на проверку соответствия покрытий требованиям СТО Газпром 9.1-018-2012.



Рис. 6. Зависимости времени жизни композиций (а), твердости по Шору Д (б), прочности при растяжении (в) и относительного удлинения при разрыве (г) от содержания наполнителя в отвердителе.

Таблица 3. Показатели свойств нанокомпозитов.

Тип	Исходная	Катодное отслаивание	Сопротивление пенетрации	Переходное сопротивление покрытия, Ом м ²		
наполнителя	адгезия, MIIa	после 30 суток (80°С), см ²	(80°C), %	исходное	после 100 суток при 80°С	
Фуллерен (0,3 масс. %)	16,02	13,26	28,3	9,6.109	9,6.106	
Фуллереновая сажа (0,1 масс. %)	13,21	14,88	32,9	9,5·10 ⁹	6,8.106	
Норма по <i>СТО</i> Газпром 9.1-018-2012	не менее 7	не более 15	не более 30%	не менее 108	не менее 107	

Как показано на рис. 6, после добавления наноалмазной шихты и фуллереновой сажи показатели твердости по Шору Д снизились незначительно – всего на 1–3 единицы. Это может свидетельствовать о незначительном изменении микроструктуры материала, что не оказывает существенного влияния на его эксплуатационные характеристики. Также наблюдалось небольшое снижение времени жизнеспособности мастики на 3–7 секунд, что также не является критическим отклонением. Однако по мере увеличения концентрации фуллерена в композиции произошло более выраженное снижение времени жизни, которое составило 5–10 секунд, что и обусловило повышение твердости материала. Это явление связано с изменениями в морфологии образующегося полимера, а также с увеличением содержания жестких сегментов в его структуре, как показано в таблице 2.

Максимальное значение относительного удлинения при разрыве 23,2% наблюдается для композиции, содержащей 0,1 масс.% фуллереновой сажи, в то время как для фуллерена максимум 26,2% проявляется при концентрации 0,3 масс.%.

Прочность при растяжении также проявляет максимальные значения при тех же концентрациях фуллереновой сажи и фуллерена — 36,3 МПа и 37,4 МПа, соответственно, что подтверждает их положительное влияние на механические свойства материала.

При увеличении содержания наноалмазной шихты наблюдается рост относительного удлинения при разрыве. Минимальное значение этого показателя зафиксировано при концентрации 0,1 масс.% наноалмазной шихты, после чего параметр начинает возрастать. Состав с концентрацией 0,6 масс.% наноалмазной шихты показал наибольшее относительное удлинение при разрыве. В то же время прочность материала линейно снижается с увеличением содержания наноалмазной шихты, что свидетельствует о снижении упорядоченности полимерной структуры. Этот эффект подтверждается ранее выявленными данными о межфазовом расслоении, что указывает на ухудшение сцепления между компонентами композиции при высоких концентрациях наноалмазной шихты.

На основании этих данных наиболее оптимальными для использования в отвердителе являются составы с содержанием фуллереновой сажи 0,1 масс.% и фуллерена 0,3 масс.%. Именно эти рецептуры были отобраны для дальнейшей оценки свойств отвержденных композиций с целью проверки их соответствия требованиям к наружным покрытиям трубопроводов, эксплуатируемых при температуре до плюс 80°С. Эти результаты будут использованы для разработки и оптимизации составов, предназначенных для применения в реальных условиях эксплуатации. Полученные данные представлены в таблице 3.

Исследование показало, что добавление фуллерена в концентрации 0,3 масс.% в гибридное полиуретан-полимочевинное покрытие существенно улучшает его эксплуатационные характеристики по сравнению с фуллереновой сажей (0,1 масс.%). Покрытие, содержащее фуллерен, демонстрирует значительно более высокую адгезионную прочность, улучшенные показатели отслаивания при поляризации, а также повышенное сопротивление пенетрации при температуре 80°С.

Особое внимание следует уделить переходному сопротивлению покрытия с фуллереном. Через 100 суток при температуре 80°С оно остаётся близким к нормальным значениям, однако немного ниже рекомендуемой нормы (9,6·10⁶ Ом·м²). В то время как покрытие с фуллереновой сажей показало снижение переходного сопротивления ниже допустимых значений, что свидетельствует о его меньшей устойчивости к воздействию агрессивной среды, например, высокой температуры и химических веществ.

Как уже было упомянуто ранее, такое поведение материала связано с уникальными свойствами фуллерена, его наноразмерностью, а также морфологией образующегося полимера. Введение фуллерена в композицию способствует увеличению степени микрофазного разделения в отвержденной композиции, что, в свою очередь, улучшает её физико-химические характеристики и повышает стойкость к внешним воздействиям.

Таким образом, даже малая добавка фуллерена значительно улучшает защитные свойства отвержденного покрытия, что делает его более предпочтительным для применения в условиях суровой эксплуатации, таких как на нефте- и газопроводах. Эти улучшения делают покрытия с фуллереном более долговечными и эффективными при длительном воздействии экстремальных температур и агрессивных химических сред, что расширяет возможности их использования в различных областях промышленности.

Водопоглощение наполненных композитов

Водопоглощение является важным параметром для наружных антикоррозионных покрытий нефте- и газопроводов, поскольку проникновение молекул воды через покрытие к металлической поверхности трубопровода может привести к коррозионным повреждениям металла. Поэтому снижение водопоглощения является одним из основных факторов, обеспечивающих более эффективную защиту от коррозионного разрушения.

Кроме того, поглощенная влага значительно снижает механические свойства покрытия, такие как прочность, адгезия и эластичность. Это ускоряет износ покрытия и может привести к его преждевременному разрушению. Влага также влияет на электроизоляционные свойства покрытия, снижая его электрическое сопротивление. Это особенно важно для материалов, использующихся в качестве изоляторов, так как повышенная влажность может ускорить процессы электрохимической коррозии, что, в свою очередь, негативно сказывается на долговечности покрытия.



Рис. 7. Водопоглощение образца с 0,3 масс.% фуллерена в течение 1000 ч при 60 (▲) и 80°С (●).

При воздействии низких температур поглощенная вода может замерзать и расширяться, что приводит к растрескиванию покрытия. Это особенно критично в условиях эксплуатации трубопроводов, расположенных в районах Крайнего Севера, где температурные колебания могут быть экстремальными. В таких условиях способность покрытия эффективно сопротивляться разрушению от замерзающей воды становится решающим фактором в его долговечности. Таким образом, контроль водопоглощения является ключевым аспектом обеспечения долговечности и защитной эффективности покрытия в условиях агрессивных эксплуатационных сред.

Литература

Для оценки водопоглощения образца с содержанием 0,3 масс.% фуллерена были проведены испытания при температурах 60°С и 80°С. Как показано на рис. 7, при температуре 80°С покрытие поглощает больше воды в каждый момент времени на протяжении всего испытания, чем при температуре 60°С. Это свидетельствует о том, что повышение температуры увеличивает скорость поглощения воды. При высоких температурах сегментальная подвижность в полимерной сетке растет, что облегчает диффузию молекул воды в матрицу покрытия.

При температуре 80°С покрытие поглощает примерно 6,05% воды через 1000 часов, в то время как при температуре 60°С поглощение достигает примерно 4,27%. Как и ожидалось, с увеличением температуры увеличивается как скорость диффузии воды, так и общее водопоглощение материала.

Такие результаты подчеркивают важность оптимизации состава и структуры покрытия для минимизации водопоглощения, особенно при высоких температурах, что является необходимым условием повышения его устойчивости к коррозионному разрушению и улучшения общей надежности в условиях длительного воздействия агрессивных факторов внешней среды.

Выводы

Кинетика отверждения гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий в отсутствии катализатора имеет нулевой порядок.

Введение в композицию углеродных наноразмерных наполнителей не приводит к изменению порядка реакции.

Формирование жестких доменов в гибридной полиуретан-полимочевинной матрице происходит по атермическому механизму и описывается уравнением Аврами с параметром 1. Присутствие углеродных наноразмерных наполнителей не сказывается существенно на механизме формирования жестких доменов.

Введение углеродных наноразмерных наполнителей в состав композиций гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий приводит к росту механических характеристик и снижает водопоглощение, тем самым повышая их эксплуатационные характеристики.

- Зоненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. СПб: Профессия, 2018. 576 с.
- Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д. Система антикоррозионного антиобледенительного лакокрасочного покрытия для защиты металлических поверхностей // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научн. тр. Российского химикотехнологического университета им. Д.И. Менделеева. 2022. Т. 36, №6. С. 74–76.
- Zuev V.V. Polymer Nanocomposites Containing Fullerene C₆₀ Nanofillers // Macromolecular Symposia. 2011. Vol. 301, No. 1. P. 157–161. DOI: 10.1002/masy.201150320.
- Гусева Е.Н., Пихуров Д.В., Зуев В.В. Диэлектрические свойства полиуретановых нанокомпозитов, модифицированных фуллереном С₆₀ и наноалмазами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. №6. С. 982–989. DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989.
- Pathak R., Punetha V. D., Bhatt S., Punetha M. A review on carbon nanofiller-based hyperbranched polyurethane nanocomposites: synthesis strategies, applications and challenges // J. Mater. Sci. 2024. Vol. 59. P. 16069–16111. DOI: 10.1007/s10853-024-10158-w.
- Зуев В.В., Костромин С.В., Шлыков А.В. Влияние фуллероидных наполнителей на механические свойства полимерных нанокомпозитов // Механика композитных материалов. 2010. Т. 46, №2. С. 219–228.
- Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И. и др. Новые аспекты теории и практики синтеза, исследования свойств и применения детонационных наноалмазов. // Успехи химии. 2020. Т. 89. №12. С. 1428–1462. DOI: 10.1070/RCR4924.

Твердость обработанного нетканого иглопробивного полотна на основе смеси синтетических волокон Hardness of treated non-woven needle-punched fabric based on a mixture of synthetic fibers

Н.И. ГОДИН, В.Г. НАЗАРОВ, А.В. ДЕДОВ N.I. GODIN, V.G. NAZAROV, A.V. DEDOV

> Московский политехнический университет, г. Москва, Россия Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia dedovs55@rambler.ru

Исследовано влияние режимов обработки нетканого иглопробивного полотна на основе смеси полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон в отношении 70/30 масс.% на твердость материалов, предназначенных для полирования полимеров, стекол и керамики. Полотно обрабатывали на специальном устройстве, при использовании которого термомеханическое воздействие на полотно достигается в зазоре между нагретым валом и транспортерной лентой с регулированием толщины прогрева и получением материалов с градиентом плотности упаковки волокон по толщине. Предложена модель для прогнозирования твердости материалов, полученных при варьировании скорости обработки и температуры вала. Установлена связь между структурой полотна и обработанных материалов и твердостью.

Ключевые слова: твердость, нетканое полотно, полиэтилентерефталатные и бикомпонентные волокна, обработка, моделирование

The effect of processing modes of non-woven needle-punched fabric based on a mixture of polyethylene terephthalate and bicomponent fibers in a ratio of 70/30 wt.% on the hardness of materials intended for polishing polymers, glass and ceramics was studied. The fabric was processed on a special device, in which thermomechanical effect on the fabric is achieved in the gap between the heated roll and the conveyor belt with regulation of the heating thickness and obtaining materials with a gradient of fiber packing density by thickness. A model is proposed to predict the hardness of materials obtained by varying the processing speed and roll temperature. A relationship between the structure of the fabric and processed materials and their hardness is established.

Keywords: hardness, nonwoven fabric, polyethylene terephthalate and bicomponent fibers, processing, modeling

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-42-45

Введение

Использование для полирования полимеров, стекол, лакокрасочных покрытий и т.д. [1–4] высокопористых нетканых иглопробивных полотен [5–8] из синтетических волокон ограничено недостаточными для практического использования механическими свойствами и относительно небольшой твердостью. Стандартный метод получения полотен с повышенными механическими свойствами заключается в термомеханической обработке на валковом оборудовании полотен на основе смесей синтетических волокон с различной температурой плавления. Обычно для обработки используются полотна на основе смеси высокоплавких полиэтилентерефталатных и низкоплавких полипропиленовых волокон [9– 12]. Следствием уменьшения длины полипропиленовых волокон при нагреве до температуры плавления и давления в зазоре валов каландра является усадка полотна и уменьшение пористости обработанных материалов [9, 10, 12].

Авторами статьи предложено использовать для обработки на специальном оборудовании полотно на основе смесей полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон [13–15] с получением пористых материалов с повышенными относительно полотна механическими свойствами при регулируемом изменении пористости, включая получение материалов с градиентным распределением плотности упаковки волокон по толщине [16–18]. Влияние режимов термомеханической обработки на твердость материалов и зависимость твердости от изменения в процессе обработки пористости материалов не исследовано. Это является целью данной работы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали нетканое иглопробивное полотно на основе смеси бикомпонентных волокон линейной плотности 0,44 текс (Samsung, Республика Корея) и полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,66 текс по ТУ 6-13-0204077-95-91 в соотношении 30/70 масс.% соответственно. Бикомпонентные волокна имеют стержень из высокомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой плавления 220–250°С и оболочку из низкомолекулярного полиэтилентерефталата с температурой плавления 120–130°С.

Волокнистый холст получали механическим способом формирования и упрочняли при плотности основного прокалывания 180 см⁻². Поверхностная плотность полотен составляла 0,30–0,32 кг/м², толщина 2,5–2,8 мм, объемная плотность 110–127 кг/м³ и коэффициент пористости 0,90–0,92.

Температура вала при обработке полотна составляла 160, 180, 200 и 220°С, скорость обработки – 1, 2, 5, 10 и 15 м/мин. Коэффициент пористости полотна и обработанных материалов рассчитывали из уравнения:

$$\delta = 1 - \frac{p}{p_f} \tag{1}$$

где δ – коэффициент пористости, отн. ед.; р – плотность полотна и обработанного материала, кг/м³; р_f – плотность полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон, равная 1370 кг/м³.

Толщину полотен и обработанных материалов, которая необходима для расчета объема образцов и, соответственно, коэффициента пористости, определяли в пяти точках, равномерно распределенных по площади образцов размером 10×10 см. Относительная ошибка определения коэффициента пористости не превышала ± 8%.

Твердость обработанных материалов, полученных при варьировании степени пропитки полотна от 0,08 до 0,73, определяли при использовании прибора ТШМ-2 (Точприбор, Россия) (рис.1).



Рис. 1. Общий вид прибора ТШМ-2.

Показатели твердости полотна и обработанных материалов рассчитывали из уравнения:

$$H = \frac{P}{\pi dh}$$
(2)

где H – твердость, H/cm^2 ; P – сила вдавливания шарика в образец, равная 10 H; d – диаметр шарика твердомера, равный 0,5 см; h – глубина вдавливания шарика в образец, см.

Глубину вдавливания шарика измеряли в пяти точках, равномерно распределенных по площади образцов размерами 10×10 см. Максимальная относительная ошибка определения твердости обработанных материалов не превышала $\pm 12\%$.

Схема устройства, которое использовали для обработки полотна, представлена на рис. 2.



Рис. 2. Схема устройства для обработки полотен: 1 – полотно; 2 – нагретый металлический вал; 3 – направляющие валы; 4 – транспортерная лента (тонкой стрелкой показано направление движения транспортерной ленты; утолщенной стрелкой – движение полотна).

Для ограничения налипания нагретых волокон на поверхность металлического вала 2 нанесен слой фторкаучука. Бесшовная транспортерная лента 4 представляет собой нетканое иглопробивное полотно, изготовленное из арамидных волокон методом прокалывания закольцованной заготовки. Использованные материалы для футеровки поверхности вала и производства транспортерной ленты обеспечивают длительную эксплуатацию оборудования при температуре до 280°С.

Относительно большой диаметр вала 2, который составляет 1 м, увеличивает время контакта полотна с нагретой поверхностью вала с возможностью регулирования прогрева полотен по толщине. В зазоре между валом и транспортерной лентой создается относительно небольшое механическое воздействие на полотно, что в совокупности с принудительной подачей транспортерной лентой ограничивает вытяжку полотна. При выходе полотна из зазора между валом 2 и транспортерной лентой 4 структура обработанных материалов фиксируется интенсивным обдувом холодным воздухом.

Зависимость твердости материалов от скорости обработки (w, м/мин) полотна при заданной температуре металлического вала (t, °C) представлена на рис. 3.

Полученные зависимости *H* от *w* описываются уравнениями общего вида:

$$H = Aw^{-0,27}$$
 (3)

где коэффициент размерности A, (H/см²) / (м/мин), зависит от температуры вала.



Рис. 3. Зависимость твердости материалов от скорости обработки при температуре вала 160 (1), 180 (2), 200 (3) и 220 (4) °С.

Уравнение (3) применяется для прогнозирования твердости материалов в зависимости от режимов обработки, используемых для получения образцов. Для расширения возможности уравнения (3) получена зависимость A от t, которая представлена на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость коэффициента A от температуры металлического вала.

Зависимость коэффициента A от t описывается уравнением:

$$A = 0,0003 \cdot t^{2,4} \tag{4}$$

Подставляя в уравнение (3) уравнение, которое описывает зависимость A от t (уравнение 4), получено уравнение для прогнозирования твердости обработанных материалов, изготовленных при варьировании скорости обработки и температуры вала. Уравнение имеет вид:

$$H = 0,0003 \cdot t^{2,4} W^{-0,27} \tag{5}$$

Графическое решение уравнения (5) при изменении скорости обработки от 1 до 15 м/мин и температуры вала от 120 до 260°С представлено на рис. 5.



Рис. 5. Зависимость твердости материалов от скорости обработки и температуры металлического вала.

Из зависимости, представленной на рис. 5, следует, что твердость материалов в основном зависит от скорости обработки. Возрастание твердости материалов достигается при скорости обработки менее 4 м/мин и температуре вала больше 200°С. Наиболее заметное увеличение твердости наблюдается при скорости обработки меньше 1 м/мин и температуре вала от 220 до 250°С, изменение которой при постоянной скорости обработки 1 м/мин приводит к возрастанию твердости от 100 до 220 H/см² (рис. 5) по сравнению с 22 H/см² для исходного полотна.

Твердость полотна и обработанных материалов определяется подвижностью волокон под действием шарика, при вдавливании которого волокна могут смещаться в плоскости поверхности полотна или уплотняться в направлении движения шарика. При сдвиге волокон глубина вдавливания шарика будет соответствовать или №2 АПРЕЛЬ 2025

приближаться к толщине образцов. Экспериментальные данные показали, что глубина вдавливания значительно меньше толщины не только обработанных материалов, но и толщины исходного полотна. Поэтому можно сделать вывод о том, что твердость обработанных материалов зависит от перемещения волокон в направлении движения шарика.

При обработке полотна сложного состава происходит плавление оболочек бикомпонентных волокон, расплав которых при сжатии полотна в зазоре между валом и транспортерной лентой соединяет волокна между собой. Замена фрикционных связей между волокнами, которые формируются в процессе прокалывания, на связи, которые образуются при сплавлении волокон в местах их контакта между собой, ограничивает подвижность волокон при вдавливании шарика, что отражается увеличением твердости обработанных материалов.

Эффективность сплавления волокон определяется равномерным распределением бикомпонентных волокон в объеме полотна. В процессе прокалывания первоначально происходит уплотнение полотна, и после достижения определенной плотности возрастает вероятность захвата волокон зазубринами игл, что приводит к переориентации волокон, ориентированных на стадии формирования волокнистого холста параллельно поверхности полотна, в направлении, перпендикулярном поверхности. Кроме того, иглы преимущественно захватывают и протаскивают в объем волокна поверхностного слоя. При прокалывании полотен из смеси волокон различной линейной плотности волокна меньшей линейной плотности захватываются зазубринами игл с большей вероятностью.

Можно заключить, что в процессе прокалывания в поверхностном слое полотен происходит преимущественный захват зазубринами игл бикомпонентных волокон, линейная плотность которых меньше линейной плотности полиэтилентерефталатных волокон. Поэтому в поверхностном слое полотна концентрация бикомпонентных волокон меньше их концентрации в объеме, что обусловливает относительно небольшое увеличение твердости при скорости обработки от 2 до 16 м/мин и температуре вала от 150 до 200°С, которая выше температуры плавления оболочки бикомпонентных волокон. Небольшое увеличение твердости материалов объясняется тем, что при таких режимах обработки прогревается только поверхностный слой с относительно небольшим содержанием бикомпонентных волокон. Снижение скорости обработки при температуре вала от 150 до 200°С или увеличение температуры вала выше 200°С приводит к прогреву полотна и плавлению оболочки бикомпонентных волокон с фиксацией волокон и возрастанием твердости.

Пористость полировального материала определяет его сорбционную емкость, что является условием проведения полирования при использовании жидких составов различного назначения. Практическое значение имеет установление соотношения между изменением коэффициента пористости и твердостью материалов, которые в различной степени зависят от режимов обработки. Увеличение температуры и снижение скорости обработки приводят к уменьшению пористости [5–11], но при этом возрастает твердость материалов (рис. 5). Зависимость твердости от коэффициента пористости для материалов, полученных при варьировании режимов обработки, представлена на рис. 6.

Соотношение между H от δ для материалов, полученных при варыровании скорости обработки и температуры вала, описывается общей зависимостью. Из приведенных данных следует, что существенное увеличение твердости происходит при коэффициенте пористости меньше 0,84 (рис. 6). Полученная зависимость на рис. 6 с коэффициентом корреляции 0,88 подчиняется уравнению вида:

$$H = 3,9 \cdot \delta^{-18,1} \tag{6}$$

Уравнение (6) применимо для прогнозирования твердости при заданном изменении коэффициента пористости материала. При использованных в работе режимах обработки получен материал, для которого при снижении коэффициента пористости с 0,92 до 0,82 (примерно на 10%), твердость увеличивается в 4 раза (рис. 6).

В работе с применением уравнения (6) решена обратная задача, связанная с расчетом коэффициента пористости материала, имеющего максимальную твердость, равную 220 Н/см² (рис. 5). Согласно уравнению (5), максимальная твердость достигается при скорости обработки меньше 1 м/мин и температуре вала 250°С. Получено, что коэффициент пористости материала с максимальной твердостью составляет 0,8.



Рис. 6. Зависимость твердости от коэффициента пористости материалов, полученных при температуре вала 160°С (○), 180°С (●), 200°С (□) и 220°С (■).

Выводы

Предложенный метод обработки нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных и бикомпонентных волокон линейной плотности 0,66 и 0,44 текс в отношении 70/30 масс.% обеспечивает получение материалов твердостью в диапазоне значений от 22 до 220 H/м².

Значительное увеличение твердости достигается при скорости обработки полотен менее 4 м/мин и температуре вала выше 200°С.

Существенное возрастание твердости достигается при сохранении высокой пористости обработанных материалов.

Литература

- Jain N.K., Jain V.K., Jha S. Parametric optimization of advanced fine-finishing processes // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017. V. 34, N11–12. P. 1191–1213. DOI:10.1007/s00170-006-0682-4.
- Lichtner A., Roussel D., Röhrens D., Jauffres D., Villanova J., Martin C.L., Bordia R.K. Anisotropic sintering behavior of freezecast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations // Acta Mater. 2018. V. 155. P. 343–346. DOI: 10.1016/j. actamat.2018.06.001.
- Rakshit R., Das A.K. A review on cutting of industrial ceramic materials // Precis. Eng. 2019. V. 59, N2. P. 90–97. DOI: 10.1016/j. precisioneng. 2019.05.009.
- Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Коваленко Г.М. Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов // Пластические массы. 2021. №1–2. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6.
- Dedov A.V., Babushkin S.V., Platonov A.V., Kondratov A.P., Nazarov V.G. Sorption properties of nonwoven materials // Fibre Chem. 2001. V. 33, N5. P. 56–58. DOI:10.15828/2075-8545-2023-15-1-53-58.
- Dedov A.V. Forming of the pore structure of needlepunch materials // Fibre Chem. 2008. V. 40, N5. P. 464–466. DOI:10.1007/s10692-009-9076-3.
- Yang M., Sheng P. Sound absorption structures: from porous media to acoustic metamaterials//Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47, N1. P. 83–114. DOI:10.1146/annurev-matsci-070616-124032.
- Yang T., Xiong X., Wang Y., Mishra R., Petrů M., Militký J. Application of Acoustical Method to Characterize Nonwoven Material//Fibers and Polym. 2021. V. 22, N3. P. 831–840. DOI:10.1146/annurevmatsci-070616-124032.
- Zobel, S., Maze, B., Tafreshi, H.V., Wang, Q., and Pourdeyhimi, B. Simulating Permeability of 3-D Calendered Fibrous Structures // Chem. Engineering Sci. 2007. V. 62. P. 6285. DOI: 10.1016/j. ces.2007.07.007.
- Dedov, A.V., Nazarov, V.G. Mechanical characteristics of needlepiercing material obtained from a mixture of polyester and polypropylene fibers treated on roll calendar // Fibre Chem. 2011. 43(3): 259–262. DOI:10.1007/s10692-011-9344-x.
- Kopitar D., Skenderi Z., Mijovic B. Study on the Influence of Calendaring Process on Thermal Resistance of Polypropylene Nonwoven Fabric Structure // J. Fiber Bioengineering and Informatics. 2014. V. 7, N1. P. 1–11. DOI:10.3993/jfbi03201401.
- Kopitar D, Skenderi Z, Rukavina T. Impact of calendering process on nonwoven geotextiles hydraulic properties // Textile Research J. 2014. N1. P. 69–80. DOI:10.1177/0040517513485627.

- Ayad E., Cayla A., Rault F., Gonthier A., Campagne C., Devaux E. Influence of Rheological and Thermal Properties of Polymers During Melt Spinning on Bicomponent Fiber Morphology // J. Mater. Engineering and Performance. 2016. V. 25, N6. P. 3296– 3302. DOI:10.1007/s11665-016-2193-2.
- Prahsarn C., Klinsukhon W., Padee S., Su-Wannamek N., Roungpaisan N., Srisawat N. Hol low segmented-pie PLA/PBS and PLA/PP bicomponent fibers: an investigation on fiber properties and splittability // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. N8. P. 10910–10916. DOI:10.1007/s10853-016-0302-0.
- Huang W.T., Liu D.Z., Li J.F., Zhu L.P., Yan S.G. Polymer complexation for functional fibers // Sci. China Technol. Sci. 2019. V. 62, N5. P. 931–944. DOI: 10.1016/j.carpta.2020.100030.
- Leshchenko T.A., Chernousova N.V., Dedov A.V., Nazarov V.G. Effect of processing regimes on mechanical properties of material based on a three-component fiber mixture Fibre Chem. 2024. V. 55, N5. C. 318–322. DOI:10.1007/s10692-024-10483-5
- Dedov A.V., Bokova E.S., Ryzhkin V.A. Production nonwoven needlepunched materials with increased stretch resistance // Fibre Chemistry. 2013. V. 45, N4. C. 221–223. DOI:10.1007/s10692-013-9516-y.
- Dedov A.V., Nazarov V.G. Processed Nonwoven Needlepunched Materials with Increased Strength // Fibre Chem. 2015. V. 47, N2. P. 121–125. DOI:10.1007/s10692-015-9649-2.

Исследование смесей на основе полиэтилена и полилактида с добавкой вторичного полимерного сырья

Investigation of mixtures based on polyethylene and polylactide with the addition of secondary polymer raw materials

М.В. ПОДЗОРОВА

M.V. PODZOROVA

ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова», Москва, Россия The Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia mariapdz@mail.ru

В процессе эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных агрессивных факторов, таких как свет, тепло, кислород, давление и другие. Окислительные процессы могут оказывать негативное воздействие на свойства смесей. Деструкция при термоокислении является важным фактором, влияющим на материал в процессе формования, химической переработки и утилизации отходов. Анализ влияния вторичного полиэтилена низкой плотности на поведение смеси полиэтилен–полилактид в процессе термоокислительной деструкции показал, что добавка ускоряет начало окисления, как при 80°С, так и при 90°С. Методом ДСК установлено, что после процесса термоокисления пик стеклования полилактида в смеси становится маловыраженным, а также происходит повышение теплофизических характеристик компонентов смеси 30 ПЛА/60 ПЭНПИ.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, вторичный полиэтилен, полилактид, смеси полимеров, структура, свойства, термоокислительная деструкция

During operation, polymeric materials are exposed to various aggressive factors, such as light, heat, oxygen, pressure and others. Oxidation processes can have a negative impact on the properties of blends. Degradation by thermal oxidation are important factors affecting the material during molding, chemical processing and disposal consideration. Analysis of the effect of secondary low density polyethylene on the behavior of polyethylene-polylactide blends during thermooxidative degradation showed that the additive accelerates the onset of oxidation both at 80°C and at 90°C. It was found by DSC method that after the thermo-oxidation process the glass transition peak of polylactide in the mixture becomes faint, and also the thermophysical characteristics of 30 PLA/60 LDPE/10 LDPEsec mixture components increase.

Keywords: low-density polyethylene, secondary polyethylene, polylactide, polymer blends, structure, properties, thermooxidative degradation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-46-49

Введение

За последние годы мировая химическая, и в том числе полимерная, промышленность претерпела значительные изменения, связанные с геополитическими вызовами, изменениями на рынке и технологическими достижениями, которые изменили динамику производства и торговли. В России полимерный сектор пережил как рост, так и спад, что было отмечено значительным сдвигом в сторону внутреннего потребления и сокращением экспорта из-за международных санкций. Анализ тенденций производства ключевых полимеров, таких как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), в период с 2021 по 2023 год подчеркивает стратегический поворот от европейских рынков к азиатским и внутренним рынкам и оценивает их общее влияние на показатели отрасли [1].

В 2023 году полиэтилен и полипропилен стали драйверами роста российской пластмассовой промышленности: общее производство увеличилось на 3,7% по сравнению с 2022 годом, хотя все еще на 3,4% ниже уровня 2021 года. Производство ПЭ выросло на 1,4% в годовом исчислении, достигнув 3,5 млн тонн, в то время как объемы производства полипропилена также выросли, ориентируясь на внутренний спрос. Объемы выпуска других групп полимеров, таких как полиамиды и полистирол, продолжали снижаться, в основном из-за сокращения экспорта, особенно в ЕС [1].

Производство полиэтилена, крупнейший сегмент по объему, продемонстрировал значительный рост внутреннего рынка в 2023 году, при этом российские производители заменили импорт, поскольку санкции сократили зарубежные поставки. К 2023 году потребление достигло 2,8 млн тонн, а доля импортного ПЭ снизилась

46

с 27% до 16%. Основными импортерами были Китай и Южная Корея, причем Китай значительно увеличил свою долю [2].

На сегодняшний день в упаковочной промышленности значительную долю занимает полиэтиленовая пленка, что обусловлено ее технологическими свойствами. Индустрия гибкой упаковки использует полиэтилен низкой плотности в качестве одного из наиболее часто используемых полимеров из-за его низкой стоимости, легкого веса и превосходных барьерных свойств. Механическая переработка отходов пленки открывает возможности для решения проблем экологии, однако ее применение по-прежнему ограничено из-за проблем со сбором, сортировкой и переработкой [3–6]. К сожалению, использованные пластиковые пленки накапливаются в окружающей среде, что во многом приводит к загрязнению или в дальнейшем к образованию микропластика [7].

В связи с этим особый интерес представляют биоразлагаемые полимеры и полимерные материалы. Благодаря нацеленности мирового сообщества на устойчивое развитие и экологически чистые материалы, биоразлагаемые полимеры считаются одними из лучших заменителей традиционных пластмасс, получаемых из нефтепродуктов [8]. Среди большинства природных и синтетических биополимеров наибольшее внимание уделяется полилактиду (ПЛА). В основном полилактид импортируется в Россию. ПЛА обладает определенной хрупкостью, что порой ограничивает использование данного биополимера в чистом виде [9]. Также важно отметить, что полилактид, как и большинство современных биоразлагаемых полимеров, более дорогой, чем традиционные синтетические полимеры. №2 АПРЕЛЬ 2025

Поэтому в современных реалиях развития тенденций в области экономики замкнутого цикла особый интерес стали представлять вторичные полимерные ресурсы. Их добавка в основной материал позволит снизить экологическую нагрузку. Основной проблемой является сложность в определении стандартных характеристик для таких вторичных полимеров. Ярко данная проблема может проявиться в процессе получения нового материала, так как могут играть определенную роль термоокислительные процессы.

В работе [10] было предложено обрабатывать полимерные отходы полиэтилена низкой плотности термоокислительным способом перед биодеградацией. Авторы установили, что в бактериальных колбах с выделенным *Achromobacter denitrificans* из компоста ПЭНП наблюдалось снижение массы примерно на 6,5%, а также появление 112,32 мг/л внеклеточного белка.

Термоокислительная деструкция ПЭ и ПЛА является важным фактором, влияющим на обработку в расплаве, формование, химическую переработку и утилизацию материалов, содержащих ПЛА, по истечении срока службы. Говоря про термоокисление полилактида, в работе [11] авторы отмечают, что его термоокислительное разложение при нормальной температуре обработки (около 200°С) происходит по механизму случайных цепных разрывов, определяющих значительный уровень деструкции и приводящих к образованию продуктов разложения.

Термоокисление полиэтилена приводит к изменениям химической структуры с образованием продуктов окисления, наблюдаемых с применением инфракрасной спектроскопии [12, 13]. Деструкция полимеров происходит в основном за счет реакций фотоокисления и термоокисления [14], вызывает разрыв цепи, образование карбонильных (C=O) и винильных (CH₂=CH) групп и изменение кристалличности полимера. Понимание реакционных процессов для новых полимерных систем пока не полное, поскольку включает в себя сложную комбинацию сдвиговых и экстенсиональных потоков, а также высоких температур и давлений.

Целью данного исследования является изучение влияния вторичного полиэтилена низкой плотности на процесс термоокислительной деструкции смесей на основе полиэтилена низкой плотности и полилактида.

Объекты и методы

Пленочный образец изготавливался на основе композиции, полученной с использованием полиэтилена низкой плотности (марка 15803–020, ОАО «НефтеХимСэфилен», Россия), с молекулярной массой 2,0·10⁵ г/моль, плотностью 0,919 г/см³ и показателем текучести расплава 1,5–2,0 г/10 мин. В качестве добавки вторичного полимера выбран промышленный вторичный полиэтилен низкой плотности (ПЭНПвт) той же марки в виде гранул, предоставленный предприятием по переработке полимерных отходов.

В качестве второго компонента смеси использовался полилактид (ПЛА) (марка 4032D, Nature Works (США)), $1,7\cdot10^5$ г/моль, с плотностью 1,24 г/см³ и показателем текучести расплава (ПТР) = 3-4 г/10 мин.

Пленочный материал для исследования содержал не менее 30 масе.% ПЛА и 10 масе.% ПЭНПвт. Составы смесей: 30 ПЛА/ 70 ПЭНП, 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт.

Пленочный материал на основе смеси получали на лабораторных вальцах (UBL-6175-BL, Китай). Вальцевание в воздушной среде в течение не более 7 минут при температуре валков $170 \pm 5^{\circ}$ С, разница в температуре на валках составляла 10° С, скорости вращения 8 об. в минуту, зазор между валками составлял 1 мм. Вначале замешивался полилактид, после его расплавления добавлялся полиэтилен исходный и вторичный до полного перемешивания компонентов смеси. Пленочные образцы смесей толщиной 120–140 мкм получали на лабораторном гидравлическом ручном термопрессе РПА-12 Биолент (Россия) при температуре $170 \pm 5^{\circ}$ С при давлении 50 МПа в течение двух минут с использованием целлофановой подложки. После прессования образцы подвергались закалке в воде при температуре (15 ± 2)°С с целью уменьшения размеров кристаллитов в образце.

Анализ температуры плавления и степени кристалличности проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца ($5 \pm 0,1$) мг.

Величину степени кристалличности χ_{kp} образцов рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{\rm KD} (\%) = 100 \times \Delta H_{\rm III} / \Delta H_{\rm III}^{*}, \tag{1}$$

где $\chi_{\rm kp}$ – степень кристалличности, $\Delta H_{\rm пл}$ – теплота плавления, определённая экспериментально; $\Delta H_{\rm пл}^*$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА: $\Delta H_{\rm пл}^* = 93,1$ Дж/г [15]; ПЭНП: $\Delta H_{\rm пл}^* = 293$ Дж/г [16].

Инфракрасные спектры пленочных образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos Bruker (Германия) при $T = (23 \pm 2)^{\circ}$ С в диапазоне волновых чисел 4000 $\leq v \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Влияние кислорода на полимерные материалы изучали на лабораторной манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления КОН. Давление кислорода составляло 300 мм рт. ст. Температура исследования 80°С и 90°С.

Результаты и обсуждение

Известно, что в процессе обработки и утилизации полимерные материалы подвергаются воздействию многих факторов, таких как свет, тепло, механические воздействия и химические реагенты. Кислород является одним из наиболее агрессивных факторов. Термическое окисление – это одновременное воздействие температуры и кислорода. Скорость термоокислительной деструкции полимеров обычно выше, чем при их термическом разрушении. В процессе могут возникать перекрестные реакции, что усложняет эксперимент, поэтому в настоящее время изучается окисление гетерофазных систем. Что касается твердофазного термического окисления, то этот процесс осложняется низкой сегментальной подвижностью в полимерах. Это означает, что перенос свободной валентности может быть затруднен [15].

В процессе анализа теплофизических свойств при первом нагревании компонентов материала 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт установлено, что температура плавления ПЛА, ПЭНП и ПЭНПвт составляет соответственно 165,3°C, 105,1°C и 109,4°C (рис. 1).



Рис. 1. Термограмма плавления полилактида (а), полиэтилена низкой плотности (б), вторичного полиэтилена низкой плотности (в).

При этом отмечается, что у вторичного полиэтилена на термограмме плавления появляется «плечо», что отражает изменение кристаллической структуры. Появляются дефектные кристаллиты с меньшей температурой плавления и высокоплавкая фракция, температура плавления которой несколько выше исходного образца. Отмечается повышение температуры плавления на 4°С и степени кристалличности у образца ПЭНПвт на 3% в сравнении с образцом первичного полиэтилена.

Анализ характеристических полос образца вторичного полиэтилена методом ИК-спектроскопии показал наличие пика 1715 см⁻¹, который проявляется в результате окисления ПЭ и соответствует валентным колебаниям карбонильной группы C=O. Накопление данных групп может отражаться на эксплуатационных свойствах материала, а также стимулировать процесс ускоренного окисления [6, 10].

В процессе анализа термоокислительной деструкции при 80°С и 90°С, которые ниже температур плавления всех компонентов смеси, процесс окисления проходил в твердой фазе. Также установлено, что для смесей, содержащих вторичный полиэтилен, наблюдается более короткий период индукции (рис. 2).

Изменение надмолекулярной структуры вторичного полиэтилена, повышенное содержание радикалов приводят к значительному сокращению времени до начала окисления. Как было показано ранее в работах [17, 18] на примере эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции, у чистых полимеров она в целом выше, чем в смесях, а также эффективная энергия активации для вторичного полиэтилена ниже, чем у первичного, практически в 1,5 раза. Чем ниже эффективная энергия активации, тем быстрее идут окислительные процессы. При этом у полилактида период индукции при исследуемых температурах гораздо выше, чем у полиэтилена.

При рассмотрении данных для смеси ПЛА/ПЭНП выявлено, что при температуре 90°С необходимо около 50 часов для поглощения 0,1 моль/кг кислорода, а при 80°С – порядка 100 часов. Добавка 10 масс.% вторичного полиэтилена ускоряет процесс, снижая время поглощения кислорода до той же концентрации практически в 1,5 раза.

Деструкция полимера важна не только с точки зрения долговечности в течение срока его использования, но и с точки зрения периода после эксплуатации, когда она доминирует над возможностью переработки или утилизации материала. Как было отмечено выше, при переработке полиэтиленовых пленок, изделий, когда полимер подвергается воздействию высокой температуры и скорости сдвига, происходит термомеханическая деструкция изза разрыва цепи и окисления [6]. Эти реакции могут разрушать длинные полимерные цепи, снижая среднюю молекулярную массу и создавая более равномерное молекулярно-массовое распределение. Кроме того, свободные радикалы, образующиеся в процессе, могут вызывать разветвление, что влияет на молекулярную массу полимерных материалов и структуру цепей. Действительно, разветвление увеличивает сложность молекулярной структуры полимера и изменяет его физические и механические свойства.





При изучении процесса кристаллизации и теплофизических свойств образцов после термоокислительной деструкции определены температуры плавления и степени кристалличности окисленных образцов (рис. 3).



Рис. 3. Термограммы смесей 30 ППЛА /70 ПЭНП (а) и 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт (б) до и после термоокислительной деструкции (1 – исходная пленка, 2 – после выдержки при 80°С в течение 500 часов, 3 – после выдержки при 90°С в течение 500 часов).

Влияние термоокислительной деструкции оказывает влияние на процесс кристаллизации, на термограммах отмечается исчезновение пика стеклования ПЛА, также происходит увеличение температуры плавления компонентов на 3–4°С. В процессе термоокисления у ПЛА сначала происходит достройка надмолекулярной структуры, образуется более упорядоченная структура кристаллических ламелей полилактида, затем он включается в процесс окисления. В связи с этим ПЛА имеет более длительный период индукции, чем вторичный полиэтилен. Также происходит изменение формы пика плавления полиэтилена, он становится шире, что говорит о наличии дефектных кристаллитов.

Выводы

По результатам проведенных исследований влияния добавки вторичного полиэтилена низкой плотности на свойства смеси полиэтилен – полилактид в процессе термоокислительной деструкции при 80°С и 90°С можно сделать вывод, что, во-первых, реакционная способность ПЛА гораздо ниже, чем ПЭНП и ПЭНПвт, во-вторых, добавка даже 10 масс.% вторичного полиэтилена изменяет теплофизические характеристики компонентов смеси и ускоряет процесс окисления. Также по данным испытаний методом ДСК отмечается изменение положения пика стеклования ПЛА: он либо исчезает, либо смещается в область высоких температур. Также происходит увеличение температуры плавления и степени кристалличности компонентов смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Автор заявляет об отсутствии потенциальных конфликтов интересов в отношении исследований, авторства и публикации статьи.

Литература

- Промышленное производство в России. 2023: Стат. сб. [Электронный ресурс] //Росстат. М.: 2023. 259 с.URL: https:// rosstat.gov.ru (дата обращения 20.02.2024).
- Рынки сбыта российских базовых полимеров 2023. Часть I: внутреннее потребление [Электронный ресурс] // Rupec. 30.01.2024. URL: https://rupec.ru/articles/52783 (дата обращения 20.02.2024).

- Getor R.Y., Mishra N., Ramudhin A. The role of technological innovation in plastic production within a circular economy frame work // Resources, Conservation and Recycling. 2020. V. 163. P. 105094. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105094.
- Strangl M., Lok B., Breunig P., Ortner E., Buettner A. The challenge of deodorizing post-consumer polypropylene packaging: screening of the effect of washing, color-sorting and heat exposure // Resources, Conservation and Recycling. 2021. V.164. P. 1051. https://doi. org/10.1016/j.resconrec.2020.105143.
- Dai L., Zhou N., Lv Y., Cheng Y., Wang Y., Liu Y., Cobb K., Chen P., Lei H., Ruan R. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: a state-of-the-art review // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. V. 93. P. 101021 https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101021.
- Gao P., Krantz J., Ferki O., Nieduzak Z., Perry S., Sobkowicz M.J., Masato D. Thermo-mechanical recycling via ultrahigh-speed extrusion of film-grade recycled LDPE and injection molding // Sustainable Materials and Technologies. 2023. V. 38. P. e00719. https://doi. org/10.1016/j.susmat.2023.e00719.
- Martínez-Romo A., González-Mota R., Soto-Bernal J.J., Rosales-Candelas I. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation // Journal of Spectroscopy. 2015. V. 2015(10). P. 1–6. https://doi.org/10.1155/2015/586.
- Uwamungu J. Y., Wang Y., Shi G. et al. Microplastic contamination in soil agro-ecosystems: A review // Environment Advances. 2022. V. 9. P. 100273. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100273.
- Kawashima N., Yagi T., Kojima K. How do bioplastics and fossil-based plastics play in a circular economy // Macromolecular Materials and Engineering. 2019. V. 304. P. 1900383. https://doi. org/10.1002/mame.201900383.
- Rad M. M., Moghimi H., Azin E. Biodegradation of thermo-oxidative pretreated low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC) microplastics by Achromobacter denitrificans Ebl13 // Marine Pollution Bulletin. 2022. V. 181. P. 113830. https://doi.org/10.1016/j. marpolbul.2022.113830.
- Cuadri A.A., J.E. Martín-Alfonso Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties // Polymer Degradation and Stability. 2018. V. 150. P. 37–45. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2018.02.011.

- Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. Механические характеристики композиций на основе полиэтилена и полилактида при воздействии агрессивных факторов окружающей среды // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022.
 №6. С. 2–10. https://doi.org/10.31044/1994-6260-2022-0-6-2-10.
- Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Thermal and thermooxidative degradation of blends based on polylactide and polyethylene // Russian Metallurgy (Metally). 2020. T. 2020. N10. C. 1182–1185. https:// doi.org/10.1134/S0036029520100213.
- Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // Russian Chemical Bulletin. 2021. T. 70. N9. C. 1791–1797. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3284-2.
- Gardette M., Perthue A., Gardette J.L., Janecska T., Foldes E., Pukanszky B., Therias S. Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content // Polymer Degradation and Stability. 2013. V. 98. P. 2383–2390. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- Mofokeng J.P., Luyt A.S. Morphology and thermal degradation studies of meltmixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ε-caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO2 as filler // Polymer Testing. 2015. V. 45. P. 93–100. https://doi.org/10.1016/j. polymertesting.2015.05.007.
- Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V., Monakhova T.V., Popov A.A. Solid-Phase Thermal Oxidation of Polyethylene–Polylactide Blends // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. T. 13, N2. P. 354– 361. https://doi.org/10.1134/S1990793119020106.
- Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // Russian Chemical Bulletin. 2021. T. 70, N9. C. 1791–1797. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3284-2.

Новый способ формования изделий из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего

New method for molding products from epoxy binder based polymeric composite materials

О.Ю. ЕРЕНКОВ, С.П. ИСАЕВ, Д.О. ЯВОРСКИЙ, Д.Д. ЕРЕНКОВА О.YU. ERENKOV, S.P. ISAEV, D.O. YAVORSKY, D.D. ERENKOVA

> Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия Pacific State University, Khabarovsk, Russia еrenkov@list.ru

В статье представлен новый способ формования изделий из эпоксидной смолы. Технической задачей, на решение которой направлено разработанное авторами статьи изобретение, является снижение продолжительности цикла формования изделия. В данной работе поставленная задача решается за счет наноимпульсной обработки эпоксидной смолы в течение процесса её отверждения.

Ключевые слова: эпоксидная смола, армирующий материал, формование, модификация, наноимпульсная обработка

The article presents a new method for molding products from epoxy resin. The technical problem to be solved by the invention developed by the authors of the article is to reduce the duration of the product formation cycle. In this work, the problem is solved by nanopulse treatment of epoxy resin during the curing process.

Keywords: epoxy resin, reinforcing material, molding, modification, nanopulse processing

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-50-52

Введение

При ремонте и модернизации технологического оборудования одним из инновационных решений является замена деталей из металлических материалов на изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидных смол «холодного» отверждения. Такое направление обусловлено тем, что ПКМ обладают высокой удельной прочностью, превосходящей традиционные конструкционные материалы, такие как стали, чугуны, латуни, бронзы и др. Применение ПКМ также обеспечивает снижение массоемкости механизмов и машин и снижение производственных затрат за счет экономии металлических материалов, уменьшения трудозатрат на производство изделий.

Важнейшими научно-практическими задачами при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов являются получение материалов с повышенными физико-механическими свойствами и сокращение продолжительности цикла формования изделия. Одним из путей решения задачи по достижению качественных показателей ПКМ является модификация полимерного связующего. На современном этапе развития науки о ПКМ существует большое многообразие методов модификации эпоксидного связующего [1-5]. В работе [6] научно обосновано применение предварительной электрофизической обработки полимерного связующего электромагнитными импульсами и волнами. Эффективность такого подхода экспериментально подтверждена результатами исследований механических свойств стеклопластика. Установлено, что применение предварительной электрофизической обработки эпоксидного связующего путем совместного воздействия наносекундными электромагнитными импульсами и электромагнитным переменным полем в течение 25 мин позволяет повысить прочностные свойства изделий из стеклопластика в 1,6–1,8 раза.

Анализ известных способов формования изделий из эпоксидной смолы на основе электроимпульсной обработки эпоксидного связующего [6], включающих стадии формования, отверждения и механической обработки заготовки, позволил выявить общие их недостатки, а именно: высокая трудоемкость процесса изготовления изделия, несовершенство технологической оснастки, высокие затраты времени на предварительную электрофизическую обработку связующего, повышенная длительность стадии формования, что является причиной снижения качества изделия.

Цель данной работы – разработка технического решения, обеспечивающего непрерывность процесса формования изделий из эпоксидной смолы с использованием наноимпульсной обработки связующего непосредственно во время формования.

Экспериментальные исследования

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния обработки наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на вязкость эпоксидного связующего, применяемого в производстве армированных ПКМ. В данной работе в качестве объекта исследования выбрана наиболее перспективная в производстве армированных ПКМ термореактивная эпоксидная смола YD-114 (производитель KUKDO Chemical Co. Ltd., Южная Корея), представляющая собой жидкую эпоксидную смолу типа бисфенола А, разбавленную алифатическим глицидиловым эфиром (С12-С14). Для контроля вязкости обработанных НЭМИ термореактивных смол применяли вискозиметр Геплера с падающим шариком. Для наноимпульсной обработки эпоксидной смолы применяли экспериментальную установку, конструкция и технические характеристики которой подробно изложены в [6]. На первом этапе экспериментального исследования определяли вязкость смолы в исходном состоянии, без добавления отвердителя. Впоследствии определяли вязкость 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°С.

Графическая интерпретация зависимости динамической вязкости исследуемой термореактивной смолы от продолжительности обработки НЭМИ изображена на рис. 1. Анализ полученной зависимости позволяет констатировать факт снижения динамической вязкости 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 15, 20, 25 и 30 минут не влияет на изменение её динамической вязкости.



Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной смолы YD-114 от продолжительности обработки НЭМИ.

Изменение вязкости смол может быть объяснено конформационными изменениями молекул олигомеров под действием импульсного поля, в котором одновременно присутствиют магнитная и электрическая составляющие НЭМИ. Тогда разумно рассматривать поведение растворов термореактивных смол под действием НЭМИ как поведение вязких систем, обладающих как тиксотропией, так и реопексией. Тиксотропное поведение эпоксидной смолы явно проявляется в период продолжительности обработки НЭМИ в первые 10 минут. Дальнейшая обработка данной смолы НЭМИ приводит к ионизации активных групп молекул, что способствует образованию полярных связей между молекулами смолы и стабилизирует её вязкость, уменьшая тиксотропные свойства.

Продолжительность стадии пропитки армирующего материала эпоксидной смолой зависит в значительной степени от скорости пропитки материала, в соответствии с выражением [6]:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{r \cdot \gamma_{\text{жr}} \cdot \cos\theta}{4\eta h}$$

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

Таким образом, при условии, что пропитываемый армирующий материал имеет некоторые постоянные значения $\gamma_{\text{жD}}$ θ , *r* и *h*, уменьшение значения вязкости эпоксидной смолы, вызванное наноимпульсной обработкой, приведет к снижению продолжительности цикла пропитки и повышению производительности технологического процесса формования изделия в целом.

Новый способ формования

Технической задачей, на решение которой направлено разработанное авторами статьи изобретение [7], является снижение продолжительности цикла формирования изделия. В данной работе поставленная задача решается за счет наноимпульсной обработки эпоксидной смолы в течение процесса её отверждения.

На рис. 2 приведена схема установки для осуществления нового способа формования изделий из эпоксидной смолы, техническая сущность которого заключается в реализации наноимпульсной обработки пакета заготовки формируемого изделия из армирующего материала, пропитанного эпоксидной смолой с отвердителем и разрезанного на мерные отрезки, во время отверждения эпоксидной смолы. На рис. 3 изображены схемы расположения электродов относительно плоскостей формуемого изделия.



Рис. 2. Схема установки для осуществления нового способа формования изделий из эпоксидной смолы.

Установка включает раскатное устройство 1 армирующего материала 2, емкость 3 для эпоксидной смолы 4, валики 5 для отжима эпоксидной смолы с пропитанного армирующего материала 6, отрезное устройство 7 пропитанного и отжатого армирующего материала 8, стол 9 для формования пакета заготовки изделия 10, генератор наносекундных электромагнитных импульсов 11, провода электропитания 12 электродов излучения наносекундных электромагнитных импульсов 13, камеру 14 для электроимпульсной обработки сформованного пакета из армирующего материала, пропитанного эпоксидной смолой с отвердителем.



Рис. 3. Схема расположения электродов относительно плоскостей формуемого изделия: а – продольное расположение; б – поперечное расположение.

Способ реализуется следующим образом. Предварительно смешанную с отвердителем эпоксидную смолу 4 загружают в жидком состоянии в емкость 3, в которой пропитывают армирующий материал 2, подаваемый с раскатного устройства 1. Затем пропитанный армирующий материал 6 отжимают от излишков эпоксидной смолы валиками 5. Далее пропитанный и отжатый армирующий материал 8 разрезают на мерные отрезки при помощи отрезного устройства 7. На столе 9 формируют пакет 10 заготовки изделия из композита, который подают в камеру 14 для наноимпульсной обработки сформованного пакета из армирующего материала, пропитанного связующим во время отверждения. Для создания давления прессования на пакет 10 заготовки формуемого изделия создают вакуум в камере 14, а затем включают генератор 11 и через электропитательные провода 12 на электроды 13 подают наносекундные электромагнитные импульсы. После отверждения связующего полученный композитный материал отправляют на дальнейшую механическую обработку.

При наноимпульсной обработке пакета 10 заготовки формируемого изделия электроды 13 располагают либо поперечно (рис. 2а), либо продольно (рис. 2б) относительно плоскостей формуемого изделия в зависимости от конфигурации изделия.

Проведение обработки пакета 10 заготовки формируемого изделия наносекундными электромагнитными импульсами во время его отверждения позволяет отказаться от оснастки, необходимой для предварительной обработки эпоксидной смолы в жидкой фазе, что существенно упрощает технологию производства изделий из эпоксидной смолы и способствует снижению продолжительности цикла формования изделия.

Выводы

В отличие от аналогов, представленный в данной работе способ обеспечивает уменьшение продолжительности цикла формирования изделия за счет двух эффектов, которые дополняют друг друга: снижение динамической вязкости эпоксидной смолы, вызванное наноимпульсной обработкой; проведение наноимпульсной обработки пакета заготовки формируемого изделия из армирующего материала, пропитанного эпоксидной смолой с отвердителем и разрезанного на мерные куски, непосредственно во время отверждения эпоксидной смолы. Данный способ рекомендуется как для производства новых изделий из ПКМ с целью замены на аналогичные из металлических материалов, так и для осуществления регулируемого процесса отверждения связующего в изделиях из композиционных материалов при их ремонте.

Финансирование работы

Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» 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. С-Пб.: Профессия. 2020. 576 с. https://znanium.com/ catalog/document?id=414503.
- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокомпозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319c.https://www.icp.ac.ru/media-store/FILES/History_of_institute/ Irzhak2.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.

- Варанкина Г.С., Русаков Д.С., Партенадзе С.Г. Теоретическое обоснование использования природных минеральных модификаторов для синтетических смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. №1. С. 16–22. https://elibrary.ru/item.asp?id=50140301.
- Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: свойства, структура, технологии /под. ред. А.А. Берлина. СПб: Профессия, 2018. 558 с. https://znanium. ru/catalog/document?id=131352.
- Еренков О.Ю. Стеклопластик повышенной прочности. Курск: Университетская книга, 2021. 185 с. https://elibrary.ru/item. asp?id=46550917.
- Патент №2811868 Российская федерация, (51) МПК В 29 С 41/04. Способ формования изделий из эпоксидной смолы / Еренков О.Ю., Исаев С.П., Дорофеев Е.П., Ри Э.Х., Яворский Д.О. Опубликовано 18.01.2024. https://new.fips.ru/registersdocview/ fips servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2811868&TypeFile=html.