

2025

№3

ИЮНЬ

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ
МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства

- ◇ Полимерные композиционные материалы на основе поливинилацетата и эпоксидных смол с высокими демпфирующими свойствами.
А.И. Сятковский, И.Д. Симонов-Емельянов 3
- ◇ Свойства эластичных электропроводящих композитов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена.
А.Б. Глазырин, М.И. Абдуллин 6
- ◇ Физико-механические свойства акрилонитрил-стирол-акрилата в зависимости от степени заполнения при аддитивном производстве.
А.П. Васильев, А.А. Дьяконов, А.М. Спиридонов, А.А. Охлопкова 10
- ◇ Влияние вязкоупругого полимерного слоя на эффективность диссипации энергии в трехслойных композитах металл-полимер-металл.
А.И. Сятковский, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Ю. Кирпичников 15
- ◇ Исследование ударной вязкости композиции на основе эпоксидного олигомера и полисульфона при низких климатических температурах.
Ю.Ю. Федоров 18

Синтез и технология

- ◇ Изучение механизма инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле методом DFT на квантовом уровне.
В.А. Бабкин, Н.С. Минаев, Д.С. Андреев, В.С. Белоусова, М.И. Арцис 21

Анализ и методы расчёта

- ◇ Оптимизация процесса сополимеризации бутадиена со стиролом с целью достижения заданных характеристик продукта.
Э.Н. Мифтахов, И.Ш. Насыров 25

- ◇ Теплообмен и диспергирование при течении неньютоновской композиции в сходящемся канале. *А.В. Баранов* 30

Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Модификация эпоксидных смол жидкими продуктами переработки растительных отходов.
Р.Р. Яруллин, Н.В. Бойченко, М.В. Слобожанинова 33

Применение

- ◇ Применение катионных флокулянтов ионенового типа для очистки воды от красителей (обзор).
О.А. Казанцев, И.Р. Арифутлин, С.А. Ожогин, М.В. Савинова, Е.Б. Спицына, Я.В. Долинов, К.В. Шишин 37
- ◇ Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором.
М.В. Головатенко, Н.М. Чалая, И.Н. Цапенко, К.М. Мараховский, О.В. Каданцева 42

Переработка

- ◇ Влияние опережающего поверхностного деформирования на качество обработанной резанием поверхности термореактивных полимерных материалов.
О.Ю. Еренков, Д.О. Яворский 46
- ◇ Изменение молекулярных и термических характеристик термопластичного биоразлагаемого сополимера в FDM-процессе.
Е.Г. Киселев, А.В. Демиденко, Т.Г. Волова 49

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

Обращаем Ваше внимание, что статья должна обязательно содержать краткую аннотацию на русском и английском языках, а также ключевые слова на русском и английском языках.

Список литературы должен быть оформлен согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5-2008 "Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления".

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: www.plastics-news.ru

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения)

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

Согласно новым требованиям ВАК аспирантам по биологическим, географическим, физико-математическим и химическим отраслям науки нужно опубликовать не менее двух статей, одну из которых — в изданиях категории K1 или K2 либо в RSCI.

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ЗАМЕСТИТЕЛИ

ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

д.т.н., проф. В.П. Луконин

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Подписано в печать 27.06.2025 г.

Формат 60х90/8

Печать цифровая

Уч.-изд. листов 10

Тираж 500 экз.

Заказ 596

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

тел.: +7 495 478-10-78

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Возрастное ограничение **16+**

Цена свободная

Полимерные композиционные материалы на основе поливинилацетата и эпоксидных смол с высокими демпфирующими свойствами

Polymer composites based on polyvinyl acetate and epoxy resins with high damping properties

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²

A.I. SYATKOVSKIY¹, I.D. SMONOV-EMEL'YANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

¹ Plastpolymer JSC, St.Petersburg, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

nauka@plastpolymer.com

В работе исследованы реологические, реокинетические, структурные и демпфирующие свойства заливочных компаундов на основе смесей пластифицированного ПВА с эпоксидными олигомерами.

Установлено, что в процессе отверждения эпоксидного олигомера происходит фазовое разделение компонентов в смеси с образованием гетерогенной структуры со сверхвысокими диссипативными свойствами в области низких частот в температурном интервале от минус 5°C до плюс 25°C, что обеспечивает высокоэффективное демпфирование в металлических конструкциях, содержащих внутренние узкие полости

Ключевые слова: поливинилацетат, пластифицированные композиции, эпоксидные смолы, компаунды, вибропоглощающие свойства, демпфирующие материалы

The rheological, rheokinetic, structural and damping properties of casting compounds based on mixtures of plasticized PVA with epoxy oligomers have been investigated.

It was found that in the process of epoxy oligomer curing phase separation of components in the mixture occurs with the formation of heterogeneous structure with ultra-high dissipative properties in the low frequency region and temperature range from minus 5°C to plus 25°C which provides highly effective damping in metal structures containing internal narrow cavities.

Keywords: polyvinyl acetate, plasticized compositions, epoxy resins, compounds damping properties, damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-3-5

Сверхвысокие диссипативные (СВД) свойства поливинилацетата (ПВА) придают материалам на его основе уникальные демпфирующие свойства при работе в составе различного рода металл-полимерных конструкций [1, 2]. В ряде ответственных позиций судостроения при защите от вибраций изделий из металла с внутренними узкими полостями сложных конфигураций [3, 4] возникает задача создания полимерных заливочных компаундов, обеспечивающих после их отверждения внутри полости получение материала с высокими диссипативными потерями.

Целенаправленная модификация сетчатых олигомеров эластомеров приводит к образованию гибридных гетерофазных структур типа полувзаимопроникающей (полу-ВПС) и взаимопроникающей (ВПС) сеток [5–8]. В качестве жестких сшитых матриц, как правило, используют отвержденные эпоксидные смолы, на основе которых можно получить вибропоглощающие материалы с диссипативной способностью, определяемой температурами стеклования эластомеров и сшитых олигомеров, с конструкционными характеристиками, обусловленными трехмерной структурой олигомерного компонента после отверждения [7, 8]. Задача создания вибропоглощающего материала со сверхвысокими диссипативными свойствами, способного заполнять и работать в узких внутренних полостях металлоконструкций, требует внесения определенных коррективов в общий подход.

Металлические конструкции, содержащие внутренние узкие полости, заполненные вибродемпфирующим полимерным материалом, могут быть отнесены к «сэндвичевым» конструкциям, в которых определяющим эффективностью демпфирования параметром является коэффициент механических потерь полимерного материала, тогда как силовые нагрузки воспринимают внешние армирующие металлические слои [9]. В свою очередь, коэффициент механических потерь полимерного материала обратно пропорционален его модулю упругости. Следовательно, основной вклад в вибропо-

глощение сшитых гетерогенных гетерофазных компаундов будет вносить эластичный компонент, однако возникают две проблемы, связанные с обеспечением его максимального содержания и снижением вязкости компаундов [7, 8].

Ниже приведены основные требования к заливочным полимерным компаундам со сверхвысокими вибропоглощающими свойствами для заполнения узких полостей сложной конфигурации в различных конструкциях:

- при температуре максимального вибропоглощения значение максимального коэффициента потерь ($\eta_{\max}$) должно составлять не менее 1,5;
- температура заливки компаунда во внутренние полости конструкции не должна превышать 100°C;
- динамическая вязкость компаунда при температуре его заливки не должна превышать 3 Па·с;
- компаунд должен сохранять вязкость не более 3 Па·с при температуре заливки в течение не менее 60 мин., чтобы обеспечить равномерное заполнение узкой полости конструкции.

Пластифицированные полимерные материалы на основе ПВА обладают СВД свойствами [1, 2], однако их вязкость даже при высоких температурах (110–120°C) достигает всего 3–5 10^3 Па·с, что не позволяет осуществлять заполнение внутренних узких полостей различных конструкций.

Комплексные исследования были направлены на снижение вязкости пластифицированных полимерных материалов на основе ПВА со сверхвысокими диссипативными свойствами и разработку низковязких (≤ 3 Па·с) отверждаемых заливочных компаундов и прочных полимерных материалов с высокими демпфирующими характеристиками.

Поливинилацетат не имеет в составе макромолекул групп, активных по отношению к эпоксидным группам, поэтому в результате смешения исходных компонентов можно получить молекулярные

структуры типа полу-взаимопроникающих сеток [6–8]. Для таких систем, как правило, характерны сравнительно низкие значения прочностных показателей, что в случае их заливки в замкнутые металлические полости не имеет принципиального значения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимеров выбрали ПВА марок М100, М50 и М10 (ТУ 2215-001-98514529-2007). Для приготовления пластифицированных композиций ПВА с различной температурой стеклования и высоким значением коэффициента потерь ($\eta_{\max}$) использовали пластификатор трибутилфосфат (ТБФ) (ТУ 2435-305-05763458—01), обладающий низкой вязкостью.

Для образования сшитого полимера-матрицы в качестве исходных компонентов применяли: эпоксидную смолу марки 128 (ГОСТ 10587–84), ЭД-20 (ГОСТ 10587–84); Оксилин 6Б (ТУ 2225-504-04872688–2009), Лапролат 803 (ТУ 2226-034-10488057–2003), Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057–2010), Лапроксид 702 (ТУ 2225-044-10488057–2008); отвердители: УП 0633М (ТУ 2494-505-04872688–2010), Джеффамина Т403 производства фирмы Huntsman и алифатический диамин АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423–2004).

Исследование температурных зависимостей физико-механических характеристик полимерных материалов осуществляли на приборе DMA 8000 фирмы PerkinElmer в режимах растяжения в интервале температур от минус 50°C до плюс 60°C при частоте 1 Гц и скорости сканирования 1°C в минуту.

Измерение параметров молекулярно-массового распределения полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии при температуре 35°C на хроматографе Waters-2414 (США). Время истечения и вязкость полимер-эпоксидных компаундов при различных температурах определяли по ГОСТ 8420–2022 на вискозиметре ВЗ-4.

Реологические характеристики и зависимости динамической вязкости полимерных материалов от температуры при постоянной скорости сдвига определяли на Discovery Hybrid Rheometer (DHR Series, TA Instruments, США). Микрофотографии структуры заливочных компаундов получали на микроскопе СЭМ Zeiss Merlin (Германия). Твердость полимерных композиций по Шору определяли по ГОСТ 24621–91 на приборе «Твердомер ТВР-А» (Россия).

Основные результаты исследований

Для максимального снижения вязкости систем на основе пластифицированного ПВА в качестве полимерной основы вместо марки ПВА М-100, использующейся для получения типорядов пленочных материалов, были использованы более низкомолекулярные марки М-50 и М-10.

В таблице 1 приведены зависимости вязкости 1-молярных растворов ПВА в бензоле для марок ПВА с различной молекулярной массой.

Таблица 1. Характеристики марок ПВА с различной молекулярной массой.

Марка ПВА	Вязкость*, мПа·с	$M_w \times 10^{-3}$, Daltons	$M_n \times 10^{-3}$, Daltons
М-10	11	135	35
М-50	48	243	47
М-100	96	601	100

* вязкость 1-молярного раствора ПВА в бензоле при 20°C.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, использование в композиции ПВА марки М-10 взамен марки М-100 позволяет существенно снизить вязкость раствора полимера, и таким образом открывается возможность для увеличения концентрации полимера в растворе при сохранении его вязкости в заданных пределах.

Несмотря на различие в молекулярной массе, все три марки ПВА имеют высокий коэффициент механических потерь (рис. 1), достигающий максимальных значений $\eta_{\max} = 2,5$ при температуре стеклования $T_g \approx 45^\circ\text{C}$. Полимерные материалы с более низкими значениями T_g получают при введении в ПВА различного количества пластификатора [1, 2]. Поэтому, в принципе, все три марки ПВА можно использовать для создания материалов со сверхвысокими диссипативными свойствами, однако марка ПВА М-10 имеет существенно более низкую вязкость в растворах по сравнению с марками М-50 и М-100 (таблица 1).

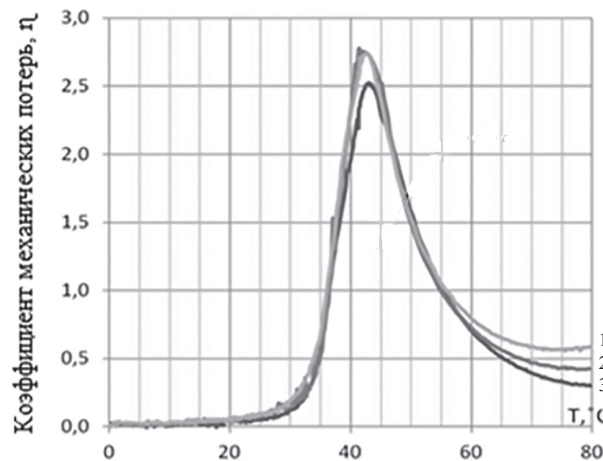


Рис. 1. Спектры ДМА для различных марок ПВА: 1 – М-10, 2 – М-50; 3 – М-100.

Композиция на основе ПВА с пластификатором ТБФ при содержании ТБФ ~50 масс.% имеет $\eta_{\max} = 2,3$ и $T_{\eta\max} = 0^\circ\text{C}$, а при содержании 40 масс.% – $\eta_{\max} = 2,5$ и $T_{\eta\max} = +12^\circ\text{C}$. По значениям коэффициентов механических потерь эти композиции эквивалентны сверхвысокодемпфирующим материалам ВПНС-4 и ВПС-2,5, соответственно [1]. Поэтому они были выбраны в качестве базовых при разработке заливочных компаундов марок КВПНС-4Э и КВПНС-2,5Э.

В качестве компонентов для образования сшитого полимера-матрицы исследовали смолы с эпоксидными и циклокарбонатными активными группами: смола марки YD-128 (Корея), ЭД-20 (ГОСТ-10587-84, Россия), оксилин 6Б (АО «БСК», Россия), лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010), лапроксид 702 (ТУ 2225-044-10488057-2008), лапролат 803 (НПП «Макромер», Владимир), а также их смеси с различным соотношением компонентов. В качестве отвердителей использовали УП 0633М (ТУ 2494-552-00203521-99), джефамин 403 (диамин на основе окиси пропилена, Китай) и алифатический диамин АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004).

Необходимость соблюдения перечисленных выше основных требований для заливочных компаундов существенно сужает возможности варьирования их составов. Проведенные исследования позволили рекомендовать составы с оптимальным сочетанием свойств на основе смеси 60% (ПВА + ТБФ) и 40% (смесь смола марки 128 + лапролат 803) с отвердителем «Джефамин 403». Массовое соотношение смола/отвердитель рассчитывали, исходя из стехиометрии реакции отверждения. Разработаны два заливочных компаунда марки КВПНС-2,5Э и КВПНС-4Э с разным соотношением ПВА/ТБФ.

Одним из важных технологических параметров в процессах заливки компаундов является вязкость и ее зависимость от температуры и времени (таблица 2).

Таблица 2. Вязкость и время истечения заливочных компаундов КВПНС-4Э и КВПНС-2,5Э.

Т компаунда	Время после смешения с отвердителем, мин	Компаунд КВПНС-4Э		Компаунд КВПНС-2,5Э	
		Время истечения, с	Вязкость, Па·с	Время истечения, с	Вязкость, мм²/с
60	15	> 3600	> 5,0	> 3600	> 5,0
70	15	570	~2,8	610	~3,0
80	15	–	–	–	–
90	15	220	1,0	260	1,2
80	30	330	1,5	370	1,6
80	60	440	2,0	450	2,1
80	90	610	3,0	610	3,0
80	150	–	–	–	–

На основании представленных в таблице 2 данных о времени истечения и вязкости заливочных компаундов КВПНС-2,5Э и КВПНС-4Э при различных температурах была установлена

рациональная температура заливки, равная примерно 80°C. Более высокая температура заливки компаунда в узкие полости конструкции приводит к быстрому повышению вязкости, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя узла загрузки во время процесса заполнения.

Исследование кинетики отверждения композиций показало, что при температуре 80–90°C компаунд сохраняет вязкость в пределах 2,0–3,0 Па·с в течение 1,5 часов, что обеспечивает комфортные условия для его заливки во внутренние полости предварительно нагретых до этой температуры металлических конструкций.

Время полного отверждения заливочных компаундов КВПС-2,5Э и КВПНС-4Э при температуре 80°C составляет около 60 час, время гелеобразования с потерей текучести – 150 мин, а время полного отверждения компаундов при $T = 23^\circ\text{C}$ достигает примерно двадцати суток.

Реакцию отверждения контролировали с помощью золь-гель анализа конечного продукта. Так, для компаунда КВПНС-4Э массовое соотношение исходных компонентов в смеси составляло: (ПВА+ТБФ) – 60% и (весовое содержание в компаунде компонентов, образующих шитую систему) – 40%. После завершения реакции отверждения, за четверо суток обработки компаунда в экстракторе изопропанолом и ацетоном доля геля фракции составила около 42% и около 40%, соответственно. Это свидетельствует о том, что реакция отверждения прошла практически полностью, а ПВА и ТБФ, не вошедшие в структуру шитой матрицы, экстрагируются из компаунда. Таким образом, полученные компаунды представляют собой структуры типа полувзаимопроникающих сеток.

После завершения реакции отверждения получают непрозрачные, эластичные материалы с твердостью по Шору А/15 от 12 до 15 ед.

Исследование структуры отвержденного заливочного компаунда КВПНС-4Э показало, что в процессе реакции отверждения происходит разделение компонентов и формирование гетерогенной структуры, содержащей сферические глобулы пластифицированного полимера (ПВА + ТБФ) со средним диаметром глобул 6,79 мкм (рис. 2).

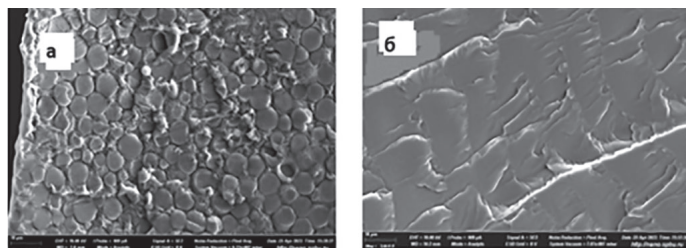


Рис. 2. Микрофотографии среза и отвержденной смолы на основе смеси (смола 128 + лапдолат 803), не содержащей пластифицированного ПВА (а), и компаунда КВПНС-4Э (б). Увеличение 2000 раз.

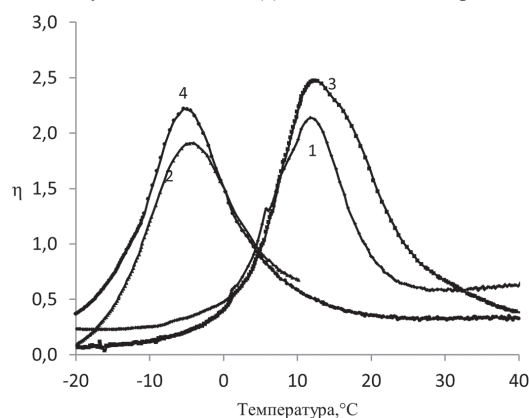


Рис. 3. Зависимость коэффициента механических потерь η от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для компаундов КВПС-2,5Э (1) и КВПНС-4Э (2) и полимерных пленок ВПС-2,5 (3) и ВПС-4 (4).

Полученные заливочные компаунды КВПНС-4Э и КВПС-2,5Э имеют соответственно значения максимального коэффициента механических потерь $\eta_{\text{с max}} = 2,1$ и 2,3 и температуры максимального демпфирования $T_{\eta \text{ max}}$ – минус 5°C и плюс 13°C, что практически эквивалентно аналогичным параметрам для пленочных полимерных материалов ВПС-4 и ВПС-2,5 (рис. 3).

Компаундом КВПНС-4Э была осуществлена заливка стального макета сложного профиля размером 60×30×55 мм, содержащего протяженную по всей длине внутреннюю узкую полость (максимальная ширина 5 мм). Результаты исследования частотных спектров входной вибровозбудимости заполненной компаундом стальной модели при температуре плюс 5°C показывают увеличение средней эффективности демпфирования резонансных сигналов [9] в низкочастотном диапазоне 1–300 Гц на 5–7 дБ по сравнению с монолитным стальным макетом, что позволило решить техническую проблему, связанную с вибрацией.

Литература

1. Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, №7. С. 881–887. DOI: 10.1134/S0044461819070090.
2. Сятковский А.И. Термопластичные пленочные материалы для демпфирования инженерных конструкций // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 48–52. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-48-52.
3. Никифоров А.С. Вибропоглощение на судах. Л.: Судостроение, 1979. 287 с.
4. Ионов А.В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб.: ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова. 2000. 348 с.
5. Roland C.M. Interpenetrating Polymer Networks (IPN): Structure and Mechanical Behavior. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. DOI 10.1007/978-3-642-36199-9_91-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
6. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 328 с.
7. Незвицкая Н.Н. Разработка олигомер-эластомерных композиционных вибропоглощающих материалов конструкционного назначения: дис... канд. тех. наук: СПб. 05.17.06, 2000. 149 с.
8. Debdata Ratna. Handbook of Thermoset Resins. Published by Smithers Rapra. 2009. P. 410.
9. Кирпичников В.Ю. Резонансная вибрация и звукоизлучение инженерных конструкций. СПб.: Изд-во БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова. 2023. 234 с.

Свойства эластичных электропроводящих композитов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена

Properties of elastic conductive composites based on syndiotactic 1,2-polybutadiene

А.Б. ГЛАЗЫРИН, М.И. АБДУЛЛИН

A.B. GLAZYRIN, M.I. ABDULLIN

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Ufa University of Science and Technology, Mocsow, Russia

glaab@inbox.ru

Изучены свойства пластифицированных электропроводящих полимерных материалов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащего в качестве наполнителя наноразмерный углерод. Рассмотрено влияние содержания углеродного наполнителя и пластифицирующих добавок на свойства полимерных композитов: электропроводность, текучесть полимерного расплава, параметры стеклования и плавления, физико-механические характеристики.

Определены условия переработки электропроводящих полимерных композитов из расплава методами экструзии или 3D-печати. Получены образцы эластичных электропроводящих материалов, которые могут найти применение в качестве механосенсорных датчиков и элементов электрических схем.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2-полибутадиен, технический углерод, пластификаторы, электропроводящие полимерные композиты

The properties of plasticized electrically conductive polymer materials based on syndiotactic 1,2-polybutadiene containing nanosized carbon as a filler have been studied. The influence of the content of carbon filler and plasticizing additives on the properties of polymer composites is considered: electrical conductivity, polymer melt fluidity, glass transition and melting parameters, physical and mechanical characteristics. The conditions for processing electrically conductive polymer compounds from the melt by extrusion or 3D printing were determined. Samples of elastic conductive materials have been obtained that can be used as mechanosensors and elements of electrical circuits.

Keywords: syndiotactic 1,2-polybutadiene, carbon black, plasticizers, conductive polymer composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-6-9

Датчики, функциональные механизмы, роботы – все эти устройства находят широкое применение в различных областях науки и техники. Большой практический интерес для использования в устройствах такого рода представляют эластичные токопроводящие полимерные материалы, содержащие эластомерную матрицу и проводящий углеродный наполнитель [1, 2]. Применение таких материалов позволяет создавать относительно дешевые и высокоточные датчики линейного перемещения, тензодатчики и другие функциональные устройства [3].

Одним из важных требований к таким материалам является возможность получения на их основе изделий различной конфигурации для последующей интеграции в функциональные механизмы и устройства [4–6]. Трехмерная (3D) печать является одним из удобных способов получения такого рода материалов и изделий.

Перспективным материалом для производства эластичных трехмерных прототипов являются термоэластопласты, которые сочетают высокие механические свойства с эластичностью и способностью легко перерабатываться в вязко-текучем состоянии [7]. Это позволяет применять их в различных технологиях переработки, основанных на формировании изделий из полимерных расплавов, в том числе в технологии трехмерного прототипирования FDM (Fused Deposition Modeling) [8].

К числу относительно новых промышленных термоэластопластов относится синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ) [9]. Ранее была показана возможность получения на основе этого полимера, наполненного техническим углеродом, электропроводящих композиций для 3D-печати [10–12]. Однако введение углеродного наполнителя в полидиен сопровождается существенной потерей текучести полимерного расплава и уменьшением эластичности материала. Как следствие, такие электропроводящие композиты представляют собой жесткие и хрупкие материалы, непригодные для изготовления эластичных изделий.

Цель работы – изучение возможности получения эластичных электропроводящих полимерных материалов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и последующего их использования в технологии трехмерного прототипирования.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных композиций был использован синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ) производства ОАО «Ефремовский завод СК» (ТУ 38.303-02-72–2004) со следующими характеристиками: средняя молекулярная масса $M_w = 128 \cdot 10^3$, $M_n = 71.6 \cdot 10^3$, степень кристалличности 18%, температура плавления 46°C. В качестве наполнителя в составе полимерных композиций применялся наноразмерный технический углерод (техуглерод) марки Printex XE-2B (в форме порошка) (CAS 1333-86-4) производства Orion Engineered Carbons LLC. В составе полимерных композиций были использованы пластификаторы – ди-(2-этилгексил)фталат (ДОФ) (ГОСТ 8728–88) и продукт ПН-6 («Пластификатор нефтяной», ТУ 38.1011217–89, ЛУКОЙЛ).

Предварительное смешение композиций проводили в стальном лабораторном смесителе при комнатной температуре в течение 10 мин при скорости вращения мешалки 440 мин⁻¹. Полимерные композиты получали на лабораторном одношнековом экструдере HAAKE RheomEx 19/25 OS (Thermo Scientific, США) (диаметр шнека 19 мм, отношение $L/D = 25$, скорость вращения шнека 120 об/мин, температура в цилиндре 145 ± 5°C).

Для определения удельного объемного электрического сопротивления (ρ) полимерного материала были использованы цилиндрические филаменты длиной 20 ± 0,05 мм и диаметром 4 ± 0,04 мм, полученные экструзией. Измерение электрического сопротивления образцов осуществляли контактным способом (ГОСТ 20214–74) с относительной погрешностью ±0,5% с использованием мультиметра MastechMy 64 (Precision Mastech Enterprises Co., Ltd.,

Гонконг) с диапазоном измерений от 0,1 до 10^6 Ом. Удельную электрическую проводимость композитов (σ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1/\rho \quad (1)$$

Физико-механические свойства полимерных материалов при растяжении определяли по ГОСТ 11262–2017 при 25°C на испытательной машине AGS-10kNX (Shimadzu, Япония) (образцы типа 1, скорость раздвижения зажимов: 1 мм/мин – при определении модуля упругости; 5 мм/мин – при определении других характеристик). Модуль упругости (E) композитов при растяжении определяли по деформационной кривой согласно ГОСТ 9550–81 (ISO 527) (интервал удлинений при определении модуля упругости от 0,06% до 0,26%). Использовали образцы, полученные прессовым методом на гидравлическом прессе AutoMH-NE (Carver, США) при 170°C, усилие прессования 1220 кгс. Измерение электрического сопротивления образцов проводили с применением микроконтроллера Atmega-8 (диапазон измерения от 0,1 до 10^9 Ом) с точностью $\pm 0,1\%$. Обработку результатов физико-механических испытаний выполняли с использованием метода МНК [13].

Температуры стеклования и плавления полимерных продуктов определяли с применением прибора DSC-1 (Mettler Toledo AG, Швейцария) в интервале от минус 60°C до плюс 120°C при первом нагреве при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов определяли с использованием экструзионного пластометра ИИРТ-АМ (НПО «Химвтоматика», Россия) согласно ГОСТ 11645–2021 (ISO 1133) в интервале температур от 130°C до 170°C при нагрузке 98 Н (капилляр диаметром 2,095 мм, длиной 8 мм).

Обсуждение результатов

Введение наноразмерного техуглерода в состав СПБ сопровождается существенным изменением электрических свойств полимера. Если исходный полимерный продукт является типичным диэлектриком [$\sigma = 10^{-14}$ (Ом·м) $^{-1}$], то углеродсодержащие композиты обладают значительно более высокой электропроводностью – до значений σ порядка 10^{-1} (Ом·м) $^{-1}$ (рис. 1, кривая 1). Зависимость логарифма удельной электропроводности $\lg\sigma$ материала на основе СПБ от содержания нанотехуглерода имеет S-образный вид (рис. 1). Композит проявляет электропроводность ($\lg\sigma$ больше, чем -6 Ом·м $^{-1}$) уже при содержании в СПБ техуглерода в количестве 2,5 масс.ч. Увеличение количества углеродного наполнителя до 15 масс.ч. сопровождается ростом электропроводности материала до значения $\lg\sigma -0,6$ Ом·м $^{-1}$. Дальнейшее повышение содержания наполнителя практически не приводит к изменению электропроводности композита (рис. 1, кривая 1). По-видимому, при указанном содержании техуглерода в структуре СПБ-композита достигается порог перколяции (реализуется возможность переноса электронов), и дальнейшее увеличение количества токопроводящего наполнителя не приводит к заметному росту электропроводности.

Присутствие в составе угленаполненной СПБ-композиции (содержание техуглерода 15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ) пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 приводит к некоторому снижению электропроводности материала (рис. 1, кривые 2 и 3). Так, при использовании в угленаполненной СПБ-композиции ДОФ или ПН-6 в количестве 30 масс.ч. наблюдается уменьшение величины $\lg\sigma$ композита от $-0,6$ до $-1,0$ и $-1,3$ Ом·м $^{-1}$, соответственно. Следует отметить, что СПБ-компаунды, содержащие не менее 15 масс.ч. техуглерода, характеризуются электропроводностью выше 10^{-2} Ом·м $^{-1}$ (рис. 1), что делает их пригодными для использования в качестве электропроводящих материалов [14].

Использование ДОФ или ПН-6 в составе угленаполненных СПБ-композиций оказывает, наряду с некоторым изменением электрических свойств, существенное влияние на физико-химические и деформационно-прочностные характеристики электропроводящего полимерного материала.

Установлено, что введение указанных пластификаторов в состав СПБ-композиций с техуглеродом приводит к заметному снижению температуры стеклования (T_g) материала и смещению интервала его высокоэластического состояния в область более низких температур (табл. 1). Так, температура стеклования композита, содержащего 30 масс.ч. ПН-6, примерно на 18°C ниже T_g

исходного угленаполненного СПБ (табл. 1). Композиты, содержащие ПН-6, характеризуются более низкой T_g , чем полимерные продукты с ДОФ (табл. 1). Снижение температуры стеклования пластифицированного полимера по сравнению с непластифицированным (ΔT_g) характеризует эффективность действия пластификатора [15].

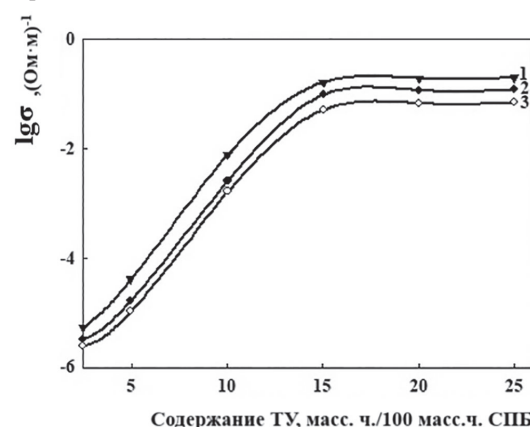


Рис. 1. Влияние содержания наноразмерного техуглерода (ТУ) на логарифм электропроводности $\lg\sigma$ полимерного материала на основе СПБ: 1 – без пластификатора; 2 – СПБ + 30 масс.ч. ДОФ; 3 – СПБ + 30 масс.ч. ПН-6.

Таким образом, ПН-6 и ДОФ оказывают заметное пластифицирующее действие на СПБ-композиции с наноразмерным углеродом, причем продукт ПН-6 как пластификатор более эффективен, чем ДОФ.

Таблица 1. Влияние содержания ДОФ и ПН-6 на параметры стеклования и плавления СПБ, содержащего 15 масс.ч. наноразмерного углерода.

Содержание пластификатора, масс.ч.	T_g , °C		$T_{пл}$, °C		$\Delta H_{пл}$, Дж/г	
	ПН-6	ДОФ	ПН-6	ДОФ	ПН-6	ДОФ
0	-18		46		1,88	
10	-29	-22	48	42	1,05	1,46
20	-32	-25	48	39	0,74	0,91
30	-36	-29	49	39	0,41	0,66
40	-37	-30	49	43	0,23	0,36

Следует отметить, что рассмотренные пластифицирующие агенты полностью совместимы с угленаполненным СПБ лишь до определенного их содержания в композиции: для ДОФ – порядка 30 масс.ч./100 масс.ч. СПБ, а для ПН-6 – не более 40 масс.ч. При более высоком содержании указанных добавок наблюдалось их частичное выпотевание на поверхность материала при хранении. Указанные количества пластифицирующих добавок следует считать максимально допустимыми для их применения в составе СПБ-композиций, содержащих наноразмерный углерод.

На термограммах угленаполненного СПБ-композита и исходного полимера, полученных методом ДСК, наблюдается эндотермический пик в области от 41°C до 56°C (табл. 1), обусловленный плавлением кристаллической фазы, присутствующей в структуре полимерных продуктов [9]. Введение в СПБ-композицию пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 сопровождается снижением энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) полимерной системы (табл. 1). Последнее следует связывать как с уменьшением относительного содержания полимера в композиции, так и с частичным разрушением кристаллической структуры СПБ при использовании пластифицирующих агентов, причем композиты с ДОФ характеризуются более высокими значениями $\Delta H_{пл}$ по сравнению с компаундами, содержащими продукт ПН-6.

С технологической точки зрения важно, что продукты ДОФ и ПН-6 оказывают существенное влияние на реологические свойства угленаполненного СПБ. Расплавы СПБ, содержащие техуглерод (15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ), характеризуются низкой текучестью – ПТР менее 0,1 г/10 мин (150°C, 98 Н) (рис. 2). Это значительно затрудняет переработку таких компаундов методами экструзии или 3D-печати и требует нежелательного использования высоких температур. Введение в состав угленаполненных СПБ-композиций ДОФ или ПН-6 приводит к существенному повышению текучести

полимерного расплава (рис. 2). Следует отметить, что композиции с ДОФ отличаются заметно более высоким значением ПТР, чем композиции с ПН-6. Так, ПТР угленаполненного композита (техуглерод 15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ), содержащего 30 масс.ч. ДОФ, составляет 3,4 г/10 мин, что в 2,2 раза выше, чем ПТР полимерной композиции с ПН-6 (рис. 2).

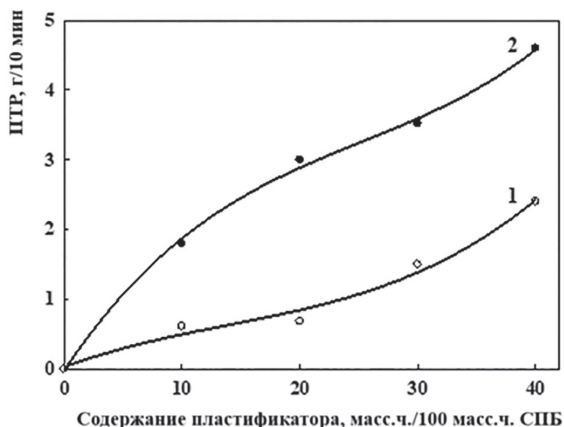


Рис. 2. Влияние содержания ПН-6 (1) и ДОФ (2) на ПТР СПБ-композиций, содержащих наноразмерный углерод (15 масс. ч.) при 150°C и нагрузке 98 Н.

Использование ДОФ и ПН-6 в составе угленаполненных СПБ-композиций позволяет осуществлять их переработку при относительно невысоких температурах от 140°C до 150°C. Композиты с содержанием ДОФ или ПН-6 более 10 масс.ч. характеризуются реологическими свойствами (ПТР более 0,5 г/10 мин), достаточными для их переработки методом 3D-принтинга с использованием технологии FDM или экструзионного метода [8, 16].

Изучение деформационно-прочностных характеристик полимерных образцов при одноосном растяжении показало, что угленаполненные композиты на основе СПБ представляют собой жесткие и достаточно прочные пластики. Так, композит с содержанием техуглерода 15 масс.ч. /100 масс.ч. СПБ характеризуется относительно высоким значением прочности при разрыве $\sigma_p = 14,6$ МПа и низким относительным удлинением при разрыве $\epsilon_p = 15\%$ (табл. 2). Введение в состав угленаполненных СПБ-композиций пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 позволяет придать материалу эластические свойства, что важно с точки зрения практического применения полученных электропроводящих композитов.

Установлено, что при повышении содержания пластификаторов в композиции от 0 до 40 масс.ч. наблюдается практически линейное увеличение относительного удлинения при разрыве ϵ_p (табл. 2), что характеризует улучшение эластических свойств композитов. Обращает внимание, что для компаундов, содержащих продукт ПН-6, характерно существенно более высокое значение удлинения при разрыве, чем для материалов с ДОФ. Так, значение ϵ_p композиции с 30 масс.ч. ПН-6 в 11,7 и 2,4 раза выше, чем у исходной композиции и у композиции, содержащей такое же количество ДОФ, соответственно (табл. 2).

Использование ДОФ и ПН-6 в составе угленаполненного СПБ одновременно с улучшением деформационных свойств приводит к некоторому снижению прочности и модуля упругости полимерного материала (табл. 2). Прочность при разрыве σ_p СПБ-композиций, содержащих ДОФ и ПН-6, различается не столь существенно (табл. 2), но материалы с ДОФ имеют заметно более высокий (в 1,4–2,3 раза) модуль упругости при растяжении E (табл. 2) и способность к деформации – значение ϵ_p достигает от 175% до 210% (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства угленаполненных СПБ-композиций, содержащих ДОФ и ПН-6*.

Содержание пластификатора, масс.ч.	ДОФ			ПН-6		
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , кПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , кПа
0	14,6 ± 1	15 ± 1	973 ± 2	14,6 ± 1	15 ± 1	973 ± 2
10	7,9 ± 0,6	33 ± 2	392 ± 3	7,9 ± 0,3	53 ± 3	225 ± 2
20	6,0 ± 0,7	52 ± 4	234 ± 2	4,9 ± 0,4	93 ± 1	101 ± 1
30	4,0 ± 0,3	71 ± 3	83 ± 4	3,9 ± 0,2	175 ± 5	46 ± 1
40	3,1 ± 1	106 ± 5	51 ± 2	2,3 ± 0,1	210 ± 9	37 ± 2

* содержание нанотрубок 15 масс.ч. /100 масс.ч. СПБ.

Вместе с тем, следует отметить, что СПБ-композиты с содержанием ПН-6 и ДОФ более 40 масс.ч. обладают относительно низкой прочностью и проявляют при растяжении значительные пластические деформации, поэтому не могут быть рекомендованы для практического применения.

Следует отметить, что образцы СПБ-композитов с содержанием пластификатора от 20 до 30 масс.ч. проявляют при растяжении на величину до 50% полностью обратимые деформации, т.е. обладают выраженными эластическими свойствами. Последнее важно с точки зрения возможности применения полученных электропроводящих композитов в качестве элементов электронных устройств, работа которых связана с многократными деформациями, например, в качестве датчиков перемещения.

Таким образом, в зависимости от типа пластификатора, использованного в составе композита (ДОФ и ПН-6), и его содержания в компаунде, могут быть получены электропроводящие СПБ-материалы, различающиеся комплексом физико-механических свойств.

Выводы

1. Разработаны эластичные полимерные материалы на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, наноразмерного технического углерода марки Printex ХЕ-2В и пластификаторов ДОФ и ПН-6, обладающие электропроводностью до 10^{-1} (Ом·м) $^{-1}$.
2. Угленаполненные СПБ-композиты с содержанием пластификаторов ДОФ и ПН-6 от 10 до 30 масс.ч. обладают реологическими свойствами (ПТР более 0,5 г/10 мин), позволяющими перерабатывать их методом 3D-печати с использованием технологии FDM или экструзии.
3. Электропроводящие СПБ-композиты, содержащие ПН-6, характеризуются заметно более высокой растяжимостью (ϵ_p до 175%) и более низким модулем упругости (E до 46 кПа) по сравнению с компаундами на основе ДОФ. Используя пластификаторы ДОФ и ПН-6 и варьируя их содержание в композите (от 10 до 30 масс.ч.), можно получать электропроводящие СПБ-материалы с широким набором физико-механических характеристик.
4. Сочетание эластичности и электропроводимости композитов с возможностью переработки методом 3D-печати создает перспективы практического применения разработанных СПБ-материалов для получения механосенсорных элементов, использования в различных электрических схемах и устройствах, в электронике и робототехнике.

Литература

1. Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D. N., Hata K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection // *Nature Nanotechnology*. 2011. V. 6, N5. P. 296–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>.
2. Lu N., Lu C., Yang S., Rogers J. Highly sensitive skin-mountable strain gauges based entirely on elastomers // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22, N19. P. 4044–4050. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200498>.
3. Клокова Н.П. Тензорезисторы: Теория, методики расчета, разработки. М.: Машиностроение, 1990. 224 с. ISBN: 5-217-00990-X.
4. Ilievski F., Mazzeo A.D., Shepherd R.F., Chen X., Whitesides G.M. Soft Robotics for chemists // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. V. 50, N8. P. 1890–1895. <https://doi.org/10.1002/anie.201006464>.
5. Bauer S., Bauer-Gogonea S., Graz I., Kaltenbrunner M., Keplinger C., Schwödiauer R. 25th Anniversary article: a soft future: from robots and sensor skin to energy harvesters // *Advanced Materials*. 2013. V. 26, N1. P. 149–162. <https://doi.org/10.1002/adma.201303349>.

6. Rus D.L., Tolley M. Design, fabrication and control of soft robots // Nature. 2015. V. 521, N 7553, P. 467–475. <https://doi.org/10.1038/nature14543>.
7. Моисеев В.В. Термоэластопласты. М.: Химия. 1985. 183 с.
8. Evans B. Practical 3D printers: The science and art of 3d printing. NY: Apress. 2016. 332 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4302-4393-9>.
9. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С. Синдиотактический 1,2-полибутадиен: свойства и модификация // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14, №3(1). С. 1133–1140.
10. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Кокшарова Ю.А. Электропроводящие полимерные материалы для 3D-печати // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21, №1. С. 81–85. EDN: XHORCV.
11. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Гадеев А.С., Николаева А.А., Нургалеев И.И. Электропроводящие полимерные материалы на основе стирол-бутадиен-стирола // Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1, №4. С. 670–674. EDN: ZULCGZ.
12. Глазырин А.Б., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Колтаев Н.В., Нургалеев И.И., Николаева А.А. Электрические свойства угленасыщенных полимерных материалов для 3D печати // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2017. №1. С. 51–56. EDN: UZIJMO.
13. Гайдышев И. П. Анализ и обработка данных. Специальный справочник. СПб.: Питер. 2001. 750 с. ISBN 5-318-00220-X.
14. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / пер. с английского под ред. ред. В.Г. Шевченко. М: Физматлит, 2008. 377 с. ISBN: 978-5-9221-0893-5.
15. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. – 573 с. ISBN 978-589-176-437-8.
16. Патент №158013U1 Российская Федерация, МПК В29С 41/36 (2006.01). Устройство для изготовления трехмерных прототипов с переменными механическими свойствами: №2015114705/05: заявл. 20.04.2015: опубл. 20.12.2015 / Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Нагаев Р.Р., Николаев С.Н., Кокшарова Ю.А.; заявитель БГУ.

Физико-механические свойства акрилонитрил-стирол-акрилата в зависимости от степени заполнения при аддитивном производстве

Physico-mechanical properties of acrylonitrile styrene acrylate as a function of filling level in additive manufacturing

А.П. ВАСИЛЬЕВ¹, А.А. ДЬЯКОНОВ^{1,2}, А.М. СПИРИДОНОВ¹, А.А. ОХЛОПКОВА¹

A.P. VASILYEV¹, A.A. DIACONOV^{1,2}, A.M. SPIRIDONOV¹, A.A. OHLOPKOVA¹

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, Якутск, Россия

² Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

¹ M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, RS(Ya), Russia

² V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

gtvap@mail.ru

В работе исследованы физико-механические свойства образцов из акрилонитрил-стирол-акрилата (АСА), изготовленных методом аддитивного производства. Изучено влияние степени заполнения (30%, 60%, 80% и 100%) на твердость, плотность и механические свойства. Установлено, что твердость по Шору Д остается постоянной при степени заполнения от 30 до 80%, а при заполнении на 100% увеличивается примерно на 8%. Плотность деталей монотонно возрастает с увеличением степени заполнения, достигая максимума при 100% заполнении. Испытания на трехточечный изгиб показали наибольшие значения прочности и модуля упругости при степени заполнения 100%. Прочность при растяжении образцов с малым сечением значительно повышается при заполнении от 80% до 100% (примерно на 43% и 76%), тогда как для образцов с большим сечением данный параметр практически не зависит от степени заполнения. Удлинение образцов увеличивается с ростом заполнения, достигая максимума при 100% заполнении. Результаты показывают, что степень заполнения и геометрия образцов оказывают существенное влияние на механические свойства, что позволяет оптимизировать параметры 3D-печати для создания изделий с заданными характеристиками.

Ключевые слова: аддитивное производство, акрилонитрил-стирол-акрилат (АСА), степень заполнения, механические свойства

The physical and mechanical properties of acrylonitrile-styrene-acrylate (ASA) samples made by additive manufacturing have been investigated in this work. The influence of the filling degree (30%, 60%, 80% and 100%) on hardness, density and mechanical properties has been studied. It was found that the Shore D hardness remains constant at the degree of filling from 30% to 80 and increases by about 8% at 100 % filling. The density of parts increases monotonically with increasing degree of filling, reaching a maximum at 100% filling. Three-point bending tests showed the highest values of strength and modulus of elasticity at 100% fill. The tensile strength of specimens with small cross-section increases significantly at 80% to 100% filling (by about 43% and 76%), whereas for specimens with large cross-section this parameter is practically independent of the filling degree. The elongation of the specimens increases with increasing filling, reaching a maximum at 100% filling. The results show that the degree of filling and specimen geometry have a significant effect on mechanical properties, which allows us to optimize 3D printing parameters to create products with specified characteristics.

Keywords: additive manufacturing, acrylonitrile-styrene-acrylate (ASA), degree of filling, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-10-14

Введение

В настоящее время аддитивное производство (АП, 3D-печать) широко внедряется во все отрасли промышленности благодаря своим многочисленным преимуществам. Изделия и детали, полученные с помощью 3D-принтера, уже широко используются в различных отраслях, от медицины до аэрокосмической промышленности [1, 2]. Преимущества 3D-печати включают в себя простоту изготовления сложных деталей и изделий с уменьшением количества отходов материала, сокращенное время производства и более низкие потребности в энергии. Однако, несмотря на все преимущества, 3D-печать также сталкивается с определенными вызовами. Одним из таких вызовов является необходимость тщательной калибровки и настройки оборудования для достижения оптимальных результатов. Необходимо также учитывать, что не все материалы, используемые в 3D-печати, обладают одинаковыми свойствами, и выбор неподходящего материала может снизить качество конечного изделия [3, 4].

Широко используемой технологией 3D-печати полимерными материалами является метод послойного наплавления нити (FDM/FFF-печать). В данной технологии полимерные материалы в форме нити (филамента) подаются в горячий экструдер и выдавливаются в заданной геометрии со сплавлением нитей между собой при

их послойном наложении. Несмотря на относительную простоту, высокую скорость и низкую стоимость, метод послойного наплавления нитей представляет собой сложный процесс с большим количеством параметров, которые влияют на качество и свойства конечных изделий [5, 6]. Тем не менее, механические свойства изделий, полученных методом послойного наплавления нити, в целом можно контролировать степенью заполнения (конечная плотность) и ориентацией нити [7]. В последние годы технология метода послойного наплавления нити активно изучается [8–11].

В научной литературе одним из малоизученных термопластичных полимеров, используемых в АП, является акрилонитрил-стирол-акрилат (АСА), который по механическим свойствам и условиям 3D-печати схож с АБС-пластиком [12]. Известно, что АСА обладает устойчивостью к нагреванию и воздействию химических продуктов [10, 13]. Отличительной особенностью АСА по сравнению с АБС-пластиком и другими материалами является устойчивость к ультрафиолетовому излучению и к воздействию окружающей среды. Кроме того, полимер АСА характеризуется более низкой температурой стеклования по сравнению с АБС, т.е. имеет лучшие низкотемпературные свойства [14]. Благодаря совокупности приведенных свойств данный полимер используется в аэрокосмической, автомобильной и судостроительной промышленности [15].

В работе [16] исследовали влияние температуры на термические и механические свойства полимера АСА, полученного аддитивным производством. Установили, что при температуре экструзии ниже 240°C возникают проблемы с пригодностью для 3D-печати. Оптимальной температурой печати для АСА выбрали 250°C, тем не менее, выявили очевидное снижение характеристик, которое составляет одну треть от характеристик образцов, полученных экструзией и литьем под давлением. В работе [13] исследовано влияние пяти факторов (ориентация, температура, высота слоя, степень заполнения и угол раstra) в трех уровнях варьирования на механические свойства образцов АСА. Авторами работы установлено, что степень заполнения и высота слоя оказывают наибольшее влияние на механические свойства при изготовлении объектов, напечатанных на 3D-принтере. Похожие результаты получены в работе [17], где оценены механические свойства АСА в зависимости от направления печати, степени заполнения и толщины слоя. Авторами работы показано, что увеличение степени заполнения образца АСА приводит к повышению прочности при растяжении.

Разработка функциональных изделий требует лучшего понимания закономерностей формирования комплекса физико-механических свойств полимерных деталей, полученных на 3D-принтере [18]. Физико-механические характеристики полимерных деталей, напечатанных на 3D-принтере, существенно отличаются от характеристик деталей, изготовленных традиционными методами, например, экструзией и литьем под давлением [19–21]. Как правило, отличие заключается в том, что полимерные детали, полученные на 3D-принтере, отличаются невысокими механическими характеристиками по сравнению с деталями, полученными традиционными методами. Тем не менее, физико-механические свойства деталей, полученных на 3D-принтере, можно изменять в процессе проектирования и 3D-печати, тем самым данная технология может стать альтернативой для производства компонентов изделий в машиностроении. Таким образом, для расширения области применения полимера АСА, перерабатываемого методом аддитивного производства, необходимо комплексное изучение физико-механических свойств в зависимости от параметров 3D-печати и геометрических размеров изделий.

В данном исследовании АСА печатается на 3D-принтере с использованием метода наплавления нити путем изменения степени заполнения и размера испытываемого образца при сохранении других параметров неизменными. Определена плотность деталей в зависимости от степени заполнения и геометрического размера, а также оценена их твердость. В более ранних опубликованных работах по 3D-печати [12, 13, 16] приведенные характеристики в зависимости от степени заполнения и геометрического размера для полимера АСА не рассматривались, что дает новые данные по сравнению с предыдущими работами, выполненными в этой области. Результаты экспериментов дополняют существующие представления о физико-механических свойствах изделий из акрилонитрил-стирол-акрилата, напечатанных на 3D-принтере.

Цель данной работы состоит в установлении связи между степенью заполнения и геометрическими размерами 3D-изделий из АСА с их физико-механическими характеристиками.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является коммерчески доступный инженерный материал в виде филамента eASA (АСА) производства Shenzhen Esun Industrial Co. Ltd (Китай). Диаметр нити составляет $1,75 \pm 0,05$ мм, цвет – черный, плотность – около 1 г/см^3 . Рекомендуемые производителем нити параметры 3D-печати: температура сопла от 240°C до 270°C, температура стола от 90°C до 110°C, скорость подачи от 20 до 90 мм/с.

Образцы для исследования изготовлены с использованием принтера Creatbot PEEK-300 производства Henan Suwei Electronic Technology Co., LTD (Китай) с установленным экструдером (диаметр сопла 0,4 мм). Твердотельные модели образцов из формата STL-файла преобразовывали в G-code в программе CreatWare Version 7.2.0. Оптимизированные параметры печати, определенные экспериментальным путем, приведены в таблице 1.

Изготовлены образцы АСА со следующими фиксированными условиями 3D-печати: диаметр сопла – 0,4 мм, толщина слоя – 0,2 мм, шаблон заполнения – прямолинейный с углом наложения

плюс 45°/минус 45°, толщина верхнего и нижнего слоя составляла 4 (0,8 мм), количество линий стенок – 2 (0,4 мм) и скорость печати – 40 мм/с. Единственным варьируемым параметром 3D-печати является степень заполнения, которая рассматривается в диапазоне значений: 30%, 60%, 80% и 100%. В зависимости от степени заполнения образцы далее обозначены следующим образом: АСА-30, АСА-60, АСА-80 и АСА-100.

Таблица 1. Оптимизированные параметры 3D-печати.

Параметр	Значение
Температура сопла	260°C
Температура стола	110°C
Температура камеры	50°C
Адгезив для стола	поливинилпирролидон (клей ПВП)

Механические испытания на одноосное растяжение образцов АСА проводили на универсальной машине испытания МИМ.2-5-2.1-16.1.2-3.1.1 (Компания «ГОСТ», Россия). Испытания образцов АСА осуществляли согласно ГОСТ Р 56800–2015: использовали двухсторонние лопатки прямоугольного сечения (тип 4 и тип 5), скорость проведения испытаний – 50 мм/мин (тип 4) и 10 мм/мин (тип 5), температура 23°C. Определяемые параметры: прочность при растяжении (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%). На рис. 1 приведены геометрические размеры и внешний вид напечатанных на 3D-принтере образцов АСА. Два типа лопаток с разными сечениями были выбраны для изучения размерных эффектов, где расхождение между номинальной и фактической степенью заполнения может быть отличительным. На увеличенных изображениях (справа рис. 1а, вид сбоку; справа рис. 1б, вид сверху) представлены результаты оптической микроскопии экструдированных нитей, формирующих поверхность лопатки.

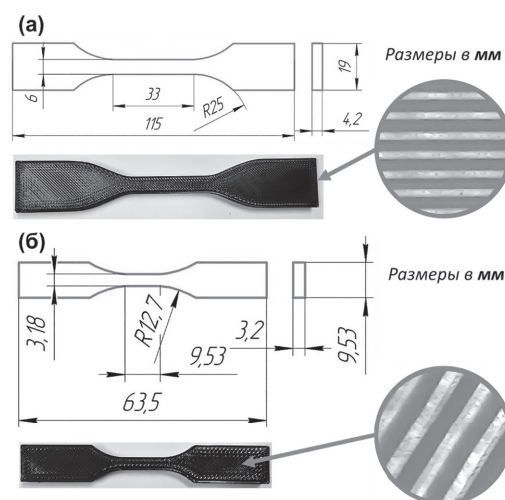


Рис. 1. Геометрические размеры и внешний вид образцов для испытаний: а) образцы тип 4; б) образцы тип 5.

Твердость образцов определена на твердомере ТВР-D (Восток-7, Россия) с аналоговым индикатором для измерения твердости по шкале Шора тип Д согласно ГОСТ 24621–2015 (ISO 868–2003). Испытания проводили при комнатной температуре 23°C.

Испытания на трехточечный статический изгиб проводили согласно ГОСТ 4648–2014: образцы с размерами $80 \times 10 \times 4$ мм, скорость испытания – 2 мм/с, расстояние между опорами – 64 мм.

Плотность образцов определяли по ГОСТ 409-2017 (ISO 845:2006). Испытания проводили при комнатной температуре 23°C и относительной влажности не более 50%. Образцы представляли собой цилиндры с размерами 40×20 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены результаты исследования твердости по Шору Д и плотности деталей из АСА, полученных на 3D-принтере.

Из рис. 2а видно, что при комнатной температуре твердость по Шору Д образцов АСА остается практически неизменной при заполнении от 30% до 80%. Это, прежде всего, связано с тем, что толщина верхнего и нижнего слоя одинакова и составляет 4 слоя (0,8 мм) во всех испытываемых образцах. В случае образца АСА с заполнением 100% твердость по Шору Д повысилась примерно на 8% относительно остальных образцов. Объяснение данного факта

заключается в том, что в АСА-100 все слои заполнены полностью и образец «монолитный». Похожие результаты изменения твердости в зависимости от степени заполнения АСА были получены в работе [22], где наибольшей твердостью характеризовался образец со степенью заполнения 90%, а количество линий стенок образцов составляло – 1. Отличия в значениях твердости объяснили скоростью охлаждения, вызванной различием масс образцов с разной степенью заполнения.

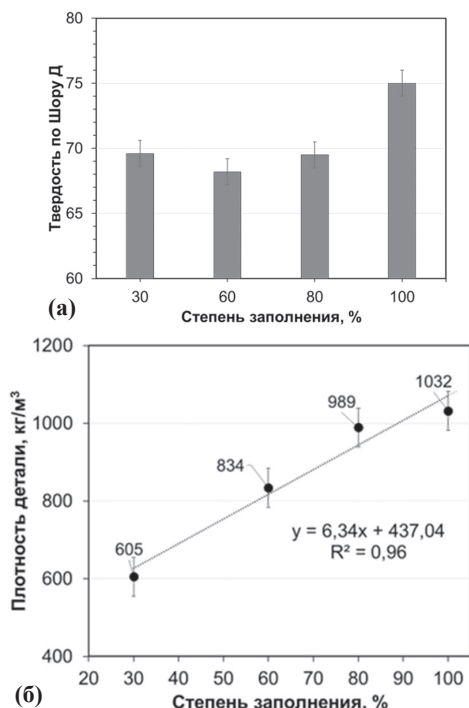


Рис. 2. Зависимость твердости по Шору Д (а) и плотности детали (б) от степени заполнения образцов АСА.

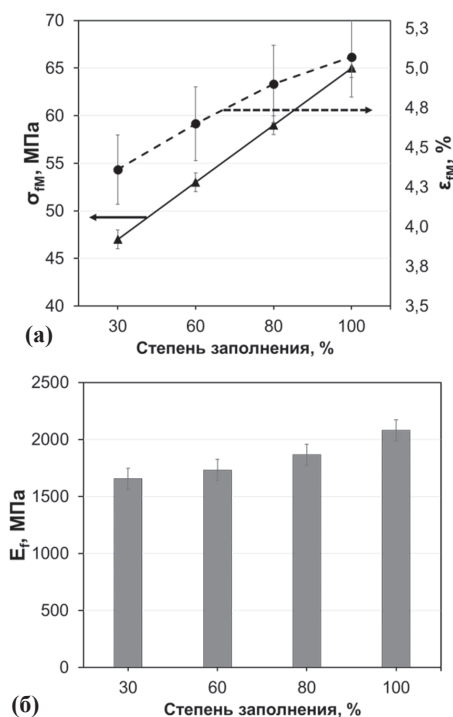


Рис. 3. Влияние степени заполнения образцов АСА на изгибающее напряжение и относительную деформацию изгиба при максимальной нагрузке (а); модуля упругости при изгибе (б).

Одним из важных параметров при проектировании и конструировании деталей является значение плотности материала. Плотность материала АСА по данным литературных источников [15, 16] находится в диапазоне от 1050 до 1070 кг/м³, что является практически недостижимым для 3D-печати методом послойного наплавления. Как правило, детали, полученные методом аддитивных технологий, являются пористыми даже при 100% заполнении. Соответственно, конечная плотность определяется требованиями

к свойствам готового продукта. Кроме того, плотность изделий, полученных методом 3D-печати, в зависимости от размера образца также может быть неоднородной в силу заданных параметров и разрешающей способности принтера. Из рис. 2б видно, что с повышением степени заполнения плотности детали АСА монотонно возрастает. Коэффициент достоверности аппроксимации составляет $R^2 = 0,96$, а р-значение составляет 0,0062, что указывает на статистическую значимость модели, и представленную на рис. 2б формулу можно с высокой достоверностью использовать для расчета плотности при других значениях заполнения, если прочие условия трехмерной печати одинаковы. Таким образом, исследование 3D-образцов из АСА в зависимости от степени заполнения показало, что наибольшие показатели твердости и плотности деталей получены при 100% заполнении.

На рис. 3 приведены результаты исследования образцов АСА на трехточечный изгиб в зависимости от степени заполнения.

Испытания на статический изгиб показали незначительный разброс результатов, так же, как и при определении твердости. Основная причина, скорее всего, – неоднородность структуры напечатанных изделий. Из рис. 3а видно, что с увеличением степени заполнения 3D-образцов АСА повышается их изгибающее напряжение от 47 МПа при 30% степени заполнения до 65 МПа при 100% заполнении. Похожий характер изменения изгибающего напряжения при максимальной нагрузке от степени заполнения образцов отмечен в работе [23] на примере образцов из полилактида. В данной работе также наблюдается увеличение относительной деформации при изгибе от 4,36% до 5,07%, модуля упругости при изгибе с 1656 МПа до 2080 МПа при повышении степени заполнения образцов АСА от 30% до 100%. (рис. 3б). Стоит отметить, что у образцов, напечатанных на 3D-принтере при 100% заполнении, значения напряжения при максимальной нагрузке и модуля упругости при изгибе ниже, чем для образцов, изготовленных традиционным способом (ГОСТ 4648–2014, табл. А1). Показатель относительной деформации изгиба при максимальной нагрузке соответствует значению, приведенному в ГОСТ.

На рис. 4 приведены результаты определения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве образцов АСА в зависимости от типа лопатки и степени заполнения.

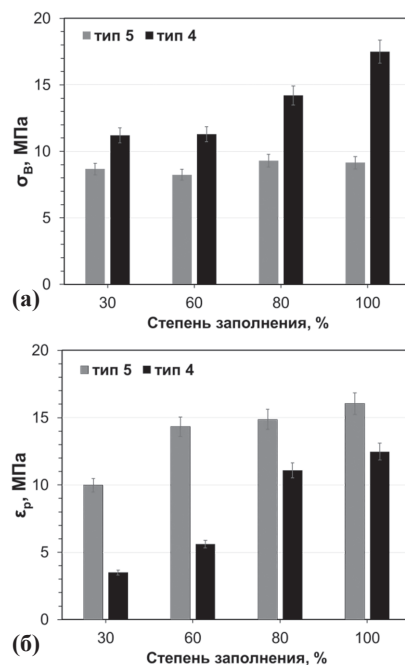


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от степени заполнения и типа лопаток АСА.

Из рис. 4а видно, что прочность при растяжении лопаток типа 5 всех образцов АСА находится на одном уровне. Возможно, в образцах АСА малого размера (тип 5) влияние степени заполнения на прочность является несущественным из-за того, что эффект заполнения ограничен возможностями 3D-принтера и размером поперечного сечения образца. В то же время степень заполнения образцов существенно влияет на их деформируемость. Так, наименьшим значением относительного удлинения при разрыве

характеризуется образец АСА-30, а остальные образцы показывают более высокую деформируемость, достигающую максимума при 100% заполнении (рис. 4б).

В случае лопаток типа 4 прочность при растяжении АСА-30 и АСА-60 находится на одном уровне, а при степени заполнения 80% и 100% возрастает примерно на 43% и 76% соответственно. Как видно из рис. 4б, относительное удлинение при разрыве образцов АСА тип 4 показывает такой же тренд, как и для изменения прочности с увеличением степени заполнения. Видно, что относительное удлинение при разрыве АСА-80 и АСА-100 выше примерно на 97% и 122% относительно АСА-60 и АСА-30.

Сравнение результатов для двух типов лопаток АСА показывает, что при степени заполнения 30% и 60% прочность при растяжении находится примерно на одном уровне у лопаток типа 4 и типа 5. Это можно объяснить тем, что в относительно крупных образцах (тип 4) при малой степени заполнения будут иметься большие пустоты, в которых может начаться распространение трещин, вызывающее разрушение [24].

В образцах АСА-80 и АСА-100 лопатки типа 4 характеризуются повышением прочности при растяжении примерно на 52% при степени заполнения 80% и примерно на 91% при степени заполнения 100% по сравнению с лопатками тип 5. В то же время пластичность образцов АСА лопаток типа 4 ниже по сравнению с лопатками типа 5. Полученные данные свидетельствуют о том, что деформационно-прочностные свойства образцов не имеют линейной зависимости от изменения степени их заполнения, а геометрия образцов оказывает значительное влияние.

На кривых «нагрузка–удлинение» (рис. 5) удлинение приведено в абсолютных единицах. Для лопаток типа 4 из АСА отражается разрушение с небольшим относительным удлинением образцов (рис. 5 а). В то же время у образцов типа 5 (с малым сечением) наблюдаются большие значения относительного удлинения при разрыве (рис. 5 б). Похожие результаты по оценке деформируемости в зависимости от поперечного сечения лопаток были показаны в работе [25], где образцы малого размера, напечатанные на 3D-принтере из полилактида, характеризовались более значительной пластической деформацией по сравнению с лопатками большого размера.

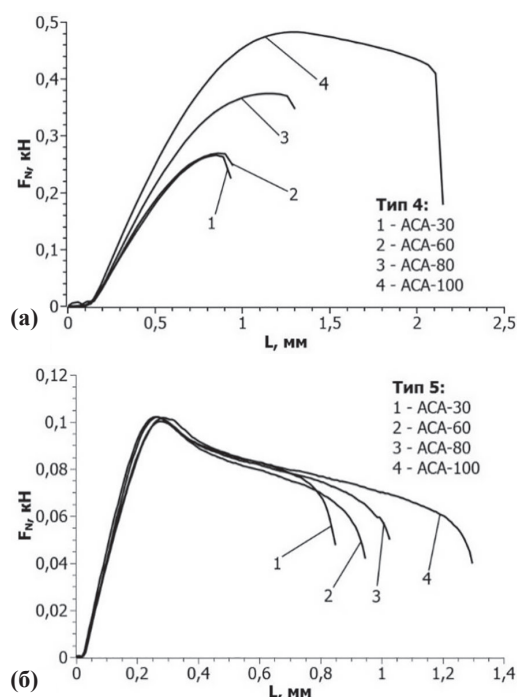


Рис. 5. Кривые «нагрузка–удлинение» 3D-образцов АСА: а) образцы тип 4; б) образцы тип 5.

Из рис. 5 видно, что кривые «нагрузка–удлинение», полученные в данной работе, являются типичными для полимера АСА [12]. Стоит отметить, что в целом результаты были воспроизводимыми. Общие тенденции развития кривых «нагрузка–удлинение» в зависимости от степени заполнения для лопаток обоих типов были схожими, причем образцы с более высокой степенью заполнения

демонстрируют более высокие значения напряжения при растяжении, что указывает на большую устойчивость к деформации. Это ожидаемо, поскольку нагрузка переносится вдоль напечатанных линий, где материал с большей степенью заполнения (более плотный) обеспечивает повышенную прочность 3D-печатного образца.

Для лопаток типа 4 (большие лопатки) наблюдается практически совпадение кривых «нагрузка–удлинение» для образцов АСА-30 и АСА-60, а с увеличением степени заполнения (между АСА-60 и АСА-80, АСА-80 и АСА-100) различия становятся существенными. В то же время для лопаток меньшего размера (тип 5) ход кривых вплоть до удлинения порядка 0,7 мм совпадает.

Выводы

- Твердость по Шору Д образцов остается постоянной при заполнении от 30% до 80%, увеличиваясь примерно на 8% при заполнении на 100% из-за «монолитности» получаемой структуры.
- Плотность деталей возрастает с увеличением степени заполнения, достигая максимума при 100%, но остается ниже значений для образцов, изготовленных традиционными методами.
- Прочность и модуль упругости при трехточечном изгибе образцов АСА повышаются с увеличением степени заполнения, достигая максимума при 100% заполнении.
- Прочность при растяжении образцов с большим сечением значительно повышается при заполнении на 80% и 100% (примерно на 43% и 76%), тогда как для лопаток с малым сечением этот параметр практически не зависит от степени заполнения. Удлинение максимально при заполнении на 100%.
- Геометрия образцов сказывается на уровне механических показателей: лопатки типа 4 с заполнением 80% и 100% прочнее, чем тип 5 на 52% и 91%, но их деформируемость меньше из-за пор при низкой степени заполнения.

Литература

1. Park S. et al. 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications // *Matter*. 2022. Vol. 5. N1. PP. 43–76. DOI: 10.1016/j.matt.2021.10.018.
2. Mohanavel V. et al. The roles and applications of additive manufacturing in the aerospace and automobile sector // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 47. PP. 405–409. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.596.
3. Ahmed G.H. A review of “3D concrete printing”: Materials and process characterization, economic considerations and environmental sustainability // *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 66. PP. 105863. DOI: 10.1016/j.jobbe.2023.105863.
4. Kechagias J., Chaidas D. Fused filament fabrication parameter adjustments for sustainable 3D printing // *Materials and Manufacturing Processes*. 2023. Vol. 38, N8. PP. 933–940. DOI: 10.1080/10426914.2023.2176872.
5. Çevik Ü., Kam M. A review study on mechanical properties of obtained products by FDM method and metal/polymer composite filament production // *Journal of nanomaterials*. 2020. N1. P. 6187149. DOI:10.1155/2020/6187149.
6. Chacón J.M. et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection // *Materials & Design*. 2017. Vol. 124. PP. 143–157. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.03.065.
7. Garzon-Hernandez S. et al. Design of FDM 3D printed polymers: An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties // *Materials & Design*. 2020. Vol. 188. P. 108414. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108414.
8. Kristiawan R.B. et al. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters // *Open Engineering*. 2021. Vol. 11, N1. PP. 639–649. DOI: 10.1515/eng-2021-0063.
9. Shanmugam V. et al. Fused deposition modeling based polymeric materials and their performance: A review // *Polymer Composites*. 2021. Vol. 42, N11. PP. 5656–5677. DOI: 10.1002/pc.26275.
10. Solomon I.J., Sevel P., Gunasekaran J. A review on the various processing parameters in FDM // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 37. PP. 509–514. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.484.

11. Doshi M. et al. Printing parameters and materials affecting mechanical properties of FDM-3D printed Parts: Perspective and prospects // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. PP. 2269–2275. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.10.003.
12. El Magri A., Ouassil S. E., Vaudreuil S. Effects of printing parameters on the tensile behavior of 3D-printed acrylonitrile styrene acrylate (ASA) material in Z direction // *Polymer Engineering & Science*. 2022. Vol. 62, N3. PP. 848–860. DOI: 10.1002/pen.25891.
13. Hameed A.Z. et al. 3D printing parameter optimization using Taguchi approach to examine acrylonitrile styrene acrylate (ASA) mechanical properties // *Polymers*. 2022. Vol. 14, N16. P. 3256. DOI: 10.3390/polym14163256.
14. Breulmann M. Synthesis, Properties and Applications of Acrylonitrile–Styrene–Acrylate Polymers // *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. 2003. P. 341. DOI: 10.1002/0470867213.ch16.
15. Meyer T.K. et al. Potential of distributed recycling from hybrid manufacturing of 3-D printing and injection molding of stamp sand and acrylonitrile styrene acrylate waste composite // *Sustainable Materials and Technologies*. 2020. Vol. 25. P. e00169. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00169.
16. Guessasma S., Belhabib S., Nouri H. Microstructure, thermal and mechanical behavior of 3D printed acrylonitrile styrene acrylate // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019. Vol. 304, N7. P. 1800793. DOI: 10.1002/mame.201800793.
17. Kumar S.R. et al. Polymer additive manufacturing of ASA structure: Influence of printing parameters on mechanical properties // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 39. PP. 1316–1319. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.500
18. Ishak I.B., Fleming D., Larochelle P. Multiplane fused deposition modeling: a study of tensile strength // *Mechanics Based Design of Structures and Machines*. 2019. DOI: 10.1080/15397734.2019.1596127.
19. Amza C.G. et al. Enhancing mechanical properties of polymer 3D printed parts // *Polymers*. 2021. Vol. 13, N4. P. 562. DOI: 10.3390/polym13040562.
20. Jubinville D. et al. A comparative study of the physico-mechanical properties of material extrusion 3D-printed and injection molded wood-polymeric biocomposites // *Journal of Polymers and the Environment*. 2023. Vol. 31, N8. PP. 3338–3350. DOI: 10.1007/s10924-023-02816-y.
21. Foltuț D. et al. The influence of temperature on the mechanical properties of 3D printed and injection molded ABS // *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 78. PP. 210–213. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.10.039.
22. Akıncıoğlu G., Aslan E. Investigation of tribological properties of amorphous thermoplastic samples with different filling densities produced by an additive manufacturing method // *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 2021. Vol. 8, N3. PP. 540–546. DOI: 10.30855/gmbd.0705041.
23. Álvarez-Blanco M. et al. Influence of material extrusion parameters on fracture mechanisms of polylactic acid under three-point bending // *Engineering Fracture Mechanics*. 2023. Vol. 283. P. 109223. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109223.
24. Wu W. et al. Influence of layer thickness and raster angle on the mechanical properties of 3D-printed PEEK and a comparative mechanical study between PEEK and ABS // *Materials*. 2015. Vol. 8, N9. PP. 5834–5846. DOI: 10.3390/ma8095271.
25. Elmrabet N., Siegkas P. Dimensional considerations on the mechanical properties of 3D printed polymer parts // *Polymer Testing*. 2020. Vol. 90. P. 106656. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106656.

Влияние вязкоупругого полимерного слоя на эффективность диссипации энергии в трехслойных композитах металл-полимер-металл

Effect of viscoelastic layer on energy dissipation efficiency in three-layer metal-polymer-metal composites

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ², В.Ю. КИРПИЧНИКОВ³

A.I. SYATKOVSKIY¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV², V.YU. KIRPICHNIKOV³

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

³ ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия

¹ Plastpolymer JSC, St. Petersburg, Russia

² MIREA – Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia

³ FGUP Krylov State Research Center, St. Petersburg, Russia

nauka@plastpolymer.com

Представлены результаты экспериментального исследования сравнительной эффективности диссипации колебательной энергии в материалах слоистой структуры металл-полимер-металл (М–П–М) с различной толщиной полимерного слоя. Показано, что, если толщина полимерного слоя существенно меньше толщины металлического слоя, то она незначительно влияет на эффективность диссипации энергии в М–П–М структурах. Кроме того, вибропоглощающая пленка ВПС–2,5 демонстрирует высокую диссипацию колебательной энергии в М–П–М структурах в диапазонах частот от 1 до 6000 Гц, включая низкие частоты ($f \leq 200$ Гц), даже при толщине 0,2 мм.

Ключевые слова: пластифицированные пленки, поливинилацетат, трехслойные композиты, диссипативные свойства

The results of experimental study of comparative efficiency of vibrational energy dissipation in materials of metal-polymer-metal (M–P–M) layered structure with different thickness of polymer layer are presented. It is shown that if the thickness of the polymer layer is significantly less than the thickness of the metal layer, it has little effect on the efficiency of energy dissipation in M–P–M structures. In addition, the vibration-absorbing film VPS-2.5 demonstrates high dissipation of vibrational energy in M–P–M structures in the frequency ranges from 1 to 6000 Hz, including low frequencies ($f \leq 200$ Hz) even at a thickness of 0.2 mm.

Keywords: plasticized films, polyvinyl acetate, three-layer composites, dissipative properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-15-17

Одной из наиболее эффективных технологий вибродемпфирования является использование армированных и композитных материалов слоистой структуры, в которых вязкоупругие полимерные слои распределены между жесткими упругими слоями металлов или жестких пластмасс. Жесткие слои, изготавливаемые из конструкционных материалов, воспринимают силовые воздействия, в то время как мягкие слои из вязкоупругих эластичных полимерных материалов (ВЭПМ) обеспечивают диссипацию энергии за счет сдвиговых деформаций, возникающих при изгибных колебаниях в композитной структуре [1]. Наибольшее распространение получили трехслойные конструкции, состоящие из двух жестких несущих слоев металла и обеспечивающего их совместную работу внутреннего мягкого слоя полимера (М–П–М). Вязкоупругий полимер мягкого слоя характеризуется низким модулем сдвига, обеспечивающим высокую сдвиговую податливость трехслойной конструкции, присущую всем работающим на изгиб многослойным структурам. Увеличение толщины вязкоупругого полимерного слоя приводит к снижению жесткости конструкции, что нежелательно, а в ряде случаев – и абсолютно недопустимо.

Рациональный выбор вязкоупругого полимера для мягкого слоя, его толщины и расположения среди армирующих слоев позволяет увеличить демпфирование слоистой структуры по сравнению с однородной конструкцией близкой массы, жесткости и несущей способности [1–3].

Установлено, что эффективность диссипации энергии при изгибных колебаниях (демпфирования) в М–П–М структурах практически прямо пропорциональна η – коэффициенту механических потерь вязкоупругого полимерного слоя [3, 4]. Влияние толщины вязкоупругого слоя на эффективность демпфирования зависит от

соотношения толщин вязкоупругого и армирующих слоев, а также от вида полимерного материала внутреннего слоя. С увеличением толщины внутреннего полимерного слоя вибропоглощающие свойства М–П–М композитов, как правило, возрастают [5, 6]. Однако для некоторых полимерных материалов в «сэндвичевых» структурах наблюдается нарушение этой закономерности, высокие демпфирующие свойства достигаются и при малых соотношениях толщин полимерного и армирующих слоев. Более того, в некоторых М–П–М композитах коэффициент η возрастает при уменьшении толщины полимерного слоя [6, 7]. Способность полимерных пленок проявлять высокие вибропоглощающие свойства в тонких слоях чрезвычайно важна для создания всех слоистых демпфирующих материалов, так как обеспечивает возможность эффективного вибродемпфирования, с одной стороны, и сохраняет достаточно высокий уровень жесткости конструкции, с другой [1, 8].

Целью настоящей работы является изучение влияния толщины вязкоупругого слоя на основе пластифицированной пленки из поливинилацетата (ПВА) марки ВПС–2,5 на эффективность демпфирования колебаний в широком частотном диапазоне от 1 до 10000 Гц в М–П–М материалах.

Экспериментальная часть

В качестве внутреннего вязкоупругого полимерного слоя использовали пленку ВПС–2,5 из пластифицированного ПВА (ТУ 4515-001-00203521-93).

Исследование эффективности диссипации энергии в М–П–М структурах выполняли с использованием четырех однородных стальных пластин с размерами $1 \times 0,75 \times 4 \cdot 10^{-3}$ м. Одна из пластин использовалась в качестве контрольной, а на каждую из трех остальных наносилось армированное покрытие, состоящее из арми-

рующего металлического листа толщиной 0,6 мм и пленки ВПС–2,5 различной толщины: 1,5 мм, 0,6 мм и 0,2 мм.

Измерения входной вибровозбудимости пластин и расчет коэффициентов механических потерь на резонансных частотах выполняли по методике, описанной в работе [9].

Результаты работы и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные спектры входной вибровозбудимости М–П–М пластин с плёнкой ВПС–2,5 разной толщины. Измерения были выполнены в геометрическом центре пластин. В результате анализа полученных данных было установлено, что уровни входной вибровозбудимости М–П–М пластины с полимерной плёнкой толщиной 1,5 мм меньше соответствующих уровней вибровозбудимости М–П–М пластин с плёнкой толщиной 0,6 мм и 0,2 мм, не более чем на 3 дБ и 5 дБ, соответственно. Этот вывод справедлив для всего интервала частот от 1 до 6000 Гц.

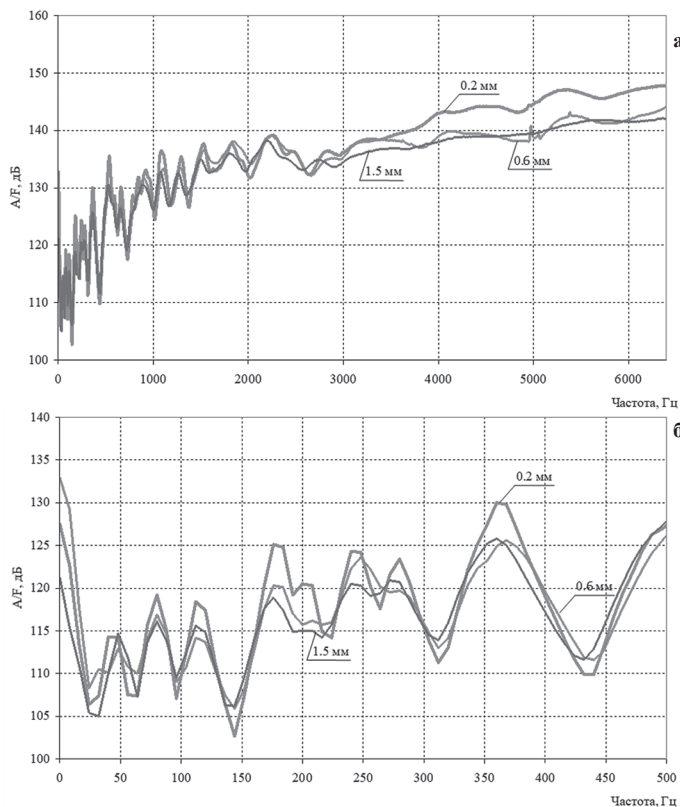


Рис. 1. Спектры входной вибровозбудимости М–П–М пластин с различной толщиной пленки ВПС–2,5 в интервале частот от 1 до 6000 Гц (а) и детализированная область спектра от 1 до 500 Гц (б). Толщина пленки указана на рисунке.

На резонансных частотах изгибных колебаний уровни входной вибровозбудимости для всех М–П–М пластин были намного ниже соответствующих уровней, зарегистрированных при испытаниях контрольной пластины (без покрытия).

На рис. 2 приведены типичные спектры входной вибровозбудимости контрольной пластины (кривая 1) и М–П–М пластины с наименьшей толщиной (0,2 мм) диссипативного слоя из пленки ВПС–2,5 (кривая 2). Композитная пластина с толщиной диссипативного слоя 0,2 мм имеет максимальные уровни вибрации в среднем на 18 дБ (частоты ниже 500 Гц) и на 25 дБ (частоты выше, чем 500 Гц) меньше по сравнению с контрольной пластиной.

На рис. 3 приведены частотные зависимости коэффициента потерь η колебательной энергии пластин, облицованных вибропоглощающими покрытиями (ВПП). Значения η получены с использованием метода определения резонансных максимумов в спектрах входной вибровозбудимости [9]. Вычисленные на резонансных частотах конкретной пластины величины η соединены штриховой линией.

Анализ данных, приведенных на рис. 3, показал, что значения η для М–П–М пластин с различной толщиной пленки (от 0,2 до 1,5 мм) различаются незначительно (не более чем в 1,5 раза). На частотах трёх низших резонансных максимумов значения коэффициента η изменяются в диапазоне от 0,15 до 0,38. На более

высоких частотах средняя для всех пластин величина η составляет примерно 0,12. На всех частотах значение коэффициента потерь колебательной энергии в контрольной пластине составляет 0,001 [9], что в 100 раз меньше этого показателя для М–П–М композитов.

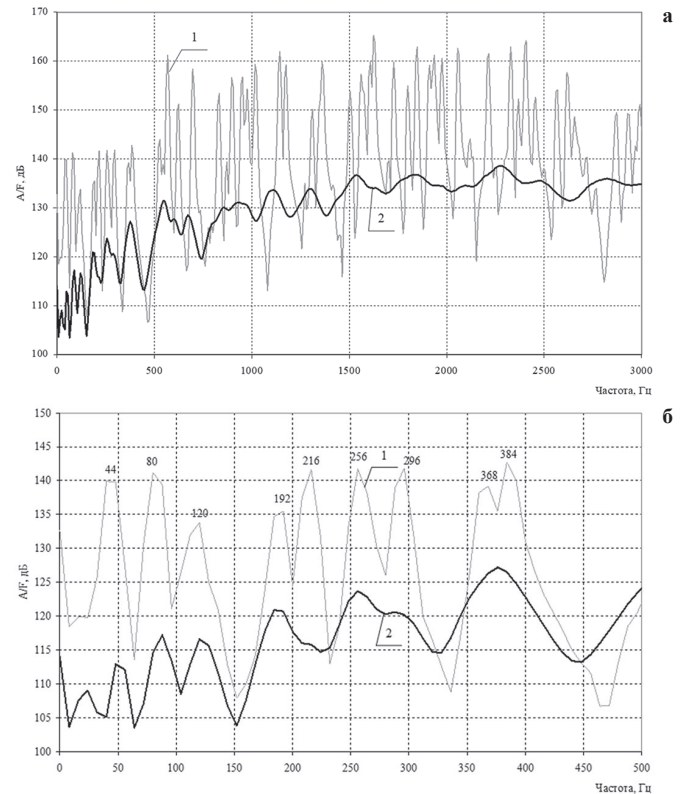


Рис. 2. Спектры входной вибровозбудимости контрольной пластины (кривая 1) и М–П–М пластины с толщиной пленки 0,2 мм (кривая 2) в интервале частот от 1 до 3000 Гц (а) и детализированная область спектра от 1 до 500 Гц (б).

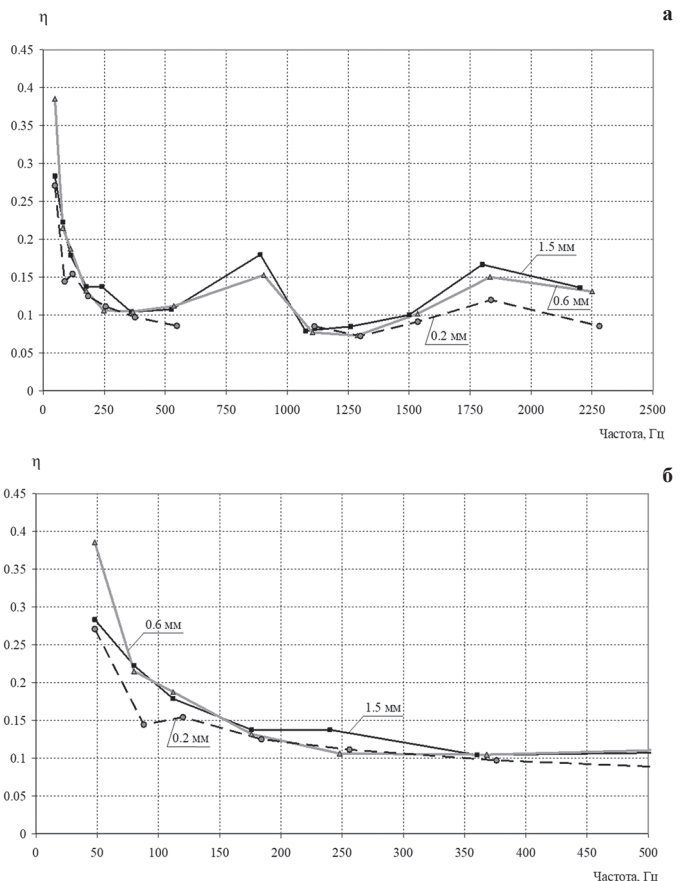


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента потерь колебательной энергии η в М–П–М пластинах с различной толщиной вибропоглощающего слоя (а); детализированная область спектра от 1 до 500 Гц (б). Толщины пленок указаны на рисунке.

Выводы

Толщина вибропоглощающего слоя (0,2–1,5 мм) из пленки марки ВПС–2,5 в исследованных пределах частот незначительно влияет на эффективность диссипации энергии в М–П–М структурах, при условии, что толщина полимерного слоя существенно меньше толщины металлического слоя (около 4 мм). Пленка ВПС–2,5 обладает высокой диссипацией колебательной энергии в М–П–М структурах в диапазонах частот от 1 до 6000 Гц, включая низкие частоты (ниже 200 Гц).

Литература

1. Handbook of Noise and Vibration Control. Edited by Malcolm J. Crocker. John Wiley & Sons, Inc.. 2007. P. 1584. ISBN: 0471395994.
2. Нашиф А., Джоунс Д., Хендерсон Дж.. Демпфирование колебаний / пер. с англ. Л. Г. Корнейчука/ под ред. Э. И. Григолюка. М.: Мир. 1988. 448 с. ISBN 5-03-001138-2.
3. Amr M. Baz. Active and Passive Vibration Damping. John Wiley & Sons, Inc. 2019. P. 719. ISBN: 9781118481929
4. Nakra B. C.. Vibration control in machines and structures using viscoelastic damping // Journal of Sound and Vibration. 1998. 211. N3. PP. 449–465.
5. Pravin P. Hujare, Anil D. Sahasrabudhe. Effect of Thickness of Damping Material on Vibration Control of Structural Vibration in Constrained Layer Damping Treatment // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 592–594 PP. 2031–2035 PP. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.592–594.2031.
6. Komlan Koussan, Hakim Boudaoud, El Mostafa Daya, Yao Koutsawa, Erasmo Carrera. Sensitivity analysis of the damping properties of viscoelastic composite structures according to the layers thicknesses // Composite Structures. 2016. Vol. 149. PP. 11–25. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.03.061.
7. Sher B.R., Moreira R.A.S. Dimensionless analysis of constrained damping treatments // Composite Structures. 2013. Vol. 99. P. 241–254. DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.11.037
8. Ronald F. Gibson, Yu Chen, Hui Zhao. Improvement of Vibration Damping Capacity and Fracture Toughness in Composite Laminates by the Use of Polymeric Interleaves. Journal of Engineering Materials and Technology. 2001. Vol. 123. PP. 309–314. DOI: 10.1115/1.1370385.
9. Кирпичников В. Ю. Резонансная вибрация и звукоизлучение инженерных конструкций: учебное пособие. СПб.: Изд-во БГТУ «Военмех» им. Д.Ф. Устинова, 2023. 239 с. ISBN 978-5-00221-040-4.

**Исследование ударной вязкости композиции на основе
эпоксидного олигомера и полисульфона при низких климатических температурах**
**Research of the impact strength of a composition based
on an epoxy oligomer and polysulfone at low climatic temperatures**

Ю.Ю. ФЕДОРОВ

YU.YU. FEDOROV

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», обособленное
подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия
Federal Research Center “Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, a separate division Institute of
Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russia
yuristan@yandex.ru

Проведено исследование влияния полисульфона ПСФ-180 на ударную вязкость эпоксидной смолы ЭД-20 в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C. Система с фазовой структурой, содержащей непрерывную фазу термопласта, вносит значительный вклад в увеличение ударной вязкости модифицированной матрицы. Показано, что модифицированная полисульфоном эпоксидная смола обладает повышенной ударной вязкостью и сохраняет преимущество над немодифицированной во всем диапазоне температур испытаний.

Ключевые слова: эпоксидная смола, термопласт, фаза, полисульфон, ударная вязкость, трещина, температура

The effect of PSF-180 polysulfone on the impact strength of ED-20 epoxy resin in the temperature range from plus 20°C to minus 60°C. A system with a phase structure containing a continuous thermoplastic phase makes a significant contribution to increasing the impact strength of the modified matrix. It has been shown that polysulfone-modified epoxy resin has increased impact strength and maintains an advantage over unmodified one over the entire test temperature range.

Keywords: epoxy resin, thermoplastic, phase, polysulfone, impact strength, crack, temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-18-20

Введение

В настоящее время проведено много работ, посвящённых модификации эпоксидных смол, в т.ч. исследованиям смесей эпоксидных смол с термопластами: полиэфиримидами, поликарбонатами, полисульфонами, полиэфирсульфонами.

Введение термопластичного модификатора в эпоксидную смолу осуществляется растворением модификатора в эпоксидной смоле при температурах 150°C и выше, смотря по температуре плавления термопласта-модификатора. При отверждении этой системы формируется гетерогенная система, обладающая высокими прочностными характеристиками. В работе [1] рассмотрены следующие основные механизмы, по которым происходит упрочнение эпоксидных композиций (ЭК) термопластами: закрепление трещин (пиннинг), образование микротрещин в матрице, пластическая деформация частиц термопласта-модификатора, перекрытие трещин, образование полос сдвига, изменение направления распространения трещины.

Так как различных термопластов со своими характерными свойствами, которые по-разному влияют на трещиностойкость и ударостойкость ЭК, много, то можно получить материалы с заданными характеристиками. Наряду с этим, используя различные режимы отверждения смесей эпоксидных олигомеров (ЭО) с такими термопластами, также можно повлиять на ряд эксплуатационных характеристик. Совмещение эпоксидных смол с полисульфоном приводит к полному растворению модификатора, т.е. к образованию гомогенной системы [3]. В ходе процесса отверждения происходит фазовое разделение по механизмам спинодального распада и индуцированного роста [4–8]. С увеличением концентрации термопластичного модификатора меняется фазовая структура отвержденных смесей. Довольно часто образуется фаза типа «матрица – дисперсия» и взаимопроникающие фазы [9].

К материалам, применяемым в климатических условиях Арктики, также предъявляются повышенные требования. Особенно

вредным для полимерных композиционных материалов (ПКМ) является резко-континентальный холодный климат, коварство которого состоит в следующих факторах: длительное воздействие на материал низких температур; значительный перепад температур в течение года; в весенне-осенний период очень частый переход температуры через 0°C; сильные ветровые нагрузки; оледенение и налипание снега; высокая солнечная радиация и т.д. Такие агрессивные климатические факторы могут выдержать не все ПКМ. Следовательно, необходимо применять материалы новых составов и адаптировать существующие материалы для использования их в резко-континентальном холодном климате [10–16].

Целью данной работы является исследование ударной вязкости модифицированной термопластичным полисульфоном ПСФ-180 эпоксидной смолы ЭД-20 в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C.

Объекты и методы исследования

В качестве компонентов связующего использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (ООО «ЭПОКСИМАКС», Россия), теплостойкий термопласт полисульфон (ПСФ-180 (ТУ 6-05-1969-84) производства ОАО «Институт пластмасс», Россия, активный разбавитель фенилглицидиловый эфир (ФГЭ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия), отвердитель изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия), ускоритель 2-метил-имидазол (2-МИ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия). Для контроля изменения свойств выбран метод определения ударной вязкости по Шарпи без надреза в диапазоне климатических температур от минус 60°C до плюс 20°C.

Содержание ПСФ-180 составляло 10, 15 и 20 масс.% от массы ЭД-20. Эпоксиполисульфоновую смесь получали смешением в емкости с лопастной мешалкой до полного растворения ПСФ-180 в ЭД-20 при температуре около 150°C (6 часов), затем доводили температуру смеси до 65°C и добавляли активный разбавитель ФГЭ с перемешиванием в течение 30±2 минут. Далее в полученную

смесь вводили отвердитель изо-МТГФА и ускоритель 2-МИ, перемешивание длилось до полного растворения ускорителя около 60 минут. Отверждение проводили ступенчато: при 90°C в течение 2 ч, при 120°C в течение 3 ч и при 150°C в течение 7 ч.

Массовое содержание компонентов в смеси приведено в таблице 1.

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в полимерной смеси.

Обозначение композиций	Содержание компонентов, г.				
	ЭД-20	Изо-МТГФА	ПСФ-180	ФГЭ	2-МИ
ПСФ-0	150,0	120,0	0,0	15,0	0,3
ПСФ-180-10	150,0	120,0	15,0	15,0	0,3
ПСФ-180-15	150,0	120,0	22,5	15,0	0,3
ПСФ-180-20	150,0	120,0	30,0	15,0	0,3

Испытания на ударную вязкость проведены согласно ГОСТ 4647–2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи». Испытания проводили на маятниковом копре МК-50 (Компания «Точмашприбор», Иваново, Россия) с максимальной потенциальной энергией маятника до 4 Дж. Использовали образцы прямоугольного поперечного сечения без надреза (тип 2) длиной 80 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм, свободно лежащие на опорах, подвергали удару по середине между опорами. Расстояние между опорами составляло 60 мм. Фиксировали энергию удара A (Дж). Для каждой композиции испытывали по 10 образцов. Ударную вязкость по Шарпи образца без надреза A (кДж/м²), вычисляли по формуле (1):

$$A = \frac{A_n}{b \times h} \quad (1)$$

где A_n – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана температурная зависимость ударной вязкости ЭК на основе ЭД-20 от содержания полисульфона ПСФ-180. Результаты испытаний приведены в относительных величинах по сравнению с ударной вязкостью отвержденного эпоксидного олигомера ПСФ-0 при температуре плюс 20°C (рис. 1).

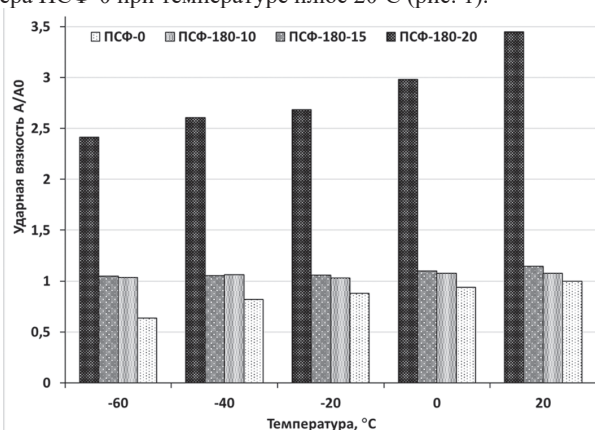


Рис. 1. Температурная зависимость относительной ударной вязкости ЭК на основе ЭД-20 от содержания ПСФ-180: ПСФ-0 – 0 масс.%; ПСФ-180-10 – 10 масс.%; ПСФ-180-15 – 15 масс.% и ПСФ-180-20 – 20 масс.%.

Для изучения причин изменения величин ударной вязкости образцов в результате модификации были проведены исследования поверхностей разрушения, с применением сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с увеличением 1000 раз (рис. 2).

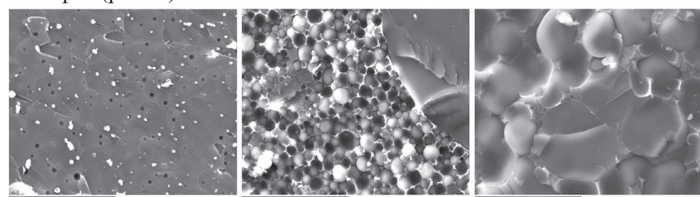


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей разрушения ПКМ на основе модифицированной ПСФ-180 ЭД-20 при температуре испытаний –60°C: а) ПСФ-180-10; б) ПСФ-180-15; в) ПСФ-180-20.

Содержание 10 масс.ч. ПФС-180 (ПСФ-180-10) в ЭК приводит к формированию структуры типа «матрица–дисперсия» (рис. 2а).

При этом матрица – отвержденный ЭО, а дисперсная фаза – термопласт. Повышение ударной вязкости при температуре 20°C составило примерно 7% (рис. 1). На поверхностях разрушения (рис. 2а) видно, что трещина распространялась по границе раздела фаз (видны пустоты в фазе отвержденного олигомера ЭО и дисперсные частицы фазы термопласта), наблюдаются микротрещины и полосы сдвига.

При содержании 15 масс.ч. ПФС-180 (ПСФ-180-15) формируется структура типа «взаимопроникающих фаз» (рис. 2б). На поверхностях разрушения видно, что трещина распространялась по участку, где непрерывной фазой был отвержденный ЭО, далее двигалась по участкам, где непрерывной фазой был термопласт. Также происходит огибание трещиной частиц термопласта по границе раздела фаз (рис. 2б). При переходе на участок с непрерывной фазой термопласта трещина распространяется в различных направлениях. Поглощение энергии трещины крупными участками непрерывной фазы термопласта повысило величину ударной вязкости при температуре 20°C примерно на 14% (рис. 1).

При содержании 20 масс.ч. ПСФ-180 (ПСФ-180-20) образуется сплошная непрерывная фаза термопласта, обогащенная частицами дисперсной фазы – отвержденного ЭО различных размеров (рис. 2в). Сложный рельеф поверхности разрушения обусловлен огибанием растущей трещиной жестких частиц отвержденного ЭО и пластической деформацией непрерывной фазы термопласта. При этом повышение ударной вязкости при 20°C по сравнению с –60°C составило около 244% (рис. 1).

Таким образом, наличие в образцах структуры, содержащей обогащенную термопластом непрерывную фазу отвержденного ЭО, вносит значительный вклад в увеличение ударной вязкости матрицы.

Испытания на ударную вязкость модифицированных образцов в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C показали снижение ее величины (рис. 1). Показатель ударной вязкости ПСФ-0 снизился на 36%; ПСФ-180-10 – на 4%; ПСФ-180-15 – на 8%, а ПСФ-180-20 – на 30%.

Фрактографические исследования поверхностей разрушения показали, что у образцов ПСФ-180-20, испытанных при температуре минус 60°C, трещина разрушила часть дисперсных частиц отвержденного ЭО (рис. 2 в). Возможно, это связано с большими размерами частиц отвержденного ЭО (30–50 мкр) и достаточно прочной межфазной связью, чтобы трещина разрушила частицы. Этими предположениями можно объяснить снижение ударной вязкости при температуре минус 60°C по сравнению с 20°C.

Выводы

При модификации ЭО на основе эпоксидной смолы ЭД-20 термопластичным полисульфоном ПСФ-180 показатели ударной вязкости увеличились на: ПСФ-180-10 – 7%; ПСФ-180-15 – 14%; ПСФ-180-20 – на 244%. А при снижении температуры испытаний от плюс 20°C до минус 60°C показали снижение величин ПСФ-0 на 36%; ПСФ-180-10 – на 4%; ПСФ-180-15 – на 8%; ПСФ-180-20 – на 30%. Для системы с фазовой структурой, в которой термопластичный полисульфон является матрицей, наблюдается значительное повышение ударной вязкости в широком диапазоне климатических температур. Разработанные композиции предполагается использовать как самостоятельный материал и как связующее для производства армированных конструкций, эксплуатируемых в условиях низких климатических температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. №122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН.

Литература

- Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. // Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58, №1. С. 3–15. DOI: 10.7868/S2308113916010046.
- Полимерные смеси / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. Т. 1. 618 с.

3. Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами, Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57, №2. С. 152–161. DOI: 10.7868/S2308112015020017.
4. Yoon, T., Kim, B.S. and Lee, D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/poly-sulfone blends // Journal Applied Polymer Science. 1997. Vol. 66, N 12. P. 2233–2242. DOI: 10.1002/(SICI)1097-628(19971219)66:12<2233:AID-APP4>3.0.CO;2-H.
5. S. Zheng, Q. Guo, Y. Mi. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A) // Polymer. – 2003. – Vol. 44, N3. – P. 867–876. DOI:10.1016/S0032-3861(02)00804-2.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В. и др. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №7. С. 1148–1159.
7. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K. et al. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // Polymer. – 1999. Vol. 40, N19. PP. 5249–5255. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00742-3.
8. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups // Polymer. 1995. Vol. 36, N1. PP. 43–47. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90673-p.
9. Wang J., Liu R., Jian X. Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends. Handbook of Epoxy Blends. 2017. PP. 429–458. DOI:10.1007/978-3-319-40043-3_15.
10. Рогозин Д.О. Северный полюс будет обустроен и заселен // Российская Федерация сегодня. 2016. №12. С. 36–39.
11. Бузник В.М. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Сборник трудов конференции Научно-технические проблемы освоения Арктики. Москва. 16 декабря 2014 года. Москва: Федеральное государственное университетское предприятие «Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр «Наука», 2015. С. 275–285. EDN: XDRLAZ.
12. Бузник В.М. Особенности арктического материаловедения // Российские полярные исследования. 2016. №4(26). С. 32–33. EDN: VFTQCC.
13. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // Вестник Российской Академии наук. 2017. Т. 87, №9. С. 831–843. DOI:10.7868/S0869587317090122.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1(34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Гуняев Г.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. – 2010. Т. 54, №1. С. 5–11. ISBN 0373-0247.
16. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk. 2012. Vol. 82, N6. PP. 520–530. DOI: 10.1134/S1019331612030069.

**Изучение механизма инициирования катионной полимеризации изобутилена
в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле
методом DFT на квантовом уровне**

**Investigation of the mechanism of initiation of cationic polymerization of isobutylene
in the presence of an aluminum chloride water complex in toluene
by the DFT method at the quantum level**

В.А. БАБКИН¹, Н.С. МИНАЕВ¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, В.С. БЕЛОУСОВА², М.И. АРЦИС³

V.A. BABKIN¹, N.S. MINAEV¹, D.S. ANDREEV¹, V.S. BELOUSOVA², M.I. ARCIS³

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Волгоградская область, г. Михайловка, Россия

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Volgograd Region, Mikhailovka, Russia

² The First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov, Moscow, Russia

³ Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

chembio@sky.chph.ras.ru

Изучен механизм инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле классическим квантово-химическим методом DFT. Показано, что он представляет собой согласованный процесс. Получено значение энергии активации и энергии теплового эффекта изучаемой реакции (105 кДж/моль и 22 кДж/моль).

Ключевые слова: изобутилен, механизм инициирования, метод DFT, катализатор, аквакомплекс хлорида алюминия, растворитель, толуол, энергия активации

The mechanism of initiation of cationic polymerization of isobutylene in the presence of an water complex of aluminum chloride in toluene has been studied using the classical quantum-chemical DFT method. It has been shown to be a concerted process. The values of the activation energy and the energy of the thermal effect of the reaction under study (105 kJ/mol and 22 kJ/mol) were obtained.

Keywords: isobutylene, initiation mechanism, DFT method, catalyst, aluminum chloride water complex, solvent, toluene, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-21-24

Введение

Изобутилен – уникальный нефтехимический продукт, представляющий собой бесцветный газ с характерным запахом, являющийся одним из наиболее интенсивно изученных катионных мономеров. Несмотря на обширные исследования, отраженные в сотнях патентов, главах монографий и многочисленных научных статьях, посвященных исключительно ему или в значительной степени затрагивающих его свойства, понимание механизмов его полимеризации все еще остается неполным. А изобутилен можно назвать «идеальным» катионным мономером, поскольку он демонстрирует исключительную активность в кислотно-катализируемых реакциях. Его уникальность заключается в способности образовывать широкий спектр продуктов полимеризации – от коротких олигомеров до высокомолекулярных полимеров с молекулярной массой, достигающей миллионов дальтон. Это свойство напрямую связано с его химической структурой: наличие двух метильных групп (CH₃) у одного атома углерода в этиленовой структуре существенно влияет на электронную плотность двойной связи. Электронодонорные свойства метильных групп повышают поляризуемость π-электронной системы, что делает молекулу изобутилена весьма восприимчивой к электрофильной атаке инициатора в процессе полимеризации. Механизм катионной полимеризации изобутилена довольно сложен и включает несколько стадий. Вначале происходит инициирование – атака катионом двойной связи изобутилена, образующимся из кислотного катализатора. Этот катион, обычно карбокатион, является высокореакционноспособным промежуточным продуктом. Затем следует стадия роста цепи – последовательное присоединение молекул изобутилена к растущему карбокатиону. Эта стадия является цепной ре-

акцией, скорость которой зависит от концентрации мономера и катализатора, а также температуры и растворителя. Процесс завершается стадией обрыва цепи, которая может происходить различными путями, включая взаимодействие с противоионом катализатора, перенос протона или взаимодействие с примесями. Классическими катализаторами катионной полимеризации изобутилена служат комплексные соединения металлов, такие как: алкилхлориды люминия (RnAlCl_{3-n}), алкилфториды бора (RnBF_{3-n}) и алкилхлориды магния (RnMgCl_{2-n}), где R – алкильная группа (например, метил, этил, пропил, бутил). Эти катализаторы часто используются в комплексе с протонными кислотами (HCl, HF) или спиртами (ROH), которые играют роль активаторов или модификаторов каталитической активности. Выбор каталитической системы и ее концентрация оказывают решающее влияние на молекулярную массу и микроструктуру получаемого полиизобутилена. Например, использование различных алкильных групп в катализаторе может приводить к изменению скорости полимеризации и молекулярно-массового распределения полимера. В качестве растворителей для катионной полимеризации изобутилена применяются инертные углеводороды, такие как толуол, гептан, метилхлорид и другие. Выбор растворителя также влияет на кинетику процесса и свойства получаемого полимера. Полярные растворители, как правило, не используются из-за возможности взаимодействия с катализатором и ингибирования процесса полимеризации. Температурный режим процесса также критичен: слишком низкая температура может замедлить реакцию, а слишком высокая – привести к деструкции полимера или побочным реакциям. Получаемый полиизобутилен – это аморфный полимер с уникальными свойствами. Его свойства зависят от молекулярной массы и

микроструктуры, которые, в свою очередь, определяются условиями полимеризации [1]. Полиизобутилен с низкой молекулярной массой используется в качестве присадок к маслам, а высокомолекулярный полиизобутилен – в производстве герметиков, клеев, пленок и других материалов. Он характеризуется высокой эластичностью, водонепроницаемостью, хорошей адгезией к различным материалам и низкой температурой стеклования. Дальнейшие исследования в области катионной полимеризации изобутилена направлены на развитие новых каталитических систем, позволяющих контролировать молекулярную массу и структуру полимера, а также на разработку новых способов его применения.

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации системы AlCl_3 (1) H_2O (1)–изобутилен (1)–толуол в соотношении 1:1:1 (1) был выбран классический квантово-химический метод DFT, за который в 1998 году В. Кон получил Нобелевскую премию [2, 3] в базисе 6-311 G**, наилучшим образом учитывающий электронную корреляцию [4, 5]. При моделировании процессов использовалось программное обеспечение [6–8]. Моделирование выполнялось по методике, которая ранее была применена в работах [9–11]. В соответствии с правилом Марковникова, протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный

Таблица 1. Изменение зарядов вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора AlCl_3 –НОН с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №1–8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C(1)	-0,348	-0,357	-0,357	-0,358	-0,355	-0,358	-0,357	-0,249
C(2)	-0,212	-0,206	-0,209	-0,212	-0,220	-0,217	-0,218	-0,268
C(3)	-0,293	-0,287	-0,286	-0,287	-0,285	-0,288	-0,287	-0,283
C(4)	-0,284	-0,287	-0,286	-0,285	-0,285	-0,284	-0,286	-0,292
H(5)	0,165	0,156	0,157	0,158	0,158	0,159	0,157	0,137
H(6)	0,140	0,145	0,146	0,146	0,146	0,145	0,145	0,126
H(7)	0,146	0,147	0,147	0,146	0,146	0,146	0,145	0,145
H(8)	0,153	0,146	0,146	0,147	0,147	0,147	0,147	0,139
H(9)	0,163	0,164	0,164	0,163	0,162	0,161	0,158	0,153
H(10)	0,149	0,149	0,149	0,149	0,150	0,149	0,149	0,148
H(11)	0,153	0,163	0,160	0,157	0,156	0,152	0,150	0,155
H(12)	0,129	0,130	0,131	0,131	0,131	0,132	0,131	0,124
O(13)	-0,500	-0,495	-0,488	-0,476	-0,468	-0,459	-0,451	-0,505
H(14)	0,316	0,316	0,314	0,313	0,312	0,313	0,315	0,340
H(15)	0,356	0,353	0,351	0,344	0,340	0,334	0,327	0,333
AL(16)	0,780	0,783	0,781	0,779	0,778	0,777	0,777	0,798
CL(17)	-0,324	-0,330	-0,328	-0,323	-0,320	-0,316	-0,311	-0,341
CL(18)	-0,336	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,337
CL(19)	-0,352	-0,345	-0,346	-0,348	-0,349	-0,348	-0,347	-0,323
C(20)	-0,132	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,144
C(21)	-0,062	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,072
C(22)	-0,106	-0,118	-0,118	-0,118	-0,118	-0,117	-0,118	-0,126
C(23)	-0,094	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,096
C(24)	-0,108	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,113
C(25)	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,063
C(26)	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,300
H(27)	0,092	0,103	0,105	0,105	0,105	0,106	0,106	0,127
H(28)	0,100	0,121	0,120	0,119	0,119	0,119	0,118	0,107
H(29)	0,099	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,097
H(30)	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097
H(31)	0,088	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089
H(32)	0,128	0,139	0,139	0,140	0,140	0,140	0,140	0,141
H(33)	0,141	0,132	0,131	0,131	0,131	0,130	0,130	0,122
H(34)	0,128	0,125	0,126	0,126	0,126	0,127	0,127	0,135
Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №9–16							
	9	10	11	12	13	14	15	16
C(1)	-0,274	-0,292	-0,317	-0,343	-0,353	-0,378	-0,385	-0,395
C(2)	-0,254	-0,245	-0,227	-0,207	-0,203	-0,179	-0,171	-0,156
C(3)	-0,282	-0,282	-0,284	-0,285	-0,286	-0,289	-0,290	-0,293
C(4)	-0,287	-0,287	-0,287	-0,288	-0,288	-0,289	-0,290	-0,291
H(5)	0,138	0,141	0,145	0,149	0,153	0,157	0,161	0,165
H(6)	0,130	0,133	0,137	0,140	0,144	0,147	0,151	0,154
H(7)	0,145	0,146	0,146	0,146	0,147	0,147	0,148	0,149
H(8)	0,139	0,140	0,141	0,142	0,143	0,145	0,146	0,149
H(9)	0,155	0,156	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,170
H(10)	0,146	0,147	0,147	0,147	0,148	0,148	0,148	0,149
H(11)	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,169	0,172	0,173
H(12)	0,126	0,126	0,127	0,128	0,128	0,129	0,130	0,132
O(13)	-0,504	-0,507	-0,513	-0,517	-0,525	-0,529	-0,538	-0,547
H(14)	0,342	0,346	0,353	0,358	0,363	0,366	0,368	0,367
H(15)	0,330	0,329	0,328	0,327	0,325	0,324	0,322	0,320
AL(16)	0,794	0,794	0,795	0,795	0,797	0,797	0,798	0,799
CL(17)	-0,341	-0,341	-0,342	-0,342	-0,343	-0,343	-0,344	-0,345
CL(18)	-0,332	-0,333	-0,337	-0,339	-0,342	-0,345	-0,348	-0,353
CL(19)	-0,330	-0,333	-0,334	-0,335	-0,337	-0,340	-0,343	-0,346
C(20)	-0,143	-0,143	-0,143	-0,142	-0,142	-0,141	-0,141	-0,140
C(21)	-0,073	-0,073	-0,073	-0,074	-0,074	-0,074	-0,074	-0,075
C(22)	-0,125	-0,124	-0,124	-0,124	-0,123	-0,123	-0,122	-0,122
C(23)	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096	-0,097	-0,097	-0,097
C(24)	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,112	-0,113	-0,112
C(25)	-0,064	-0,064	-0,064	-0,064	-0,064	-0,065	-0,065	-0,065
C(26)	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300
H(27)	0,125	0,123	0,123	0,122	0,120	0,119	0,118	0,118
H(28)	0,108	0,108	0,108	0,109	0,109	0,110	0,111	0,111
H(29)	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,097
H(30)	0,097	0,097	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096
H(31)	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089
H(32)	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141
H(33)	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122
H(34)	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,134

Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №17–23						
	17	18	19	20	21	22	23
C(1)	-0,394	-0,391	-0,375	-0,346	-0,310	-0,276	-0,242
C(2)	-0,145	-0,128	-0,109	-0,077	-0,034	-0,031	-0,062
C(3)	-0,295	-0,299	-0,302	-0,311	-0,289	-0,286	-0,328
C(4)	-0,293	-0,294	-0,296	-0,298	-0,290	-0,275	-0,269
H(5)	0,169	0,172	0,175	0,175	0,162	0,153	0,146
H(6)	0,157	0,161	0,164	0,165	0,166	0,160	0,136
H(7)	0,151	0,154	0,158	0,167	0,174	0,176	0,167
H(8)	0,151	0,155	0,161	0,171	0,202	0,198	0,158
H(9)	0,173	0,176	0,183	0,194	0,162	0,167	0,143
H(10)	0,150	0,152	0,155	0,159	0,171	0,173	0,139
H(11)	0,178	0,183	0,191	0,207	0,213	0,211	0,167
H(12)	0,133	0,136	0,140	0,148	0,157	0,159	0,126
O(13)	-0,563	-0,584	-0,621	-0,671	-0,698	-0,694	-0,520
H(14)	0,365	0,360	0,357	0,341	0,265	0,223	0,110
H(15)	0,318	0,316	0,312	0,306	0,292	0,283	0,325
Al(16)	0,802	0,803	0,807	0,812	0,810	0,806	0,806
CL(17)	-0,347	-0,348	-0,351	-0,357	-0,362	-0,362	-0,346
CL(18)	-0,359	-0,367	-0,379	-0,397	-0,398	-0,395	-0,332
CL(19)	-0,350	-0,357	-0,367	-0,383	-0,389	-0,385	-0,324
C(20)	-0,140	-0,139	-0,139	-0,139	-0,135	-0,134	-0,137
C(21)	-0,074	-0,075	-0,075	-0,075	-0,079	-0,082	-0,067
C(22)	-0,122	-0,122	-0,122	-0,122	-0,119	-0,115	-0,113
C(23)	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,099	-0,100	-0,099
C(24)	-0,112	-0,112	-0,113	-0,113	-0,112	-0,110	-0,109
C(25)	-0,065	-0,066	-0,066	-0,066	-0,070	-0,071	-0,070
C(26)	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,301	-0,301	-0,300
H(27)	0,118	0,117	0,118	0,119	0,111	0,103	0,094
H(28)	0,111	0,112	0,113	0,115	0,123	0,130	0,103
H(29)	0,097	0,097	0,097	0,096	0,097	0,097	0,101
H(30)	0,096	0,096	0,096	0,095	0,095	0,096	0,101
H(31)	0,089	0,088	0,088	0,088	0,087	0,088	0,093
H(32)	0,141	0,140	0,140	0,140	0,139	0,139	0,142
H(33)	0,122	0,123	0,123	0,122	0,125	0,127	0,134
H(34)	0,134	0,134	0,134	0,134	0,131	0,130	0,126

атом изобутилена C(1). В качестве координаты реакции была выбрана связь $R_{C(1)-H(14)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на каждом шаге взаимодействия катализатора и изобутилена выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты расчетов

Исходная и конечная модель атомно-молекулярного дизайна изучаемой реакции $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле представлены на рис. 1 и 2. А изменение общей энергии системы реакции иницирования $AlCl_3-HON$ –изобутилен–толуол вдоль координаты реакции $R(H_{14}-C_1)$ показано на рис. 3. Изменения зарядов на атомах изучаемой реакции вдоль координаты реакции R (H_8-Cl_{19}) показаны в табл. 1. Как обычно, весь путь реакции иницирования был разбит на три стадии [12]: 1 стадия – координации $(1-17) \cdot (1,34-1,36 \text{ \AA})$, 2 стадия – разрыв π -связи $(17-20) \cdot (1,36-1,43 \text{ \AA})$, 3 стадия – формирования АЦ (активного центра) $(20-23) \cdot (1,43-1,47 \text{ \AA})$.

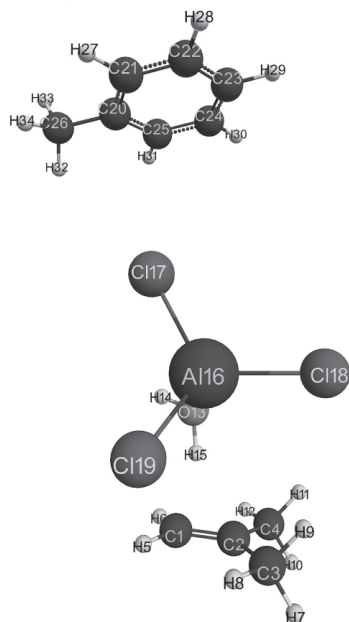


Рис. 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

На первой стадии происходит подстраивание изобутилена под наиболее энергетически выгодную атаку иницирующей частицей H_8^+ (протоном) максимально отрицательно заряженного атома углерода C1 (как наиболее гидрогенизированного). При этом заряды атомов на этой стадии практически не изменяются, а лишь меняется его положение относительно катализатора.

На второй стадии начинается разрыв двойной π -связи,

длина которой увеличивается с $1,36 \text{ \AA}$ до $1,43 \text{ \AA}$. Связь $O_{13}-H_{14}$ удлиняется с $1,07 \text{ \AA}$ до $1,36 \text{ \AA}$. При этом общая энергия системы возрастает (рис. 3).

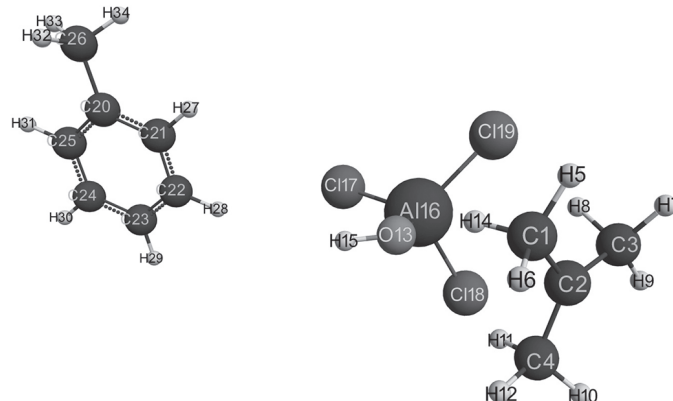


Рис. 2. Результат реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

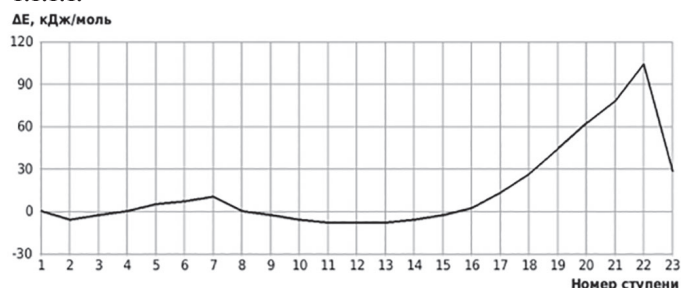


Рис. 3. Изменение общей энергии системы (E_0) вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

На третьей стадии формируется АЦ изучаемой реакции. Иницирующая частица H_8^+ полностью отрывается от кислорода аквакомплекса хлорида алюминия и присоединяется к атому C1 изобутилена (субстрата). При этом образуется противоион $[AlCl_3-OH]^-$ и полностью заканчивается формирование АЦ.

Таким образом, анализ поведения зарядов на атомах вдоль координаты реакции R ($H_{14}-C_1$), разрыв π -связи C_1-C_2 и превращение

ее в σ -связь (C_1-C_2 , длина которой равна 1,52 Å) и образование новых связей C_1-H_{14} и $O_{13}-C_2$ свидетельствуют о том, что изучаемая реакция инициирования носит черты согласованных взаимодействий, при этом энергия активации составляет 105 кДж/моль, тепловой эффект равен 22 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с данными, которые были получены методом *ab initio* в базисе 6-311G** [12].

Заключение

Таким образом, нами впервые был изучен механизм инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1 методом DFT в базисе 6-311 G**. Показано, что этот механизм представляет собой согласованный процесс. Оценена энергия активации и энтальпия изучаемой реакции, которые равны соответственно 112 кДж/моль и 36 кДж/моль.

Литература

1. Кеннеди Дж. [Kennedy J.] Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М: Мир. 1978. 431 с.
2. Теория неоднородного электронного газа / [Марч Н., Кон В., Вашишта П. и др.]. Под ред. С.С. Лупдквиста, Н. Марча; пер. с англ. Ю.Е. Лозовика и др. Под ред. Д.А. Киржница, Е.Г. Максимова. М.: Мир. 1987. 400 с.
3. Кон Вальтер [электронный ресурс] // Рувики. 2025. URL: Кон Вальтер, биография, открытия и работы. РУВИКИ (дата обращения: 20.02.2025).
4. Цирельсон В.Г. Квантовая химия, Молекулы, молекулярные системы и твердые тела // М.: Бином, 2010. 422 с.
5. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия // М.: Юрайт. 2016. 555 с.
6. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. PP. 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
7. Granovsky A.A. Firefly version 8 [электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program. 2013. URL: <https://classic.chem.msu.su/firefly/index.html> (дата обращения: 20.02.2025).
8. B.M. Bode, M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. 1998. N16. PP. 133–138.
9. V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Propylene With Chloride-Aluminium Aquacomplex // Oxidation Communications. 2020. Vol. 43, N1, PP. 24–29. doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-24-26.
10. V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, I.I. Bakholdin, A.P. Knyazev, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Isobutylene With Chloride-Aluminium Aqua Complex // Oxidation Communications. 2019. Vol. 42, N4, PP. 437–442. DOI:10.35164/0554-2901-2024-01-24-26.
11. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Титова Е.С., Рахимов А.И., Шрейберт Н.А.. Энергия активации и тепловой эффект реакции инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в гептане // Фторные заметки. 2022. Выпуск №2 (141). март–апрель 2022. С. 3–4.
12. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Акчури Т.К., Стефаненко И.В., Белоусова В.С., Карпушова С.Е., Ценев Н.К., Фомичев В.Т. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена. Катализатор – аквакомплекс хлорида алюминия. Растворитель – толуол. Волгоград: изд-во ВолгГТУ. 2021. С. 155.

Оптимизация процесса сополимеризации бутадиена со стиролом с целью достижения заданных характеристик продукта

Optimization of the process of butadiene-styrene copolymerization to achieve target product characteristics

Э.Н. МИФТАХОВ¹, И.Ш. НАСЫРОВ²

E.N. MIFTAKHOV¹, I.SH. NASYROV²

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Республика Башкортостан, Россия

² АО «СНХЗ», Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия

¹ Ufa University of Science and Technology, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

² SNHZ JSC, Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia

promif@mail.ru

Разработана методика решения задач оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму свободно-радикальной сополимеризации. В основе предложенного подхода лежит использование генетического алгоритма, способного находить глобальные оптимумы в условиях работы с большими пространствами поиска и сложным видом целевых функций. Для математического описания процесса используется кинетический подход к моделированию, способствующий быстрой эмпирической оценке усредненных молекулярных характеристик. Апробация данного подхода проведена для решения задачи поиска оптимального способа подачи регулятора в процессе получения каучука марки СКС-30АРК. По результатам проведенных вычислительных экспериментов установлены условия, позволяющие сохранить заданные релаксационные характеристики продукта с увеличением конверсии мономеров до 80%.

Ключевые слова: сополимер, каучук, регулятор, оптимизация, скорость релаксации

A methodology for solving optimization problems for complex physical and chemical processes occurring via the free-radical copolymerization mechanism has been developed. The proposed approach is based on the use of a genetic algorithm capable of identifying global optima when working with large search spaces and complex objective functions. A kinetic modeling approach is used to describe the process mathematically, facilitating rapid empirical evaluation of average molecular characteristics. The validation of this approach was carried out to solve the problem of finding the optimal method for feeding the regulator in the process of obtaining SKS-30ARK rubber. Based on the results of the computational experiments, conditions were established that make it possible to maintain the specified relaxation characteristics of the product with an increase in monomer conversion up to 80%.

Keywords: copolymer, rubber, regulator, optimization, relaxation rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-25-29

Введение

Возросший мировой спрос на резинотехнические изделия [1], возникший в первой половине двадцатого века, привел к массовому появлению крупных производств синтетического каучука. С развитием технологий решение задач по улучшению свойств синтезируемого полимера сводилось к созданию все более новых видов продукции, каждый из которых предлагал различные свойства для удовлетворения специфических потребностей промышленности. Одним из наиболее широко используемых видов каучука стали эмульсионные бутадиен-стирольные сополимеры [2], обеспечивающие отличную прочность, эластичность и износостойкость получаемой с его применением продукции, популярность которой объяснялась не только высокими эксплуатационными характеристиками, но и экономической эффективностью.

Ключевым аспектом в обеспечении потребительских свойств каучука является постоянный контроль в процессе синтеза состава, структуры и молекулярных характеристик. Наряду со стандартными техническими требованиями к качественным показателям необходимо обеспечивать и технологичность каучука в условиях его переработки в резиновую смесь, в частности, через релаксационные характеристики, отражающие способность полимера восстанавливать свои первоначальные размеры и форму после снятия нагрузки. Ответить на вопрос, какими технологическими параметрами в процессе промышленного производства обеспечить необходимые потребительские свойства каучука, достаточно сложно. Для этого потребуются организация многократных эмпирических исследований, провести которые в масштабах действующего

непрерывного производства практически невозможно. Большой интерес в этом случае вызывают средства математической оценки, позволяющие с использованием фундаментальных математических моделей и методов проводить расчет молекулярных характеристик продукта. Ранее с использованием средств модельного описания системы [3] удалось успешно прогнозировать основные молекулярные характеристики сополимерного продукта в условиях как периодического, так и непрерывного промышленного производства для различного состава исходной реакционной смеси. Программная реализация созданных методов и алгоритмов [4] позволила организовать комплексный подход к исследованию физико-химических закономерностей с использованием методов компьютерного и имитационного моделирования. Однако актуальным является вопрос применимости созданных моделей, методов и алгоритмов к решению задачи подбора оптимальных условий протекания процесса с целью достижения заданных характеристик продукта на примере сополимеризации бутадиена со стиролом.

Целью данной работы является создание наиболее эффективных методов, позволяющих решить задачу оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму свободно-радикальной сополимеризации, в непрерывном промышленном производстве.

Экспериментальная часть

Сополимеризация бутадиена со стиролом в процессе производства синтетического каучука проводится в водных эмульсиях, а образование полимера протекает по механизму свободно-ради-

кальной полимеризации [5]. Технологический процесс такого производства имеет ряд преимуществ, в т.ч. характеризуется более низкими требованиями к чистоте мономеров. Промышленный процесс сополимеризации бутадиена со стиролом проводится в каскаде, включающем от 9 до 12 реакторов идеального перемешивания. Углеводородная фаза (шихта) готовится непрерывным смешением бутадиена и стирола, подаваемых в заданном соотношении в диафрагменный смеситель, проходит водно-щелочную отмывку, смешивается с водной фазой, после чего насосом подается в первый по ходу аппарат батареи полимеризаторов (рис. 1). Концентрированная водная фаза содержит эмульгатор, электролит, диспергатор и активатор, готовится в отдельном аппарате смешением указанных компонентов, дозируемых в соответствии с заданной рецептурой.

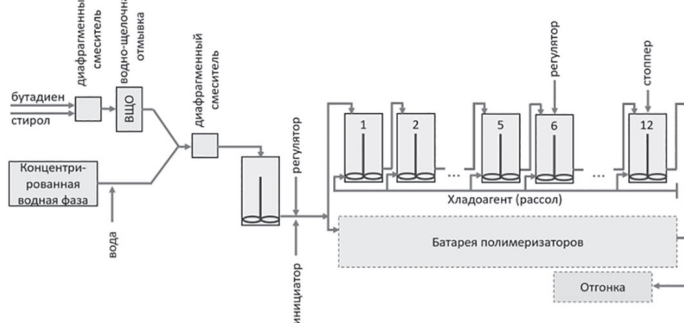


Рис. 1. Схема непрерывного процесса сополимеризации бутадиена со стиролом.

Рассмотрим частный случай получения каучука марки СКС-30АРК. При синтезе сополимеров бутадиена со стиролом в качестве инициатора используются гидропероксиды, в частности, гидропероксид пинана, а в качестве активатора – обратимая железотрилон-ронгалитовая система. В водной эмульсии железотрилоновый комплекс реагирует с гидропероксидом пинана с образованием активного свободного радикала, что в дальнейшем приводит к росту полимерной цепи. С целью регулирования молекулярной массы сополимерного продукта [6] используется трет-додецилмеркаптан, который способствует обрыву реакции роста полимерной цепи и последующему образованию свободного радикала, являющегося началом новой макромолекулы. При достижении заданного значения конверсии мономеров процесс останавливается путем ввода стоппера (прерывателя) полимеризации, в качестве которого используется диэтилгидроксиламин или изопропилгидроксиламин.

Согласно условиям рассматриваемого промышленного производства нагрузка на батарею по мономерам составляет до 2,5 тонн в час. Свободный объем каждого реактора – 10,8 м³. Соотношение бутадиена со стиролом в мономерной фазе – 70 масс.ч./30 масс.ч. Инициирование процесса проводится с использованием гидропероксида пинана с дозировкой 0,047 масс.ч. на 100 масс.ч. мономеров. Регулирование молекулярной массы осуществляется путем добавления 5%-ного раствора трет-додецилмеркаптана (0,22 масс.ч. на 100 масс. ч. мономеров) в начале процесса и последующим добавлением 1%-ной эмульсии 0,022 масс.ч. на 100 масс.ч. в пятый полимеризатор. Дробная подача регулятора позволяет снизить его стремительный расход в начале процесса и контролировать процесс роста молекулярной массы образуемых сополимеров. Массовое соотношение вода/мономер при этом составляет 220/100. Процесс проводится в изотермическом режиме при температуре 8°C.

По ходу процесса после каждого реактора через специальное устройство (пробоотборник) в посуду со стоппером отбирается проба продукта, дегазируется от бутадиена и коагуляцией выделяется каучук (сополимер), который сушится и подвергается анализу в лаборатории. Результаты проведенных исследований путем отбора проб из 5-го, 7-го и 9-го реакторов для данного режима производства представлены в таблице 1.

Серия многочисленных экспериментов показала, что близким к оптимальному по своим потребительским свойствам является продукт, для которого при конверсии выше 70% значение показателя скорости релаксации находится в пределах минус (0,400±0,02). Из таблицы 1 видно, что указанная скорость релаксации продукта достигается при конверсии 70,3% на выходе из реактора №7.

Исходя из представленных экспериментальных результатов возникает задача нахождения такого технологического режима производства, который позволит получать продукт со схожими свойствами при повышении конверсии до 80%.

Таблица 1. Результаты лабораторного эксперимента.

Номер реактора	Конверсия мономеров, %	Вязкость по Муни МБ1+4 (100°C), усл. ед.	Скорость релаксации (а), с ⁻¹	Δ Муни = ML(1+1,5) – ML(1+15)
5	54,4	17	– 0,640	4,9
7	70,3	36	– 0,421	15,3
9	77,0	55	– 0,350	22,4

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

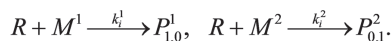
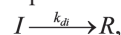
Решение задачи оптимизации для сложных физико-химических процессов предполагает создание на начальном этапе детализированного модельного описания, способного прогнозировать комплекс основных характеристик продукта для различных исходных условий процесса. Процессы синтеза полимеров могут быть эффективно описаны с использованием различных подходов к моделированию, каждый из которых несет в себе уникальное представление о механизмах и динамике полимеризации. Наиболее расширенный комплекс свойств конечного продукта может быть спрогнозирован в рамках реализации имитационного подхода к моделированию, основанного на компьютерном воспроизведении всех элементарных актов химических превращений [7]. В результате статистической обработки формируемых массивов данных имеется возможность воспроизведения структурных свойств образуемого продукта [8]. Ранее имитационный подход был успешно реализован для процессов гомо- и сополимеризации в работах как отечественных [9], так и зарубежных исследователей [10, 11]. Очевидно, что задача моделирования процессов в масштабе крупнотоннажного производства осложняется факторами возможного перехода макромолекул между реакторами и необходимости последующей обработки огромного массива данных. В работе [12] обоснована необходимость кратного увеличения объема моделируемых макромолекул, что приводит к невозможности быстрой эмпирической оценки свойств продукта. Решение задачи оптимизации с целью достижения заданного критерия эффективности подразумевает многократную организацию вычислительных экспериментов. Как следствие, использование имитационного подхода к моделированию оказывается практически невозможным.

В условиях необходимости быстрой оценки молекулярных характеристик наиболее оправдано применение кинетических моделей, описывающих изменение концентрации молекул мономеров, свободных радикалов и полимеров во времени. В основе модельного описания лежит механизм формирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), для составления которых требуется знать наполнение кинетической схемы элементарных реакций.

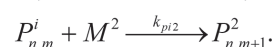
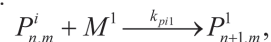
Описание кинетической схемы процесса сополимеризации

Процесс свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом включает в себя следующие элементарные реакции:

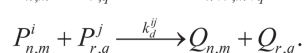
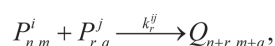
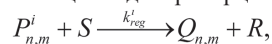
Инициирование активных центров в результате распада инициатора I и последующего образования активных радикалов R



Рост цепи с участием двух типов молекул мономера – бутадиена (M^1) и стирола (M^2).



Обрыв цепи в результате передачи цепи на регулятор S, а также по реакциям рекомбинации и диспропорционирования:



В представленном кинетическом механизме $P_{i,n,m}$ и $Q_{n,m}$ используются для обозначения активных и неактивных цепей со-

полимера длиной $n + m$, состоящих из n звеньев бутадиена, m звеньев стирола и оканчивающихся мономером вида M^i .

На основании представленной схемы элементарных реакций выписывается система обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующих изменение материального баланса по каждому компоненту. В силу достаточно большой длины образующихся макромолекул требуется учитывать всевозможные вариации параметров n и m , определяющих длину и состав каждого сополимера. Как следствие, размерность образуемой системы дифференциальных уравнений чрезмерно растёт. С целью преобразования системы ОДУ к конечному виду вводятся выражения для статистических моментов [13] молекулярно-массового распределения:

$$\begin{aligned} \psi_k^{M^1} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^1, \\ \psi_k^{M^2} &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m}^2, \\ \psi_k^Q &= \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} (nM_a + mM_b)^k Q_{n,m}, \end{aligned} \quad (1)$$

где M_a , M_b – молярная масса мономеров 1 и 2 типа. На основании моментов вида (2) проводится дальнейшая оценка потребительских свойств сополимерного продукта по значениям среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс:

$$M_n = \frac{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}{\psi_0^{M^1} + \psi_0^{M^2} + \psi_0^Q}, \quad M_w = \frac{\psi_2^{M^1} + \psi_2^{M^2} + \psi_2^Q}{\psi_1^{M^1} + \psi_1^{M^2} + \psi_1^Q}. \quad (2)$$

С учетом обозначений $C_{M^1} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^1$, $C_{M^2} = \sum_{n,m=0}^{\infty} P_{n,m}^2$ система примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -k_d I, \\ \frac{dM^1}{dt} = -k_{p11} M^1 C_{M^1} - k_{p21} M^1 C_{M^2}, \\ \frac{dM^2}{dt} = -k_{p12} M^2 C_{M^1} - k_{p22} M^2 C_{M^2}, \\ \frac{dS}{dt} = -k_{reg}^1 S C_{M^1} - k_{reg}^2 S C_{M^2}, \\ \frac{d\psi_i^{M^1}}{dt} = G_i^1(k_d, k_p, k_r, k_d, k_{reg}, I, S, M^1, M^2, C_{M^1}, C_{M^2}), \\ \frac{d\psi_i^{M^2}}{dt} = G_i^2(k_d, k_p, k_r, k_d, k_{reg}, I, S, M^1, M^2, C_{M^1}, C_{M^2}), \\ \frac{d\psi_i^Q}{dt} = H_i(k_r, k_d, k_{reg}, S, C_{M^1}, C_{M^2}, \psi^{M^1}, \psi^{M^2}), \end{cases} \quad (3)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned} I(0) &= I_0, M^1(0) = M_0^1, M^2(0) = M_0^2, S(0) = S_0, \\ \psi_i^Q(0) &= \psi_i^{M^1}(0) = \psi_i^{M^2}(0) = 0, \quad i = 0, 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

где G , H – вектор-функции, выражающие зависимость моментов молекулярно-массового распределения от соответствующих компонентов [14].

С целью учета переноса реакционной массы из одного реактора в другой вводятся рекуррентные соотношения для каждого компонента системы (3), справедливые при описании реакторов идеального перемешивания [15]:

$$\frac{d\bar{Y}^{(k)}}{dt} = \left(\frac{\bar{Y}^{(k-1)} - \bar{Y}^{(k)}}{\theta^{(k)}} \right) + \bar{R}_y^{(k)}, \quad (5)$$

где $\theta^{(k)}$ – время нахождения реакционной смеси в k -том реакторе каскада, а вид $\bar{R}_y^{(k)}$ определяется, исходя из кинетического механизма.

Преобразование исходной системы дифференциальных уравнений (3)–(4) с использованием соотношения (5) позволяет выявить основные закономерности по изменению свойств продукта в пусковых и статических режимах непрерывного производства.

Постановка задачи оптимизации.

Кинетический подход к моделированию позволяет получить математическое описание исследуемого процесса в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида (3) с начальными условиями (4). С целью описания основных этапов реализации алгоритма представим исходную систему ОДУ (3) в унифицированном виде:

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i(t, X_i(t)), \quad i = 1..n \quad (6)$$

с начальными условиями $X_i(0) = X_i^0$ для всех $i = 1..n$, где $X(t)$ – вектор, определяющий концентрации всех исходных компонентов реакции в момент времени $t \in [0; t_{end}]$.

В рамках классической постановки задачи требуется определить состав исходной реакционной смеси $X^*(0) = (x_1^*(0), x_2^*(0), \dots, x_n^*(0))$, способствующий тому, что в момент конечного времени моделирования эксперимента система перейдет в состояние $\tilde{X}$, являющееся целью решения задачи оптимизации.

В этом случае в качестве критерия оптимальности можно рассматривать функционал вида

$$G(X^*(0)) = \sum_{i=1}^m |X_i(t_{end}) - \tilde{X}_i| \rightarrow \min, \quad m \leq n, \quad (7)$$

где m – количество анализируемых состояний системы.

Использование численных методов с целью нахождения оптимальных условий всегда вызывает вопросы, связанные с их эффективностью и возможностью нахождения глобальных решений. Особые сложности возникают при оптимизации сложных химико-технологических процессов и учете гидродинамического влияния, характерного для непрерывного режима производства и приводящего к многокомпонентности оптимизируемой системы. Ранее проведенные исследования [16] показали, что классические численные методы, в основе которых лежит использование градиента целевой функции, оказываются неэффективными в условиях работы с большими пространствами поиска и сложными функциями оценки. Кроме того, подобные итерационные методы оказываются абсолютно не ориентированы на достижение глобального оптимума решения задачи. Для исследуемого типа процесса наиболее обоснованным решением является использование эвристических методов оптимизации [17], в основе реализации которых лежат принципы стохастического поиска и глобальной оптимизации. Ранее коллективом авторов были разработаны различные вариации генетического алгоритма [18] оптимизации, успешно примененные для задач различного типа. Возможность использования генетического алгоритма в совокупности с ранее созданными методами модельного описания подобных систем вызывает огромный научный и практический интерес.

Основное наполнение генетического алгоритма представляет собой итерационное выполнение четырех основных операторов – селекции, скрещивания, мутации и создания нового поколения.

Селекция необходима для выборки наилучших вариантов из сформированных популяций решений с целью дальнейшей репродукции. Выбор каждого такого решения выполняется с использованием стохастического закона по методу Монте-Карло, а его вероятность определяется на основании полученного значения целевой функции $G(X^j)$, $j = 1..K$. Чем ближе к нулю будет данное значение целевой функции $G(X^j)$, тем выше вероятность попадания вектора X^j в список потенциальных решений.

Операция скрещивания необходима для получения «потомков» из найденного ранее множества потенциальных решений с использованием одного из заранее определенных операторов кроссинговера. Чаще других используется обыкновенный арифметический кроссинговер [19], согласно которому значения вектора потомка для двух решений X^1, X^2 образуются по правилу:

$$X_i = a \cdot X_i^1 + (1 - a) \cdot X_i^2, \quad i = 1..n, \quad (8)$$

где a – параметр, определяемый в интервале (0; 1).

Процедура мутации проводится с некоторой вероятностью $\mu \in (0, 1)$ и необходима для внесения разнообразия в образуемое множество решений с целью устранения проблемы преждевременной сходимости к локальному экстремуму. Элементы вектора, попадающие под процедуру мутации, меняются по правилу $x_i = x_i \pm \alpha \cdot \delta$, где δ определяет допустимый интервал изменения, а параметр α является поправочным коэффициентом и определяется в интервале от 0 до 1.

Создание нового поколения проводится итерационно всякий раз, когда представленные операции по улучшению решений не приводят к достижению заданного критерия эффективности вида:

$$G(X^j) = \sum_{i=1}^m |X_i^j(t_{end}) - \tilde{X}_i| \leq \varepsilon, \quad (9)$$

где ε – достаточно малое число, определяющее точность решения задачи. Поскольку условие вида (9) может быть никогда не достигнуто, то в качестве дополнительного критерия остановки алгоритма допускается достижение предельного числа итераций.

Основные шаги генетического алгоритма подробно представлены в работах [20, 21]. Программная реализация алгоритма выполнена с использованием языка Python (версия 3.10.12) и представлена в виде отдельного вычислительного модуля, ориентированного на поиск оптимального состава исходной реакционной смеси, способствующего максимизации (или минимизации) заданного целевого параметра.

Результаты исследования

Компоненты исходной реакционной смеси непрерывного процесса сополимеризации, приведенные в разделе «Экспериментальная часть», были переведены в мольные концентрации: бутадиен – 3,578 моль/л; стирол – 0,796 моль/л; инициатор – $7,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л; регулятор – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1-я точка) и $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2-я точка). Время нахождения реакционной смеси в каждом из девяти полимеризаторов составило 71,5 мин. С использованием авторского программного комплекса был проведен вычислительный эксперимент, направленный на прогнозирование основных молекулярных характеристик получаемого продукта. Расчетная кривая, характеризующая конверсию продукта, представлена на рис. 2.

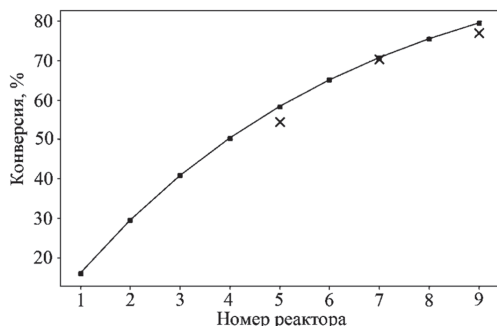


Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров от порядкового номера реактора (линия – результаты расчетов, x – экспериментальные данные).

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что расчетная зависимость конверсии достаточно хорошо согласуется с результатами проведенного лабораторного эксперимента. Максимальное абсолютное отклонение расчетных значений конверсии от результатов эксперимента не превышает 4% для реактора №5, а среднеквадратическая ошибка составляет 2,77%. В таблице 2 отражены расчетные значения усредненных молекулярных характеристик, рассчитанных с использованием соотношений (2), для реакторов №5, №7 и №9, выбор которых обоснован представленными ранее в таблице 1 результатами.

Таблица 2. Расчетные значения усредненных молекулярных масс.

Номер реактора	Конверсия мономеров, % (эксперимент)	Расчетные усредненные характеристики	
		$M_n, 10^3$ г/моль	$M_w, 10^3$ г/моль
5	54,4	50,5	135,6
7	70,3	57,9	177,9
9	77,0	64,3	262,3

Основным способом управления молекулярной массой образующихся сополимеров в непрерывном промышленном производстве является изменение режима подачи регулятора. Выше было отмечено, что оптимальные потребительские свойства характерны для продукта, значение показателя скорости релаксации которого находится в пределах минус $0,400 \pm 0,02$. Согласно полученным результатам эксперимента (табл. 1), указанная скорость релаксации продукта достигается при конверсии 70,3% на выходе из реактора №7. В рамках решаемой задачи требуется определить режим двухточечного регулирования, способствующий достижению тех же молекулярных характеристик на выходе из реактора 9 (при конверсии 80%). Поскольку анализ свойств продукта сополимеризации в рамках реализации кинетического подхода возможен только путем оценки усредненных молекулярных масс, то при постановке задачи оптимизации следует ориентироваться на достижение заданных значений среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс, которые для реактора 7 принимают расчетные значения $M_n = 57,9 \cdot 10^3$ г/моль и $M_w = 177,9 \cdot 10^3$ г/моль, соответственно.

С целью определения исходного состава реакционной смеси был сформирован критерий оптимизации, представляющий собой

функционал, отражающий абсолютную разницу расчетных и заданных значений среднечисленной $\bar{M}_n$ и среднемассовой $\bar{M}_w$ молекулярных масс:

$$G(S^*(0))(t_{\text{end}}) = |M_n - \bar{M}_n| + |M_w - \bar{M}_w| \rightarrow \min, \quad (10)$$

где t_{end} определяет время выхода реакционной смеси из реактора 9, а вектор $S^*(0) = (S_1(0), S_5(0))$ определяет мольную концентрацию регулятора для первого и пятого реакторов.

Размер начальной популяции K на первом этапе реализации алгоритма определялся четырьмя вариантами решений. Точность ϵ , определяющая критерий остановки алгоритма, была задана величиной 10^3 . Также был задан числовой параметр $iterMax = 10^4$, определяющий предельное число итераций. С целью получения потомков на каждой итерации алгоритма использовался равномерный арифметический кроссингвер с параметром $a = 0,5$.

По результатам выполнения генетического алгоритма удалось идентифицировать режим подачи регулятора, способствующий достижению заданных молекулярных характеристик. Согласно результатам решения оптимизационной задачи вида (10) суммарный объем регулятора следует увеличить с $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $3,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при этом в первый реактор следует подавать $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в пятый реактор – $8,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно. На рис. 3 представлены расчетные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс для исходного и найденного оптимального режима подачи регулятора.

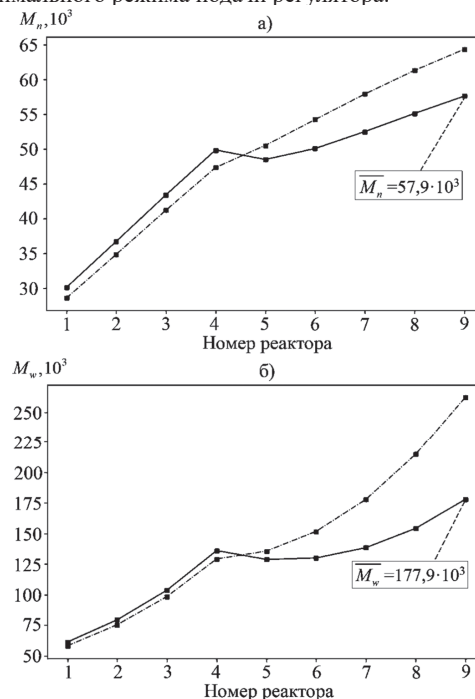


Рис. 3. Зависимость среднечисленной (а) и среднемассовой (б) молекулярной массы от номера реактора (штрих – исходный режим, линия – оптимальный режим регулирования).

Анализ полученных результатов показывает, что изменение режима подачи регулятора в процессе получения бутадиен-стирольного сополимера способствует формированию продукта с заданными молекулярными характеристиками и является одним из факторов управления сложным процессом. Несмотря на то, что суммарную мольную концентрацию регулятора рекомендуется увеличить всего на 12,4%, можно отметить существенное перераспределение исходных дозировок путем уменьшения мольной концентрации для первого реактора и увеличения мольной концентрации для пятого реактора соответственно. В массовом соотношении оптимальный режим подачи регулятора определяется в виде: 1-й реактор – 0,209 масс.ч., 5-й реактор – 0,063 масс.ч.

Так как оптимальное значение $S_1^* = 2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л лишь на 5% меньше исходной дозировки, то сильного отличия в динамике кривых с 1-го по 5-й реактор не наблюдается. Более существенные отличия можно отметить, начиная с пятого реактора, являющегося точкой для очередной подачи трет-додецилмеркаптана. Найденное оптимальное значение $S_5^* = 8,6 \cdot 10^{-4}$ превышает исходную дозировку на 186,7%, что приводит к значительному снижению молекулярной массы образуемого продукта.

Открытым остается вопрос о единственности полученного решения задачи оптимизации. Многократно проведенные вычислительные испытания с различными начальными приближениями показали, что для заданных условий задачи расчетные значения искомого вектора $S^*(0) = (S_1(0), S_5(0))$ лежат в достаточно ограниченной области допустимых решений. В частности, полученные значения S_1^* всегда находятся в интервале $[2,7 \cdot 10^{-3}; 2,9 \cdot 10^{-3}]$, а значения S_5^* – в интервале $[8 \cdot 10^{-4}; 9 \cdot 10^{-4}]$. Очевидно, что в соответствующих условиях некоторое разнообразие решений дает возможность принятия дополнительных ограничений при описании целевой функции и более гибкого управления молекулярной массой образуемых сополимеров.

Обсуждение и заключение

Таким образом, разработана и представлена методика решения задачи оптимизации для сложных физико-химических процессов, протекающих по механизму полимеризации. В основе предложенного подхода лежит использование генетического алгоритма, относящегося к классу эвристических методов оптимизации и способного находить глобальные оптимумы в условиях работы с большими пространствами поиска и достаточно сложными функциями оценки. Кроме того, генетический алгоритм позволяет наиболее эффективно осуществлять поиск оптимальных параметров в дискретном множестве переменных, характерном для модельного описания технологических параметров промышленного производства. С целью модельного описания процесса предложен кинетический подход к моделированию, выбор которого обоснован возможностью быстрой эмпирической оценки для различных исходных условий его проведения.

Апробация данного подхода проведена для процесса получения каучука марки СКС-30АРК, технологические условия которого позволяют организовать многоточечную подачу регулятора. По результатам проведенных вычислительных испытаний получены условия, в соответствии с которыми для сохранения заданных релаксационных характеристик продукта при росте конверсии с 70% до 80% рекомендуется увеличить общую дозировку регулятора на 12,4% путем незначительного уменьшения мольной концентрации для первого реактора и практически трехкратного увеличения концентрации для пятого реактора соответственно.

Проведенные вычислительные испытания продемонстрировали эффективность созданных моделей, методов и алгоритмов для решения задачи подбора оптимальных условий организации производства. Полученные результаты позволяют отнести изменение режима многоточечного регулирования молекулярной массы к значимым факторам управления сложными процессами и планирования потребительских характеристик продукта.

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

Литература

1. Васильев В.А., Насыров И.Ш. Отечественные промышленные стереорегуляры каучуки. Исследования и разработки. Монография. Уфа: Башкирская энциклопедия, 2018. 288 с.
2. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства: монография. Воронеж: [б. и.]. 2015. 315 с.
3. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Исследование процессов синтеза полимеров методами компьютерного и имитационного моделирования. Монография. Уфа: Изд-во Уфимского университета науки и технологий. 2024. 136 с.
4. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Исследование физико-химических процессов с применением облачных технологий» №2023669318 от 13.09.2023.
5. Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Капанова Р.А., Фаизова В.Ю., Шелудченко В.А., Данилов А.Г., Никулина Н.С., Никулин С.С., Мисин В.М. Способ получения бутадиен-стирольного каучука / Патент РФ, МПК C08C 1/15 C08F 236/10, RU 2660084 (подано 2017-08-18, опублик. 2018-07-04).
6. Папков В.Н., Тихомиров Г.С., Цырлов М.Я., Кудрявцев Л.Д., Грачев Г.М., Полуместный В.Н., Молодых А.В., Савченко В.И., Чистоколов Ю.К., Клементьев В.А. Способ регулирования процесса эмульсионной сополимеризации / Патент РФ, МПК C08F 236/10 G05D 27/00, RU 1466516 (подано 1986-05-26, опублик. 1994-12-15).
7. Trigilio A., Marien Y., Van Steenberge P., D'hooge D. Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59, No. 41. P. 18357–18386. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c03888.
8. Мифтахов Э.Н., Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Моделирование процессов синтеза полимеров с целью оценки молекулярно-массового распределения // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2024. №5(116). С. 130–146. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.7.
9. Янборисов В.М., Козлов В.Г. Моделирование полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ – $tBuCl$ методом Монте-Карло // Вестник Башкирского университета. 2021. Т. 26, №1. С. 52–57. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.9.
10. Yang B., Liu S., Ma J., Yang Y., Li J., Jiang B.-P., Ji S., Shen X.-C. Monte Carlo Simulation of Surface-Initiated Polymerization: Heterogeneous Reaction Environment // Macromolecules. 2022. V. 55(6). P. 1970–1980. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02575.
11. Mavrantzas V.G. Using Monte Carlo to Simulate Complex Polymer Systems: Recent Progress and Outlook // Frontiers in Physics. 2021. V. 9. DOI: 10.3389/fphy.2021.661367.
12. Mustafina S.A., Mikhailova T.A., Miftakhov E.N. Mathematical Study of the butadiene-styrene copolymerization product by the Monte-Carlo method // International Journal of Chemical Sciences. 2015. V. 13(2). P. 849–856. DOI: 10.15507/2658-4123.033.202302.270-287.
13. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации на основе метода моментов // Вестник ВГТУ. 2015. №1. С. 11–16.
14. Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А., Насыров И.Ш., Морозкин Н.Д. Алгоритм оценки молекулярных характеристик полимерного продукта в условиях многоточечного регулирования // Инженерные технологии и системы. 2023. Т. 33, №2. С. 270–287. DOI: 10.15507/2658-4123.033.202302.270-287.
15. Подвальный С.Л., Барабанов А.В. Структурно-молекулярное моделирование непрерывных технологических процессов многоцентровой полимеризации. Воронеж: Научная книга, 2011. 115 с.
16. Мифтахов Э.Н., Иванов Д.В. Поиск оптимального состава реакционной смеси с использованием алгоритма имитации отжига // Автометрия. 2024. №5. С. 120–128. DOI: 10.15372/AUT20240514.
17. Simon D. Evolutionary Optimization Algorithms. Wiley, John Wiley & Sons Limited, 2013. 776 p.
18. Мифтахов Э.Н., Кашникова А.П., Иванов Д.В. Использование генетических алгоритмов для решения задачи поиска оптимального состава реакционной смеси // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, №4. С. 637–644. DOI: 10.17586/2226-1494-2024-24-4-637-644.
19. Tsutsui S., Yamamura M., Higuchi T. Multi-parent recombination with simplex crossover in real coded genetic algorithms // Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference. 1999. P. 657–664.
20. Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Алгоритм решения задачи многоцелевой оптимизации на основе кинетической модели химической реакции // Автометрия. 2021. Т. 57, №6. С. 124–131. DOI: 10.15372/AUT20210613.
21. Katoch S., Chauhan S. S., Kumar V. A review on genetic algorithm: past, present, and future // Multimedia Tools and Applications. 2021. V. 80. P. 8091–8126. DOI: 10.1007/s11042-020-10139-6.

Теплообмен и диспергирование при течении неньютоновской композиции в сходящемся канале

Heat transfer and dispersion in non-Newtonian compound flow in a converging channel

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Gubkin RGU of Oil and Gas (NRU), Moscow, Russia

alexvbaranov@yahoo.co.uk

Исследуется течение и теплообмен неньютоновской жидкости в сходящемся канале. Основные допущения при постановке задачи были сделаны на основании низкого значения числа Рейнольдса и высокого значения числа Пекле. В качестве реологической модели используется модель Эллиса с вязкостью, зависящей от температуры и степени диспергирования наполнителя. Рассматриваются высоковязкие среды, поэтому в уравнении энергии учитывается диссипативный член. Используются тепловые граничные условия первого рода. Переменная вязкость оказывает заметное действие на поля температуры, напряжений и скорости по длине канала. Предложенная модель дала основу для инженерного метода расчета оптимального значения высоты диспергирующего зазора. Задача решена численным методом конечных разностей с использованием итераций.

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, теплообмен, полимерная композиция, диспергирование

The flow and heat transfer of a non-Newtonian fluid in a converging channel is investigated. The main assumptions in the formulation of the problem were made based on the low value of the Reynolds number and the high value of the Peclet number. The Ellis model with viscosity depending on the temperature and degree of dispersion of the filler is used as a rheological model. Highly viscous media are considered, therefore the dissipative term is taken into account in the energy equation. Thermal boundary conditions of the first kind are used. Variable viscosity has a noticeable effect on the temperature, stress and velocity fields along the length of the channel. The proposed model provided the basis for an engineering method for calculating the optimal height of the dispersing gap. The problem is solved by the numerical finite difference method using iterations.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-30-32

Рассматривается процесс неизоэтермического течения неньютоновской композиции в сходящемся канале. Одна стенка канала наклонена под некоторым углом, а вторая (горизонтальная) движется с некоторой постоянной скоростью. Такой тип течения принято называть обобщенным куэттовским. Данная модель в качестве обращенной задачи может использоваться для описания процессов течения и смешения в различном смесительном оборудовании при изготовлении различных полимерных композиций. Данному процессу в переработке полимеров посвящены многочисленные публикации, частичный обзор которых приведен в [1]. В данном обзоре было отмечено, что зачастую в качестве реологической модели использовался степенной закон. Эта же реологическая модель была применена автором в [2, 3]. Однако псевдопластичная среда имеет существенный недостаток: при малых скоростях сдвига (напряжениях сдвига) эта модель дает бесконечно большую вязкость. В этой связи более предпочтительной является реологическая модель Эллиса [4, 5]. Для течения в канале (рис. 1) данная модель записывается следующим образом:

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

При больших скоростях (напряжениях) сдвига она описывается степенным законом, а при очень малых скоростях (напряжениях) предсказывает ньютоновское поведение. При этом анализ литературы показал отсутствие работ по описанию течения жидкости Эллиса в неизоэтермических условиях с переменной, зависящей от температуры, вязкостью. Поэтому в данной работе рассматривается неизоэтермическое течение высоковязкой неньютоновской композиции с переменной вязкостью в сходящемся канале (рис. 1). Температура среды T_0 и температура стенок канала T_w не совпадают.

Таким образом, в данной работе предпринята попытка разработать относительно простую для инженерных приложений модель

данного процесса, учитывающую зависимость вязкости от температуры и степени диспергирования наполнителя.

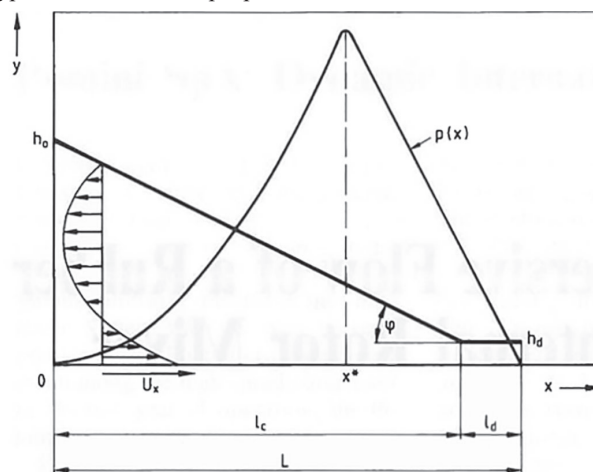


Рис. 1. Схема процесса.

Рассматриваемые полимерные среды обладают высокой вязкостью, поэтому их течение осуществляется при низких значениях критерия Рейнольдса. Это позволяет пренебречь инерционными членами в уравнении движения. Принимается также, что поперечные (вторичные) потоки в канале отсутствуют, т.е. можно ограничиться только одной продольной компонентой скорости. В безразмерном виде реологическое уравнение Эллиса (1) запишется следующим образом:

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

$$\text{где } Y = y/h_0, \quad V_x = v_x/\bar{v}_x, \quad \bar{\mu} = \mu/\mu_w, \quad \sigma_{xy} = \frac{\tau_{xy} h_0}{\mu_w \bar{v}_x}, \quad K = \frac{k \mu_w^{m-1} \bar{v}_x^{m-1}}{h_0^{m-1}}.$$

Реологическое уравнение (2) дополняется уравнением движения в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial Y} = \frac{dP}{dX}, \text{ где } P = \frac{p h_0}{\mu_w \bar{v}_x}, \quad X = x/h_0. \quad (3)$$

Математическую модель необходимо дополнить также граничными условиями:

$$Y = 0 \quad V_x = U_x, \quad \theta = 0 \quad (4)$$

$$Y = H \quad V_x = 0, \quad \theta = 0 \quad (5)$$

$$X = 0 \quad \theta = 1 \quad (6)$$

$$\text{где } \theta = \frac{T_w - T}{T_w - T_0}, \quad H = \frac{h}{h_0}.$$

После первого интегрирования уравнения движения (3) получим:

$$\sigma_{xy} = \frac{dP}{dX} (Y - Y_0), \quad (7)$$

где $Y_0 = y_0/h_0$ – ордината максимального значения скорости V_x . Если в каком-то сечении профиль скорости не имеет экстремума, то Y_0 не имеет физического смысла и представляет собой константу интегрирования.

Подставив (7) в (2), имеем:

$$\frac{\partial V_x}{\partial Y} = \frac{1}{\mu} \left(1 + K \left| \frac{dP}{dX} \right|^{m-1} |Y - Y_0|^{m-1} \right) \frac{dP}{dX} (Y - Y_0) \quad (8)$$

После повторного интегрирования с учетом граничного условия (5) получим выражение для профиля скорости:

$$U_x = - \frac{dP}{dX} \int_0^H \frac{1}{\mu} \left(1 + K \left| \frac{dP}{dX} \right|^{m-1} |Y - Y_0|^{m-1} \right) (Y - Y_0) dY \quad (9)$$

Градиент давления можно найти, используя граничное условие (4):

$$U_x = - \frac{dP}{dX} \int_0^H \frac{1}{\mu} \left(1 + K \left| \frac{dP}{dX} \right|^{m-1} |Y - Y_0|^{m-1} \right) (Y - Y_0) dY \quad (10)$$

Для неизоэтермического случая решение гидродинамической задачи проводится одновременно с нахождением поля температуры. Высоковязкие полимерные композиции обладают низкой теплопроводностью. В результате течение таких сред осуществляется, как правило, при высоких значениях критерия Пекле ($Pe > 100$). Это позволяет пренебречь в уравнении энергии осевой теплопроводностью по сравнению с конвективным теплопереносом. Уравнение энергии с учетом диссипации энергии имеет вид:

$$V_x \frac{\partial \theta}{\partial X} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + \frac{Br}{Pe} \sigma_{xy} \frac{\partial V_x}{\partial Y}, \quad \text{где } Pe = \frac{\bar{v}_x h_0}{a}, \quad Br = \frac{\mu_w \bar{v}_x^2}{\lambda (T_w - T_0)}. \quad (11)$$

В процессе течения полимерной композиции в поле переменных напряжений и скоростей сдвига наряду с выравниванием концентраций происходит диспергирование наполнителя. Этот фактор, так же, как и диссипативный разогрев полимера, приводит к снижению вязкости композиции. В результате падают значения касательных напряжений, что влечет за собой замедление процесса диспергирования. Поэтому в данной работе учитывается зависимость вязкости не только от температуры, но и от степени диспергирования наполнителя:

$$\bar{\mu} = \exp[\psi \theta + b_2 \bar{G}], \quad \text{где } \psi = b_1 (T_0 - T_w), \quad \bar{G} = \frac{100 - G}{100 - G_0}. \quad (12)$$

Такая постановка задачи требует введения в математическую модель уравнения, описывающего кинетику диспергирования наполнителя в неоднородном поле напряжений и скоростей сдвига. При формулировании такого уравнения предполагалось, что степень диспергирования однозначно определяется удельными энергозатратами и не зависит в явном виде от температуры [6, 7]:

$$\bar{G} = \exp \left[- \frac{g}{\rho} \int_0^t \tau_{xy} \dot{\gamma} dt \right], \quad \text{где } \dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (13)$$

Для полного определения полей скорости, температуры и давления необходимо найти еще две неизвестные величины – y_0 и h^* . Для этой цели используют два известных фактора. В сечении, где реализуется максимум давления, объемный расход на единицу ширины канала приближенно может быть выражен как для изотермического куэттовского потока:

$$\frac{U_x H^*}{2} = \int_0^H V_x dY \quad (14)$$

При этом можно использовать граничные условия для давления:

$$X = 0 \quad P = P_0 \quad (15)$$

$$X = L \quad P = P_0 \quad (16)$$

Тогда можно записать:

$$\int_0^L \left(\frac{dP}{dX} \right) dX = 0, \quad (17)$$

где градиент давления dP/dX определяется по (10).

Путем совместного интегрирования (14) и (17) определяются Y_0 и H^* . Если для этой цели использовать итерационный процесс, то в качестве первого приближения для этих значений можно использовать формулы для течения ньютоновской жидкости [8].

Представленная модель может быть использована для описания процессов смешения и диспергирования в различном оборудовании при переработке полимерных композиций. Из общих физических представлений очевидно, что величина минимального зазора H_d может иметь некоторое оптимальное значение, при котором достигаются максимальные смесительный и диспергирующий эффекты. Это связано с тем, что чрезмерное увеличение этого зазора может привести к снижению сдвиговых напряжений настолько, что не будет обеспечено надлежащее диспергирование наполнителей. Исходя, видимо, из этих соображений, авторы [9] за критерий оптимизации высоты диспергирующего зазора взяли произведение касательного напряжения в зазоре на расход через него. Такой критерий позволял найти оптимальный баланс между касательными напряжениями и объемом композиции, проходящей через зону высоких напряжений. Однако в работах [6, 7] было показано, что степень диспергирования однозначно определяется удельными энергозатратами. Поэтому более логичным представляется взять в качестве критерия оптимизации A_d высоты диспергирующего зазора H_d следующее выражение:

$$A_d = \tau_w \dot{\gamma}_m Q, \quad (18)$$

где τ_w – касательное напряжение на подвижной стенке; $\dot{\gamma}_m$ – средняя скорость сдвига в зазоре высотой h_d ; Q – объемный расход композиции.

Произведение касательного напряжения на скорость сдвига представляет собой энергозатраты. Это произведение, кстати, отражается в записи диссипативного члена в уравнении энергии (11). Таким образом, критерий (18) позволяет получить оптимальное соотношение между энергозатратами в зазоре и расходом через него. Напряжение измеряется в н/м², скорость сдвига – в 1/с, расход – в м³/с. В результате для критерия (18) получается несколько нестандартная размерность – Вт/с.

Задача решалась по итерационной схеме численно методом конечных разностей. Изначально на нулевом шаге итерации использовались распределение скорости и градиента давления по длине канала для изотермического случая течения с постоянной вязкостью, которые легко получаются из (9) и (10). После этого решается уравнение энергии (11) и кинетическое уравнение (13). После нахождения полей температуры и степени диспергирования каждая итерация заканчивалась нахождением эффективной вязкости по (12). На следующем шаге итерации производился уточненный перерасчет распределений скорости, давления и напряжений с учетом зависимости вязкости от температуры и степени диспергирования.

Ниже представлены некоторые результаты расчетов, проведенные в безразмерном виде. Как уже отмечалось выше, должно существовать некоторое оптимальное значение высоты диспергирующего зазора h_d . При слишком малой высоте зазора расход композиции через область высоких напряжений будет мал, поэтому снижается доля материала, прошедшего через минимальный зазор. Увеличение зазора приводит к снижению сдвиговых напряжений и, как результат, к недостаточной степени диспергирования наполнителя. Рис. 2 показывает влияние высоты минимального зазора на величину обратного потока в канале. Видно, как существенно падает максимальная скорость в области обратного потока при увеличении диспергирующего зазора. Это свидетельствует об увеличении доли материала, проходящего через зазор. Но при этом, очевидно, происходит снижение касательных напряжений в этой зоне.

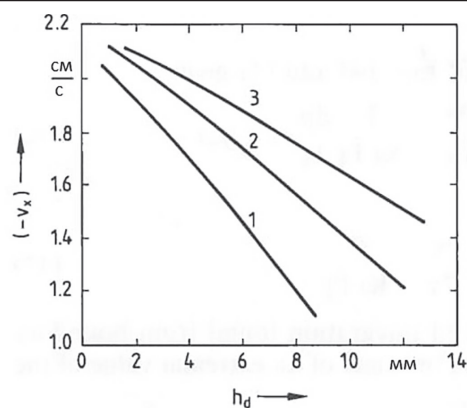


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости в области обратного потока ($x = 0, y = y_0$) от высоты диспергирующего зазора. 1 – $h_0 = 7$ см; 2 – $h_0 = 11$ см; 3 – $h_0 = 15$ см.

Поэтому с помощью критерия (18) были проведены расчеты при различных значениях h_d и l_d . В результате на рис. 3 были построены серии кривых. Положение максимума на каждой из них показывает оптимальное значение h_d при различных значениях l_d . Из этого рисунка видно, что с увеличением l_d значение оптимальной высоты зазора растет.

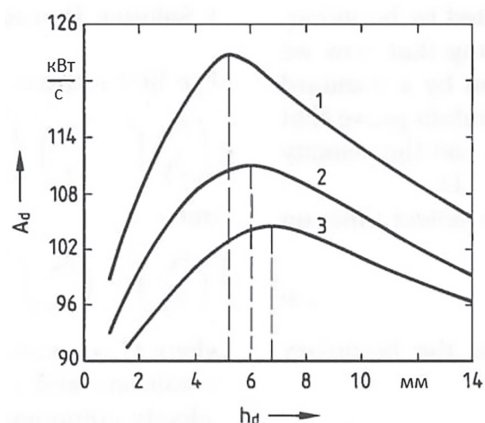


Рис. 3. Определение оптимальной высоты диспергирующего зазора. 1 – $l_d = 18$ мм; 2 – $l_d = 24$ мм; 3 – $l_d = 30$ мм.

Таким образом, в работе впервые поставлена и решена задача о неизоотермическом течении неньютоновской полимерной композиции в сходящемся канале (обобщенное куэттовское течение) на основе реологической модели Эллиса. Использование данной модели позволяет получить в явном виде выражение для профиля скорости. При этом учитывались диссипативные тепловыделения, а также зависимость вязкости от температуры и степени диспергирования наполнителя. Показано существенное влияние высоты минимального зазора на величину максимальной скорости в области обратного потока. Предложен критерий оптимизации высоты минимального зазора и показана методика его применения на практике. Предложенный подход может быть использован в инженерной практике для разработки методов описания и оптимизации течения полимерной композиции в различных зонах перерабатывающего оборудования.

Обозначения

a – коэффициент температуропроводности; A_d – критерий оптимизации высоты диспергирующего зазора; b_1, b_2, g – эмпирические константы; h – высота канала; h_0 – высота канала на входе; k, m – реологические константы модели Эллиса; n – индекс течения в степенном реологическом законе; p – давление; p_0 – атмосферное давление; v_x – осевая компонента скорости; $\bar{v}_x$ – средняя скорость потока; T – температура полимера; T_w – температура стенки канала; T_0 – температура полимера на входе в канал; Q – объемный расход полимера; x, y – продольная и поперечная координаты; y_0 – ордината максимального значения скорости; μ – вязкость композиции; μ_w – вязкость при температуре T_w ; τ_{xy} – напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; λ – коэффициент теплопроводности; ψ – параметр неизотермичности; Pe, Br – числа Пекле и Бринкмана соответственно.

Литература

1. Баранов А.В. Моделирование процессов неизотермического течения и диспергирования в камере роторного резиномесителя // Механика композиционных материалов и конструкций. 2003. Т. 9, №3. С. 297–306.
2. Malkin A.Ya., Baranov A.V., Balinov A.I. Modeling non-isothermal mixing in a rotor mixer // Int. Polym. Proc. 1999. Т. 14, N2. С. 115–121.
3. Баранов А.В., Дахин О.Х., Герасименко В.А. Неизотермическое диспергирующее течение резиновой смеси в камере смесителя // Каучук и резина. 1994. №4. С. 33–36.
4. Steller R.T. Generalized slit flow of an Ellis fluid // Polym. Eng. Sci. 2001. V. 41, N11. P. 1859–1870.
5. Ali N., Khan M. W. S. The Graetz problem for the Ellis fluid model // Zeitschrift für Naturforschung A. 2018. N10. P. 1–10.
6. Белокур С.П., Горнер Р.В., Тихонов Н.Н. Энергетические характеристики процесса диспергирующего смешения // Каучук и резина. 1986. №4. С. 21–23.
7. Malkin A.Ya., Baranov A.V., Viculenkova M.E. Estimation of quality of mixing. // Int. Polym. Process. 1993. V. 8, N2. P. 99–103.
8. Wagenknecht U. Zur modellierung der stromungsvorgange im innenmischer unter beachtung nicht-newtonscher werkstoffigenschaften // Plaste und Kautsch. 1987. B. 34, N6. S. 238–241.
9. Yashizume Shinzi. Analysis of irregular dispersion of carbon black into polymeric material in an oval type mixer // J. Soc. Rheol., Jap. 1987. V. 15, N3. P. 123–130.

Модификация эпоксидных смол жидкими продуктами переработки растительных отходов

Modification of epoxy resins with liquid products of plant waste processing

P.P. ЯРУЛЛИН, Н.В. БОЙЧЕНКО, М.В. СЛОБОЖАНИНОВА

R.R. YARULLIN, N.V. BOYCHENKO, M.V. SLOBOZHANINOVA

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

yarullin_r@mail.ru

Предложена методика модификации эпоксидных смол жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, включающая методы предварительной подготовки пиролизной жидкости, ее очистки, а также способы ее введения в эпоксидные смолы. Рекомендована оптимальная концентрация отвердителя в эпоксидной композиции и разработан режим термообработки на основе стабильности получаемых прочностных свойств. Продемонстрирована эффективность предложенной методики на основе анализа прочностных характеристик эпоксидных композиций, модифицированных тремя видами пиролизной жидкости.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, растительные отходы, пиролиз, пиролизная жидкость, предел прочности при растяжении, термообработка

A methodology for modification of epoxy resin with liquid products of plant waste pyrolysis is proposed, including methods for preliminary preparation of pyrolysis liquid, its purification and methods for introducing it into epoxy resins. An optimal concentration of the hardener in the epoxy composition is recommended and a heat treatment mode is developed based on the stability of the obtained strength properties. The effectiveness of the proposed methodology is demonstrated based on the analysis of the strength characteristics of epoxy compositions modified with three types of pyrolysis liquid.

Keywords: epoxy resin, modification, plant waste, pyrolysis, pyrolysis liquid, tensile strength, heat treatment

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-33-36

Введение

В настоящее время основной объем рынка потребления эпоксидной смолы (ЭС) составляют модифицированные смолы – это соединения, состоящие из нескольких компонентов и предназначенные для решения определенных задач в той или иной сфере промышленности [1–3]. При модификации ЭС возможно достижение высоких эксплуатационно-технических показателей, технологичности композиций и процесса их изготовления, экономичности и экологической полноценности. Если рассматривать, например, в качестве модификаторов растительные отходы, то задачи экономичности и экологической полноценности могут дополнять друг друга за счет удешевления стоимости производства и снижения расходов на охрану окружающей среды [4–8]. Существенные изменения в глобальной энергетической и экологической политике способствовали разработке новых методов переработки отходов сельского хозяйства [9], а получаемые при этом компоненты использовались в производственных процессах как в качестве возобновляемых источников энергии [10], так и в качестве исходного сырья для производства биокomпозитов [11, 12].

В нашей стране отходы лесозаготовительного и деревоперерабатывающего комплексов составляют значительную долю [13, 14]. Одним из перспективных способов переработки древесных отходов является процесс пиролиза, заключающийся в термическом разложении органических соединений биомассы (температура от 450°C до 550°C) при отсутствии окислителя. Процесс пиролиза позволяет получать газообразные, жидкие и твердые продукты. Жидкие продукты пиролиза, именуемые как жидкое биотопливо [15], бионефть [16], либо пиролизная жидкость (ПЖ) [17], имеют весьма разнообразный химический состав. Известно, что ПЖ на основе древесных отходов содержит в своем составе более 255 соединений и групп веществ, таких как кислоты, фенолы, спирты, сахара, сложные эфиры и другие [18–20]. В настоящее время известны исследования, касающиеся применения ПЖ из древесного сырья в качестве заменителя фенола при производстве

фенолоформальдегидных смол [21], для производства смолы древесной омыленной, пленкообразующих материалов, добавок для укрепления грунта [22], в составе композиций битумного вяжущего для дорожного строительства [23], при синтезе новолачных смол на биологической основе [24], в качестве отвердителя ЭС [25, 26]. Наличие в составе ПЖ из древесного сырья алифатических и фенольных гидроксильных групп (–ОН) позволяет использовать ее в качестве модификатора эпоксидных смол [27–33].

Несмотря на выявленные преимущества ЭС, модифицированных жидкими продуктами пиролиза, и активно продолжающиеся научные разработки в этой области, представленные в зарубежной литературе [25–33], данное направление не получило должного интереса у отечественных исследователей. Ограничением для использования результатов зарубежных исследований в российских условиях является существенное отличие сырьевой базы. Соответственно, требуются исследования, основанные на использовании доступных в российских регионах растительных отходов в качестве исходного сырья для получения жидких продуктов пиролиза и дальнейшей модификации ими эпоксидных композиций.

На сегодняшний день открытыми остаются следующие вопросы, связанные с использованием продуктов пиролиза растительного сырья в качестве модификатора ЭС: обеспечение стабильности химических свойств жидких продуктов пиролиза и получаемых эпоксидных композиций; достижение высоких прочностных и деформационных характеристик получаемых эпоксидных композиций; снижение вязкости ЭС, модифицированных продуктами пиролиза растительных отходов.

В данном исследовании в качестве реакционноспособного модификатора коммерческих ЭС было рассмотрено применение жидкого продукта термохимической переработки растительных отходов – ПЖ. Предложены методы предварительной подготовки ПЖ, ее очистки и способы введения в ЭС. Рекомендована оптимальная концентрация отвердителя в эпоксидной композиции и разработан режим термообработки на основе стабильности получаемых проч-

ностных свойств. Получены прочностные характеристики модифицированных эпоксидных композиций.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана смола эпоксидно-диановая неотверждённая марки ЭД-20 (изготовлена по ГОСТ 10587-84), произведенная ООО «Научно-производственная компания «Астат» (г. Дзержинск).

В качестве отвердителя ЭС использован широко распространенный и доступный отвердитель «холодного» отверждения полиэтиленполиамин (ПЭПА), произведенный ООО «Научно-производственная компания «Синтек» (г. Нижний Новгород) по ТУ 2413-001-90352779-2016. Производителем рекомендуется использовать от 10 до 20 масс. ч. отвердителя ПЭПА.

Для снижения хрупкости отвержденной ЭС и понижения ее вязкости в неотвержденном состоянии в качестве пластификатора был использован дибутиловый эфир фталевой кислоты – дибутилфталат (ДБФ) (ТУ 6-05-5119-82). Согласно рекомендациям производителя, в состав ЭС можно вводить ДБФ в соотношении до 1:4.

В данном исследовании в качестве модификатора рассмотрено три вида ПЖ: из отходов переработки березы, подсолнечника, смеси хвойных и лиственных деревьев. ПЖ получена путем проведения процесса пиролиза на оригинальной лабораторной установке при температуре 550°C. Химический состав ПЖ из смеси хвойных и лиственных деревьев и ее общий вид приведены на рис. 1.

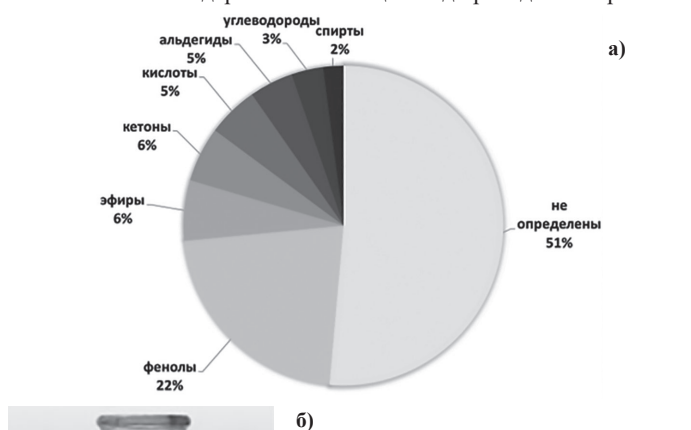


Рис. 1. Химический состав ПЖ (а) и ее общий вид (б).

Перед введением в эпоксидные системы ПЖ необходимо очистить от оставшихся после процесса пиролиза твердых частиц и удалить воду. Содержание воды в составе ПЖ может достигать до 30% в зависимости от влаж-

ности сырья. Если содержание воды выше 30%, то ПЖ расслаивается на две фазы: водорастворимые вещества и тяжелые пиролизные смолы. В связи с этим, для обеспечения однородности ПЖ необходимым условием является удаление воды одним из следующих способов:

- отстаивание;
- сушка в термощкафу при температуре от 100°C до 105°C;
- перегонка, в т.ч. вакуумная;
- водная экстракция.

Для очистки от твердых частиц рекомендуется [26] разбавить ПЖ одноатомными спиртами (в соотношении 1:1), такими как метанол или этанол. Разбавленную ПЖ необходимо отфильтровать под вакуумом через фильтровальную бумагу (красная – толщиной 5–8 мкм, либо белая толщиной 8–12 мкм). Далее смесь подвергают вакуумной перегонке при температуре 70°C для удаления разбавителя. После этого ПЖ нужно хранить в холодильнике при температуре 4°C до использования.

Введение ПЖ в ЭС можно осуществить механическим методом, как одним из наиболее простых способов модификации эпоксидных композиций. Однако в процессе модификации необходимо достичь равномерного распределения модификатора по объему эпоксидного полимера. Этого можно достичь следующими способами:

- смешение компонентов после предварительного нагрева ПЖ;
- смешение компонентов после предварительного нагрева ПЖ и добавление в качестве растворителя ацетона [26].

В данном исследовании были предварительно подготовлены однородные смеси ПЖ и ЭС в массовых соотношениях 1:4 и 1:8, в которые уже можно вводить ДБФ и отвердитель ПЭПА для получения эпоксидных композиций.

Образцы для проведения испытаний получены путем заливки подготовленных эпоксидных композиций в силиконовые формы, предварительно обработанные разделительным составом. Геометрия, размеры и количество образцов подбирались согласно ГОСТ 11262–2017: образец типа 1, количество образцов в одной партии – 5. При необходимости образцы после выемки из формы могут быть подвергнуты дополнительной термообработке в термощкафу.

После отверждения образцы проходят специальную подготовку, а именно – шлифование наждачной бумагой для удаления дефектов заливки и обработки торцевой поверхности.

Экспериментальные исследования по определению прочностных характеристик модифицированных эпоксидных систем при растяжении проведены согласно ГОСТ 11262–2017. По полученным среднеарифметическим значениям прочности при растяжении вычислены величины стандартного отклонения по ГОСТ 14359-69.

Для проведения испытаний использовали универсальную электромеханическую испытательную установку LDS-5L, производитель Jinan Liangong Testing Technology Co., Ltd., Китай.

Результаты и их обсуждение

Процесс определения эффективного состава смеси целесообразно разбить на несколько последовательных этапов. На первом этапе оптимизирован состав базовой эпоксидной композиции «смола – отвердитель». Для выбранной пары «смола – отвердитель» найдено такое содержание отвердителя, при котором предел прочности при растяжении достигал максимума. Согласно полученным результатам, оптимальная массовая доля отвердителя ПЭПА для ЭС марки ЭД-20 составляет 12 масс. ч. (рис. 2).

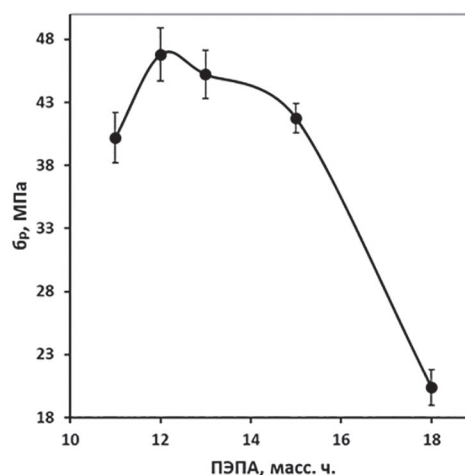


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении образцов отвержденной смолы ЭД-20 от содержания отвердителя ПЭПА.

Отверждение ЭС ЭД-20 достигается спустя 24–72 часа при температуре 22–24°C. Однако даже после 72 часов прочность ЭС достигает 65–70% от максимальной прочности. Дело в том, что процесс полной поликонденсации ЭС происходит длительное время и может затянуться до 120 суток. Особенностью термореактивных смол, в число которых входят ЭС, является постоянное изменение их физико-механических характеристик до момента завершения поликонденсации. В связи с этим актуальным является нахождение способа ускорения процесса поликонденсации и, как следствие, стабилизации свойств ЭС.

Ускорить процесс полной поликонденсации ЭС позволяют методы термообработки (ТО) [34], заключающиеся в воздействии повышенной температуры на этапе полного отверждения. Режимы ТО оптимизируются для рассматриваемой эпоксидной композиции индивидуально.

В данном исследовании для определения режима ТО базовой эпоксидной композиции, состоящей из 100 масс.ч. ЭД-20, 25 масс.ч. ДБФ и 12 масс. ч. ПЭПА, были предложены следующие способы:

- ступенчатая ТО (Ст. ТО), заключающаяся в выдержке образцов при температуре 50°C в течение 4 ч., при 65°C – 2 ч. и при 80°C – 2 ч;
- ТО при температуре 80°C в течение 8 ч.

С целью выбора оптимального режима ТО проведены исследования по определению прочности при растяжении базовой эпоксидной композиции. Образцы отвержденной на воздухе при комнатной температуре в течение 72 ч. эпоксидной композиции помещали в термошкаф и нагревали согласно предложенным вариантам ТО. Далее термообработанные образцы выдерживали при комнатной температуре от 8 до 18 суток, чтобы удостовериться в стабильности получаемых характеристик. В сравнительных целях были изготовлены и отверждены эпоксидные композиции без ТО, причем выдержка образцов на воздухе составляла 3 и 30 суток. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 3.

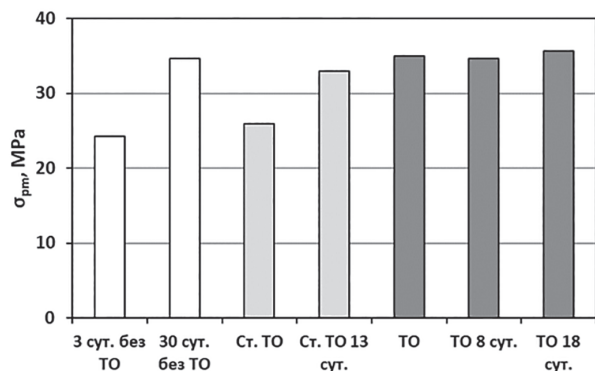


Рис. 3. Прочность при растяжении образцов эпоксидной композиции после термообработки на разных режимах.

Согласно полученным данным, режим ТО, заключающийся в выдержке при температуре 80°C в течение 8 ч., позволяет получить эпоксидную композицию со стабильными свойствами в рассматриваемом диапазоне времени. При этом полученные в результате ТО свойства образцов ЭС эквивалентны свойствам, которые были получены на образцах без ТО, но выдержанным при комнатной температуре в течение 30 суток. Необходимо отметить, что стабильность значений получаемой характеристики сохраняется в диапазоне времени до 18 суток. Таким образом, режим ТО при температуре 80°C продолжительностью 8 ч. выбран в качестве основного и реализован для всех дальнейших исследований.

Согласно представленной выше методике были подготовлены три варианта эпоксидных композиций, содержащие 100 масс.ч. ЭД-20, 12 масс.ч. ПЭПА и 12,5 масс.ч. ПЖ, полученной из отходов переработки березы (ПЖ_Б), подсолнечника (ПЖ_П), смеси хвойных и лиственных деревьев (ПЖ_С). Данные по прочности при растяжении образцов модифицированных эпоксидных композиций представлены на рис. 4 в сравнении со значением прочности немодифицированной эпоксидной композиции, где в качестве пластификатора использован промышленный ДБФ в количестве 12,5 масс.ч.

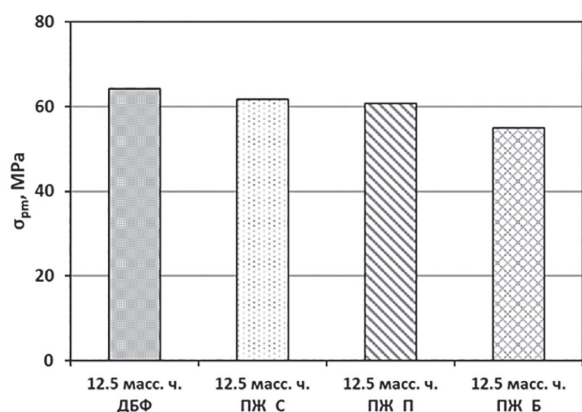


Рис. 4. Прочность при растяжении модифицированных эпоксидных композиций.

Исходя из результатов, представленных на рис. 4, можно заключить, что модификация базовой эпоксидной композиции, содержащей 100 масс.ч. ЭД-20 и 12 масс.ч. ПЭПА, жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, а именно 12,5 масс.ч. ПЖ_С и

12,5 масс.ч. ПЖ_П, позволила получить эпоксидную композицию, которая по прочности при растяжении не уступает эпоксидной композиции, содержащей 100 масс.ч. ЭД-20, 12,5 масс.ч. ДБФ и 12 масс.ч. ПЭПА. Однако необходимы дальнейшие исследования по определению комплекса физико-механических и физико-химических характеристик модифицированных эпоксидных композиций.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой «Химической технологии древесины» КНИТУ, д.т.н., профессору Башкирову В.Н. за предоставленную возможность проведения исследований на их оборудовании.

Финансирование: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема №FMEG-2024-0004).

Заключение

Представленные результаты могут послужить основой для дальнейших исследований по применению жидких продуктов термохимической переработки растительных отходов для модификации эпоксидных смол и получению эпоксидных композиций различного функционального назначения. Разработанная методика получения эпоксидных композиций, модифицированных жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, установленная оптимальная концентрация отвердителя, а также предложенные способы термообработки позволяют получать модифицированные эпоксидные композиции со стабильной прочностью при растяжении, не уступающие по уровню данной характеристике базовой эпоксидной композиции.

Литература

- Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
- Яруллин Р.Р. Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными технико-эксплуатационными характеристиками (обзор) // Пластические массы. 2024. №5–6. С. 11–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17
- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: ЦОП Профессия, 2020. 576 с.
- S. Essid et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin. // Int J Adhes Adhes. 2021. V. 109. P. 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
- Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Волластонит и диоксид, содержащие наполнители эпоксидных материалов на основе сельскохозяйственных и техногенных отходов // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, №8. С. 164–173. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_8_164.
- B. Sala et al. Creep behaviour of eco-friendly sandwich composite materials under hygrothermal conditions. // Composites Part B. 2022. V.247. P.110291. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110291>.
- Xiao Y. et al. Biomass-derived polyphosphazene toward simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins // Chemosphere. 2023. V. 311. P. 137058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137058>.
- S.N. Sarmin et al. Enhancing the properties of date palm fibre reinforced bio-epoxy composites with chitosan – Synthesis, mechanical properties, and dimensional stability. // J. King Saud Univ. Sci. 2023. V. 35. P. 102833. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102833>.
- Duque-Acevedo M., Belmonte-Ureña L.J., Cortés-García F.J., Camacho-Ferre F. Agricultural waste: review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses // Glob. Ecol. Conserv. 2020. V. 22. e00902. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
- Kovalev A.A. et al. Innovative organic waste pretreatment approach for efficient anaerobic bioconversion: Effect of recirculation ratio at pre-processing in vortex layer apparatus on biogas production // Int J Hydrogen Energ. 2024. V. 53. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.044>.
- Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource // npj Clim Atmos Sci. 2019. 2. 35. <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>.

12. Das O., Sarmah A.K., Bhattacharyya D. Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties // *Waste Manag.* 2016. V. 49. P. 560–570. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>.
13. Колесникова А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // *Актуальные вопросы экономических наук.* 2013. №33. С. 116–120.
14. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // *Инженерный вестник Дона.* 2015. №2. Ч. 2. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011>.
15. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Таймаров М.А., Гильфанов К.Х., Тунцев Д.В. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки // *Проблемы энергетики.* 2009. №11–12. С. 80–83.
16. Прокопьев С.А., Пильщиков Ю.Н., Молодцев Ю.А., Киповский А.Я., Пиялкин В.Н. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья // *Лесной журн.* 2007. №6. С. 96–103.
17. Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // *Лесной вестник.* 2012. №7. С. 131–135.
18. Achladas G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols // *Journal of Chromatography.* 1991. V. 542. P. 263–275.
19. Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass // *Developments in Thermochemical Biomass Conversion.* Springer, Dordrecht. 1997. P. 409–424. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_32.
20. Микулинцева М.Ю., Пономарев Д.А., Грачев А.Н., Покрышкин С.А., Косяков Д.С. Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины // *Лесной журн.* 2019. №3. С. 132–142. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132.
21. Забелкин С.А., Грачёв А.Н., Башкиров В.Н., Черезова Е.Н. Модификация фенолформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины // *Вестник Казанского технологического университета.* 2014. Т. 17, №10. С. 97–100.
22. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. Т. 15, №15. С. 101–103.
23. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Грачев А.Н. Зависимость адгезионной прочности битумной композиции от содержания жидких продуктов термического разложения древесины берёзы // *Воронежский научно-технический Вестник.* 2014. Т. 3, №3(9). С. 98–102.
24. Xu J. et al. Biobased novolac resins cured with DGEBA using water-insoluble fraction of pyrolysis bio-oil: Synthesis and characterization // *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2022. V. 138. P. 104464. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104464>.
25. Celikbag Y. et al. Pyrolysis oil substituted epoxy resin: Improved ratio optimization and crosslinking efficiency // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. (28). P. 42239. DOI:10.1002/app.42239.
26. Liu Y. et al. Preparation and Characterization of Epoxy Resin Cross-Linked with High Wood Pyrolysis Bio-Oil Substitution by Acetone Pretreatment // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 106. <https://doi.org/10.3390/polym9030106>.
27. Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy.* 2012. V. 38. P. 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
28. Barde M., Adhikari S., Via B.K., Auad M.L. Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil // *Green Materials.* 2018. V. 6(2). P. 76–84. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00038>.
29. Asafu-Adjaye O.A. et al. Fast Pyrolysis Bio-Oil-Based Epoxy as an Adhesive in Oriented Strand Board Production // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 1244. <https://doi.org/10.3390/polym14061244>.
30. Saravana Sathiya Prabhakar R., Vasiraja N., Magesh Shankar E.R. Application of Prosopis juliflora based bio oil in natural fibre reinforced composite laminates // *Materials Today: Proceedings.* 2022. V. 62. P. 3411–3415. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.272>.
31. Pappa C., Feghali E., Vanbroekhoven K., Triantafyllidis K.S. Recent advances in epoxy resins and composites derived from lignin and related bio-oils // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2022. V. 38. P. 100687. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100687>.
32. Hidalgo P., Salgado L., Ibacache N., Hunter R. Influence of Biochar and Bio-Oil Loading on the Properties of Epoxy Resin Composites // *Polymers.* 2023. V. 15. P. 1895. <https://doi.org/10.3390/polym15081895>.
33. Agbo P., Mali A., Deng D., Zhang L. Bio-Oil-Based Epoxy Resins from Thermochemical Processing of Sustainable Resources: A Short Review // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 374. <https://doi.org/10.3390/jcs7090374>.
34. Moller J.C., Berry R.J., Foster H.A. On the Nature of Epoxy Resin Post-Curing // *Polymers.* 2020. Vol. 12. P. 466. DOI:10.3390/polym12020466.

Применение катионных флокулянтов ионенового типа для очистки воды от красителей (обзор)

Application of cationic ionic flocculants of ionene type for water purification from dyes (review)

О.А. КАЗАНЦЕВ, И.Р. АРИФУЛЛИН, С.А. ОЖОГИН, М.В. САВИНОВА,

Е.Б. СПИЦЫНА, Я.В. ДОЛИНОВ, К.В. ШИРШИН

O.A. KAZANTSEV, I.R. ARIFULLIN, S.A. OZHOGIN, M.V. SAVINOVA,

E.B. SPITSYNA, YA.V. DOLINOV, K.V. SHIRSHIN

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

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

shirshin@mail.ru

В данном обзоре обобщены литературные данные по применению водорастворимых аммонийсодержащих ионеновых флокулянтов для очистки воды от красителей (в том числе в композициях с коагулянтами). Рассмотрено влияние на эффективность очистки типа красителей, молекулярной массы ионенов, их концентрации, pH растворов и других параметров.

Ключевые слова: ионены, применение, очистка сточных вод, катионные флокулянты, красители

This review summarizes the literature data on the use of water-soluble ammonium-containing ionene flocculants for water purification from dyes (including in compositions with coagulants). The influence of the type of dyes, the molecular weight of ionenes, their concentration, the pH of solutions, and other parameters on the purification efficiency is considered.

Keywords: ionene, application, wastewater treatment, cationic flocculants, dyes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-37-41

Введение

Одним из широко применяемых методов очистки сточных вод от примесей, имеющих поверхностный отрицательный заряд или содержащих отрицательно заряженные функциональные группы, является флокуляция с использованием водорастворимых катионных аммонийсодержащих полимеров [1–3]. Данный метод основан на электростатическом связывании противоположно заряженных центров примесей и макромолекул, что приводит к образованию укрупненных совместных частиц – флокул (рис. 1). Благодаря большим размерам и массе, флокулы гораздо быстрее осаждаются в отстойниках под действием силы тяжести по сравнению с исходными загрязнениями, а образующиеся в присутствии флокулянтов осадки сточных вод более эффективно обезвреживаются в центрифугах или фильтр-прессах. Нередко наиболее эффективными являются композиции органических флокулянтов с коагулянтами (неорганическими солями, нейтрализующими заряд коллоидных частиц и образующими нерастворимые гидроксиды металлов, провоцирующими агрегацию частиц в хлопья) [4–5].

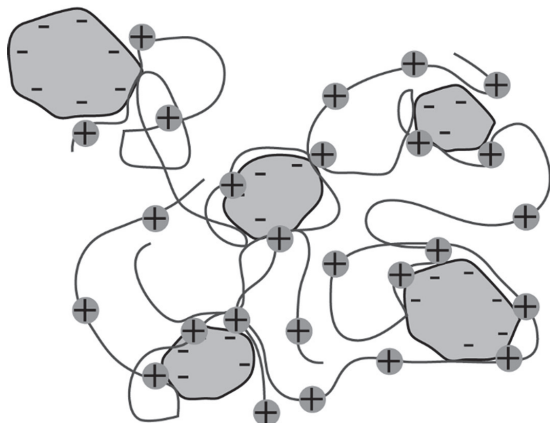


Рис. 1. Общепринятый механизм образования флокулы в очищаемой воде за счет взаимодействия загрязняющих частиц и макромолекул катионных флокулянтов (1).

Эффективность применения катионных флокулянтов определяется двумя основными факторами – их катионным зарядом и молекулярной массой. Используемые промышленные катионные флокулянты традиционно получают радикальной гомо- или сополимеризацией аммонийсодержащих виниловых или аллильных мономеров в водных растворах. В таких полимерах катионные заряды не являются частью основной карбоцепной макромолекулярной цепи, содержание заряженных групп в них определяется составом исходных мономерных смесей, а структура полимеров – выбором иницилирующих систем и полимеризационной активностью сомономеров.

В последние 20 лет практическое применение нашел еще один тип катионных полимерных флокулянтов – ионены, содержащие заряженные четвертичные аммониевые группы в основной макромолекулярной цепи [6–9]. Их синтезируют методом нерадикальной ступенчатой полимеризации ди-трет-аминов и сомономеров с двумя или более функциональными группами, способными легко взаимодействовать с аминогруппами. Классическим вариантом синтеза ионенов является взаимодействие ди-третичных аминов и дибромалканов, основанное на многократном повторении реакции Меншуткина, в которой участвуют и концевые группы растущей полимерной цепи.

В последние десятилетия химия ионенов начала развиваться более интенсивно, что связано, в первую очередь, с сильными бактерицидными свойствами получаемых полимерных материалов [10]. В частности, для придания таких свойств различным поверхностям широко начали использовать прививку к ним ионеновых цепочек [11]. Материалы, содержащие ионеновые цепи, предлагаются использовать для решения все новых высокотехнологичных задач – в биомедицине [12], газоразделении [13], при изготовлении солнечных батарей [14] и т.д.

Однако дибромалканы не относятся к доступным промышленным видам сырья, поэтому получаемые классическим методом ионены не используются для производства крупнотоннажных полимеров, в том числе катионных флокулянтов. В литературе описано лишь несколько работ, в которых такие ионены были испытаны в

лабораторных условиях в качестве флокулянтов для водных суспензий каолина (как модели минералсодержащих сточных вод) [15, 16], силиката алюминия или диоксида титана [17].

Промышленное применение для синтеза ионеновых флокулянтов нашла представленная на рис. 2 реакция между крупнотоннажными реагентами – диметиламином (ДМА) и эпихлоргидрином (ЭХГ), в ходе которой бис-амин образуется как промежуточный полупродукт из двух молекул ДМА и одной молекулы ЭХГ, а остальные молекулы ЭХГ выполняют роль бифункционального мономера.

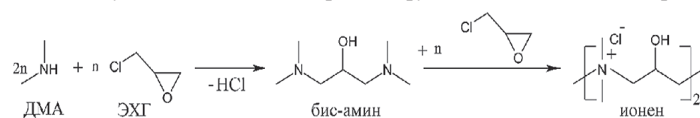


Рис. 2. Схема реакции синтеза ионена взаимодействием диметиламина и эпихлоргидрина (2).

В работах [18, 19] описано влияние условий на протекание данной реакции, продукты которой в различных литературных источниках получили название полиаминов, полиэпихлоргидриндиметиламинов, полиЭХГДМА, полимеров ЭПИ-ДМА, полимеров ЭХГ-ДМА (такой вариант использован в данном обзоре). К выпускаемым ионеновым флокулянтам такого типа относятся, в частности, зарубежные продукты серии Floquat (марки FL 28 P3, FL 17, FL 3249, FL 2250, TS 45 RD), Superfloc C-572, Prodefloc, российские продукты – Каустамин-15 и ЭПАМ [20–23].

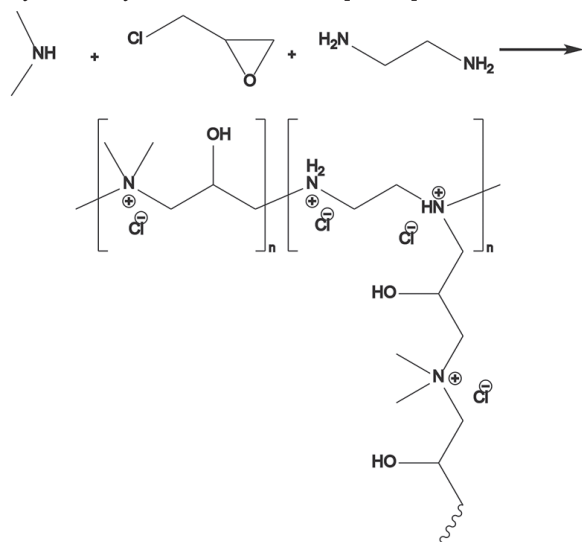


Рис. 3. Синтез слабощитого водорастворимого ионена взаимодействием ДМА и ЭПИ в присутствии этилендиамина [24] (3).

Синтезируемые по реакции (2) полимеры являются низкомолекулярными, поэтому в большинстве случаев при производстве ионеновых флокулянтов для повышения молекулярной массы продуктов вводится аммиак или реагенты, содержащие первичные аминогруппы [24, 25]. Они участвуют в реакции полимеризации, но образующиеся на их основе аминогруппы, вошедшие в поли-

мерную цепь, в отличие от кватернизованных третичных аминогрупп, сохраняют нуклеофильную активность и способность к взаимодействию с эпоксигруппой или связью С–Cl эпихлоргидрина. Это приводит сначала к разветвлению, а затем к подшивке ионеновых цепей и росту их молекулярной массы (рис. 3). Адекватное определение молекулярной массы ионенов представляет собой довольно сложную задачу, поэтому обычно об этом их параметре судят косвенно – по сравнению вязкости получаемых 30–40%-ных растворов ионенов. В случае сильной сшивки полимеры образуют водонерастворимые набухающие гели, которые также предлагается использовать для очистки сточных вод [26, 27]. Но такой вариант является адсорбционной очисткой, не относится к флокуляции и не является предметом рассмотрения в данном обзоре.

В опубликованных ранее обзорах [6–9] были проанализированы и обобщены многие аспекты получения и применения ионеновых полимерных материалов. Но для все более широко исследуемых ионеновых флокулянтов ранее в литературе не проводился анализ достижений и перспектив развития.

Особенностью ионеновых полимеров является высокий катионный заряд при довольно низкой молекулярной массе. Это определяет специфику применения таких полимеров по сравнению с другими типами гораздо более высокомолекулярных карбоцепных катионных флокулянтов. Производители ионеновых флокулянтов сообщают о конкурентоспособности своей продукции по отношению к традиционным катионным флокулянтам в таких стандартных объектах применения флокулянтов, как очистка воды в системах хозяйственно-бытового водоснабжения, на очистных сооружениях, при механическом обезвреживании осадков сточных вод [20]. Сообщается также, что полимеры ЭХГ–ДМА эффективны при очистке сточных вод, образующихся в процессе переработки аккумуляторов [28], при удалении органических примесей и гидролизованного полиакриламида из водного раствора после его использования для заводнения скважин (наиболее эффективной является композиция ионена с коагулянтом [29]). О повышении эффективности в случае использования подобной композиции сообщают и авторы [16], которые в качестве модельных объектов использовали смеси гуминовых кислот и каолина.

Однако в последние 20 лет основные литературные данные по изучению ионеновых флокулянтов связаны с их применением для очистки сточных вод от красителей, что особенно актуально для текстильных производств. Значительная часть (более 15%) используемых в таких производствах красителей попадает в сточные воды, не только окрашивая сточные воды, но и вызывая эвтрофикацию водоемов, а главной проблемой является высокая канцерогенность многих красителей [30]. Большинство опубликованных исследований ионеновых флокулянтов связано с очисткой воды от широко распространенных водорастворимых сульфонатных красителей.

Это, конечно, не случайно. Для вовлечения таких молекул в флокулы логично использовать ионные взаимодействия между анионными группами красителя и катионными центрами флокулянта, а для связывания наиболее эффективными являются водораствори-

Таблица 1. Сводные литературные данные по удалению красителей из водных растворов методом флокуляции ионеновыми полимерами ЭХГ–ДМА.

№	Удаляемые красители	Показано влияние параметров	Эффективность очистки, %	Ссылки
1	Реактивный красный, реактивный голубой, восстановительный желтый	Концентрация и вязкость флокулянта, pH, добавки коагулянта ПОХА	96–97	[31]
2	Реактивный черный 5	Очистка от красителя в присутствии неионогенного ПАВ Triton X100 – влияние концентрации флокулянта	до 94	[32]
3	Реактивные красители K-3R, K-2BP, K-3R	Концентрация флокулянта (для индивидуальных красителей и их смесей)	92–94	[33]
4	Красители SELFAST BLACK BR, LEATHER RED S, ALIZARINE BROWN P-33-D.	Концентрация флокулянта, pH	90–97	[34]
5	Кислотный Cyanine 5R – прямой Violet N	Концентрация и вязкость флокулянта	96–97	[35]
6	Реактивный бриллиантовый красный K-2BP, дисперсный желтый RGFL	Концентрация, вязкость и катионный заряд флокулянта, pH, добавки солей и коагулянта ПОХА	95–98	[24]
7*	Конго красный	Концентрация красителя, флокулянта, pH	95–98	[30]

* Использован сополимер диизопропиламин – ЭХГ (сшивающий агент – этилендиамин).

мые полимеры с высоким катионным зарядом. Есть сообщения и об очистке воды от неионогенных красителей, но, как будет описано ниже, такие варианты связаны с изменением не только общих закономерностей, но и механизма флокуляции. В качестве примера на рис. 4 представлены структуры водорастворимого сульфатного и дисперсионного неионогенного азокрасителей, для которых в работе [24] проведено сравнительное исследование флокуляционной очистки ионами.

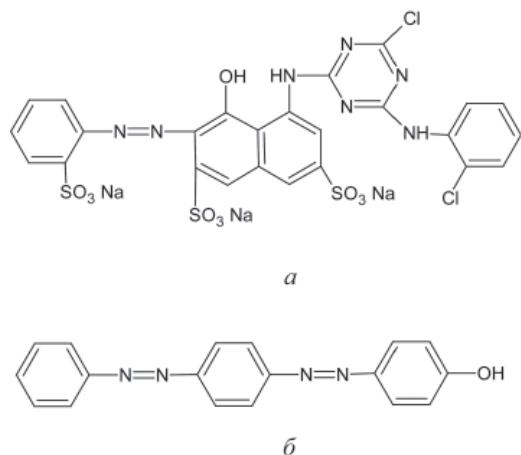


Рис. 4. Структуры использованных в работе [24] для сравнительного анализа флокуляции ионами водорастворимого сульфатного азокрасителя «Реактивный бриллиантовый красный K-2BP» (а) и водонерастворимого неионогенного азокрасителя «Дисперсный желтый RGFL» (б).

В табл. 1 представлена информация о работах, в которых ионы исследованы в качестве индивидуальных флокулянтов для очистки воды от красителей (большая их часть, кроме отдельно выделенных ниже исключений, являются водорастворимыми сульфатсодержащими производными, большинство относится к типу азокрасителей). Анализ этих работ показывает наличие ряда общих закономерностей и специфических отличий. Во-первых, практически для всех использованных водорастворимых сульфатных красителей при оптимизации условий удается достичь высоких степеней очистки, которая составляет 94–98% (табл. 1). Кроме снижения цветности, авторы исследований фиксируют также связанное с удалением органических загрязнителей резкое снижение значений ХПК (обычно оно составляет около 90%) [31].

Во-вторых, могут быть выделены общие тенденции по влиянию условий очистки. Зависимости степеней обесцвечивания от концентраций вводимых ионогенных флокулянтов в большинстве рассматриваемых статей проходят через сильно [32, 33] или слабо [31] выраженные максимумы. Такие зависимости являются характерными и для флокуляционной очистки высокомолекулярными карбоцепными полимерами. При концентрациях выше оптимальных полимеры начинают работать как стабилизаторы загрязнителей, что резко снижает эффективность очистки. На конкретный вид получаемых экстремумов (резко выраженный или сглаженный) сильно влияют такие параметры, как структура красителей, молекулярная масса ионов и pH среды.

Структура водорастворимых анионных красителей (содержание ионогенных сульфатных, а также аминных групп, неионогенных полярных групп, строение гидрофобных фрагментов) значительно влияет на оптимальную дозу ионогенных флокулянтов. В работе [31] для одинаковых условий очистки оптимальная доза, позволяющая достичь максимальной степени очистки (96–97%), составила для реактивного красного 60 мг/л, реактивного голубого – 100 мг/л, восстановительного желтого – 120 мг/л. А в работе [33] структура красителя определяла степень снижения эффективности флокулянта при удалении от оптимальной концентрации. Например, при повышении концентрации от оптимума (20 мг/л) до 30 мг/л степень обесцвечивания раствора снизилась для красителя K-2BP на 10%, а для K-NB и K-3R – соответственно на 40% и 50%. Аналогичный эффект влияния структуры красителя был зафиксирован и авторами [31].

Влияние фактора молекулярной массы ионов сильно зависит от структуры красителей. В одних случаях указывается на некоторое снижение оптимальной дозы для очистки от водораствори-

мых сульфокрасителей при использовании более высоковязких ионов (по сравнению с менее вязкими) [24], в других случаях [31] такие эффекты не были заметны. В работе [31] показано, что в случае маловязких ионов (например, синтезированных без использования сшивающих агентов и имеющих динамическую вязкость 100 мПа·с), экстремальный характер зависимости степени очистки от дозы флокулянта является гораздо более заметным. При повышении концентрации со 100 до 120 мг/л эффективность обесцвечивания уменьшается с 97% до 70%, в то время как для ионов с вязкостью от 165 до 400 мПа·с она снижается только на 3–4%.

Обратная зависимость продемонстрирована авторами [35] для кислотного цианинового красителя. При концентрациях до 20 мг/л одинаковая степень очистки достигалась для ионов с вязкостями 120, 1000 и 3200 мПа·с (она достигала 96–97%), а при более высоких дозировках для двух наиболее вязких образцов степень обесцвечивания быстро снижалась (до 30–40% при 40 мг/л), но сохраняла высокий уровень для наименее вязкого образца. Аналогичные зависимости были получены для красителя «Прямой Violet N» (содержащего и сульфатные, и аминные группы).

Максимальные степени очистки (при оптимизированных концентрациях флокулянтов) различных водорастворимых красителей в одних работах достигаются в широком интервале pH (от 2 до 10) [24], в других этот интервал может сужаться, например, до 3–5 [34] или 6–7,5 [31], а для красителя ALIZARINE BROWN P-33-D степень очистки составляет 90% при pH = 3 и неуклонно снижается по мере роста pH [34]. В [30] показано, что при концентрациях красителя 10 мг/л высокие степени очистки не достигаются ни при каких pH, при концентрациях от 20 до 40 мг/л – только при pH = 4, при концентрациях от 60 до 100 мг/л – в интервале pH от 4 до 10. Повышение ионной силы раствора негативно сказывается на ионных взаимодействиях между положительными зарядами ионов и отрицательными зарядами водорастворимых сульфатных красителей (эффект экранирования зарядов). Результатом становится заметное снижение эффективности флокуляционной очистки [24].

Следует отметить, что при очистке от неионогенного водонерастворимого красителя «Дисперсный желтый RGFL» (его структура показана на рис. 4б) ни введение хлорида натрия, ни изменение pH в интервале 2–10 практически не изменяют степень очистки (при оптимизированных дозах флокулянта) [24]. Показано также, что молекулярная масса иона при концентрациях флокулянта ниже оптимальных или соответствующих оптимальным не влияла на удаление данного красителя. Однако в случае применения маловязкого (низкомолекулярного) иона при концентрациях выше оптимальных степень очистки начинает резко снижаться. Так, для иона, раствор которого имеет динамическую вязкость 120 мПа·с, при концентрации флокулянта 40 мг/л степень очистки составляет 94%, но при повышении концентрации до 60 мг/л этот показатель снижается практически до нуля. При этом ионы с более высокой вязкостью (1000 и 3200 мПа·с) при аналогичном повышении концентрации сохраняли свою эффективность неизменной. Следовательно, для дисперсного красителя при использовании ионов с низкой вязкостью требуется гораздо более строгое соблюдение оптимальных значений концентраций флокулянтов.

Очевидно, что при удалении образующих в водных растворах коллоидные системы неионогенных дисперсных красителей действует иная – адсорбционный – механизм очистки по сравнению с преобладанием электростатических взаимодействий в случае сульфатных производных [24]. Можно предположить, что для адсорбционного механизма теряются основные преимущества ионов (высокий катионный заряд) перед большинством гораздо более высокомолекулярных катионных флокулянтов, синтезируемых радикальной полимеризацией. Неслучайно так мало примеров дисперсных красителей использовано в работах по исследованию эффективности ионогенных флокулянтов.

Важным аспектом при практическом применении ионогенных флокулянтов для очистки от красителей может стать присутствие в растворах ПАВ. В статье [34] указано, что хотя подшитый пентаэтилентетрамин полимер ЭХГ–ДМА в индивидуальных водных растворах эффективно удалял не только указанные в табл. 1 анионные красители, но и анионные закрепители, в то же время не был эффективен для удаления жирорастворяющих средств (на основе

эмульгаторов). Однако в работе [32] отмечено, что введение неионогенного ПАВ Triton X100 не помешало достичь высокой степени очистки от красителя.

Как и для высокомолекулярных карбоцепных катионных флокулянтов, использование композиций с коагулянтами во многих случаях повышает эффективность иононовой очистки воды. Этот прием работает не всегда – в работе [31] добавление полихлорида алюминия (полиоксихлорида алюминия) не улучшало степень очистки. Но в большинстве случаев совместное использование с коагулянтом позволяет повысить степень очистки или уменьшить оптимальную дозу вводимых агентов [24]. Данные о работах, в которых достигнут положительный эффект от применения комбинации ионов с коагулянтами, сведены в табл. 2.

Таблица 2. Сводные литературные данные по удалению красителей из водных растворов при использовании комбинации полимеров ЭХГ–ДМА и неорганических коагулянтов.

№	Удаляемые красители	Коагулянт	Показано влияние параметров	Эффективность очистки, %	Ссылки
1	Реактивный красный	ХЖ*	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	не сообщается	[36]
2	Бриллиантовый красный	ХЖ	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	до 80	[37]
3	Реактивный красный, дисперсный желтый	ХЖ	Концентрация флокулянта, pH, соотношение компонентов композиции	97,5	[38]
4	Реактивные красители	ХЖ	Концентрация флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 95	[39]
5	Реактивный красный, реактивный голубой	ХЖ	Концентрация флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 98	[40]
6	Реактивный бриллиантовый красный	ПХА**	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов композиции	до 97	[41]
7	Не сообщается	квасцы (8 масс.% Al_2O_3)	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов композиции, pH	75	[42]
8	Не сообщается	квасцы (8 масс.% Al_2O_3)	Концентрация и вязкость флокулянта, соотношение компонентов	до 83	[43]

* Хлорид железа (III)

** Полихлорид алюминия (полиоксихлорид алюминия)

Таким образом, анализ литературных данных показал, что к настоящему времени создан хороший научный задел для практического применения иононовых флокулянтов для очистки сточных вод

от красителей. Наиболее перспективным направлением использования является удаление водорастворимых анионных красителей, содержащие сульфонатные группы. Для каждой конкретной очищаемой водной системы необходим индивидуальный подбор оптимальной молекулярной массы ионена, его концентрации, pH, совместного использования с тем или иным коагулянтом. В этом случае вполне достижимой для промышленных условий может стать степень очистки от красителей 95–98%.

Благодарности

Работа была финансово поддержана Российским научным фондом в рамках выполнения проекта № 23-73-01260.

Литература

- Seow T.W., Seow C., Lim K., Norb M. et al. Review on Wastewater Treatment Technologies // Int. J. Appl. Environ. 2016. Vol. 11, N1. P. 111–126. ISSN 2278 – 0181.
- Nishat A., Yusuf M., Qadir A.. Wastewater treatment: A short assessment on available techniques // Alex. Eng. J. 2023. Vol. 76. P. 505–516. DOI: 10.1016/j.aej.2023.06.054.
- Moub A. Polymer based flocculants: Review of water purification applications // JWPE2022. Vol. 48. P. 102938. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102938.
- Abujazar M., Karaagac S., Amr S., Alazaiza M., Bashir M.. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review // J. Cleaner Product. 2022. Vol. 345. P. 131133. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131133.
- Bharti S.A. Critical Review on Flocculants and Flocculation // Non-Metallic Material Science. 2019. Vol. 1, N1. P. 11–21. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131133.
- Klun T.P. Wendling L.A., Bogart J.W.C., Robbins A.F. Structure-property relationships of ionene polymers // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1987. Vol. 25. P. 87–109. DOI: 10.1002/pen.20069.
- Williams S.R., Long T.E. Recent advances in the synthesis and structure-property relationships of ammonium ionenes // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34, N 8. P. 762–782. DOI: 10.1016/j.prog-polymsci.2009.04.004.
- Lee J.S. Advances in the molecular design of ionenes for a diverse range of applications // Mol. Syst. Des. Eng. 2021. Vol. 6. P. 334–354. DOI: 10.1039/D1ME00007A.
- Bara J.E., Harra K.O. Recent Advances in the Design of Ionenics: Toward Convergence with High-Performance Polymers // Macromol. Chem. Phys. 2019. Vol. 220. P. 1900078. DOI:10.1002/macp.201900078.
- Zhu Y. Liu L., Mustafi M., Rank L.A. et al. Local rigidification and possible coacervation of the Escherichia coli DNA by cationic nylon-3 polymers // Biophys. J. 2021. Vol. 120. P. 5243–5254. DOI: 10.1016/j.bpj.2021.10.037.
- Zheng A., Xu X., Xiao H., et al. Preparation of antistatic and antimicrobial polyethylene by incorporating of comb-like ionenes // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 7201–7209. DOI: 10.1007/s10853-012-6666-x.
- Mahdieh A., Motasadizadeh H., Maghsoudian S., et al. Novel polyurethane-based ionene nanoparticles electrostatically stabilized with hyaluronic acid for effective gene therapy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2024. Vol. 236. P. 113802. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2024.113802.
- Mittenthal M.S., Flowers B.S., Bara J.E. et al. Ionic Polyimides: Hybrid Polymer Architectures and Composites with Ionic Liquids for Advanced Gas Separation Membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. Vol. 56, N17. P. 5055–5069. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00462.
- Abate A., Petrozza A., Roiati V., Guarnera S.. A polyfluoroalkyl imidazolium ionic liquid as iodide ion source in dye sensitized solar cells // Org. Electron. 2012. Vol. 13, N11. P. 2474–2478. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.07.009.
- Sun S., Yang Z., Xuang X. et al. Coagulation performance and membrane fouling of polyferric chloride/epichlorohydrin–dimethylamine in coagulation/ultrafiltration combined process // Desalination. 2015. Vol. 357. P. 163–170. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.031.
- Sun S., Bu F., Huang X. et al. Effects of epichlorohydrin–dimethylamine on coagulation and membrane performance of ferric chloride in coagulation–ultrafiltration hybrid process // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 280. P. 634–642. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.011.

17. Bortel E, Styslo M. Influence of Different Water Soluble Polymers and Poly(Ethylene Oxide). Ionene Complexes on Sedimentation of Suspended Particles and Filter Cake Resistance // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1986. Vol. 138, N1. P. 61–73. DOI:10.1002/apmc.1986.051380105.
18. Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Baruta D.S., et al. The Influence of Association of Reagents on the Polycondensation of Epichlorohydrin and 1,3-Bis(dimethylamino)propanol-2 in Water // *Polym. Sci. Ser. D*. 2022. Vol. 15. P. 581–585. DOI: 10.1134/S1995421222040323.
19. Годжаева А.Р. Подбор оптимальных условий синтеза полиэлектролита из эпихлоргидрина и диметиламина // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. N12. С. 19–21. EDN: RUPIRH.
20. Даминев Р.Р., Асфандияров Р.Н., Фаткуллин Р.Н., Асфандиярова Л.Р., Юнусова Г.В. Синтетические полиэлектролиты отечественного производства – области применения, перспективы использования // *Нефтегазовое дело*. 2015. №6. С. 431–442. EDN: VKHFBZ.
21. Крючков Н.В., Орлов Ю.Н., Левнова С.В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(α -метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N-диметил-N-2 гидроксипропил-аммонийхлорида // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, №11. С. 1893–1897. EDN: QFHANM.
22. Bolto B., Xi Z. The Use of Polymers in the Flotation Treatment of Wastewater // *Processes*. 2019. Vol. 7. P. 374. DOI:10.3390/pr7060374.
23. Patent US-11142590-B2, МКП C08L7/02, C08C1/02, C08C1/07, C08C2/06, Solidification of a natural rubber latex by polyquaternary polymers. App. 11.08.2017; published 12.10.2021 / Gagliardi G. (ITALY), Regattieri G. (ITALY), Mazzotti E. (Italy).
24. Wang Y., Gao B., Yue Q. et al. Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater // *J. Environ. Manag.* 2009. Vol. 91, N 2. P. 423–431. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.09.012.
25. Пат. 2266301 РФ (2005). МПК C08G 65/26. Способ получения водорастворимого сополимера / Шварева Г.Н., Казанцев О.А., Сухотин А.Е. и др.; заявл. 29.06.2004; опубл. 20.12.2005.
26. Jiang X., Ding W., Li H., et al. Facile synthesis of Poly(epichlorohydrin-diethylenetriamine) hydrogel for highly selective diclofenac sodium removal // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 283. P. 120215. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120215.
27. Li D., Bai N., Dong H., Mao D. One-Step Synthesis of Cationic Hydrogel for Efficient Dye Adsorption and Its Second Use for Emulsified Oil Separation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, N6. P. 5598–5607. DOI: 10.1021/acsomega.0c00103.
28. Zueva S.B., Macolino P., Veglio F. Polyamine flocculation applied to household batteries recycling // *J. Mater. Cycles. Waste. Manag.* 2015. Vol. 17. P. 504–512. DOI:10.1007/s10163-014-0265-7.
29. He Q., Deng C., Xu Y., et al. Optimization of and mechanism for the coagulation–flocculation of oil-field wastewater from polymer flooding // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, N50. P. 23709–23718.
30. Gupta S. K., Nayunigari M. K., Ansari F. A., et al. Synthesis and Performance Evaluation of a New Polymeric Composite for the Treatment of Textile Wastewater // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, N1. P. 13–20. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03714>.
31. Yue Q.Y., Gao B.Y., Wang Y., et al. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 152, N1. P. 221–227. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.06.089.
32. Fang L., Zhang X., Ma J., et al. Eco-friendly cationic modification of cotton fabrics for improving utilization of reactive dyes // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 45654–45661. DOI:10.1016/j.carbpol.2012.08.049.
33. Kang Q., Gao B., Yue Q., Zhou W., Shen D.. Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 299. P. 45–53. DOI:10.1016/j.colsurfa.2006.11.021.
34. Niu Y., Ding Z., Chen B., Chen Y.. The Application of Epichlorohydrin-dimethylamine Polymer Flocculant for Tannery Wastewater Treatment // *Adv. Mat. Research*. 2013. Vol. 610–613. P. 480–484. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.480.
35. Wang Y.F., Gao B.Y., Yue Q.Y., et al. Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin–dimethylamine: Flocculation performance and floc aggregation properties // *Bioresour. Technol.* 2012. Vol. 113. P. 265–271. DOI:10.1016/j.jenvman.2009.09.012.
36. Yang Z., Liu X., Gao B., et al. Flocculation kinetics and floc characteristics of dye wastewater by polyferric chloride–poly-epichlorohydrin–dimethylamine composite flocculant // *Sep. Purif. Technol.* 2013. Vol. 118. P. 583–590.
37. Yang Z., Gao B., Wang Y., et al. Synthesis and application of polyferric chloride–poly(epichlorohydrin–dimethylamine) composites using different crosslinkers // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 213. P. 8–15. DOI:10.1016/j.cej.2012.09.120.
38. Chen T., Gao B., Yue Q. Effect of dosing method and pH on color removal performance and floc aggregation of polyferric chloride–polyamine dual-coagulant in synthetic dyeing wastewater treatment // *Colloids Surf., A*. 2010. Vol. 355, N1–3. P. 121–129. DOI:10.1016/j.cej.2009.02.012.
39. Yang Z., Lu X., Gao B., et al. Fabrication and characterization of poly(ferric chloride)-polyamine flocculant and its application to the decolorization of reactive dyes // *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. P. 4962–4972. DOI:10.1007/s10853-014-8197-0.
40. Gao B., Liu B., Chen T., Yue Q. Effect of aging period on the characteristics and coagulation behavior of polyferric chloride and polyferric chloride–polyamine composite coagulant for synthetic dyeing wastewater treatment // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 187. P. 413–420. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.01.044.
41. Wang Y., Gao B., Yue Q.. Effect of viscosity, basicity and organic content of composite flocculant on the decolorization performance and mechanism for reactive dyeing wastewater // *J. Environ. Sci.* 2011. Vol. 23, N10. P. 1626–1633. DOI:10.1016/S1001-0742(10)60624-9.
42. Choi J., Shin W., Lee S., et al. Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36, N 13. P. 2945–2958. DOI: 10.1081/SS-10010763843.
43. Joo D. J., Shin D. J. W. S., Kim Y. H., et al. Effect of Polyamine Flocculant Types on Dye Wastewater Treatment // *Sep. Sci. Technol.* 2003. Vol. 38, N3. P. 661–678. DOI:10.1081/SS-120016657.

Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором**Composite materials based on polyethylene modified with boron***М.В. ГОЛОВАТЕНКО¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, И.Н. ЦАПЕНКО²,**К.М. МАРАХОВСКИЙ², О.В. КАДАНЦЕВА³**M.V. GOLOVATENKO¹, N.M. CHALAYA¹, I.N. TSAPENKO²,**K.M. MARAKHOVSKY², O.V. KADANTSEVA³*¹ ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия² АО «МИПП-НПО «Пластик», Москва, Россия³ АО «СНИИП», Москва, Россия¹ D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Moscow, Russia² JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russia³ JSC SNIIP, Moscow, Russia

Tschalaya@yandex.ru

Разработан композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности, модифицированного аморфным бором. Представлены результаты физико-механических и реологических исследований разработанного материала. Изучено влияние концентрации аморфного бора в составе полимерного композиционного материала на радиационную стойкость. Показано, что с увеличением концентрации аморфного бора в полиэтилене растёт количество поглощенных нейтронов и плотность потока нейтронов снижается.

Ключевые слова: композиционный материал, полиэтилен, аморфный бор, плотность потока нейтронов, радиационная стойкость

A composite material based on high-density polyethylene modified with amorphous boron has been developed. The results of physicomachanical and rheological studies of the developed material are presented. The influence of amorphous boron concentration in the polymer composite material on radiation resistance has been studied. It is shown that as the concentration of amorphous boron in polyethylene increases, the amount of absorbed neutrons increases and the neutron flux density decreases.

Keywords: composite material, polyethylene, amorphous boron, neutron flux density, radiation resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-42-45

Введение

В XXI веке атомная энергетика приобретает все большее значение на фоне глобального потепления и сокращения запасов природных ресурсов. Одним из условий функционирования объектов атомной энергетики является их безопасная эксплуатация, которая возможна при использовании материалов, блокирующих проникновение радиации.

В процессе ядерной реакции в результате столкновения ядер атомов образуются протоны, электроны, нейтроны и альфа-частицы.

При строительстве защитных сооружений для атомной энергетики, главным образом, ориентируются на потоки гамма- и нейтронных излучений, так как, в отличие от α - и β -частиц, они имеют большой пробег в воздухе, и их не способны устранить стандартные методы защиты, как, например, применение свинцовых элементов. Поэтому важной задачей является создание новых более эффективных радиационно-защитных материалов [1].

В течение последних лет ведется разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиолефинов, наполненных аморфным бором, так как бор имеет высокое поперечное сечение поглощения нейтронов [2, 3]. Полиэтилен обладает высокой радиационной стойкостью, а также является эффективным замедлителем нейтронов [4]. В связи с этим задачей данной работы являлось создание полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и аморфного бора и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

В представленной работе объектом исследования является композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности марки ПЭВП 21008-075 (ООО «Биохим Северо-Запад», Россия),

выпускаемого в виде гранул по ГОСТ 16338–85; аморфного бора марки Б-99В (далее бор) (АО «Авиабор», Россия) от 10 до 50 масс.%, изготавливаемого по ТУ 1-92-154–90 в виде порошка плотностью 1,73 г/см³, удельной площадью поверхности частиц неправильной формы 10–15 м²/г; 3 масс.% технологической добавки – полиолефинового эластомера (ПОЭ) марки РОЕ LC565 (LGChem, Корея), изготавливаемого в виде гранул, плотность РОЕ LC565 составляет 0,865 г/см³.

В таблице 1 представлены составы разработанных композиций.

Таблица 1. Составы разработанных композиций.

№ ПКМ	ПЭВП, масс.%	Аморфный бор, масс.%	ПОЭ, масс.%
1	87	10	3
2	82	15	3
3	77	20	3
4	72	25	3
5	67	30	3
6	57	40	3
7	47	50	3

Полимерный композиционный материал в виде гранул получали на экструзионной линии фирмы BUSS, отличительной особенностью которой является специальный принцип работы экструдера, где шнековый вал за один оборот производит синхронное возвратно-поступательное движение в осевом направлении, что позволяет существенно увеличить эффективность смешения композиционной линии представлены в таблице 2.

Компоненты ПКМ предварительно смешивали, приготовленную смесь загружали в экструдер BUSSASV 46/35 через основной

дозатор. После смешения и гомогенизации расплав через фланцевый коллектор с входным отверстием поступал в разгрузочный одношнековый экструдер PR 46/11. После чего расплав выходил из сопла экструдера в виде прутка-стренги, охлаждался в водяной ванне, гранулировался в роторной ножевой дробилке, подавался на сушильный циклон и выгружался в тару.

Таблица 2. Характеристики одношнекового экструдера BUSSAV 46/35.

Показатель	Значение
Диаметр компаундирующего шнека, мм	35
Диаметр разгрузочного шнека, мм	35
Зоны нагрева	4
Отношение L/D компаундера	36
Отношение L/D разгрузочного экструдера	24
Система «нагрев – охлаждение»	масляно-водяное
Производительность, кг/ч	3–18
Скорость вращения шнека, об/мин	6–600

Технологические параметры получения борсодержащих композиций представлены в таблице 3.

Таблица 3. Технологические параметры получения композиций.

Характеристика	Показатель
Температура зоны загрузки, °C	66
Температура зоны 1, °C	180
Температура зоны 2, °C	192
Температура зоны 3, °C	222
Температура зоны 4 (головка), °C	222
Обороты шнека компаундера, об/мин	570
Обороты шнека разгрузочного экструдера, об/мин	567
Давление на головке, бар	54

Качество распределения наполнителя оценивалось косвенно при определении механических характеристик по разбросу полученных значений.

Для переработки полученного материала в изделие важным параметром является показатель текучести расплава (ПТР), который определяли по ГОСТ 11645–2021. ПТР композиционного материала определяли при температуре 190°C и нагрузке 5 кг, при этом использовался капилляр длиной 8,000±0,025 мм с внутренним диаметром (2,095±0,005) мм.

Результаты определения ПТР представлены на рис. 1.

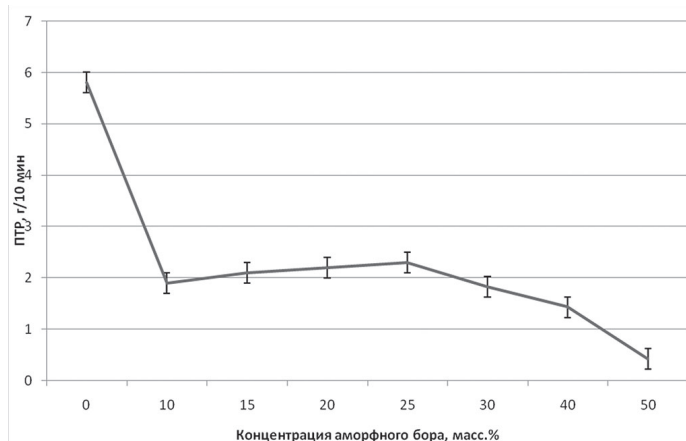


Рис. 1. Зависимость ПТР от концентрации аморфного бора.

Таблица 4. Результаты определения физико-механических свойств образцов разработанных композиционных материалов.

№ ПКМ	Состав композиционного материала	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²
1	ПЭВП марки 21008-075	766 ± 105	24,0 ± 1,0	207 ± 42	9 ± 1
2	(ПЭВП + ПОЭ) + 10 масс.% бор	1092 ± 90	26,7 ± 0,6	58 ± 16	12 ± 2
3	(ПЭВП + ПОЭ) + 15 масс.% бора	1122 ± 135	28,6 ± 0,7	9 ± 4	49 ± 5
4	(ПЭВП + ПОЭ) + 20 масс.% бора	1242 ± 155	29,0 ± 0,4	5 ± 1	46 ± 4
5	(ПЭВП+ПОЭ) + 25 масс.% бора	1339 ± 150	30,1 ± 0,6	3 ± 1	46 ± 3
6	(ПЭВП+ПОЭ) + 30 масс. % бора	1345 ± 90	22,7 ± 0,6	9 ± 5	42 ± 2
7	(ПЭВП+ПОЭ) + 40 масс. % бора	1493 ± 135	23,3 ± 0,7	6 ± 4	41 ± 5
8	(ПЭВП+ПОЭ) + 50 масс. % бора	1864 ± 155	23,6 ± 0,4	2 ± 1	35 ± 4

Из полученных данных видно, что при введении в ПЭВП 10 масс.% бора ПТР уменьшается примерно в 3 раза. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя от 15 до 25 масс.% в ПЭВП приводит к незначительному повышению ПТР, вероятно, связанному с эффектом пристенного скольжения ПКМ в канале капилляра ИИРТ [6]. Дальнейший рост концентрации наполнителя от 30 до 50 масс.% в ПЭВП приводит к снижению ПТР на 70–90%, что связано с увеличением концентрации неорганического наполнителя в композиции, которое влечет за собой повышение вязкости материала.

Образцы для исследования механических характеристик ПКМ изготавливали методом прессования композиционного материала, в соответствии с ГОСТ 12019–66. Материал в виде гранул распределяли по пластине с размерами 20×20×0,4 см. Затем пластину устанавливали в гидравлический пресс GT-7014-H30C (Gotech, Китай) при температуре 230°C. Образец выдерживали при данной температуре 10 мин, затем подавали давление 28 кгс/см² и выдерживали еще 10 мин, после чего пластину охлаждали и вырезали из нее образцы необходимой формы и размера с применением стандартных вырубных штампов.

Испытания проводили на разрывной машине МИМ–10 (ООО «ГОСТ», Россия) с измерительной системой ГОСТ-ТЕСТ, в соответствии с ГОСТ 9550–81 для определения модуля упругости при растяжении (скорость перемещения зажимов 1 мм/мин) и ГОСТ 11262–2017 для определения прочности и относительного удлинения при разрыве (скорость перемещения зажимов 100 мм/мин).

Испытания на ударную прочность по Изоду проводили на маятниковом копре GT-7045-HML (Gotech, Китай) по ГОСТ 19109–2017. Для испытания использовались образцы – ISO 180/A с надрезом типа А. Результаты исследований отражены в таблице 4.

Как видно из таблицы 2, введение бора в полимерную матрицу приводит к следующим результатам:

- модуль упругости ПКМ №1 увеличился примерно на 30%, ПКМ №2 – на 32%, ПКМ №3 – на 38%, ПКМ №4 и №5 – на 43%, ПКМ №6 – на 49% и ПКМ №7 – на 59% по сравнению с ПЭВП без наполнителя. Разброс показателей может быть связан с неравномерностью распределения наполнителя;
- прочность при разрыве с увеличением концентрации наполнителя до 30% увеличивается, затем снижается примерно на 25%. Удлинение при разрыве всех исследованных композиций существенно снижается;
- ударная вязкость ПКМ №1 увеличилась на 25% по сравнению с ненаполненным ПЭВП, однако уже при содержании наполнителя 15% ударная вязкость возрастает на 82%. Но при увеличении содержания наполнителя до 50% ударная вязкость снижается, а относительно ненаполненного ПЭВП увеличивается на 74%. Такое поведение композиций связано с вопросами трещинообразования в ПКМ после воздействия ударных нагрузок. Вероятно, что частицы бора, распределенные в полиэтиленовой матрице, препятствуют распространению трещин в ПКМ до определенной степени наполнения аморфным бором [7].

Изучение литературных источников показало наличие нескольких разработок по созданию борсодержащих композиций. Один из методов был предложен Ермаковым В.И. с соавторами. Это изобретение ориентировано на защиту от нейтронного излучения, используемого в атомных энергетических установках. Композиция представляет собой смесь нейтронного поглотителя (бора) и нейтронного замедлителя (полиэтилена) и включает в себя следующие компоненты: аморфный бор в количестве от 7 до 11 масс.% и полиэтилен низкой плотности от 89 до 93 масс.% [7].

Острцов И.А. с соавторами предложили изготовление боросодержащей композиции, где исходные компоненты – полиэтилен линейной структуры в количестве от 90 до 93 масс.% и нитрид бора в количестве от 7 до 10 масс.% – смешивались с последующей пластикацией в экструдере [8].

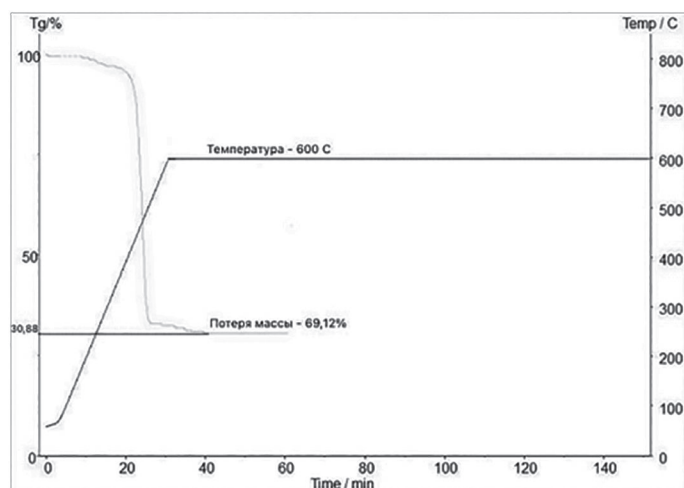


Рис. 2. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 30 масс.% бора.

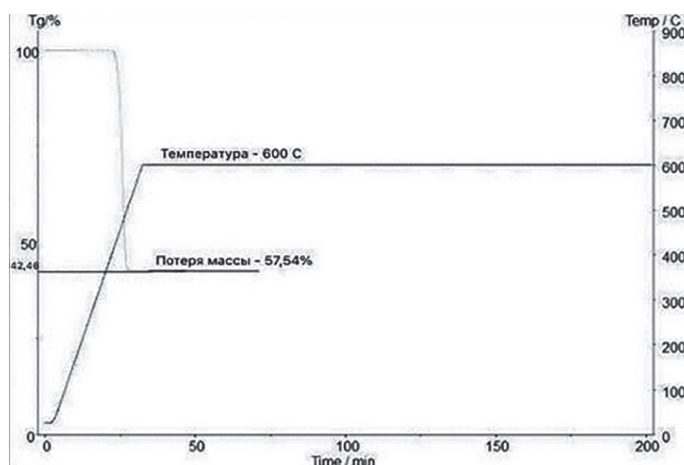


Рис. 3. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 40 масс.% бора.

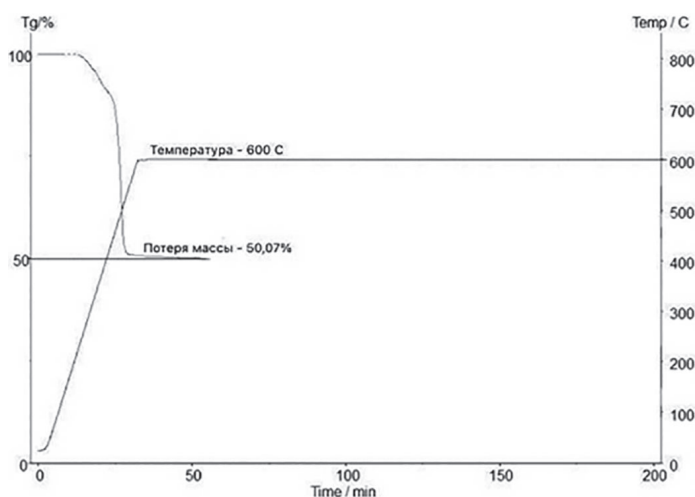


Рис. 4. ТГА-кривая композиции (ПЭ + ПОЭ) + 50 масс.% бора.

В представленной работе были получены ПКМ с содержанием от 30 масс.% до 50 масс.% аморфного бора. Для подтверждения наличия такого количества наполнителя в полимерной матрице был проведен термогравиметрический анализ. Испытание проводили на приборе Thermo Gravimetric Analyzer SKZ1053A (SKZ International, Китай) в инертной атмосфере азота по ГОСТ 29127–91 до температуры 600°C при скорости подъема температуры 20°C/мин, масса исходного образца – 100 мг. На рис. 2–4 представлены результаты определения количества наполнителя при воздействии температуры на образцы с содержанием наполнителя 30 масс.%, 40 масс.% и 50 масс.%.

Как видно из рисунков 2–4, количество наполнителя в композициях, которое должно было быть достигнуто при смешении исходных материалов, соответствует заданному значению. После выгорания полимерного компонента кривая зависимости массы от температуры выходит на плато, что говорит о завершении процесса разложения полимера, и в тигле остается только неорганический наполнитель.

Так как основным назначением данного материала является его использование для защиты от ионизирующего излучения, было проведено испытание на определение радиационной стойкости в специализированном научно-исследовательском институте приборостроения АО «СНИИП».

Первым этапом была определена плотность потока быстрых нейтронов без установки какого-либо материала (пусто), а затем с установкой пластин из ПЭВП, ПКМ №№1–7. Пластины размером 10×10×0,4 см изготавливали методом прессования. На установке КИС-НРД-МБ подавался пучок нейтронного излучения, измерялся поток нейтронов до прохождения через пластину из ПКМ и после. Таким образом измерялось, насколько снизилось количество нейтронов при прохождении через материал, т.е. плотность потока нейтронов в результате поглощения материалом. Измерение плотности потока быстрых нейтронов проводили с использованием кадмиевого экрана и без него. Результаты, полученные без кадмиевого экрана, показывают поглощение рассеянных нейтронов и нейтронов, летящих напрямую от источника. Результаты, полученные с использованием кадмиевого экрана, показывают только поглощенные нейтроны, рассеянные от окружающих источников, как показано на рис. 5. Для оценки поглощения тепловых нейтронов вычисляют разницу между значениями поглощения нейтронов без кадмиевого экрана и с ним.

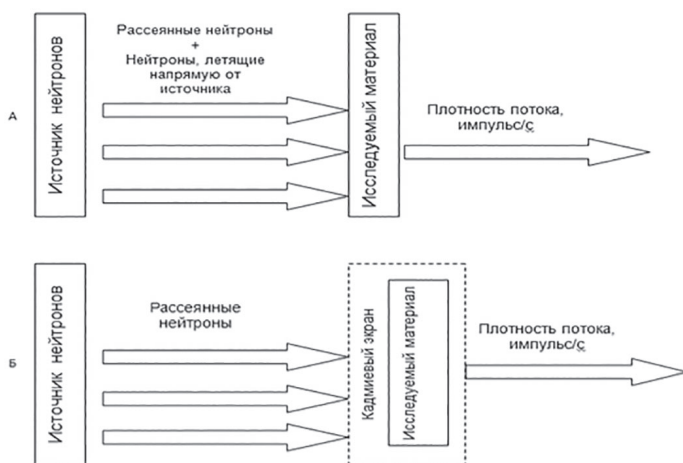


Рис. 5. Плотность потока нейтронов при измерении без кадмиевого экрана (а) и с кадмиевым экраном (б).

Гистограмма плотности потока быстрых нейтронов представлена на рис. 6.

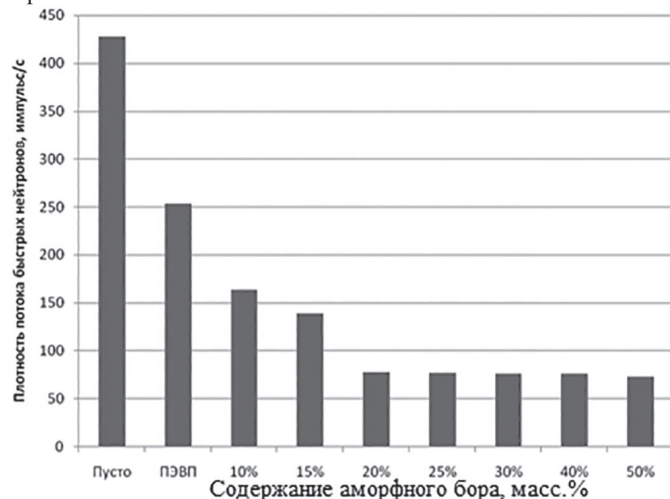


Рис. 6. Гистограмма плотности потока быстрых нейтронов для проанализированных композиций.

Плотность потока нейтронов снижается с увеличением концентрации аморфного бора, а именно: по сравнению с ненаполненным ПЭВП плотность потока ПКМ №1 снизилась на 40%, ПКМ №2 – на 60%, ПКМ №№3–7 – примерно на 80–82%. Следовательно, при уменьшении плотности потока увеличивается количество поглощенных нейтронов.

Слой половинного ослабления по нейтронному и гамма-излучению – это толщина материала, уменьшающая радиацию в два раза.

Таблица 5. Результаты определения слоя половинного ослабления по нейтронам/гамма-излучению.

Материал	Плотность, г/см ³	Слой половинного ослабления по нейтронам, см	Слой половинного ослабления по гамма-излучению, см
ПЭВП	0,92	3,00	20,0
Свинец	11,30	12,0	3,0
(ПЭВП+ПОЭ) + 10 масс.% бора	0,89	2,80	12,0
(ПЭВП+ПОЭ) + 15 масс.% бора	0,95	2,76	7,50
(ПЭВП+ПОЭ) + 20 масс.% бора	0,96	2,46	6,30
(ПЭВП+ПОЭ) + 25 масс.% бора	0,98	2,10	3,90
(ПЭВП+ПОЭ) + 30 масс.% бора	1,02	2,03	3,82
(ПЭВП+ПОЭ) + 40 масс.% бора	1,15	1,90	3,60
(ПЭВП+ПОЭ) + 50 масс.% бора	1,22	1,85	3,50

Определение плотности методом гидростатического взвешивания проводили в соответствии с ГОСТ 15139–69 на весах AF224RCE (Vibra, Япония). Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности, называемой рабочей жидкостью – дистиллированная вода.

Исходя из результатов исследования, представленных в таблице 5, можно заметить, что по сравнению со свинцом слой половинного ослабления по нейтронам для ПКМ ниже в 4 раза, а значит, для поглощения одинакового количества нейтронов необходима в 4 раза меньшая толщина ПКМ. Показано, что слой половинного ослабления с увеличением концентрации аморфного бора снижается. Эффективность защиты от гамма-излучения у ПКМ значительно выше, чем у ненаполненного ПЭВП, и по показателям приближена к свинцу.

Заключение

Таким образом, исследование влияния аморфного бора на радиационную стойкость ПКМ показало, что наиболее эффективной его концентрацией является 50 масс.%, так как именно такое его содержание защищает не только от нейтронного, но и от гамма-излучения. Стоит отметить, что для поглощения одного и того же количества нейтронов необходим слой в 12 см свинца или 1,85 см ПКМ, содержащего 50 масс.% аморфного бора. При этом плотность свинца составляет 11,35 г/см³, а плотность композиции – 1,45 г/см³, следовательно, конструкции из ПКМ для защиты от радиации могут быть более технологичными.

Показано, что увеличение концентрации наполнителя приводит к росту физико-механических характеристик ПКМ, а именно – к увеличению модуля упругости на 30–40%, прочности – на 15–20%, при этом удлинение при разрыве значительно снижается, вплоть до 98%, по сравнению с ненаполненным ПЭВП. Ударная вязкость ПКМ при комнатной температуре с увеличением концентрации наполнителя возросла на 82% по сравнению с ненаполненным ПЭВП.

Введение 50 масс.% аморфного бора привело к снижению ПТР по сравнению с ненаполненным ПЭВП в 10 раз.

Литература

1. Барабаш Д.Е., Волков В.В., Боровлев Ю.А. Особенности проектирования рецептур радиационностойких композитов для биологической защиты // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №2(32). С. 231–238. EDN:UGMYNJ.
2. Shin J.W., Lee J.W., Yueta S. Polyethylene/boron-containing-composites for radiation shielding // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 585. PP. 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.039>.
3. Матюшонок Н.С., Князев В.С. Биологическое действие гамма-излучения // Научный журнал: Успехи современного естествознания. 2011. С. 120. <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=27709>.
4. Xiaoling Li, Ming Yu, Xiaohui Xu et al. Optimization design and application study on a high temperature resistant borated polyethylene shielding material // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 675. 012215. P. 9. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/675/1/012215>.
5. Тихонов Н.Н. Технология и оборудование современных процессов переработки полимеров: в 2 ч. Ч. 1: учебное пособие. М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. 212 с. ISBN 978-5-7237-1559-2.
6. Ивицкий И.И. Моделирование пристенного скольжения полимера // Технологический аудит и резервы производства. 2014. №5/3 (19). С. 8–11. <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2014.27927>.
7. Севастьянов А.В., Горохов Т.И. Процесс трещинообразования в композитных материалах // Kazakhstan science journal. 2020. Т. 3, №10, С. 57–62. EDN: WWWIV.
8. Патент № 2096431 Российская Федерация, МПК C08L 23/12 (2006.01), C08K 3/38 (2006.01). Боросодержащая композиция: №95101199/04: заявл. 27.01.1995: опубл. 20.11.1997/Ермаков В.И., Крынский В.Н., Салюков В.Н., Плешков И.Н., Кревский В.В., Тимков Н.Ф., Соловьев В.Ф. – 5 с.
9. Патент №2737188 Российская Федерация, МПК C08J 3/12 (2006.01), C08J 3/20 (2006.01), C08L 23/06 (2006.01), C08K 3/38 (2006.01), B29B 9/10 (2006.01), G21F 1/10 (2006.01). Способ получения нейтронозащитного материала на полимерной основе: № 2019129775: заявл. 20.09.2019: опубл. 25.11.2020 / Острецов И.А., Ярошенко В.В., Корнеев В.В., Бодряшкина Н.А., Царев М.В., Смиркалов В.В., Козлов С.А., Шумкин Ю.А., Надькто Б.А., Прудова Н.С. 10 с.

Влияние опережающего поверхностного деформирования на качество обработанной резанием поверхности термореактивных полимерных материалов

The effect of preliminary surface deformation on the quality of the surface of thermosetting polymer materials treated by cutting

О.Ю. ЕРЕНКОВ, Д.О. ЯВОРСКИЙ

O.YU. ERENKOV, D.O. YAVORSKII

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

Статья посвящена исследованиям качественных параметров токарной обработки заготовок из термореактивных полимерных материалов. Токарная обработка исследуемых материалов производится в комбинации с опережающим поверхностным деформированием заготовок путем обкатывания. Экспериментально доказано, что реализация опережающего поверхностного деформирования материала заготовок из реактопластов обеспечивает повышение качества обработанной точением поверхности. Об этом свидетельствуют значения геометрических параметров шероховатости и отклонения форм обработанной поверхности.

Ключевые слова: термореактивные полимерные материалы, точение, поверхностное деформирование, обкатывание, шероховатость, отклонения формы

The article is devoted to the study of qualitative parameters of turning workpieces made of thermosetting polymer materials. Turning of the materials under study is carried out in combination with preliminary surface deformation of the workpieces by rolling. It has been experimentally proven that the implementation of advanced surface deformation of the material of workpieces made of thermoset plastics ensures an increase in the quality of the surface processed by turning. This is evidenced by the values of the geometric parameters of roughness and deviation of the shapes of the processed surface.

Keywords: thermosetting polymer materials, turning, surface deformation, rolling, roughness, shape deviations

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-46-48

Введение

В настоящее время известны технические решения [1–3], направленные на повышение качества токарной обработки труднообрабатываемых материалов, к которым в полной мере относят термореактивные полимерные материалы – реактопласты. Техническая сущность известных решений заключается в направленном изменении свойств обрабатываемого материала с целью обеспечения благоприятных условий для получения высокого качества обработанной резанием поверхности. В работе [4] представлены результаты экспериментального исследования влияния поверхностного деформирования полимерных материалов, как индивидуальной операции, так и в сочетании с последующим точением заготовок, на такие эксплуатационные характеристики материала, как прочность, твердость и влагопоглощение. Поверхностное деформирование заготовок из исследуемых материалов производили путем обкатывания. Экспериментально доказано, что предварительное обкатывание заготовок не приводит к снижению исследуемых эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Цель данной работы – исследование характеристик качества обработанной точением поверхности термореактивных полимерных материалов с применением опережающего поверхностного деформирования заготовок путем обкатывания.

Методика экспериментальных исследований

В качестве исследуемых материалов выбраны термореактивные полимерные материалы – реактопласты, которые интенсивно применяются для изготовления широкой номенклатуры деталей и изделий различного служебного назначения: гетинакс марки 1 (ГОСТ 2118–74) и текстолит марки ПТК (ГОСТ 5–78).

Токарную обработку заготовок из исследуемых реактопластов проводили на универсальном токарно-винторезном станке модели 16K20Ф3С47. Режимы резания, материал и геометрические параметры режущего инструмента выбирали на основе результатов ранее проведенных исследований [1].

Качество обработанной точением поверхности оценивали по значениям геометрических параметров шероховатости и отклонений от правильной геометрической формы. Шероховатость поверхности контролировали при помощи профилометра TR 200 (США). В качестве выходных из номенклатуры параметров шероховатости согласно ГОСТ 2789–73 выбраны: среднее арифметическое отклонение профиля R_a , высота неровностей профиля по десяти точкам R_z , наибольшая высота неровностей профиля R_{max} , средний шаг неровностей профиля S_m . Также определялись наиболее значимые параметры шероховатости в соответствии с международным стандартом ISO 4288–2014: расстояние от вершины наибольшего выступа профиля до средней линии R_p , расстояние от дна наибольшей впадины профиля до средней линии R_m , асимметрия профиля R_{Sk} .

Контроль отклонений формы обработанных поверхностей производили с использованием цифрового измерительного комплекса Rondcom 41C (Япония) по следующим показателям: отклонение от цилиндричности и отклонение от круглости.

Для реализации операции обкатывания заготовок было использовано запатентованное специальное устройство, конструкция и принцип действия которого подробно изложены в [1]. Во время экспериментов величина усилия деформирования поверхностного слоя материала заготовок из гетинакса и текстолита составляла 1 кН.

Экспериментальные исследования

Результаты экспериментальных исследований и их анализ

На рис. 1 и 2 представлены профилограммы обработанной поверхности текстолита и гетинакса соответственно. Такие профилограммы могут использоваться для визуального и оперативного контроля уровня шероховатости. Анализ данных профилограмм подтверждает эффективность токарной обработки после проведения опережающего поверхностного деформирования материала заготовок. Об этом свидетельствуют более равномерные профили отклонений впадин и выступов обработанной поверхности по

сравнению с профилями для поверхности, обработанной только точением.

Численные значения параметров шероховатости (таблица 1) подтверждают эффективность опережающего поверхностного деформирования, которое позволяет получить впоследствии более качественный поверхностный слой детали по сравнению с вариантом традиционного точения заготовок. Об этом свидетельствует характер изменения контролируемых параметров шероховатости. Так, параметр R_a снижается в 3 раза для текстолита и в 2,3 раза для гетинакса; параметр R_z – в 2,6 раза для текстолита и в 2,3 раза для гетинакса; параметр R_{max} – в 2,1 раза для текстолита и в 2,6 раза для гетинакса. Численные значения остальных геометрических параметров шероховатости обработанной поверхности исследуемых материалов также подтверждают тот факт, что применение предварительного обкатывания положительно влияет на формирование шероховатости.

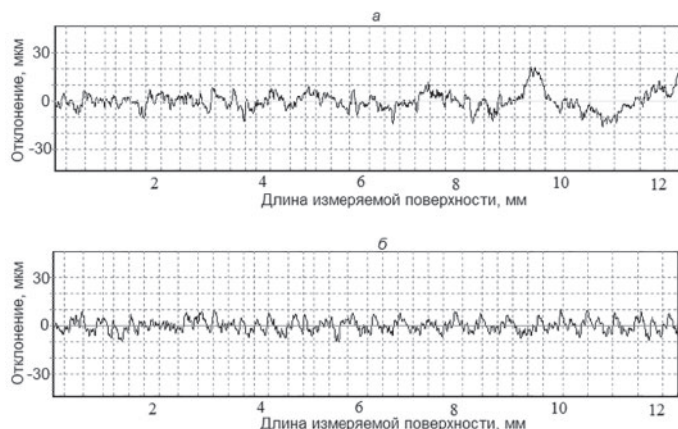


Рис. 1. Профилограмма поверхности текстолита: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

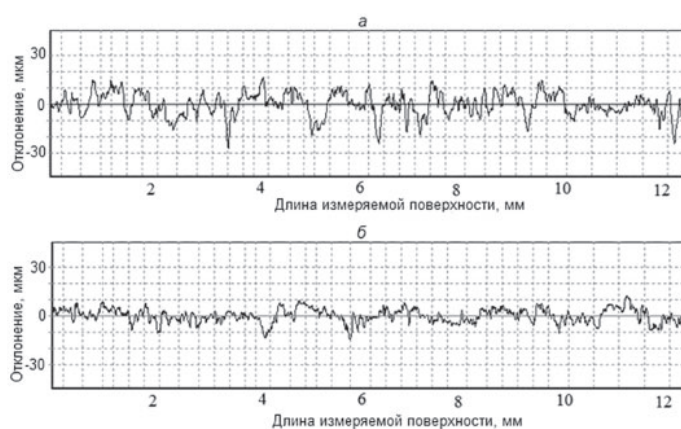


Рис. 2. Профилограмма поверхности гетинакса: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

Положительный результат снижения шероховатости обработанной поверхности в случае применения предварительного обкатывания заготовок можно объяснить на основе положений термофлуктуационной теории прочности полимеров [5–7]. Во время поверхностного деформирования материала под действием сжимающих напряжений происходит разрушение части химических связей полимера, что способствует интенсивному развитию имеющихся и образованию новых суб- и микротрещин в структуре материала, т.е. имеет место эффект технологического разупрочнения поверхностного слоя заготовки. Такой эффект обеспечивает при

последующем точении более устойчивое развитие магистральной трещины резания вдоль линии среза, что является предпосылкой снижения шероховатости обработанной поверхности, так как снижается вероятность образования вырывов, сколов и подобных дефектов обрабатываемого резанием материала.

Ниже представлены результаты исследования отклонений формы, обработанной точением поверхности исследуемых материалов: отклонение от цилиндричности (рис. 3 и 4) и отклонение от круглости (рис. 5 и 6) соответственно.

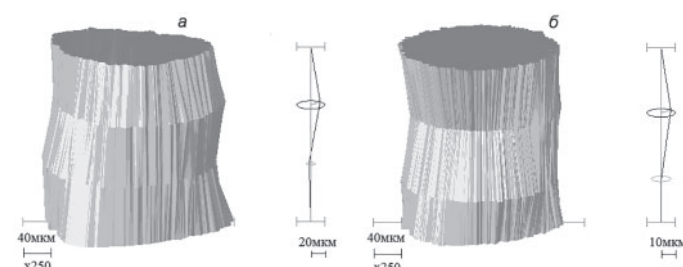


Рис. 3. Отклонение от цилиндричности обработанной поверхности детали из гетинакса: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

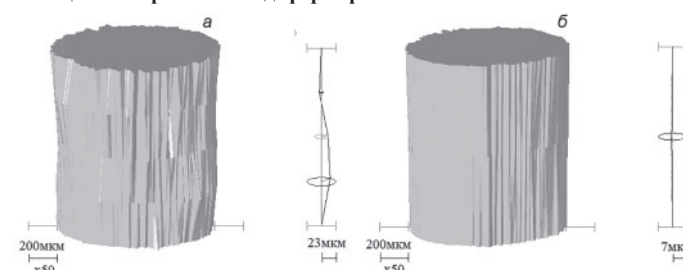


Рис. 4. Отклонение от цилиндричности обработанной поверхности детали из текстолита: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

Анализ данных по отклонению от цилиндричности поверхности гетинакса (рис. 3) показывает, что предварительное обкатывание заготовок из гетинакса приводит к снижению отклонения от цилиндричности в 2 раза. Так, в случае токарной обработки заготовки из гетинакса максимальное отклонение от цилиндричности составляет 20 мкм, после точения с предварительным обкатыванием заготовки данное отклонение не превышает 10 мкм. В случае обработки заготовки из текстолита имеет место более значительное (в 3,28 раза) снижение отклонения от цилиндричности. В случае обычной токарной обработки заготовки максимальное отклонение от цилиндричности составляет 23 мкм; после точения с предварительным обкатыванием заготовки – 7 мкм (рис. 4).

Анализ результатов исследования обработанной поверхности текстолита (рис. 5) позволил установить, что применение опережающего обкатывания заготовок также способствует снижению значения отклонения от круглости. Значения отклонения от круглости после токарной обработки заготовок традиционным способом составляет 32 мкм, после обработки с предварительным обкатыванием – 15 мкм. В случае обработки заготовки из гетинакса (рис. 6) максимальное отклонение от круглости составляет 23 мкм, после точения с предварительным обкатыванием заготовки – 11 мкм.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных доказано, что применение предварительного обкатывания заготовок приводит к заметному снижению таких показателей отклонений формы обработанных поверхностей, как отклонение от круглости и отклонение от цилиндричности. Основой получения таких результатов можно считать эффект технологического разупрочнения поверхностного слоя обрабатываемого

Таблица 1. Шероховатость обработанной поверхности реактопластов.

Материал	Вид обработки	Параметры шероховатости, мкм						
		R_a	R_z	R_{max}	R_p	R_m	S_m	Rs_k
Гетинакс	Обкатывание и точение	4,39	15,18	22,12	10,76	12,31	0,29	0,05
	Точение	10,18	36,25	57,83	26,44	21,95	0,25	0,69
Текстолит	Обкатывание и точение	3,38	15,89	22,39	11,54	11,71	0,25	–0,23
	Точение	9,83	39,31	47,43	26,27	22,16	0,21	0,56

материала под действием деформирующего элемента обкатывающего устройства.

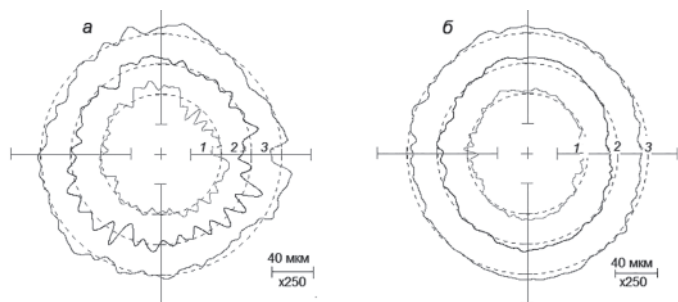


Рис. 5. Отклонение от круглости обработанной поверхности детали из текстолита: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

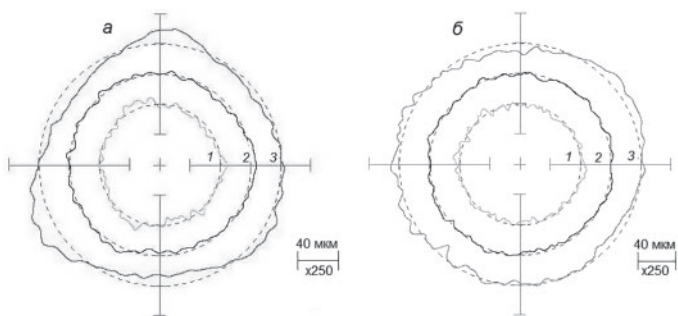


Рис. 6. Отклонение от круглости обработанной поверхности детали из гетинакса: а – традиционное точение; б – точение после опережающего поверхностного деформирования.

За счет воздействия деформирующего элемента создается зона предварительного разрушения в объеме материала перед режущей кромкой инструмента, что обеспечивает минимальные значения колебаний технологической системы «станок – инструмент – заготовка», стабильность процесса резания и, следовательно, повышенную точность токарной обработки.

Выводы

На основе анализа механизма термофлуктуационного разрушения материалов обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность применения предварительного обкатывания заготовок из термореактивных полимерных материалов для уменьшения прочности поверхностного слоя за счет понижения энергии активации процесса разрыва связей в материале и повышения на этой основе качества последующей токарной обработки.

Экспериментально доказано, что токарная обработка термореактивных материалов типа гетинакса и текстолита с использованием опережающего поверхностного деформирования обеспечивает более высокое качество обработанной поверхности. Об этом свидетельствует снижение значений контролируемых параметров шероховатости по сравнению с вариантом традиционного точения.

Доказано экспериментальным путем, что применение предварительного обкатывания заготовок приводит к заметному снижению таких показателей отклонений формы обработанных поверхностей, как отклонение от круглости и отклонение от цилиндричности.

Включение в технологический процесс механической обработки полимерных материалов операции предварительного обкатывания заготовок является целесообразным, так как ранее проведенными исследованиями [4] установлено, что применение предварительного обкатывания заготовок не приводит к снижению эксплуатационных характеристик материалов и, соответственно, работоспособности и надежности деталей из реактопластов.

Литература

1. Еренков О.Ю. Комбинированные способы точения полимерных материалов: монография. Курск: Университетская книга. 2021. 194 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45655288>.
2. Подураев В.Н. Резание труднообрабатываемых материалов: Учебное пособие для вузов. М.: Машиностроение, 1974. 587 с. <https://lib-bkm.ru/load/21-1-0-2693>.
3. Подураев В.Н. Технология физико-химических методов обработки. М.: Машиностроение, 1985. 264 с. <https://www.libex.ru/detail/book605459.html>.
4. Еренков О.Ю., Исаев С.П., Лопушанский И.Я. Исследование физико-механических свойств полимерных материалов после поверхностного деформирования заготовок // Пластические массы. 2020. №7–8. С. 37–39. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44788904>.
5. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.: Химия, 2002. 736 с. <https://f.eruditor.link/file/2746049/>.
6. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с. https://www.studmed.ru/askadskiy-aa-deformaciya-polimerov_06df4a6fddb.html.
7. Журков С.Н. Кинетическая природа прочности твердых тел // Физика твердого тела. 1987. Т. 29, №1. С. 156–169. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=37651350>.

Изменение молекулярных и термических характеристик термопластичного биоразлагаемого сополимера в FDM-процессе

Change in molecular and thermal characteristics of thermoplastic biodegradable copolymer in FDM process

Е.Г. КИСЕЛЕВ^{1,2}, А.В. ДЕМИДЕНКО^{1,2}, Т.Г. ВОЛОВА^{1,2}

E.G. KISELEV^{1,2}, A.V. DEMIDENKO^{1,2}, T.G. VOLOVA^{1,2}

¹ Институт биофизики СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

¹ Institute of Biophysics SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

² Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk, Russia

evgeniygek@gmail.com

Представлены результаты исследований и изменения молекулярно-массовых и термических свойств термопластичного сополимера микробиологического происхождения 3-гидроксibuтирата-со-3-гидроксивалерата П(ЗГБ-со-ЗГВ) в многоэтапном процессе, включающем неоднократное плавление сополимера для получения гранул, экструзионного получения филаментов и собственно 3D-печати. В процессе получения гранулята, филаментов и FDM 3D-печати трехмерных образцов зафиксировано незначительное изменение температурных характеристик, включая температуры плавления и термической деструкции, кристаллизации и стеклования, а также заметное снижение молекулярной массы (на 35%). Зафиксированные изменения молекулярной массы и температурных характеристик сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ) в процессе переработки позволили получить филаменты для 3D-печати и напечатать 3D образцы, показатели которых соответствуют показателям для костно-пластических материалов и изделий.

Ключевые слова: сополимер 3-гидроксibuтирата-со-3-гидроксивалерата, П(ЗГБ-со-ЗГВ), переработка из расплава, филаменты, FDM 3D-печать, молекулярно-массовые и термические характеристики

The results of studies and changes in the molecular weight and thermal properties of the thermoplastic copolymer of microbiological origin 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate P(3HB-co-3HV) in a multi-stage process, including repeated melting of the copolymer to obtain pellets, extrusion production of filaments and 3D printing itself, are presented. In the process of obtaining granulate, filaments and FDM 3D printing of three-dimensional samples, a minor change in temperature characteristics was recorded, including melting and thermal destruction temperatures, crystallization and glass transition, as well as a noticeable decrease in molecular weight (by 35%). The recorded changes in the molecular weight and temperature characteristics of the P(3HB-co-3HV) copolymer during processing made it possible to obtain filaments for 3D printing and print 3D samples whose parameters correspond to those for bone-plastic materials and products.

Keywords: 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate copolymer, P(3HB-co-3HB), melt processing, filaments, FDM 3D printing, molecular weight and thermal characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-49-52

Введение

Изготовление различных деталей с использованием трехмерных цифровых моделей является частью современных быстроразвивающихся технологий, которые получили название «аддитивные». Одним из важных направлений аддитивных технологий является трехмерная печать полимерами, или 3D-печать. В настоящее время 3D-печать – это не только способ создания прототипов, но и метод, который вносит большой вклад в изменение технологического уклада многих производств, имеющий высокий потенциал в различных сферах жизнедеятельности человека [1–3]. Особое развитие получили три технологии 3D-печати: лазерное принтирование (SLS), порошковые технологии (3DP), экструзия из расплава через сопло (FDM). FDM – это технология, которая получила широкое распространение, особенно в фармацевтической промышленности [4].

FDM использует твердый полимерный материал в виде нити (филамент) для послойного формования изделия. Расплав полимера выдавливается через сопло и, в соответствии с цифровой моделью, слой за слоем происходит формование объекта. FDM технология была разработана и запатентована Скоттом Крампом в 1989 году [5]. FDM технологии наиболее часто используют термопластичные полимеры, которые имеют ряд значительных преимуществ, в частности, легкость нагрева и формования, что подходит для широкого спектра задач. Количество термопластичных полимеров, которые могут применяться для FDM печати, постоянно расширяется. Это полилактид [6–8], сополимер полилактида с

гликолидом [9], поликапролактон [10], акрилонитрилбутадиенстирол [11], полиэфирэфиркетон, полиэфиримид [12].

Значительное место среди биоразрушаемых полимеров занимают полимеры микробиологического происхождения, называемые полигидроксикарбонатами (ПГА). ПГА – это семейство биоразрушаемых термопластичных полимеров разного химического строения с различными физико-химическими свойствами, перспективные для многих сфер применения [13–17]. Несмотря на безусловную перспективность полигидроксикарбонатов, их применение для 3D-печати проработано слабо. В фундаментальном обзоре [18] показано, что в последние годы коммерческие компании начали разработку филаментов для 3D-печати из смесей ПГА с полилактидами [19], но до сих пор крайне мало публикаций о филаментах и 3D-технологии получения изделий из чистого ПГА. Имеющиеся в настоящее время на рынке филаменты на основе ПГА представляют собой материалы как на основе чистого ПГА (ALLPHA WHITE), так и смеси с другими полимерами (PLA/PHA STANDARD WHITE и другие) [20, 21]. В работе [22] исследованы вязкость, термические свойства и термостабильность нескольких коммерческих типов ПГА и показано, что многие полимеры этого семейства заметно деструктируют во время повторной обработки расплава. В работе Ву с соавторами изучено получение филаментов из композитного материала на основе ПГА в смеси с полилактидами и/или воском. Изучен ряд их характеристик, включая износостойкость, биоразлагаемость, атмосферостойкость, в зависимости от состава и соотношения компонентов [23, 24].

Относительно технологий 3D-печати с использованием чистых ПГА известны единичные работы. Это SLS для печати каркасов костной ткани из П(ЗГБ-со-ЗГВ) и кальций фосфата [25], решетчатые конструкции из другого типа ПГА – сополимера 3-гидроксипиридата и 3-гидроксигексаноата [26].

Цель настоящей работы – исследование изменения молекулярно-массовых и термических характеристик сополимера 3-гидроксипиридата-со-3-гидроксигексаноата в многоэтапном процессе, включающем неоднократное плавление сополимера для получения гранул, филаментов и собственно 3D-печати.

Материалы и методы

Исследован статистический сополимер, образованный мономерами 3-гидроксипиридата и 3-гидроксигексаноата [П(ЗГБ-со-ЗГВ)], состоящий из 15 мол.% мономеров ЗГВ и 85 мол.% П(ЗГБ), биосинтезированный в Институте биофизики Сибирского отделения Российской академии наук с использованием природного штамма *Cupriavidus eutrophus* B-10646 [27] по авторской технологии [28]. Чистоту сополимера и соотношение мономеров в нем определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе 7890A (Agilent Technologies, США), оснащенном масс-детектором 5975C (Agilent Technologies, США). Для получения метиловых эфиров образцы полимеров подвергались метанолизу по описанной ранее методике [29].

Влажная паста сополимера после осаждения этиловым спиртом из раствора в дихлорметане подвергалась гранулированию при комнатной температуре на шнековом грануляторе Fimar (Fimar Group, Италия). Полученные гранулы экструдировали в филамент на одношнековом экструдере Brabender E 19/25 D (Brabender Technologie, Germany), диаметр шнека $D = 19$ мм, $L/D = 25$, с четырьмя зонами нагрева. Для формования филамента использовали фильеру диаметром 1,5 мм. Температура в экструдере по зонам нагрева находилась в диапазоне от 159°C до 170°C, скорость вращения шнека экструдера составляла 15 мин⁻¹. Вытягивание филамента осуществляли с использованием ленточного транспортера Brabender (Германия). Печать 3D-образцов проводили по технологии послойного наплавления материала (FDM) с применением 3D-принтера Hercules 2018 (Imprinta, Россия) с модифицированным экструдером и вихревой системой обдува экструзионных масс [30], способствующей снижению термодеструкции в процессе 3D-печати и термозонированию области печати.

Молекулярно-массовое распределение образцов определяли методом гель-хроматографии с применением хроматографа Infinity 1260 (Agilent Technologies, Waldbronn, Германия) с колонкой DB-35MS. Были определены молекулярные массы (средневесовая M_w и среднечисловая M_n) и полидисперсность ($D = M_w/M_n$). Термические свойства определяли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC1 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Швейцария) и прибора для термогравиметрического анализа TGA2 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Швейцария). Масса навески составила 5±2 мг, скорость нагрева и охлаждения – 10°C/мин, среда – воздух. Режим проведения эксперимента: нагрев до 200°C → охлаждение до 30°C → нагрев до 200°C. Термограммы анализировали с использованием программного обеспечения STARe v12.0 (Mettler Toledo, Швейцария). Температуру кристаллизации ($T_{крис}$)

определяли по экзотермическим пикам, а температуру плавления ($T_{пл}$) – по эндотермическим пикам на термограммах. Температуру термической деструкции $T_{дестр}$ определяли методом дифференциальной термогравиметрии, за $T_{дестр}$ принимали начало потери массы образцом. Образцы нагревали от 50°C до 450°C в атмосфере азота со скоростью 20°C/мин.

Результаты представлены как среднеарифметическое значение трех измерений и стандартного отклонения с использованием t -критерия Стьюдента (уровень значимости: $p \leq 0,05$). Для статистической обработки результатов использовали пакет программ Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Изготовлены филаменты для 3D-печати методом экструзии из охарактеризованного исходного сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ), которые использованы для 3D-печати трехмерных образцов. Полная технологическая цепочка включала серию последовательных и взаимосвязанных этапов:

- 1) грануляция пасты исходного сополимера;
- 2) получение гранул методом экструзии;
- 3) экструзия филамента из гранулята;
- 4) FDM печать каркасов.

На этих этапах полимерный материал подвергается нагреванию, плавлению, экструдированию, вытягиванию. Основной вопрос, возникающий в результате переработки новых полимерных материалов: как будут изменяться их свойства при неоднократных циклах плавления и охлаждения.

В таблице 1 представлены свойства исходного сополимера и продуктов его переработки на различных этапах. Результаты подтверждают сложившиеся представления о том, что полимеры семейства ПГА во время термообработки подвергаются частичной термической деструкции. Это наглядно иллюстрируют показатели средневесовой молекулярной массы сополимера. В результате нескольких циклов плавления M_w снизился на 32–35% – с 518 ± 34 кДа у исходного сополимера до 352 ± 20 кДа у 3D-изделий. При этом наблюдалось незначительное увеличение полидисперсности сополимера (D).

При термическом анализе первое плавление отражает предисторию образца – ту кристаллическую фазу, которая образовалась в условиях переработки (таблица 1). На термограмме плавления исходного образца сополимера (рис. 1) виден самый широкий, размытый пик плавления. Для данного образца характерна самая высокая степень кристалличности – 65% и, как следствие, самая большая энтальпия плавления – $95,0 \pm 8,4$ Дж/г. Наличие двух максимумов на термограмме плавления может указывать на разделение фаз – фазу, обогащенную ПЗГВ, и фазу, обогащенную ПЗГБ.

После первого нагрева (для гранул, полученных методом экструзии, и филамента) происходит смещение первого пика плавления со $132,3 \pm 0,6$ °C до $149,6 \pm 0,5$ °C, и на термограммах появляется третий пик при температуре $185,9 \pm 1,1$ °C. Можно предположить, что в условиях проведения экструзии происходит выделение ПЗГБ из совместной кристаллической фазы. Ширина пика плавления значительно ниже, чем у соответствующего пика плавления гранул исходного полимера. Кроме того, наблюдается снижение энтальпии плавления до $72,0 \pm 6,7$ Дж/г, что отражает уменьшение степени кристалличности выделившейся фазы до 48%.

Таблица 1. Изменение свойств сополимера П(ЗГБ-со-ЗГВ) в процессе переработки в 3D-изделие.

Образец	M_w , кДа	D	$T_{пл}$, °C	H , Дж/г	$T_{дестр}$, °C	$T_{стекл}$, °C	$T_{крис}$, °C
Гранулы из пасты исходного сополимера	518 ± 34	$2,5 \pm 0,3$	$132,3 \pm 0,6$ $167,9 \pm 0,4$	$95,0 \pm 8,4$	280 ± 3	$1,4 \pm 0,3$	$60,0 \pm 3,6$ $66,7 \pm 1,5$
Гранулы, полученные методом экструзии	454 ± 17	$3,1 \pm 0,5$	$149,6 \pm 0,5$ $168,4 \pm 0,7$ $185,9 \pm 1,1$	$72,0 \pm 6,7$	279 ± 2	$1,2 \pm 0,3$	$72,3 \pm 3,1$ $60,0 \pm 2,6$
Филамент (экструзия филамента)	422 ± 16	$3,1 \pm 0,4$	$147,4 \pm 0,4$ $168,3 \pm 0,3$ $183,7 \pm 0,6$	$75,3 \pm 3,7$	275 ± 3	$0,5 \pm 0,2$	$51,0 \pm 2,6$ $58,7 \pm 3,5$
Каркас, полученный методом FDM печати	352 ± 20	$3,9 \pm 0,2$	$160,8 \pm 1,0$ $172,1 \pm 0,7$ $184,1 \pm 0,4$	$79,4 \pm 4,4$	275 ± 2	$0,3 \pm 0,2$	$49,7 \pm 1,5$ $54,0 \pm 2,0$

* приведены температуры первого нагрева при термическом анализе (два пика);

** числитель – температура получена при охлаждении, знаменатель – при втором нагреве

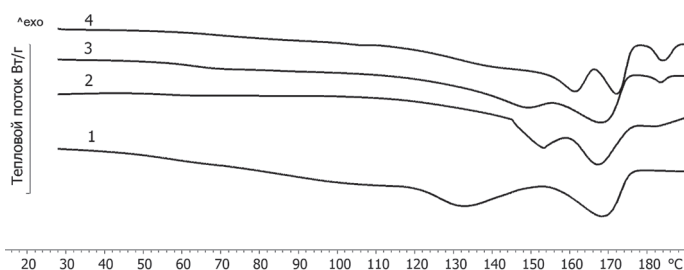


Рис. 1. Термограммы плавления образцов сополимера при первом цикле нагрева: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

На термограмме плавления филамента (кривая 3) площадь первого пика уменьшается и появляется четко сформированный третий пик плавления при $183,7 \pm 0,6^\circ\text{C}$. Энтальпия плавления выше, чем у гранулята после первой экструзии, но ниже, чем у исходного полимера – $75,3 \pm 3,7$ Дж/г. Также произошло увеличение степени кристалличности до 51%. На термограммах плавления 3D-образца происходит смещение первых двух пиков плавления в область более высоких температур $160,8 \pm 1,0^\circ\text{C}$ и $172,1 \pm 0,7^\circ\text{C}$, соответственно. Третий пик при $184,1 \pm 0,4^\circ\text{C}$ увеличился по площади, что может подтверждать предположение об увеличении доли совершенных и крупных кристаллов. Также происходит увеличение энтальпии плавления и степени кристалличности полимера до 54%.

Для всех образцов характерно наличие пиков кристаллизации при охлаждении (рис. 2) и пика рекристаллизации при втором нагреве (рис. 3).

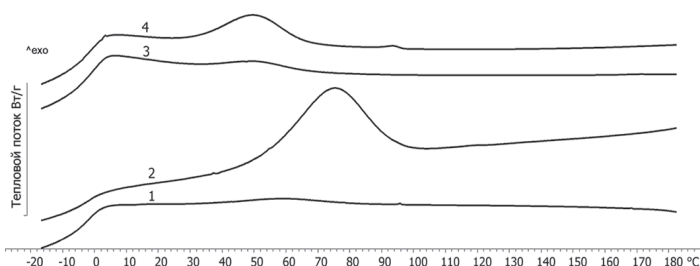


Рис. 2. Термограммы образцов сополимера в режиме охлаждения при первом цикле «нагрев – охлаждение»: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Для гранул исходного сополимера и филамента характерны размытые слабовыраженные тепловые эффекты, относящиеся к кристаллизации. Гранулы, полученные при первой экструзии (кривая 2), имеют самую высокую температуру кристаллизации, у остальных образцов наблюдается смещение пика кристаллизации в область более низких температур (табл. 1). Гранулы исходного сополимера кристаллизуются при $60,0 \pm 3,6^\circ\text{C}$, а филамент и каркас, полученный методом FDM печати, при $51,0 \pm 2,6^\circ\text{C}$ и $49,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$, соответственно. Также отмечено снижение температур стеклования на $1,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$ у гранул исходного сополимера и гранул, полученных методом экструзии, на $0,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ у филамента после второго цикла «нагревание – плавление» и на $0,3 \pm 0,2^\circ\text{C}$ у напечатанных 3D-каркасов.

Второй нагрев дает информацию о кристаллической фазе, образованной в контролируемых условиях при проведении термического анализа. На всех термограммах второго нагрева (рис. 3) имеется второй пик кристаллизации. Самый минимальный по площади пик рекристаллизации зафиксирован для гранул после первой экструзии при $60,0 \pm 2,6^\circ\text{C}$. Следует отметить смещение пика рекристаллизации в область более низких температур, так, исходный сополимер кристаллизуется при $66,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$, а материал напечатанного 3D-образца имеет температуру кристаллизации $54,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

В области плавления наблюдаются два перекрывающихся пика: первый в интервале плавления от 142°C до 149°C , второй – в интервале от 167°C до 169°C . Вторым нагревом при термоанализе не показал существенного влияния неоднократной переработки полимера методом экструзии и 3D печати на температурные переходы полимера. Это также подтверждается энтальпией плавления,

составляющей от 55,5 до 62,7 Дж/г. Такие отличия назвать достоверными нельзя, так как пики перекрываются, не имеют четких границ, что приводит к увеличению погрешности при определении площади пика. Степень кристалличности всех образцов после второго цикла нагрева при термическом анализе находилась в диапазоне от 38% до 42%.

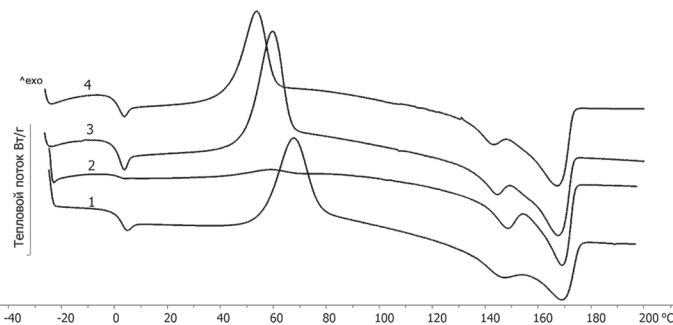


Рис. 3. Термограммы образцов сополимера при втором цикле нагрева: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Термическую стабильность образцов оценивали методом термогравиметрии (рис. 4, табл. 1). В результате многостадийной термообработки наблюдалось незначительное снижение термической стабильности. Каждый цикл плавления сополимера приводил к смещению температуры деструкции в область более низких температур в среднем на 1–2 градуса (рис. 4А). Температура деструкции исходного полимера составила $280 \pm 3^\circ\text{C}$, а для 3D-каркаса – $275 \pm 2^\circ\text{C}$.

Максимальная скорость деструкции образцов также наблюдалась при более низких температурах (рис. 4Б). Для гранул исходного сополимера скорость термической деструкции достигает максимума при $298 \pm 1^\circ\text{C}$, для филамента и 3D-каркасов, полученных методом FDM печати, максимальная скорость деструкции наблюдалась при $287 \pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты дифференциальной термогравиметрии показали, что в процессе неоднократной термической переработки П(3ГБ-со-3ГВ) происходит незначительное снижение термической стабильности, однако это снижение не является фатальным, что делает возможной переработку данного полимера путем неоднократного плавления.

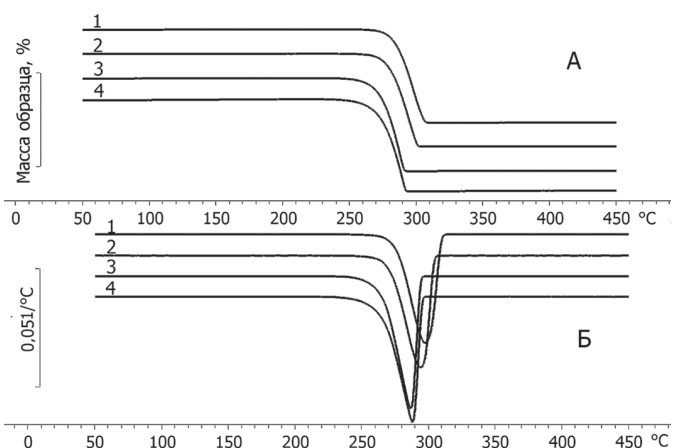


Рис. 4. Термогравиметрический анализ образцов сополимера, полученных на разных стадиях процесса: А – кривые ТГ; Б – кривые ДТА: 1 – гранулы из пасты исходного сополимера; 2 – гранулы, полученные методом экструзии; 3 – филамент (экструзия филамента); 4 – каркас, полученный методом FDM печати.

Несмотря на наличие для сополимера П(3ГБ-со-3ГВ) незначительных изменений термического поведения в процессе переработки и существенное снижение молекулярной массы, удалось получить качественные филаменты для 3D-печати и сформовать трехмерные каркасы, показатели которых соответствуют показателям механической прочности для костно-пластических материалов и изделий, а также биологическую безопасность и пригодность для реконструктивного остеогенеза на модельных дефектах костной ткани в экспериментах *in vivo* [31].

Финансирование:

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWES-2021-0025). The study was funded by State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWES-2021-0025).

Литература

- Islam A. Md., Mobarak H. Md., Rimon H. I. Md., Zobair Al Mahmu Md., Ghosh J., Ahmed S. M. Md., Hossain N. Additive manufacturing in polymer research: Advances, synthesis, and applications // *Polymer Testing*, 2024. N132. P. 108364. DOI:10.1016/j.polymertesting.2024.108364.
- Alghamdi S.S., John S., Roy Choudhury N., Dutta N.K., Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges // *Polymers*, 2021. N13. P. 753. DOI:10.3390/polym13050753.
- Sala D., Richert M. Perspectives of Additive Manufacturing in 5.0 Industry // *Materials*, 2025. N18. P. 429. DOI:10.3390/ma18020429.
- Yap Y.L., Tan Y.S. E., Tan H. K. J., Peh Z. K., Low X.Y., Yeong W.Y., Tan, C.S.H., Laude A. 3D printed bio-models for medical applications // *Rapid Prototyping Journal*. 2017. N23 (2). P. 227–235. DOI: 10.1108/RPJ-08-2015-0102.
- Scott C.S. Apparatus and Method for Creating Three-dimensional Objects Patent US 5121329-A, 29 November 1989.
- Joseph T.M., Kallingal A., Suresh A.M., Mahapatra D.K., Hasannin M.S., Haponiuk J., Thomas S. 3D printing of polylactic acid: recent advances and opportunities // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023. N125. PP. 1015–1035. DOI: 10.1007/s00170-022-10795-y.
- Tumer E.H., Erbil H.Y. Extrusion-Based 3D Printing applications of PLA Composites: A review // *Coatings*. 2021. N11. P. 390. DOI: 10.3390/coatings11040390.
- Dasgupta A., Dutta P. A Comprehensive Review on 3D Printing Technology: Current applications and Challenges // *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*. 2022. N16. PP. 529–542. ISSN 1995-6665.
- Bassand C., Benabed L., Charlon S., Verin J., Freitag J., Siepmann F., Soulestin J., Siepmann J. 3D printed PLGA implants: APF DDM vs. FDM // *Journal of Controlled Release*, 2023. N 353. PP. 864–874. DOI: 10.1016/j.jconrel.2022.11.052
- Kennedy S.W., Choudhury N.R., Parthasarathy R. 3D printing soft tissue scaffolds using Poly(caprolactone) // *Bioprinting*, 2023. N30 (2). DOI: 10.1016/j.bprint.2023.e00259.
- Moradi M., Beygi R., Yusof M.N., Ali Amiri A., da Silva L.F.M., Sharif S. 3D Printing of Acrylonitrile Butadiene Styrene by Fused Deposition Modeling: Artificial Neural Network and Response Surface Method Analyses // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023. N32. PP. 2016–2028. DOI: 10.1007/s11665-022-07250-0.
- Zhou L., Miller J., Vezza J., Mayster M., Raffay M., Justice Q., Al Tamimi Z., Hansotte G., Sunkara L.D., Bernat J. Additive Manufacturing: A Comprehensive Review // *Sensors*, 2024. N24, P. 2668. DOI: 10.3390/s24092668.
- Koller M., Mukherjee A. A New Wave of Industrialization of PHA Biopolyesters // *Bioengineering*, 2022. N9. P. 74. DOI: 10.3390/bioengineering9020074.
- Laycock B., Halley P., Pratt S., Werker A., Lant P. The Chemomechanical Properties of Microbial Polyhydroxyalkanoates // *Progress in Polymer Science*, 2013. N 38, PP. 536–583. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.06.003.
- Volova T.G., Shishatskaya E.I., Sinskey A.J. Degradable Polymers: Production, Properties, applications – Nova Science Publishers, Inc., 2013.380 p.
- Mitra R., Xu T., Chen G., Xiang H., Han J. An Updated Overview on the Regulatory Circuits of Polyhydroxyalkanoates Synthesis // *Microbial Biotechnology*, 2022. N15. PP. 1446–1470. DOI: 10.1111/1751-7915.13915.
- Choi S.Y., Lee Y., Yu H.E., Cho I.J., Kang M., Lee S.Y. Sustainable production and degradation of plastics using microbes // *Nature Microbiology*, 2023. N8. PP. 2253–2276. DOI: 10.1038/s41564-023-01529-1.
- Asare E., Gregory D.A., Fricker A., Marcello E., Paxinou A., Taylor C.S., Haycock J.W., Roy I. Polyhydroxyalkanoates, Their Processing and Biomedical applications. In *The Handbook of Polyhydroxyalkanoates* – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2020, PP. 255–284. DOI: 10.1016/j.molmed.2022.01.007.
- Rydz J., Sikorska W., Musioł M., Janeczek H., Włodarczyk J., Miśsińska-Marczak M., Łęczycka J., Kowalczyk M. 3D-Printed Polyester-Based Prototypes for Cosmetic applications — Future Directions at the Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials // *Materials* 2019. N12. P. 994. DOI: 10.3390/ma12060994.
- Интернет-магазин CollorFabb: официальный сайт. 2013. URL: <https://colorfabb.com/catalogsearch/result/?q=pha> (дата обращения: 30.05.2025).
- Gregory D.A., Fricker A.T.R., Mitrev P., Ray M., Asare E., Sim D., Larpnimitchai S., Zhang Z., Ma J., Tetali S.S.V. Additive Manufacturing of Polyhydroxyalkanoate-Based Blends Using Fused Deposition Modelling for the Development of Biomedical Devices // *Journal of Functional Biomaterials*, 2023. N14. P. 40. DOI: 10.3390/jfb14010040.
- Kovalcik A., Sangroniz L., Kalina M., Skopalova K., Humpolíček P., Omastova M., Mundigler N., Müller A.J. Properties of Scaffolds Prepared by Fused Deposition Modeling of Poly(Hydroxyalkanoates) // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. N161. PP. 364–376. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.022.
- Wu C.S., Liao H.T. Interface Design of Environmentally Friendly Carbon Nanotube-Filled Polyester Composites: Fabrication, Characterisation, Functionality and application // *Express Polymer Letter*. 2017. N 11. PP. 187–198. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.20.
- Wu C.-S., Liao H.-T., Cai Y.-X. Characterisation, Biodegradability and application of Palm Fibre-Reinforced Polyhydroxyalkanoate Composites // *Polymer Degradation Stability*, 2017. N140. PP. 55–63. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.016.
- Duan B., Cheung W.L., Wang M. Optimized Fabrication of Ca–P/PHBV Nanocomposite Scaffolds via Selective Laser Sintering for Bone Tissue Engineering // *Biofabrication*, 2011. N3. P. 015001. DOI: 10.1088/1758-5082/3/1/01500124.
- Puppi D., Piroso A., Morelli A., Chiellini F. Design, Fabrication and Characterization of Tailored Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-Co-(R)-3-Hydroxyhexanoate] Scaffolds by Computer-Aided Wet-Spinning // *Rapid Prototyping Journal*. 2018. N24. PP. 1–8. DOI: 10.1108/RPJ-03-2016-0037.
- Патент РФ No. 2439143 Российская федерация МПК C12N 1/20 (2006.01) C12P 7/62 (2006.01). Штамм бактерий ВКПМ В-10646 – продуцент полигидроксиканоатов и способ их получения: №2010146514/10: заявл. 15.11.2010: опубл. 10.01.2012/Волова Т.Г., Шишацкая Е. И.: заявитель Волова Т.Г., Шишацкая Е.И. – 13 с.
- Volova T., Kiselev E., Vinogradova O., Nikolaeva E., Chistyakov A., Sukovaty A., Shishatskaya E. A Glucose-Utilizing Strain, *Cupriavidus Euthrophus* B-10646: Growth Kinetics, Characterization and Synthesis of Multicomponent PHAs // *PLoS ONE*. 2014. N9. DOI:10.1371/journal.pone.0087551.
- Braunegg G., Sonnleitner B., Lafferty R. M. A Rapid Gas Chromatographic Method for the Determination of Poly-β-Hydroxybutyric Acid in Microbial Biomass // *European journal of applied microbiology and biotechnology*, 1978. N6. PP. 29–37. DOI: 10.1007/bf00500854/
- Патент РФ No. 2769197 Российская федерация МПК B29C 48/88 (2019.01). Устройство завихрителя потоков воздуха для охлаждения экструдированных масс.: №2020118611: заявл. 27.05.2020: опубл.: 29.03.2022 / Кистерский К.А : заявитель ФГАОУ ВО СФУ. – 7 с.
- Shishatskaya E.I., Demidenko A.V., Sukovaty A.G., Dudaev A.E., Mylnikov A.V., Kisterskiy K.A., Volova T.G. 3D printing of poly-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [P(3HB-co-3HV)] biodegradable scaffolds: properties, in vitro and in vivo evaluation // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. N24(16). PP. 12969–1289. DOI: 10.3390/ijms241612969.