

2025 №4

август

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

125 лет Институту тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)
65 лет кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК)
МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет»

Поздравляем!

В этом номере журнала «Пластические массы» опубликованы научные статьи, специально подготовленные преподавателями кафедры ХТПП и ПК к юбилейной дате, которые освещают некоторые научные направления исследований, проводимые в области технологии создания полимерных композиционных материалов и получения изделий с заданными свойствами.

- | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ◇ 125 лет Институту тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова).
Н.И. Прокопов, М.А. Маслов, А.К. Фролова, И.Д. Симонов-Емельянов | 3 | ◇ Особенности вспенивания расплавов смесей полиэтилена и полипропилена.
А.В. Марков, А. Милад | 44 |
| ◇ 65 лет кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет».
И.Д. Симонов-Емельянов | 11 | ◇ Проблемы усиления полимерных матриц дисперсными наполнителями и создания высокопрочных композиционных материалов.
Д.С. Резниченко, И.Д. Симонов-Емельянов, С.В. Резниченко | 48 |
| ◇ Структура и свойства термостойкого высокопрочного кремнийорганического пресс-материала с короткими волокнами.
Н.В. Анексимов, А.А. Сальников, П.А. Астахов, И.Д. Симонов-Емельянов | 18 | ◇ Построение монолитной 1D-структуры армированных пластиков с разными типами структур и свойствами.
Д.А. Трофимов, Д.А. Ермолаев, С.И. Шалзунов, В.И. Соколов, А.Н. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянов | 53 |
| ◇ Структура и реологические свойства блоксополимеров на основе бутадиена и стирола.
С.В. Емельянов, В.Е. Базарова | 22 | ◇ Высокотехнологичные трудногорючие полимерные материалы на основе сэвилена с плотными составами наполнителей-антипиренов и диспергирующей добавкой.
А.А. Пыхтин, А.Н. Иванова | 57 |
| ◇ Структура полимерной матрицы в дисперсных системах и обобщенная классификация полимерных композиционных материалов по типам структур.
И.Д. Симонов-Емельянов, Д.С. Резниченко | 26 | ◇ Максимальная плотность упаковки дисперсных частиц – основа для моделирования структуры полимерных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами.
К.И. Харламова, И.Д. Симонов-Емельянов | 62 |
| ◇ Проектирование составов полимерных композитов с пониженной горючестью на основе СЭВА и смесей наполнителей-антипиренов.
К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов | 32 | ◇ Эпоксидные покрытия для повышения жесткости армирующих слоев трехслойных вибродемпфирующих материалов с полимерными пленками с высокими диссипативными свойствами.
А.И. Сятковский, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Ю. Кирпичников | 67 |
| ◇ О некоторых этапах развития химии азотсодержащих кремнийорганических соединений в России и ее роли при создании новых продуктов и материалов.
А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, И.Д. Симонов-Емельянов | 35 | ◇ Выбор модификаторов для вторичного АБС-пластика, получаемого из отходов электронного и электротехнического оборудования.
О.И. Абрамушкина, М.А. Шафеев, А.О. Кондратюк | 70 |
| ◇ Исследование жидких эпоксидных олигомеров и их отвердителей методом релаксационной спектроскопии.
Д.А. Трофимов, В.А. Ломовской, И.Д. Симонов-Емельянов, С.А. Шатохина, П.В. Суриков | 40 | | |

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., чл-корр. РАН

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. чл-корр. РАН

С.Ю. Хаширова

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 12.09.2025 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

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

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 851

УДК 001.92:37

125 лет Институту тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова)

125 years of the Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov (MITHT named after M.V. Lomonosov)

Н.И. ПРОКОПОВ, М.А. МАСЛОВ, А.К. ФРОЛКОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

N.I. PROKOPOV, M.A. MASLOV, A.K. FROLKOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

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

Краткая история создания и развития одного из ведущих химико-технологических вузов России – МИТХТ имени М.В. Ломоносова, который в ноябре 2025 года отмечает своё 125-летие.

Ключевые слова: Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), юбилей

A brief history of the creation and development of one of the leading chemical engineering universities in Russia – MITHT named after M.V. Lomonosov, which celebrates its 125th anniversary in November 2025.

Keywords: Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Anniversary

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-3-10

МИТХТ имени М.В. Ломоносова – один из ведущих химико-технологических вузов России – в ноябре 2025 года отмечает 125-летний юбилей.

МИТХТ берет свое начало с 1 июля 1900 года, когда в Москве по высочайшему повелению императора Николая Второго были образованы Московские высшие женские курсы (МВЖК) университетского типа для подготовки женщин для преподавательской, научной и практической деятельности в области естественных наук.

Основные исторические вехи развития МИТХТ им. М.В. Ломоносова:

1900–1918 гг. – МВЖК.

Первым директором МВЖК был назначен проф. В.И. Герье (с 1900 по 1905 гг.). Курсы состояли из двух факультетов – физико-математического и историко-философского. Историко-философский факультет возглавил В.И. Герье, а деканом физико-математического был назначен В.Ф. Давыдовский.



Курсистки Московских высших женских курсов. Первый выпуск МВЖК (1904 год). В химической лаборатории (1913 год).



Исторические корпуса Московских высших женских курсов. Главный корпус и физико-химический корпус МВЖК.

В 1905 году директором МВЖК был назначен проф. С.А. Чаплыгин (с 1905 по 1919 гг.). В становление и развитие МВЖК

огромный вклад внесли профессор Московского университета Б.К. Млодзеевский, приват-доцент А.Н. Реформатский, а также профессора М.И. Прозин, А.А. Эйхенвальд, В.И. Вернадский, С.С. Наметкин, приват-доцент С.П. Виноградов и другие выдающиеся прогрессивные ученые того времени.

Первый выпуск состоялся в 1904 году, начало было положено. МВЖК решали основную задачу – подготовка для страны женских кадров в области естествознания.

1918–1931 гг. – 2-й МГУ:

преобразование химико-фармацевтического факультета МВЖК во 2-й Московский Государственный университет (2-й МГУ).

16 октября 1918 г. решением Коллегии народного комиссариата по просвещению Высшие Женские Курсы были преобразованы во 2-й Московский Государственный Университет, причем в решении СНК оговаривалось, что 2-й МГУ является учебным заведением смешанного типа, т.е. теперь там будут учиться не только женщины, но и мужчины. Директором 2-го МГУ оставался директор МВЖК проф. С.А. Чаплыгин.

В 1918 году ректором 2-го МГУ назначен академик С.С. Наметкин (с 1919 по 1924 гг.). Кафедрой математики со дня организации МВЖК заведовал проф. Б.К. Млодзеевский, а затем – с 1939 г. по 1965 г. – проф. О.Н. Цубербиллер, выпускница МВЖК, прекрасный педагог и лектор, автор уникального задачника по аналитической геометрии, выдержавшего 34 издания и переведенного на многие иностранные языки.

Большую роль в организации и развитии химико-фармацевтического факультета 2-го МГУ сыграл А.М. Беркенгейм – одна из ярких фигур университетской профессуры. А.М. Беркенгейм принадлежал к числу тех передовых профессоров, которые сразу и безоговорочно стали работать с Советской властью. Успешное развитие химико-фармацевтического факультета многим обязано проф. А.М. Беркенгейму, его неукротимой энергии, крупному таланту ученого и прекрасным организаторским способностям. В 1924 году ректором был назначен Пинкевич А.П. (с 1924 по 1930 гг.)

2-й Московский Государственный университет сыграл свою положительную роль в становлении и укреплении высшего образования в молодой стране Советов.

1931–1940 гг. – МИТХТ

В 1931 году отделения бывшего химфака 2-го МГУ были преобразованы в факультеты: общетехнологический и тонкой химической технологии. 23 февраля 1933 г. Постановлением СНК СССР

был утвержден титульный список вузов, в котором в качестве самостоятельного вуза был указан «Московский институт тонкой химической технологии» (МИТХТ). Институт был передан в ведение Главного управления химико-технологических вузов Всесоюзного комитета по делам Высшей Школы при СНК СССР. МИТХТ получает первую категорию. Директором МИТХТ назначен С.Я. Плоткин (с 1931 по 1937 гг.).

17 апреля 1935 г. приказом наркома тяжелой промышленности С. Орджоникидзе (Григорий Константинович Орджоникидзе) была высоко оценена научная работа МИТХТ. В 1938 году директором МИТХТ назначен Г.Д. Вовченко (с 1938 по 1947 гг.).

7 мая 1940 г. Постановлением Президиума Верховного Совета СССР за научные достижения и подготовку высококвалифицированных специалистов МИТХТ присвоено имя М.В. Ломоносова – МИТХТ им. М.В. Ломоносова. МИТХТ им. М.В. Ломоносова становится одним из ведущих химико-технологических вузов страны.

1941–1945 гг. – МИТХТ им. М. В. Ломоносова в годы войны

В годы Великой отечественной войны МИТХТ им. М.В. Ломоносова продолжал готовить специалистов для оборонной промышленности страны. Преподаватели, ученые и сотрудники института внесли достойный вклад в нашу Победу! Это и великая бомба Нисона Ильича Гельперина, и сверхпрочная броня Кирилла Андреевича Большакова, и хлебопекарни для фронта Николая Ивановича Краснопевцева, уникальные лекарственные препараты Николая Алексеевича Преображенского, и новые эластомерные материалы Бориса Аристарховича Догадкина, и т.д. За научные разработки для оборонной промышленности СССР сотрудники института были награждены семью Сталинскими премиями.

В 1944 г. за выдающиеся достижения в работе были награждены орденами директор института Г.Д. Вовченко, секретарь партбюро А.В. Хохлова, зам. директора проф. М.И. Прозин, проф. Ф.Ф. Кошелев, доцент В.А. Лепетов и другие преподаватели и сотрудники МИТХТ.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова бережно чтит память своих преподавателей, сотрудников, студентов, не вернувшихся с войны.

1945–1993 гг. – МИТХТ им. М. В. Ломоносова

В послевоенные годы появляются новые специальности, открываются новые кафедры. Ректором МИТХТ назначен доц. П.И. Зубов (с 1947 по 1953 гг.).

В структуре МИТХТ организованы четыре основных факультета: технологии резины и натурального каучука («Р»), основного органического синтеза («С»), тонкой химической технологии («Т») и инженерный физико-химический («Ф»), объединяющие выпускающие (специальные) кафедры.

В 1953 году ректором МИТХТ становится кандидат технических наук Н.А. Мышко (с 1953 по 1957 гг.).

В 1956 году МИТХТ был отмечен медалью «За освоение целинных земель».

После майского Пленума ЦК КПСС (1958 г.), посвященного развитию в стране химической промышленности, в МИТХТ им. М.В. Ломоносова организуются проблемные и отраслевые лаборатории, увеличивается количество научных сотрудников, достраивается корпус «А» на Малой Пироговской д. 1.

В 1958 году ректором МИТХТ назначается чл.-корр. АН СССР, проф. Кирилл Андреевич Большаков (с 1958 по 1971 гг.), один из выдающихся ректоров МИТХТ им. М. В. Ломоносова.



Кирилл Андреевич Большаков.
Ректор МИТХТ им. М.В. Ломоносова с 1958 по 1971 гг.

Постановлением ЦК КПСС и СМ СССР от 23 июля 1958 г. институту передается здание химико-технологического техникума (ныне корпус «В»). В 60-е годы построен корпус «Б». Образуются новые кафедры, кафедра химии и технологии тонких органических соединений переходит на факультет «С», а факультет «Т» получает название «Химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники»; общие кафедры распределяются по трем факультетам. Институт одним из первых технологических вузов страны получает право на индивидуальные планы подготовки инженеров химиков-технологов – 5,5 лет.

В 1958–1965 гг. в МИТХТ организованы кафедры по новым направлениям науки и техники. В качестве заведующих кафедрами привлечены ведущие ученые и организаторы промышленности в стране: элементоорганика (академик Кузьма Андрианович Андрианов), технология переработки пластмасс (директор НИИ пластмасс Григорий Васильевич Сагалаев), радио- и радиационной химии (проф. М.А. Проскурнин), технология полупроводников (проф. Е.С. Макаров и проф. С.С. Коровин).

В 1961 году в МИТХТ открывается подготовка специалистов по очно-заочной форме обучения (вечерний факультет).

В 1969 году на кафедре технологии полупроводниковых материалов введена в учебный процесс первая в МИТХТ ЭВМ «МИР».

Впервые в МИТХТ была реализована система подготовки кадров в единстве учебного и научного процессов, базирующаяся на научных исследованиях института (учебный план 5,5 лет), проводимых с участием студентов, и длительной производственной практике на передовых предприятиях химической промышленности СССР. Это была новая система подготовки инженеров-химиков-технологов, не имеющая в то время аналогов в мировой практике.

Указом Президиума Верховного Совета СССР от 11 февраля 1971 г. МИТХТ имени М.В. Ломоносова за достижения в науке и подготовку инженерных кадров награжден орденом Трудового Красного Знамени. Ректором МИТХТ становится проф. В.И. Ксензенко (с 1971 по 1975 гг.).

В 1975 году происходит организация диссертационных советов по всем химическим специальностям, представленным в аспирантуре и докторантуре МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

В 1976 году ректором МИТХТ назначается проф. Сергей Сергеевич Кипарисов (с 1975 по 1989 гг.).

В 1978 году начинается строительство нового комплекса зданий Института на проспекте Вернадского. Новые корпуса сдаются в эксплуатацию в 1980, 1984, 1987, 1988, 1993 годах, а затем, в связи с новыми экономическими условиями, работы замораживаются на долгие годы, и только в 2004 году завершается основное строительство нового комплекса МИТХТ им. М. В. Ломоносова. В 1980 году вводится в строй общежитие МИТХТ на 1980 мест на Юго-Западе.

В период с 1978 по 1989 гг. продолжается укрепление связей с головными отраслевыми институтами. Реализация совместных разработок по схеме МИТХТ (поисковые работы, лабораторные испытания) – МИТХТ + отраслевой институт (ТЭО, промышленное апробирование, внедрение). Организация совместных бригад работников МИТХТ и отраслевых институтов для внедрения результатов НИР на заводах. Участие студентов в период длительной производственной практики на рабочих местах во внедрении НИР.

В 1989 году ректором МИТХТ избирается д.т. н., проф. Владимир Савельевич Тимофеев (с 1989 по 2005 гг.).



Владимир Савельевич Тимофеев.
Ректор МИТХТ им. М.В. Ломоносова с 1989 по 2005 гг.

По итогам государственной аттестации 1992 года приказом Государственного Комитета по высшему образованию от 21 июня 1993 г. МИТХТ переименован в Московскую государственную академию тонкой химической технологии с сохранением исторического названия – МИТХТ им. М. В. Ломоносова.

1993–2011 гг. – Академия МИТХТ им. М.В. Ломоносова

В 1993 г. МИТХТ одним из первых технологических вузов страны (в качестве эксперимента) переходит на многоуровневую (ступенчатую) систему подготовки бакалавров и магистров. Под новую образовательную структуру совершенствуется и структура МИТХТ: образуются новые факультеты (естественно-научный, инженерный, гуманитарный), по которым перераспределяются кафедры, открываются новые специальности и направления подготовки. Создан естественно-научный факультет, в его состав вошли кафедры физико-математического и химического профилей, деканат которого организует работу со студентами I и II курсов.

Наша Академия сумела выстоять в трудные 90-е годы и продолжала наращивать свой учебный и научный потенциал. Это оказалось возможным благодаря сплоченности и энергии коллектива единомышленников, сложившегося в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова.

В 2000 году МИТХТ им. Ломоносова отметил свой 100-летний юбилей. Результаты работы были отмечены государственными, министерскими и ведомственными наградами. Всего награждено более 380 работников МИТХТ. Орден «За заслуги перед отечеством 4 степени» вручили ректору Тимофееву В.С. и проректору по учебной работе Швецу В.И.; орденом Почета награждены проф. Карташов Э.М. и Симонов-Емельянов И.Д.; орденом Дружбы – проф. Корнев А.Е. и доц. Ширмазан М.Г.

В юбилейном 2000 году вышло Постановление Правительства Москвы №9 «О развитии учебной и социально-имущественной базы Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова». В рамках выполнения данного Постановления было завершено строительство учебно-лабораторных корпусов и введены в эксплуатацию два корпуса: ТИР (8825 кв.м) и ОТК-3 (8753 кв. м), включающие фундаментальную библиотеку, актовый зал, современные лекционные аудитории К-7 и К-8, музей истории МИТХТ.

В 2001 г. впервые в рамках МИТХТ был создан Центр коллективного пользования (ЦКП) с уникальным научным оборудованием и современными приборами, необходимыми для более глубоких научных исследований и повышения качества образования.

В 2004 году завершилось строительство академии и жилых зданий для работников академии, которые получили более 100 комфортабельных квартир.

11 февраля 2004 года Первый заместитель Министра образования А.Ф. Киселев, вице-президент РАН Н.А. Платэ и ректор В.С. Тимофеев открыли официальную церемонию ввода в строй новых корпусов на Юго-Западе и центральной входной группы.



Новый комплекс зданий МИТХТ на Юго-Западе.



Алла Константиновна Фролова.
Ректор МИТХТ им. М.В. Ломоносова с 2005 по 2015 гг.

С 2005 по 2015 гг. работу Академии и Университета возглавляла первая женщина-ректор – профессор Алла Константиновна Фролова.

В 2007 году коллектив МИТХТ принял участие в конкурсе вузов, реализующих инновационные программы. МИТХТ им. М.В. Ломоносова предложил инновационную образовательную программу «Подготовка элитных кадров для приоритетных направлений наукоемких химических технологий».

В 2008 году начинается строительство и 2011 году сдан в эксплуатацию спортивно-оздоровительный комплекс МИТХТ.



Спортивно-оздоровительный комплекс МИТХТ со скалодромом.

В МИТХТ сформулирована и последовательно реализуется миссия вуза, состоящая в подготовке высококвалифицированных специалистов для научно-педагогической, инновационной, производственной и управленческой деятельности с учетом требований потребителей и заинтересованных сторон.

Для реализации в МИТХТ многоуровневой системы высшего образования наряду с основными выпускающими факультетами обучение студентов осуществлялось на естественно-научном факультете, гуманитарном факультете, факультете менеджмента, экологии и экономики, инженерном факультете, факультете дополнительного образования, в Институте дистанционного образования. Были созданы: лаборатория проблем высшей школы, центр педагогического мастерства, кафедра образовательных технологий и систем. Фактически МИТХТ стал инновационной площадкой, которая участвовала в экспериментах по введению зачетных единиц и учебного рейтинга, по отработке системы менеджмента качества образования, в разработке федеральных государственных стандартов высшего профессионального образования по направлению «Биотехнология».

Базовая наука представлена ведущими научными школами, созданными выдающимися учеными и организаторами российской науки: академиками Н.Д. Зелинским, А.Н. Несмеяновым, Я.К. Сыркиным, К.А. Андриановым, С.С. Наметкиным, Г.Г. Уразовым, С.С. Медведевым, И.Н. Назаровым, И.Л. Кнунянцем, И.А. Алимариным, Н.П. Федоренко, В.И. Швецом, которые успешно развиваются их последователями – учеными нашего поколения.

Высокое качество подготовки молодых кадров в МИТХТ достигается в результате:

- наукоёмкой интегрированной образовательной среды, обеспечивающей единство учебного процесса и научных исследований;
- многоуровневой структуры профессиональных образовательных программ и реализации индивидуальных траекторий обучения;
- эффективной системы управления основными видами деятельности МИТХТ на основе принципов менеджмента качества.

МИТХТ в статусе академии и с 2011 года в статусе государственного Университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова продолжал поступательно развиваться, сохраняя традиции одного из инновационных (и самых интеллигентных по признанию выпускников многих лет) химико-технологических вузов страны.

2011–2015 гг. – Университет МИТХТ им. М. В. Ломоносова

В 2011 году МИТХТ получил статус Государственного Университета. По итогам мониторинга деятельности вузов (2011–2013 гг.) МИТХТ – Университет входил в группу эффективных вузов страны.

Профессорско-преподавательский состав Университета – традиционно исключительно высокого уровня. МИТХТ в первых рядах технических вузов страны, где работает наибольшее количество докторов и кандидатов наук, профессоров, доцентов. Так, в тот период из 400 преподавателей 120 имели степень доктора и более 250 – степень кандидата наук. Количество преподавателей со степенью составляло более 80%.

Как показал опыт, реализуемая в МИТХТ многоуровневая (ступенчатая) система высшего образования обладает значительным инновационным потенциалом, поскольку позволяет решать на принципиально новых началах задачу комплексного кадрового сопровождения внедрения наукоемких технологий путем создания корпоративной команды, включающей исследователя, технолога, менеджера-экономиста, инженера-эколога, владеющих знаниями в области технологии, экономики, экологии, информационных технологий, аудита, управления качеством, маркетинга технологий и продуктов.

Для трансфера новых идей и практических разработок в МИТХТ были созданы: Молодежный бизнес-центр, Ассоциация молодых ученых, Технологический центр и т.д.

Развитие Университета МИТХТ им. М. В. Ломоносова включает три основные составляющие:

- инновация, рождение новых идей, повышение качества образования и создание новой продукции в наукоемкой тонкой химической технологии;
- интеграция с взаимовыгодными партнерами для укрепления связи с академической наукой и промышленными корпорациями;
- инвестиции, создание современной научно-исследовательской базы и рост материально-технического потенциала в основных направлениях деятельности.

Несомненным достижением стало развитие магистерской подготовки и, как следствие, создание инновационной научно-образовательной среды (научно-образовательных центров с академическими институтами и отраслевыми научными организациями; центра коллективного пользования уникальным оборудованием; внедрения в учебно-научный процесс специализированных программных комплексов и др.) как обязательного условия повышения качества подготовки.

Магистратура МИТХТ к 2014 году насчитывала 32 авторские магистерские программы и по удельным показателям являлась одной из самых больших в технических вузах (прием 2014 г. – 203 чел., контрольные цифры приема на 2015 г. – 305 чел.).

В МИТХТ были открыты корпоративные магистерские программы при финансовой поддержке отрасли: компании «СИБУР – Русские шины»; НПО «Микроген», НПП «ПОЛИПЛАСТИК»; программа двойного диплома с Французским институтом нефти. Целевым назначением готовились магистры для Якутии, Казахстана. В 2014 году получили дипломы с отличием 24% магистров (56 из 233 чел.) и 18% бакалавров (69 из 380 чел.).

В своей основе МИТХТ складывался как магистерский Университет академической направленности.

По программам подготовки научно-педагогических кадров проходили обучение 176 аспирантов, 7 докторантов и 15 соискателей. В 2014 году прием в аспирантуру составил 45 госбюджетных мест по очной форме обучения. Показатели работы аспирантуры были выше средних по стране.

Достижения МИТХТ в области подготовки кадров биотехнологического профиля отмечены премией Правительства РФ в области образования за 2007 год (Береговых В.В., Быков В.А., Иванов В.Т., Миронов А.Ф., Овчинникова Т.В., Победимский Д.Г., Симонов-Емельянов И.Д., Соломонов В.А., Фролова А.К., Швец В.И.). Премиями Правительства РФ в этой же номинации удостоены: учебник коллектива авторов «Процессы и аппараты химической технологии» (2005 г., Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е), выдержавший десять переизданий; работа по созданию микролабораторий по естественно-научным дисциплинам для малокомплектных сельских школ (2008 г., Тимофеев В.С., Корнюшко В.Ф., Пичугин В.С., Сергеев С.К. и др.); учебник по аналитической химии (2015 г., Ищенко А.А., Ефимова Ю.А., Ловчиновский И.Ю.).

В 2013–2014 гг. 7 основных программ бакалавриата и магистратуры МИТХТ были включены в сборник «Лучшие образовательные программы инновационной России – 2014».

Более 20 лет (с 1991 по 2015 гг.) МИТХТ являлся по существу экспериментальной лабораторией Министерства высшего образования по разработке многоуровневой системы химико-технологического образования, рейтинговой системы оценки знаний, кредитно-модульной системы построения учебного процесса и других новаций, нашедших отражение в законе «Об образовании в РФ». Научно-методические разработки МИТХТ в этой области докладывались как достижения высшей школы России на российских конференциях в Санкт-Петербурге, Москве, Волгограде, Казани, Дивноморском, Ростове-на-Дону, международных конференциях в Чехии, Болгарии, Австрии, Австралии, Канаде, Бразилии, Японии.

Ежегодно в МИТХТ выполнялось более 100 НИР в рамках Федеральных целевых программ, грантов РФФИ, по Постановлению Правительства РФ №218, хозяйственным договорам, в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) (субсидии) МОН, государственных контрактов по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», ФЦП «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу» («Фарма»), ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и спец. техники», НТП Департамента науки и промышленной политики Москвы «Разработка и практическое освоение в здравоохранении новых методов и средств профилактики, диагностики и лечения онкологических, инфекционных и других опасных заболеваний», в рамках контрактов Министерства обороны России, Федерального Космического агентства.

В 2010–2012 гг. в рамках Постановления Правительства РФ №218 была реализована НИОКТР «Разработка высокоскоростных технологических процессов и освоение производства облицовочных материалов нового поколения на основе гибридных наноконпозиций полимеров олефинового ряда» совместно с ООО «Терна Полимер» (объем финансирования – 500 млн руб.), представленная гос. комиссии и на выставке МОН (Руководители работы – д.х.н., проф. Прокопов Н.И. и д.т.н., проф. Симонов-Емельянов И.Д.).

Проводятся работы по заданию промышленных концернов, ФГУП, среди которых СИБУР, ГАЗПРОМ, ОАО «Композит», ООО «НПП «Тасма», ОАО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха, ФГУП ГНИИХТЭОС, ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», ОАО «НПК «Химпроминжиниринг», АНО «НИЦ «БИОАН» МПТ, ООО «Российское общество урологов», ЗАО «Институт фармацевтических технологий», ОАО «Приокский завод цветных металлов», ООО «Лаборатория бионанотехнологий НИЗАР», ООО «НИИЭМИ», ООО «ПЕНТА-91», ОАО «НИПИгазпереработка» и др.

МИТХТ являлся участником двенадцати технологических платформ (ТП) в рамках ТП «Медицина будущего» – «Биоэнергетика», «Перспективные технологии возобновляемой энергетики», «Новые полимерные композиционные материалы и технологии», «Биоиндустрия и биоресурсы». Среди партнеров МИТХТ РНЦ «Курчатовский институт», ВИАМ, ГНИИХТЭОС, все профильные институты РАН, ФСБ, СВР.

МИТХТ издавал два научных журнала, выступал организатором международных конференций: «Наукоемкие химические технологии» – с 1995 года; «Каучук и резина», «Химическая термодинамика в России» (2003 г.) и др.

Выпускники нашего славного учебного заведения МВЖК – МИТХТ – Академия – Университет – отдельная страница нашей истории, настоящее, будущее страны и ее технологическая безопасность.

Высшие женские курсы – это наше начало, и хочется вспомнить наших выдающихся женщин-выпускниц – министр культуры СССР Е.А. Фурцева; матушка Серафима (Варвара Черная-Чичагова), доктор наук, профессор, первая настоятельница Новоде-

вичьего монастыря, много сделавшая для его восстановления в 1994 году; альпинистка Любовь Каратаева, которая в годы Великой Отечественной войны водрузила советское знамя на Эльбурсе; профессор Цубербиллер Ольга Николаевна, выпускница МВЖК – российский математик, известный созданием уникального учебника «Задачи и упражнения по аналитической геометрии», который выдержал 34 (2009 г.) издания; Рима Порфирьевна Евстигнеева, д.х.н., чл.-корр. АН СССР (РАН), заведующая кафедрой ХТБАС; Мадлен Григорьевна Ширмазан – кандидат наук, доцент, бессменный ученый секретарь МИТХТ, которая многим из нас вручила «путевки» в научную жизнь – дипломы кандидатов и докторов наук; Анна Храпко – солистка хора МИТХТ, приглашенная в труппу Большого академического театра СССР, и многие-многие другие!

Укрупнение вузов страны, направленное на создание новой технологической и социальной государственной платформы, способствовало дальнейшему сбалансированному развитию образования, науки, промышленности и экономики.

На заключительном расширенном заседании ученого совета МИТХТ им. М.В. Ломоносова – Университета, которое проходило 26 октября 2015 г. в большом концертном зале, было принято решение о вхождении МИТХТ в состав МИРЭА – Московский технологический университет.



Заключительное расширенное заседание ученого совета МИТХТ имени М. В. Ломоносова – Университета (большой концертный зал 26 октября 2015 года)

2015–2025 гг. – ИТХТ имени М. В. Ломоносова в составе МИРЭА – Российский технологический университет

В 2015 году произошло стратегически значимое слияние трех ведущих образовательных вузов страны: МИРЭА, МИТХТ и МГУПИ, результатом которого стало создание Московского технологического университета.

Московский технологический университет, сегодня «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), стал ключевым центром подготовки высококвалифицированных специалистов для различных отраслей промышленности и экономики, открыв новые перспективы для дальнейшего развития входящих в его состав образовательных и научных подразделений. Возглавил РТУ МИРЭА ректор Станислав Алексеевич Кудж.



Станислав Алексеевич Кудж.
Ректор РТУ МИРЭА.

Одно из ведущих мест в составе образованного объединенного научно-образовательного кластера занимает старейший в стране химико-технологический Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Только за последние 10 лет за заслуги и выдающиеся достижения в работе награждены высокими государственными наградами ведущие сотрудники ИТХТ имени М.В. Ломоносова: профессора Н.И. Прокопов, А.К. Фролова, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Вошкин; лауреатами премии Правительства Российской Федерации в области образования стали профессор А.А. Ищенко и доценты Ю.А. Ефимова и И.Ю. Ловчиновский, а 22 преподавателя были отмечены ведомственными наградами Минобрнауки России.

Интеграционные процессы потребовали перестройки, оптимизации, сбалансирования и создания новой единой структуры РТУ МИРЭА, а также вошедших в его состав вузов.

Сегодня ИТХТ имени М.В. Ломоносова осуществляет подготовку в области химии, химической технологии, биотехнологии и промышленной фармации, технологий новых уникальных материалов, экологии и техносферной безопасности на 18 кафедрах, среди которых две базовые. В учебно-научном процессе задействованы 10 мега-лабораторий и центров, включая новейшие мега-лаборатории 2025 года: «Инновационные полимерные и композиционные материалы для современной персонализированной медицины» и специализированную учебную лабораторию ЦКП РТУ МИРЭА, чей потенциал предоставляет качественно новые возможности для обучения и научно-технического творчества студентов всех химико-технологических направлений РТУ МИРЭА.

С 2026 года по настоящее время директором Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова является Михаил Александрович Маслов.

К 2025 г. образовательную и научно-исследовательскую деятельность в Институте осуществляют более 320 научно-педагогических работников, в числе которых 2 академика и 5 членов-корреспондентов Российской академии наук, 84 доктора наук и 195 кандидатов наук. Численность учебно-вспомогательного и научно-технического персонала превышает 200 человек.



Михаил Александрович Маслов.
Директор ИТХТ им. М. В. Ломоносова в составе РТУ МИРЭА с 2016 года по настоящее время.

В ИТХТ имени М.В. Ломоносова сложился сбалансированный профессорско-преподавательский состав (ППС): профессора составляют 25,3%, доценты – 50,3%, старшие преподаватели – 14,4% и ассистенты – 10%.

Гармоничен и возрастной состав научно-педагогических работников. Так, средний возраст ППС сегодня составляет менее 49 лет, и показатель этот снижается на протяжении последних 10 лет, опережая соответствующий показатель стратегического развития Университета. Почти треть научных работников представлена молодыми преподавателями и учёными до 35 лет, из которых более 58% имеют степень кандидата наук.

Начиная с 2015 г., после вхождения МИТХТ в состав объединенного вуза РТУ МИРЭА, образовательные программы института сосредоточены на химических, химико-технологических и биотехнологических направлениях подготовки.

Продолжается подготовка кадров по укрупненным группам направлений бакалавриата и магистратуры – 04.00.00 Химия, 18.00.00 Химические технологии, 19.00.00 Биотехнология, 20.00.00 Техносферная безопасность и 22.00.00 Технологии

материалов. В 2019 году аккредитовано новое направление 33.04.05.01 Промышленная фармация.

Подготовка кадров высшей квалификации осуществляется по четырем направлениям подготовки – 04.06.00 Химические науки, 06.06.00 Биологические науки, 18.06.00 Химическая технология, 22.06.00 Технологии материалов.

В 2017 г. все действующие направления подготовки бакалавриата, магистратуры и аспирантуры ИТХТ имени М.В. Ломоносова успешно прошли государственную аккредитацию. К аккредитации было подготовлено 130 учебных планов, 42 описания основных профессиональных образовательных программ, 2080 рабочих программ дисциплин и 444 методических указания.

Дальнейшее развитие в 2017–2020 гг. образовательно-профессионального комплекса ИТХТ имени М.В. Ломоносова потребовало установления более тесных связей и вовлеченности стратегических партнеров, ключевых работодателей в проектирование и реализацию образовательного процесса с целью обеспечения высокого уровня профильной подготовки специалистов-химиков, химиков-технологов и биотехнологов, а также ориентации подготовки на конкретное промышленное производство.

Новый образовательный опыт был получен Институтом в пандемию коронавируса в 2020–2022 гг. Преподаватели и студенты совместно осваивали ранее широко не используемые дистанционные образовательные технологии, накапливали положительный опыт их внедрения в подготовку химиков-технологов, использовали новые формы обучения в удаленном формате.

Следует особо отметить, что в Университете для реализации дистанционного и электронного обучения студентов создана специальная цифровая учебная платформа, Учебный портал, которые постоянно развиваются и используются в учебном процессе и в настоящее время.

Для студентов, начиная с 2021 года, в рамках Программы элитной подготовки кадров реализуются дополнительные курсы фундаментальной и практической подготовки. Элитная подготовка прежде всего направлена на выявление и отбор наиболее талантливых студентов, развитие их природных способностей, углубление профессиональных знаний и приобретение новых навыков в соответствии с современными тенденциями развития общества.

Элитная подготовка является фундаментом для формирования будущей инженерной элиты, которая обладает глубокими знаниями в прорывных направлениях современной науки и техники, умеет креативно мыслить, вести проектную деятельность.

В ИТХТ имени М.В. Ломоносова реализуются углубленные курсы по неорганической, органической и аналитической химии, а также биотехнологии. За годы реализации программы элитной подготовки ее модули прошли более 500 человек.

Для восполнения резерва научно-педагогических кадров в РТУ МИРЭА и ИТХТ имени М.В. Ломоносова внедрен механизм целевой подготовки молодых преподавателей на всех трех уровнях образования (бакалавриат, магистратура, аспирантура), который уже доказал свою эффективность.

Продолжается воспроизводство научно-педагогических кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре. За период 2015–2025 гг. было подготовлено более 260 кандидатов и 30 докторов наук, запущена уникальная внутриуниверситетская система поддержки докторантов. Сохраняются показатели приема в аспирантуру – в 2023 г. это 41 место по трем группам научных специальностей (1.4 Химические науки, 1.5 Биологические науки, 2.6 Химические технологии) по очной форме обучения.

Результаты деятельности Института находят отражение в положении Университета в национальном и мировом академическом пространстве. Так, в национальных рейтингах (по версии Интерфакс и Эксперт РА) РТУ МИРЭА входит в список топ-20 вузов в предметном рейтинге (в 2024 году):

- 9 место – Химическая технология;
- 13 место – Биотехнология и биоинженерия;
- 17 место – Химия.

Основные акценты, связанные с совершенствованием образовательного процесса, делаются как на развитие предпрофессиональной подготовки, так и на обновление материально-технической базы.

Ежегодно Институт проводит цикл профориентационных мероприятий не только в период приемной кампании, но и в течение

всего года обучения. Традиционные Дни открытых дверей дополняются тематическими лекциями, практическими мастер-классами и интерактивными занятиями, реализуемыми в лабораториях Института или в школах, что позволяет познакомить будущих абитуриентов с особенностями каждой образовательной программы.

Особое значение приобрела проектная работа со старшеклассниками. С 2017 года успешно функционируют курсы для учащихся 10–11 классов, в рамках которых школьники получают возможность работать на современном лабораторном оборудовании под руководством сотрудников Института. Занятия проводились с учащимися в рамках проектов «Инженерный класс в московской школе» и «Академический класс в московской школе» и проходили в лабораториях Института в период 2017–2018 и 2018–2019 уч.гг.

В августе 2019 г. при РТУ МИРЭА был открыт детский технопарк «Альтаир», который реализует программы базовой и продвинутой подготовки школьников 10–11 классов, в том числе в рамках выполнения индивидуальных научных проектов и последующей их защиты на городских конференциях «Инженеры будущего», «Науки для жизни», «Шаг в будущее» и других. Ученица 10 класса школы №1542 Яна Каченюк с проектом «Альдольная конденсация пропионового альдегида» стала абсолютным победителем форума научной молодежи «Шаг в будущее» и представила страну на соревнованиях молодых ученых Европейского союза в Болгарии.

Ученица Детского технопарка «Альтаир» София Корнеевкова завоевала гран-при Первенства «Лучшая работа в области междисциплинарных химических технологий» Международного форума научной молодежи «Шаг в будущее».

Результаты работы со школьниками отразились на качестве абитуриентов. Так, суммарный балл ЕГЭ поступивших на химические направления с 2018 по 2023 год вырос на 30–40 пунктов при более осознанном выборе направлений и профилей самой подготовки.

С 2022 года Институт включился в реализацию городского образовательного проекта «Естественно-научная вертикаль», который направлен на формирование знаний и прикладных умений обучающихся 7–9-х классов в области естественных наук.

В 2025 году запускаются курсы НИЦ «Курчатовский институт» для школьников 7-х классов.



Занятие элитной группы проходит в технопарке «Альтаир».

Студенческое научное общество (СНО) в структуре ИТХТ им. М.В. Ломоносова занимает одно из ключевых мест. За время работы СНО значительно увеличило охват студентов, вовлеченных в научную и профориентационную деятельность, организацию студенческих научных и образовательных соревнований, конкурсов и кейс-чемпионатов. Представители СНО ИТХТ еже-

годно принимают участие в проведении мастер-классов на Всероссийском Фестивале науки 0+ (с 2016 г.) и Днях открытых дверей Университета (с 2015 г.), Дне студента (с 2020 г.), подготовке экспозиции для профильной международной выставки «Химия» (с 2019 г.). Также СНО ИТХТ поддерживает устоявшиеся традиции МИТХТ, среди которых ежегодное празднование Дня химика и проведение Дня науки (Научно-техническая конференция студентов и аспирантов РТУ МИРЭА), в которой за последние два года появились две новые секции специально для студентов младших курсов, которые только начинают свой путь в науку: «Школа молодого учёного» и «Шаг в науку».

Журнальный клуб начал свою работу 18 октября 2022 г. для студентов, желающих попробовать себя в поиске научных статей, анализе и представлении данных. В мае 2024 г. на IX Научно-технической конференции студентов и аспирантов РТУ МИРЭА впервые проведено заседание секции, на котором выступали с докладами члены журнального клуба.

Форум СНО проводится ежегодно с 2023 года. Первый Форум СНО (06.12.23) стал площадкой для внутриуниверситетских дебатов о биологическом бессмертии. III Форум, который состоялся 22 мая 2025 года, собрал 6 делегаций из представителей СНО разных университетов г. Москвы.

Зимние и летние стажировки СНО (с 2023 г.) предлагают пятидневное интенсивное погружение студентов в научную работу, возможность приобретения навыков работы на специализированном профильном оборудовании, в том числе в смежной области науки.

Для укрепления коммуникации между отделениями СНО РТУ МИРЭА, обмена опытом и составления планов по дальнейшему развитию ИТХТ с 2022 года направляет наиболее мотивированных и активных членов СНО для участия в работе летней школы на базе отдыха «Алые паруса».

Так, за последний учебный год при поддержке СНО ИТХТ им. М.В. Ломоносова удалось реализовать три крупных общеуниверситетских проекта, идеи которых были заложены на летних школах СНО:

- Естественно-научный турнир (23.03.25) – междисциплинарный конкурс, который предоставляет студентам возможность продемонстрировать свои знания и навыки в естественных науках, а также найти единомышленников;

- Студенческая научная академия (СНА) – кадровая школа СНО, в ходе которой каждый участник может узнать как об основах и нюансах работы в СНО, так и об особенностях проведения научно-исследовательских работ и поддержки учёных (семинары и мастер-классы «Школы молодого учёного», которые ежегодно с 2022 г. проводились СНО в ИТХТ);

- Школа волонтера – масштабный проект по подготовке волонтеров разных направлений к поездкам в рамках научного трека.

За 2015–2025 гг. команда ИТХТ им. М.В. Ломоносова 5 раз становилась победителем Всероссийского БиоТурнира, а в мае 2025 г. институт впервые принимал в своих стенах региональный этап XII БиоТурнира.

СНО ИТХТ развивается и в интернет-пространстве для расширения охвата студентов и максимального распространения информации о проводимых научных мероприятиях: с 2022 года начал функционировать чат СНО и сообщество ВК, в котором на данный момент состоит более 1300 студентов. В 2024–25 учебном году в сообществе СНО ИТХТ в Вконтакте появилась новая рубрика «Тонко о науке», в рамках которой научные достижения сотрудников ИТХТ им. М.В. Ломоносова, опубликованные в высокорейтинговых журналах, становятся доступными широкой аудитории.

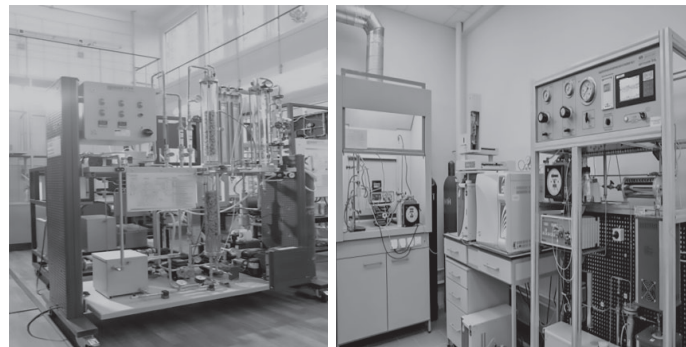
Укрепление материально-технической и технологической базы Института направлено на создание новых лабораторий (мега-лабораторий) мирового уровня, в которых сконцентрировано как новейшее приборное и технологическое оборудование, так и интеллектуальный потенциал ученых-исследователей, а также молодых кадров и студенчества.

Институт реализует масштабную программу по созданию мега-лабораторий. Это универсальные образовательные, исследовательские, научно-технологические центры, которые совмещают разработки сразу нескольких кафедр, объединяют образовательные,

научные и производственные возможности. Мега-лаборатории Института – это современные экспериментальные площадки, оснащённые полным комплексом оборудования для обучения и научной деятельности по самым передовым технологическим направлениям.

В 2017 году в Институте была создана первая мегалаборатория для обучения магистров и аспирантов – Лаборатория разработки и трансфера микрофлюидных технологий (РИТМ).

В 2019 году на базе Института был открыт Учебно-научный центр каталитических и массообменных процессов. Центр является межкафедральным и создается на базе совместной работы кафедр химии и технологии основного органического синтеза (ХТООС) и физической химии имени Я.К. Сыркина (ФХ).

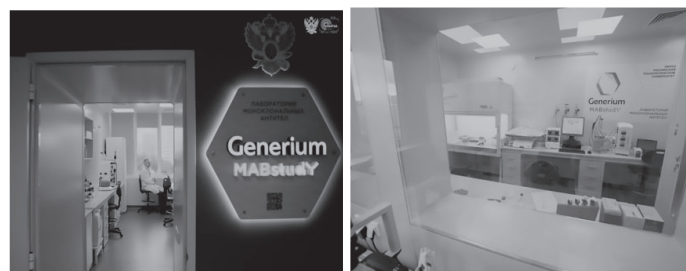


Установки, представленные в УНЦ каталитических и массообменных процессов.

Научно-образовательный центр по биосинтезу, выделению и очистке моноклональных антител (Generium) – это мега-лаборатория, которая открыта в 2020 году на кафедре биотехнологии и промышленной фармации Института. Она создана для целевой подготовки высококвалифицированных кадров для предприятий биофармацевтической промышленности.

Лаборатория была создана в тесном сотрудничестве и при финансовом участии компании-партнера ГЕНЕРИУМ – научно-производственной компании полного цикла – лидера в орфанном сегменте российского фармацевтического рынка.

Межкафедральная мега-лаборатория Учебно-научного центра «Эластомеры. Термопласты. Технологии» создана в 2021 году на базе кафедр химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева (ХТПЭ) и химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК). Кафедры – ведущие в России в области подготовки уникальных специалистов в химии и технологии переработки эластомеров, термопластов и полимерных композиционных материалов для отечественной промышленности.



Научно-образовательный центр по биосинтезу, выделению и очистке моноклональных антител (Generium).



Установки учебно-научного центра «Эластомеры. Термопласты. Технологии».

С использованием оборудования данной мега-лаборатории кафедры ведут активное научно-техническое сотрудничество с отраслевыми предприятиями, ассоциациями, научными центрами, профильными институтами РАН и вузами страны.

Мега-лаборатория «Клеточные технологии», открытая в Институте тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова в 2023 году, позволяет сотрудникам кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского осуществлять подготовку бакалавров, магистров и аспирантов в области проведения доклинических исследований фармакологически активных субстанций, что существенно ускоряет процесс разработки инновационных лекарственных препаратов.



Мега-лаборатория «Клеточные технологии».

С 2023 года в Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова функционирует Научно-технологический центр «Редкие и драгоценные металлы» на базе кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова. Направления исследований центра – это редкие и редкоземельные металлы, драгоценные металлы, материалы для электроники и станкостроения, наполнители для фармацевтики и полимеров, промышленная экономика и маркетинг.

В 2023 году открыт Центр аддитивных полимерных технологий – мега-лаборатория, которая работает на базе кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова.



Научно-технологический центр «Редкие и драгоценные металлы»

Уникальность мега-лаборатории заключается в создании полного цикла: от исследования исходных компонентов, расчёта параметров структуры, составов и прогнозирования получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) до получения филаментов из ПКМ и конструкционных термопластичных полимерных матриц, в том числе класса высокотемпературных: ПСФ,

ПЭЭК, ПАИ, ПИ и др., а также изделий со сложной конфигурацией методами FDM- и FGF-печати. В 2023 году в Институте открывается Лаборатория общей биотехнологии при поддержке промышленных партнёров АО «Генериум» и АО «Фармстандарт» и работает в рамках программы «Приоритет 2030».



Экструзионная линия для получения филаментов и высокотемпературный (450°C) 3D-принтер Центра аддитивных полимерных технологий кафедры ХТПП и ПК.

Лаборатория создана для потокового обучения студентов 2-го и 3-го курсов бакалавриата по дисциплинам «Общая биология и микробиология» и «Общая биотехнология», а также студентов магистратуры по дисциплинам «Микробиология и промышленная санитария на биофармацевтических производствах» и «Микробиология и промышленная санитария на фармацевтических производствах». Помимо учебной работы в мегалаборатории ведутся научно-исследовательские работы, связанные с биотехнологическим получением биологически активных веществ.

Начинается реализация практико-ориентированных образовательных программ «Цифровая химическая технология» в интересах СИБУРа и «Химия гибридных полимерных систем» в интересах НИЦ Курчатовский институт и т.д. В 2025 году успешно прошла аккредитация направлений специалитета: 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика» и 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики».

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова в составе РТУ МИРЭА продолжает совершенствовать свою структуру, укреплять материально-техническую базу, расширять поле деятельности и свои возможности, повышая научный и педагогический потенциал, концентрируя усилия на развитии интеграционных связей с профильными институтами РАН, ведущими корпорациями России и промышленными стратегическими партнерами.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, встречая свое 125-летие, с уверенностью смотрит в будущее, вносит свой посильный вклад в совершенствование высшего химико-технологического образования страны, обеспечение технологического лидерства и безопасности России.

**65 лет кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
(ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова
«МИРЭА – Российский технологический университет»**

**65 years of the Department of Chemistry and Technology of Processing of Plastics and
Polymer Composites of MITHT named after M.V. Lomonosov
"MIREA - Russian Technological University"**

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия

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

igor.simonov1412@gmail.com

Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова – история, люди, наука. Достижения за 65 лет и планы на будущее.

Ключевые слова: кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Department of Chemistry and Technology of Processing Plastics and Polymer Composites (KhTPP and PC) MITHT named after M.V. Lomonosov – history, people, science. Achievements over 65 years and plans for the future.

Keywords: Department of Chemistry and Technology of Processing of Plastics and Polymer Composites of MITHT named after M.V. Lomonosov

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-11-17

МИТХТ имени М.В. Ломоносова в этом году исполняется 125 лет. Вот уже 65 лет кафедра ХТПП и ПК готовит молодые кадры и ученых высшей квалификации (кандидаты и доктора наук) в области химической технологии переработки пластических масс и полимерных композиционных материалов.

Все началось после известного в нашей стране Пленума ЦК КПСС о химизации народного хозяйства 1958 года.

Ректор МИТХТ им. М.В. Ломоносова Кирилл Андреевич Большаков пригласил в 1959 году директора научно-исследовательского института пластических масс (НИИПМ) Григория Васильевича Сагалаева читать студентам лекции по пластмассам, а уже в феврале 1960 года на базе кафедры резины был осуществлен первый выпуск группы пластмассчиков – 15 человек.

Приказ о создании кафедры технологии переработки пластмасс (ТПП) в МИТХТ им. М.В. Ломоносова за №833 МВ и ССО РСФСР вышел 01.12.1960.

Доктор технических наук, профессор Григорий Васильевич Сагалаев по праву считается основателем нашей кафедры, которой он руководил с 1961 по 1978 гг.



**Основатель кафедры
д.т.н., профессор
Григорий Васильевич Сагалаев.**

Под его руководством был создан первый коллектив преподавателей, разработаны рабочие планы и определены дисциплины новой специальности – технологии переработки пластмасс.

В 1963 году в нашей стране была открыта новая специальность 0828 – «Технология переработки пластмасс», и в этом же году был осуществлен первый плановый выпуск специалистов для НИИ и вузов. Кафедре ТПП была поручена подготовка специалистов высшей квалификации и открыта первая в стране целевая аспирантура по данному направлению. Первой аспиранткой кафедры ТПП являлась Нелли Леонидовна Иванова (Шембель), многие годы проработавшая на нашей кафедре в должности старшего научного сотрудника.



**Первая аспирантка кафедры
ТПП к.т.н., с.н.с.
Нелли Леонидовна Шембель**

Первые преподаватели кафедры ТПП, которые открывали дорогу молодым, создавали, развивали и укрепляли кафедральные традиции, внесли достойный вклад в становление новой специальности в нашей стране, вот их имена – проф. Зубов П.И., проф. Калинин Э.Л., проф. Корнев А.Е., д.т.н. Гудимов М.М., проф. Власов С.В., доц. Милехин В.М., доц. Глухов Е.Е., доц. Оленев Б.А., доц. Кочнов И.М., доц. Бельник П.Р., ст. преп. Ермилова Г.А и Лекае И.А. и другие. Особое внимание кафедра ТПП уделяла практической подготовке инженеров на базах профильных предприятий, развитию, укреплению связей с ведущими промышленными пред-

приятными, профильными институтами АН СССР и отраслевыми институтами. Обучение студентов и практика были организованы на головных предприятиях отрасли переработки пластмасс: НПО «Пластик», Московский Дорогомилловский химический завод, Московский нефтеперерабатывающий завод, Кусковский химический завод, Карачаровский завод пластмасс, Мытищинский комбинат «Мосстройпластмасс», Сызранский завод пластмасс, завод «Карболит», Любучанский завод пластмасс, Броварский завод пластмасс и др. Студенты выполняли свои работы и писали дипломы также в институтах АН СССР – ИХФ, ИФХ, ИНЭОС, ИСПМ, ИНХ, ИОХ и др. и отраслевых исследовательских институтах – НИИПМ, НПО «Союз», ВИАМ, ГНИХТЭОС и др.

Совместная работа кафедры ТПП с ведущими исследовательскими институтами страны и институтами АН СССР позволила решить ряд нетривиальных задач в области полимерного материаловедения, создания новых полимерных материалов и технологии их переработки в изделия специального назначения.

На кафедре разрабатываются теоретические основы получения наполненных пластмасс и технология высоконаполненных полимерных композиционных антифрикционных материалов АТМ-1 и АТМ-2, а также углеродные армированные пластики специального назначения.

Этот список можно продолжить, однако созданная фундаментальная связь с наукой и производством позволяет кафедре в течение многих лет успешно готовить востребованных высококвалифицированных специалистов и развивать научные исследования в приоритетных направлениях науки и техники, занимая достойное место в системе высшего образования.

В 1978 году кафедру ТПП возглавил известный российский ученый – педагог, заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор химических наук, профессор Валерий Николаевич Кулезнев.

Почти 30 лет под его руководством (с 1978 по 2007 гг.) кафедра продолжала вести подготовку специалистов, востребованных отраслью и наукой, расширяла круг творческих и деловых связей, включая все новых и перспективных стратегических партнеров.



**Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор
Валерий Николаевич Кулезнев**

В эти годы три ведущих преподавателя кафедры – Станислав Васильевич Власов (1989 г.), Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов (1990 г.) и Леонид Борисович Кандырин (1991 г.) успешно защитили докторские диссертации, существенно укрепили педагогический коллектив кафедры и расширили тематику квалификационных работ, выполняемых студентами.

В это время под руководством проф. В.Н. Кулезнева разрабатываются физико-химические основы технологии получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе смесей полимеров. Выходит его книга «Смеси полимеров» (первое подобное издание в СССР).

Проф. С.В. Власов с сотрудниками создает основы технологии высокопрочных одно- и двухосно-ориентированных полимерных пленочных материалов из ПЭТФ и других ПКМ для электротехнической промышленности и других областей применения.

Теоретическим вопросам переработки разными методами высоковязких ПКМ на основе эффекта временной пластификации посвящены работы проф. И.Д. Симонова-Емельянова. На Сызранском заводе пластмасс получен первый в стране фитинг большого

диаметра ~200 мм из жестких композиций поливинилхлорида. Для специальной техники разработана технология получения микропроводов с фторопластовой изоляцией толщиной до ~10 мкм.

И.Д. Симоновым-Емельяновым и с.н.с. Н.Л. Шембель продолжены работы, начатые еще Г.В. Сагаласевым, по разработке физико-химических основ полимерной технологии получения и внедрения высокотермостойких керамических материалов и изделий сложной конфигурации с температурами плавления до 4000°С.

Под руководством проф. Л.Б. Кандырина и с.н.с. С.М. Гринберга создаются новые химические стойкие полимербетоны и изделия для строительства специальных сооружений.

Впервые для специальности 0828 разработан новый курс лекций и лабораторных работ и выходит учебное пособие «Принципы создания полимерных композиционных материалов» (Симонов-Емельянов И.Д. и Кулезнев В.Н.).

В 1991 году кафедра получила новое название – «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» (ХТПП и ПК), что более полно отражало ее новое положение и основные виды деятельности. Кафедра продолжала успешно внедрять основную концепцию, развиваемую в МИТХТ им. М.В. Ломоносова – это единство учебного и научного процессов, вовлекая талантливую молодежь в научно-исследовательскую деятельность. Созданная логистика системы подготовки кадров полностью оправдала себя.

По итогам государственной аттестации 1992 года приказом Государственного Комитета по высшему образованию от 21 июня 1993 г. МИТХТ был переименован в Московскую государственную академию тонкой химической технологии с сохранением исторического названия – МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

В 1994 году кафедра ХТПП и ПК первой в российском химико-технологическом образовании перешла на двухуровневую подготовку кадров – бакалавров и магистров.

Кафедра ХТПП и ПК осуществляет плановую подготовку молодых кадров по направлению 18.03.01 «Химическая технология» для бакалавров (ежегодный выпуск – 60 чел.) и магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология» (ежегодный выпуск – 25 чел.) в рамках профиля:

- «Химическая технология переработки пластических масс и композиционных материалов»;
- «Химия и технология создания высокопрочных армированных полимерных композиционных материалов».

Ежегодно на кафедре проходят обучение в бакалавриате и магистратуре более 200 человек, 10–15 человек – в аспирантуре.

В 1996 году состоялся первый выпуск бакалавров, а магистров – в 1998 году.

Новые учебные и рабочие планы, программы, перечень основных специальных дисциплин, учебники, пособия, практикумы, лабораторно-технологическая база для практической подготовки, получения знаний, умений, навыков, и компетенций для подготовки бакалавров и магистров по технологии переработки пластмасс и полимерных композитов были разработаны преподавателями кафедры.

Первый учебник «Основы технологии переработки пластмасс», созданный коллективом преподавателей кафедры, был допущен Министерством образования РФ в качестве основного для подготовки студентов по специальности «Технология переработки пластических масс». Выходит новый учебник – В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева «Физико-химия полимеров», переиздается учебник – В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев «Структура и механические свойства полимеров», И.А. Тугорский и Е.Э. Потапова по модификации полимеров и «Справочник резинщика» под ред. С.В. Резниченко.

Поколения специалистов в области технологии переработки полимеров и создания полимерных композиционных материалов учились по известным в стране и за рубежом учебникам, учебным пособиям профессоров кафедры – В.Н. Кулезнева, Э.Л. Калинчева, И.Д. Симонова-Емельянова, С.В. Власова, Е.В. Калугиной, Е.Э. Потапова, С.В. Резниченко, В.Е. Перельмана и др.

Кафедра разрабатала и успешно внедряет инновационную стратегию химико-технологического образования в области технологии переработки пластических масс и полимерных композитов с учетом изменившихся условий в стране.

В эти годы существенно возрастает научная составляющая проводимых на кафедре ХТПП и ПК технологических исследований в области переработки пластмасс и получения изделий со специальными свойствами в содружестве с профильными институтами Российской академии наук и научно-исследовательскими институтами страны. Научная группа кафедры, включающая шесть старших научных сотрудников, кандидатов наук (Н.Л. Шембель, С.М. Гринберг, Л.Н. Щеулова, В.Д. Севрук, В.С. Кожевников, А.К. Хомяков) заложила основы и выполнила много прикладных разработок по технологии переработки полимеров, созданию новых композиционных полимерных материалов и изделий со специальными свойствами, которые успешно были внедрены в промышленное производство.

В трудные девяностые годы кафедра ХТПП и ПК сумела выстоять и продолжала наращивать свой научный и образовательный потенциал. Это оказалось возможным только благодаря высокому профессионализму, сплоченности и энергии коллектива единомышленников, сложившегося в эти годы на нашей кафедре.

В 2000 году МИТХТ им. Ломоносова отметил свой 100-летний юбилей, и многие преподаватели кафедры ХТПП и ПК были награждены министерскими и ведомственными наградами по результатам работы кафедры. Руководители кафедры были особо отмечены государственными наградами, так, заведующий кафедрой профессор Кулезнев В.Н. был награжден медалью ордена «За заслуги перед Отечеством II степени», а профессор Симонов-Емельянов И.Д. – орденом Почета.

В 2005 году доцент кафедры Анатолий Викторович Марков защитил докторскую диссертацию и пополнил ряды профессуры кафедры. Им, совместно с проф. С.В. Власовым, написано учебное пособие по ориентации полимеров.

Многие годы рядом с В.Н. Кулезневым на кафедре ХТПП и ПК учебно-методической работой руководила почетный работник высшего образования, кандидат технических наук, доцент Ольга Борисовна Ушакова, которой удалось сбалансировать, скоординировать и реализовать новый рабочий план подготовки специалистов в новых реалиях.



к.т.н., доцент
Ольга Борисовна Ушакова
(на кафедре с 1974 по 2022 гг.)

В новое тысячелетие кафедра ХТПП и ПК вошла с новыми надеждами, творческими планами, направленными на повышение качества подготовки молодых специалистов, совершенствование учебного и научного процессов, укрепление материально-технологической, приборной и лабораторной базы.

С 2007 года и по настоящее время работу кафедры ХТПП и ПК возглавляет известный российский ученый, лауреат Государственной премии, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник науки и техники РФ, почетный доктор МИТХТ им. М. В. Ломоносова, доктор технических наук, профессор Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов.

Настоящий девиз кафедры ХТПП и ПК – ИННОВАЦИЯ, ИНТЕГРАЦИЯ, ИНВЕСТИЦИЯ! И это основа для ее дальнейшего развития. Это касается как модернизации процесса обучения студенчества, так и организации научно-исследовательских работ и их внедрения в промышленность.

В 2010–2012 гг. в рамках Постановления Правительства РФ №218 кафедрой ХТПП и ПК в содружестве с кафедрой ВМС была реализована НИОКТР «Разработка высокоскоростных технологических процессов и освоение производства облицовочных материалов нового поколения на основе гибридных наноконпозиций

полимеров олефинового ряда» совместно с ООО «Терна Полимер» (объем финансирования – 500 млн руб.), представленная госкомиссии и на выставке МОН (Руководители работы – д.х.н., проф. Прокопов Н. И. и д.т.н., проф. Симонов-Емельянов И.Д.).



Заведующий кафедрой (с 2007 г. по настоящее время) д.т.н., профессор
Игорь Дмитриевич
Симонов-Емельянов.

Под руководством доктора технических наук, профессора Владимира Евсеевича Перельмана разработана уникальная технология, не имеющая аналогов в мировой практике, и сконструированы технологическое оборудование и оснастка по переработке СВМПЭ с молекулярной массой более 5 млн в листы шириной до 1,5 м и в стержни методом непрерывной экструзии.



д.т.н., профессор
Владимир Евсеевич Перельман

В 2011 году МИТХТ им. М.В. Ломоносова становится Университетом, существенно изменяется его структура. Кафедра ХТПП и ПК остается одной из ведущих в области переработки полимеров и композитов.

Многочисленные перемены, которые происходили в последние десятилетия, кафедра ХТПП и ПК успешно преодолела, продолжая на высоком уровне вести подготовку молодых кадров для промышленности переработки пластмасс, исключительно благодаря высококвалифицированному ППС кафедры.

В 2015 году МИТХТ им. М.В. Ломоносова присоединился к Московскому технологическому университету, сегодня «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Новый этап развития кафедры ХТПП и ПК связан с РТУ МИРЭА и институтом тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Интеграционные процессы потребовали перестройки, оптимизации, сбалансирования и создания новой единой структуры РТУ МИРЭА, а также вошедших в ее состав вузов и кафедр.

В 2022–2024 гг. к кафедре ХТПП и ПК были присоединены две известные в России полимерные кафедры – «Физико-химия полимеров им. Б.А. Догадкина» и «Химия и технология элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова». Слияние полимерных кафедр, объединяющих синтез, физико-химию и технологию получения полимерных и полимерных композиционных материалов, их переработку в изделия, привело к созданию единого сплоченного кластера с широкими возможностями обучения и подготовки молодых кадров для удовлетворения реальных потребностей народного хозяйства, а также усиления научно-исследовательской составляющей с современной материально-технической базой.

Золотой интеллектуальный фонд кафедры – это ее высокопрофессиональный профессорско-преподавательский состав (ППС),

Профессура кафедр ХТПШ и ПК:



проф. Резниченко С.В.



проф. Кирилин А.Д.



проф. Потапов Е.Э.



проф. Белова Л.О.



проф. Марков А.В.



проф. Андреева Т.И.



проф. Ломовской В.А.



проф. Калугина Е.В.

Заведующие лабораториями кафедр ХТПШ и ПК:



Липатов В.В.



Елчуева А.Д.



Шилов В.В.

который сложился в результате кропотливой работы по отбору, подготовке, привлечению наиболее талантливой молодежи и сохранению мудрого старшего поколения.

Состав ППС кафедры ХТПШ и ПК сбалансирован, сочетает опыт и мудрость старшего поколения с потенциальной энергией и энтузиазмом молодых и представляет собой сплоченный и монолитный коллектив единомышленников-полимерщиков.

Сегодня состав ППС кафедры ХТПШ и ПК института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова – один из самых мощных и сильных в нашей стране в области полимерной химии и технологии, объединяющий 25 известных ученых-педагогов: 9 профессоров, докторов наук – зав. кафедрой И.Д. Симонов-Емельянов, С.В. Резниченко, Е.Э. Потапов, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, А.В. Марков, совместители профессора – д.т.н. Т.И. Андреева (Первый зам. Генерального директора НИИПМ), д.ф.-м.н. В.А. Ломовской (зав. лабораторией ИФХ и Э им. А.Д. Фрумкина РАН), д.х.н. Е.В. Калугина (Начальник физико-химического отдела, группа «ПОЛИПЛАСТИК»); 15 доцентов, кандидатов наук – П.В. Суриков, А.А. Пыхтин, С.В. Емельянов, Н.В. Апексимов, А.Н. Ковалева, К.И. Харламова, В.Д. Юловская, М.А. Полдушев, А.М. Хорт, Н.А. Голуб, М.В. Плетнева и совместители доценты – О.И. Абрамушкина (с.н.с. АО «МИПП-НПО «Пластик»), Д.С. Резниченко (ген. директор НИИЭМИ), А.А. Калинина (ИНЭОС РАН), Н.Г. Мажорова (ГНИХТЭОС) и старший преподаватель – к.т.н. А.А. Юркин.

Три лаборатории при кафедре ХТПШ и ПК возглавляют: лабораторию переработки полимеров и композитов – зав. лаб. Виктор Викторович Липатов, лабораторию физико-химия полимеров – зав. лаб., к.х.н. Альвира Дмитриевна Елчуева, лабораторию синтеза кремний-органических соединений – зав. лаб. Владимир Васильевич Шилов.



Инженеры кафедры на Всероссийской конференции «Каучук и Резина»-2025: традиции и новации.

Инженерный персонал кафедры включает 10 инженеров и инженеров 1 категории: Уманский Д.З., Резниченко С.А., Соколова Л.В.,

Трофимов Д.А., Фенько М.А., Савицкая Ю.А., Денисова С.В., Аверьянова Д.В., Попова С.М., которые на высоком профессиональном уровне решают все технические и технологические вопросы.

Дальнейшее развитие в 2017–2025 гг. образовательно-профессионального комплекса ИТХТ имени М.В. Ломоносова потребовало установления более тесных связей и вовлеченности стратегических партнеров, ключевых работодателей в проектирование и реализацию образовательного процесса с целью обеспечения высокого уровня профильной подготовки специалистов-химиков, химиков-технологов и биотехнологов, а также ориентации подготовки на конкретное промышленное производство.

Основное направление развития как учебного, так и научного процесса на кафедре ХТПП и ПК связано с созданием высокотехнологичных мега-лабораторий, оснащенных по последнему слову техники, в которых бакалавры, магистры и аспиранты не только осваивают современные технологии переработки полимеров и ПКМ, а выполняют целевые научно-исследовательские работы и успешно защищают свои квалификационные работы.

При поддержке ректора РТУ МИРЭА Станислава Алексеевича Куджа на кафедре создана технологическая мега-лаборатория, включающая двухшнековый экструдер, высокотемпературную экструзионную линию (до 450°C) и вспомогательное оборудование по получению гранулята и филамента из суперконструкционных полимерных материалов и ПКМ.



Рис. 1. Экструзионная линия для получения филамента из высокотемпературных термопластов (ПСФ, ПЭЭК ПЭКК и др.) и композитов в новой технологической мега-лаборатории кафедры ХТПП и ПК.



Рис. 2. Центр аддитивных полимерных технологий (АДПТ) на кафедре ХТПП и ПК. Класс 3D-печати полимеров и полимерных композиционных материалов.

Новый Центр аддитивных полимерных технологий кафедры, в котором созданы 12 рабочих мест для работы на 3D-принтерах, а также современный высокотемпературный 3D-принтер, предназначены для проведения исследований достаточно нового метода

переработки пластических масс и получения изделий сложной конфигурации из гранул и филамента конструкционных полимерных материалов и ПКМ.

В 2024 году на кафедру закуплен участок для получения изделий методом литья под давлением, состоящий из двух современных литьевых машин и вспомогательного оборудования, что позволило выполнить специальные задания по разработке новых высокотехнологичных литьевых ПКМ и получению изделий специального назначения.

Совместные работы кафедры ХТПП и ПК с АО «НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова» привели к подготовке для предприятия группы ученых – 5 докторов и кандидатов наук (В.И. Соколов, А.Н. Трофимов, С.И. Шалгунов, Д.А. Трофимов), а на кафедре – к созданию нового технологического участка, оснащенного высокотемпературным прессом (до 500°C) для разработки высокопрочных армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) сложной структуры и изделий радиотехнического назначения.



Рис. 3. Проектирование изделий для 3D-печати и 3D-принтер для высокотемпературной печати термостойких полимеров (ПСФ, ПЭЭК, ПЭКК и др.) и композитов.

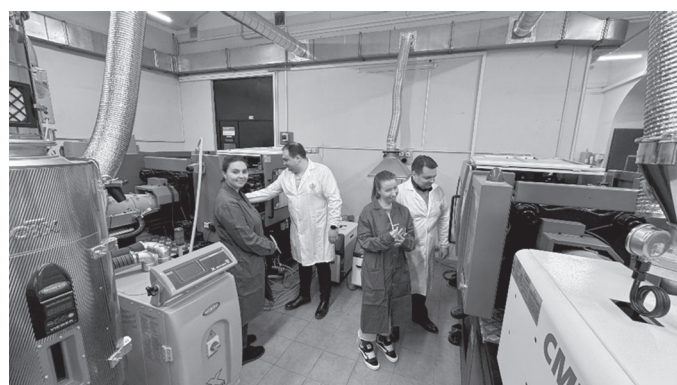


Рис. 4. Участок литья под давлением изделий из высокотемпературных термопластов (ПСФ, ПЭЭК ПЭКК и др.) и композитов.

Эффективное и долговременное взаимодействие с научно-исследовательским институтом пластмасс им. Г.С. Петрова (НИИПМ) позволило подготовить молодые кадры целевого назначения и высококвалифицированных научных сотрудников, докторов и кандидатов наук (Т.И. Андреева, И.Ю. Золкина и др.), что привело к повышению качества процесса обучения, как в лабораториях кафедры, так и НИИПМ при проведении совместных работ.



Рис. 5. Технологическая лаборатория и высокотемпературный пресс для получения высокопрочных армированных полимерных композиционных материалов слоистой структуры специального назначения.

Создание совместных научно-исследовательских лабораторий кафедры с ведущими институтами и организациями отрасли и профильными институтами РАН является одним из перспективных направлений дальнейшего развития учебного и научного процесса на кафедре ХТПП и ПК. Опыт такой совместной лаборатории на базе ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина РАН показал высокую эффективность такого подхода при существенной экономии средств. В созданной совместной лаборатории релаксационной спектроскопии полимеров под руководством профессора д.ф.-м.н. В.А. Ломовского ведутся научные исследования в области структурной организации и молекулярной подвижности полимеров разного химического строения и систем на их основе. В работе принимают активное участие бакалавры, магистры и аспиранты кафедры и ИФХЭ РАН.

В 2024 году на базе объединенной кафедры ХТПП и ПК была открыта в РТУ МИРЭА научная школа «Химия и технология полимерных материалов и композитов», которая не только укрепила позиции кафедры, но и способствовала дальнейшему развитию науки о полимерах и технологии получения новых материалов и изделий со специальными свойствами.

Многолетние научные исследования кафедры ХТПП и ПК в области разработки теоретических положений о структуре и свойствах, а также получения и переработки дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в изделия со специальными свойствами, были положены в основу новой монографии И.Д. Симонова-Емельянова «Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов».

Книга вышла в издательстве ЦОП «Профессия» в 2024 году и уже заслужила достойное внимание научной общественности как в нашей стране, так и за рубежом.

Подводя итоги 65-летней деятельности кафедры ХТПП и ПК, можно отметить, что за эти годы было подготовлено специалистов в области переработки полимерных материалов и ПКМ для нашей страны и 50 стран Европы, Азии, Южной Америки и Африки:

- инженеров с 1960 по 1998 гг. – более 3000 чел.;
- бакалавров с 1994 по 2025 гг. – 1352 чел.;
- магистров с 1998 по 2025 гг. – 487 чел.

Практически до 80% всех выпускников кафедры востребованы в народном хозяйстве и работают по полученной специальности в различных организациях и ведомствах: профильные институты РАН – 25%, научно-исследовательские центры – 25%, отраслевые предприятия и заводы – 30%, оборонная промышленность – 10% и коммерческие фирмы – 10%.

В аспирантуре МИТХТ им. М.В. Ломоносова было подготовлено объединенной кафедрой ХТПП и ПК и успешно защищено на диссертационном совете более 500 кандидатов и докторов наук. Только в последние 5 лет кафедрой было подготовлено 3 доктора и 15 кандидатов наук.

Создание наукоемкой образовательной среды в единстве научного и учебного процессов с углубленной практической целевой подготовкой позволяет кафедре ХТПП и ПК успешно готовить на самом высоком уровне современных востребованных промышленностью специалистов в области химии и технологии полимеров и ПКМ, что направлено на достижение основной цели – обеспечение технологической безопасности России.

В 2024 году Указом Президента РФ за заслуги в научно-педагогической деятельности и подготовке высококвалифицированных специалистов заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), доктор технических наук, профессор И.Д. Симонов-Емельянов был награжден орденом Александра Невского.



Будущее кафедры ХТПП и ПК – это, прежде всего, переход в процессе обучения, подготовки специалистов и реализации научных исследований к разработке адекватных моделей и цифровизации технологических процессов создания, получения и переработки полимерных материалов и ПКМ в изделия заданной конструкции с комплексом уникальных свойств. Несомненно использование на службе искусственного интеллекта (ИИ) как помощника в принятии быстрых и оправданных решений. Но заменить научные исследования, добывание новой информации, изучение и получение новых данных о строении, структуре и свойствах полимеров и ПКМ для дальнейшего прогресса науки о полимерах только ИИ не представляется возможным.

Расширение компьютерной базы знаний и доведение ее до студенчества не может по своей сути стать процессом обучения, а лишь способствует передаче нужной информации. Процесс обучения – более сложный психо-химический процесс, заключающийся в последующей активации собственного мышления, рождении новых идей и способности принимать самостоятельные выверенные правильные решения.

Думается, что заменить в процессе обучения связь преподаватель-студент пока не удастся, да и не следует к этому стремиться. Воспитание нового современного специалиста – более сложный и нетривиальный процесс обучения и познания...



Почему сегодня следует учиться в ИТХТ имени М.В. Ломоносова – старейшем химико-технологическом вузе на первой кафедре по переработке пластмасс в нашей стране?

Кафедра ХТПП и ПК предлагает:

- образовательные профессиональные программы мирового уровня;
- индивидуальный подход к каждому студенту и его интеграцию в качестве целевого специалиста;
- высокопрофессиональный коллектив преподавателей (100% имеют ученые степени и звания);
- целевое участие студентов в современных научных разработках и прохождении практик;
- гарантированное трудоустройство в профильные институты РАН (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИФХ и Э им. А.Д. Фрумкина РАН, ИНЭОС РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН), научно-промышленный комплекс Москвы и Московской области, на предприятия российских корпораций Ростех, Росатом, Роскосмос, ведущие научно-исследовательские институты – НИИПМ, ГНИХТЭОС и др., НПО «Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова», группа ПОЛИПЛАСТИК, другие ведущие фирмы страны.

Целевая подготовка молодых кадров способна решить многие проблемы и осуществить карьерный рост специалиста во времени.

Традиции кафедры ХТПП и ПК бережно сохраняются и передаются молодому поколению преподавателей – это является залогом дальнейшего развития и прогресса.

Сегодня с уверенностью можно сказать, что весь коллектив объединенной кафедры ХТПП и ПК остается одним из ведущих в стране по подготовке молодых специалистов для наукоемких тонких химических технологий в области создания и переработки полимеров, ПКМ в изделия с комплексом специальных и уникальных свойств.

Кафедра ХТПП и ПК готова решать задачи современных вызовов, обеспечивая стабильное развитие отрасли в области химии и технологии полимерных материалов, переработки полимеров и полимерных композиционных материалов с позиций подготовки высококвалифицированных молодых специалистов, а также науки о полимерах.

Структура и свойства термостойкого высокопрочного кремнийорганического пресс-материала с короткими волокнами

Structure and properties of heat-resistant high-strength organosilicon press material with short fibers

Н.В. АПЕКСИМОВ¹, А.А. САЛЬНИКОВ², П.А. АСТАХОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

N.V. APEKSIMOV¹, A.A. SALNIKOV², P.A. ASTAKHOV², I.D. SIMONOV-YEMELYANOV¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

² ООО «Суперпласт», Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov), Moscow, Russia

² Superplast LLC, Moscow, Russia

heknegative@mail.ru

В работе рассматривается влияние геометрических параметров структуры рубленого кремнезёмного волокна в составе термостойкого полимерного композиционного пресс-материала на основе кремнийорганической матрицы, представляющей собой продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола.

Показано, что с увеличением длины короткого волокна прочность, твердость и модуль упругости возрастают, однако вместе с этим снижается технологичность переработки и увеличивается пористость готовых материалов.

Установлена оптимальная длина кремнезёмного волокна (около 25 мм) в кремнийорганическом композиционном материале для получения сбалансированных технологических, эксплуатационных характеристик и переработки методом прессования.

Ключевые слова: волокнистые полимерные композиционные материалы, короткие стеклянные волокна, кремнийорганическое связующее, матрица

The paper considers the influence of geometric parameters of the structure of chopped silica fiber in a heat-resistant polymer composite press material based on an organosilicon matrix, which is condensation product of silanols obtained by hydrolysis from phenylsilanetriol and methylsilanetriol.

It has been shown that as the length of the short fiber increases, the strength, hardness, and elastic modulus increase, but at the same time, the technological efficiency of processing decreases and the porosity of the finished materials increases. The optimal length of silica fiber (about 25 mm) in organosilicon composite material has been established to obtain balanced technological, operational characteristics and processing by pressing.

Keywords: fibrous polymer composite materials, short glass fibers, organosilicon binder, matrix

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-18-21

Введение

Для создания высокопрочных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) широко используются рубленые волокнистые наполнители разной природы (стеклянные, углеродные, кварцевые, базальтовые, керамические, металлические, полимерные и др.) [1]. С увеличением длины волокна прочность ДНПКМ возрастает, однако одновременно с этим возникают проблемы с переработкой материалов в изделия высокопроизводительными методами (литье под давлением, экструзия и т.д.).

В работах [1, 2] было показано, что параметры и тип дисперсной структуры определяют комплекс как технологических, так и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Преимуществом ДНПКМ на основе кремнийорганических полимеров является их высокая термостойкость, радиационная и химическая стойкость, а также радиопрозрачность. Подобные пресс-материалы могут использоваться для изготовления термостойких, негорючих изделий электротехнического и радиотехнического назначения методом прессования.

Целью данной работы является исследование влияния геометрических параметров и упаковки рубленого волокна на структуру ДНПКМ и комплекс эксплуатационных свойств пресс-материала на основе термостойкой кремнийорганической матрицы.

Экспериментальная часть

Кремнийорганический олигомер, используемый в качестве связующего (матрицы) для получения ДНПКМ, представляет собой

продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола (ТУ 2228-028-17411121-2017).

Исходный армированный полимерный композиционный материал (АрПКМ) получали методом пропитки кремнезёмных нитей марки К11-С6-170 БА (ТУ 5952-153-05786904-99) полимерным кремнийорганическим связующим с катализатором отверждения и минеральными добавками-загустителями. В условиях пропитки реакция отверждения полимерного кремнийорганического связующего не происходит, а застывание обусловлено испарением растворителя при сушке.

Пропитанный армированный полимерный композиционный материал на роторном измельчителе нарезали на цилиндрические гранулы с эквивалентным диаметром около 1,5 мм разной длины: 5, 10, 20, 30 и 50 мм. При получении гранул размером менее 5 мм наблюдается существенное отслаивание хрупкой полимерной матрицы от волокна, что приводит к изменению и нестабильности состава материала [3].

Из полученных гранул пресс-материала с разной длиной волокна методом прессования изготавливали образцы для проведения комплексных испытаний и определения эксплуатационных характеристик отвержденного ДНПКМ. Изготавливали образцы типа «брусочек» согласно ГОСТ 12015-66 длиной (120±2,0) мм, шириной (15,0±0,5), толщиной (10,0±0,5), с использованием пресса Д 2428 (Тамбовский завод технологического оборудования) при температуре прессования 160°C, давлении прессования 30 МПа и времени прессования 25 минут (без подпрессовок).

Такой режим прессования позволяет получить образцы с достаточным уровнем эксплуатационных характеристик и пористостью менее 5%. Однако, по данным экстракции, завершенность реакции образования трехмерной химической сетки в этом случае не превышает около 82%. Для достижения более высоких значений конверсии функциональных групп связующего в образцах требуется последующая термообработка. Согласно проведенным нами исследованиям, высокая степень конверсии (около 98%) и снижение остаточных напряжений достигается при термообработке ДНПКМ на кремнийорганической матрице при 200°C в течение трех часов.

На рис. 1 представлены зависимости насыпной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) рубленого кремнеземного волокна и гранул АрПКМ на основе кремнийорганического ровинга, определяемой согласно ГОСТ 11035.1–93, от длины волокна (l_f) и её отношения к критической длине волокна ($l_f/l_{\text{кр}}$). Для определения среднего значения показателя проводили три измерения, стандартное отклонение составило около 0,02.

Критическую длину волокна можно оценить по формуле Келли [4]:

$$l_{\text{кр}} = \frac{d_f \sigma_f}{2\tau_{\text{mf}}}, \quad (1)$$

где d_f – диаметр короткого волокна, σ_f – прочность волокна (около 6 ГПа) при растяжении, τ_{mf} – напряжение сдвига на границе раздела фаз.

Так как прямое определение значений τ_{mf} затруднено, то его значение можно оценить с учетом прочности полимерной матрицы при растяжении σ_M по формуле [4, 5]:

$$\tau_{\text{mf}} = \sigma_M \cdot \cos 45^\circ, \quad (2)$$

С учетом экспериментально найденного значения прочности кремнийорганической матрицы при растяжении (по ГОСТ 11262–2017 на двадцати образцах «тип 5», испытанных на универсальной испытательной машине Точприбор И1158М (Россия) со скоростью перемещения зажимов 5 мм/мин), равного 121 ± 5 МПа, и среднего диаметра волокон, полученного методом оптической микроскопии ($d_f = 8 \pm 2$ мкм), значение критической длины волокна $l_{\text{кр}}$ составляет около 280 мкм.

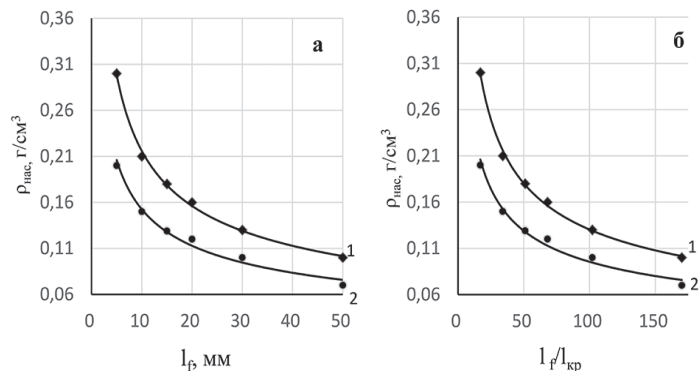


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) кремнеземного волокна (1) и гранул пресс-материала ДНПКМ (2) от длины волокна (а) и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ (б).

Из приведенных данных следует, что с увеличением длины волокна значение насыпной плотности короткого волокна и гранул снижается приблизительно в 3 раза при увеличении длины с 5 до 50 мм (в 10 раз), причем наибольшее снижение наблюдается при увеличении длины волокна с 5 до 20 мм.

Аналогичное снижение $\rho_{\text{нас}}$ происходит как для коротких волокон, так и для гранул, в зависимости от отношения $l_f/l_{\text{кр}}$, с наибольшим снижением в области $l_f/l_{\text{кр}}$ от 17 до 50.

Таким образом, наиболее стабильными с точки зрения изменения упаковки, насыпной плотности и приготовления навесок являются коротковолокнистые системы с длиной волокна и гранул более 20 мм, когда значения $\rho_{\text{нас}}$ вплоть до $l_f = 50$ мм изменяются с 0,16 до 0,10 г/см³ (на 37%), с 0,11 до 0,07 г/см³ (на 36%), соответственно.

Для определения максимальной упаковки короткого кремнеземного волокна и гранул ДНПКМ с разной длиной волокна использовали метод уплотнения дисперсных систем под давлением [3], что позволило оценить упаковку, плотность и пористость получаемых образцов до полного отверждения.

Используемое рубленое волокно получено из нити, имеющей эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}} = 1,1$ мм и 150 кручений на 1 м. Установлено, что при пропитке кремнийорганическим связующим ее диаметр увеличивается приблизительно до 1,5 мм.

Эксперимент по уплотнению короткого волокна и гранул ДНПКМ проводили в прямоугольной форме с сечением 120×15 мм на универсальной испытательной машине Точприбор И1147 (Россия) при скорости смякания 0,5 мм/мин, стандартное отклонение при трех измерениях составило около 0,03.

На рис. 2 представлены зависимости максимальной плотности упаковки кремнезёмных волокон (ϕ_{mf}) и гранул пресс-материала ($\phi_{\text{m,км}}$) с различной длиной волокна от давления уплотнения.

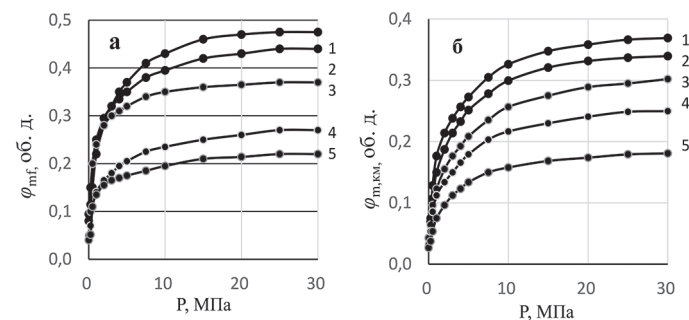


Рис. 2. Зависимость параметра ϕ_m для коротких кремнезёмных волокон (а) и гранул ДНПКМ (б) с различной длиной волокна от давления уплотнения. Длина волокна (мм): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 50.

Максимальная плотность упаковки коротких волокон и гранул с увеличением длины волокна при давлении 30 МПа уменьшается приблизительно с 0,48 до 0,20 и с 0,38 до 0,18 об.д., соответственно.

Зависимости, приведенные на рис. 2, симбатны друг другу, что свидетельствует об одинаковом механизме уплотнения как коротких волокон, так и гранул пресс-материала, а давление, при котором происходит их линейаризация, в среднем составляет от 3 до 5 МПа.

На рис. 3 представлены зависимости максимальной плотности упаковки коротких волокон и гранул пресс-материала, отвечающих перегибам на зависимостях, показанных на рис. 2, от длины волокна и её отношения к критической длине.

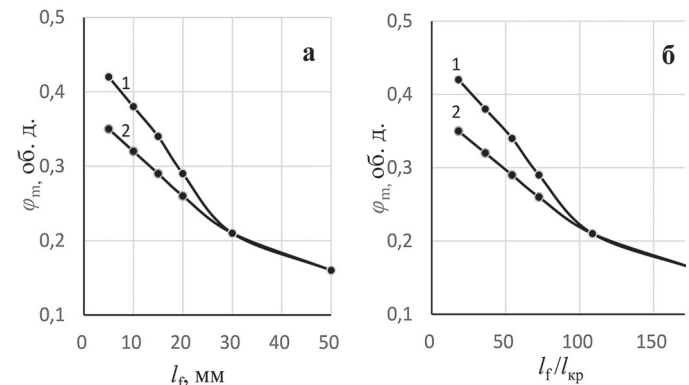


Рис. 3. Зависимость параметра ϕ_m рубленой кремнезёмной нити (1) и гранул пресс-материала (2) от длины волокна (а) и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ (б).

Из полученных данных следует, что уменьшение длины короткого волокна как в рубленой кремнезёмной нити, так и в пресс-материале на её основе, приводит к повышению ϕ_m при уплотнении под давлением.

В области изменения l_f от 5 до 50 мм и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ от 17 до 170 происходит уменьшение ϕ_m с 0,35 до 0,17 об.д. (приблизительно в 2 раза) для пресс-материала и ϕ_m от 0,42 до 0,16 об.д. (примерно в 2,6 раза) для короткого волокна. Следует также отметить, что при l_f более 25 мм и $l_f/l_{\text{кр}}$ более 100 наблюдается совпадение данных зависимостей.

В общем случае уменьшение длины коротких волокон приводит к повышению максимальной плотности упаковки и, соответственно, структуры, что должно снижать пористость и положительно влиять на формуемость изделий из ДНПКМ.

Пористость ДНПКМ является одним из важных параметров для оценки качества ДНПКМ и изделий. Согласно полученным дан-

ным, расчетная плотность исследуемого композиционного материала составляет около 1,89 г/см³ при 25°C.

Образцы для проведения исследований получали методом прессования при давлении 30 МПа, температуре 160°C и времени выдержки 25 минут с последующей термообработкой в термощкафу при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Образцы подвергали кондиционированию согласно ГОСТ 12423–2013.

Экспериментально определив методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139–69, в воде) значение плотности образцов пресс-материала (ρ_r) с разной длиной рубленого волокна, можно рассчитать пористость по формуле [3]:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho_T}\right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

ρ_r – плотность пресс-материала, полученная методом гидростатического взвешивания в воде, г/см³; ρ_T – теоретическая плотность образца, рассчитанная по аддитивности, г/см³. Плотность определяли по результатам трех экспериментов при различной длине волокна, стандартное отклонение при этом составляет около 0,02.

Зависимость гидростатической плотности и пористости исследуемого образца на основе кремнийорганического ДНПКМ от длины кремнезёмного волокна представлена на рис. 4.

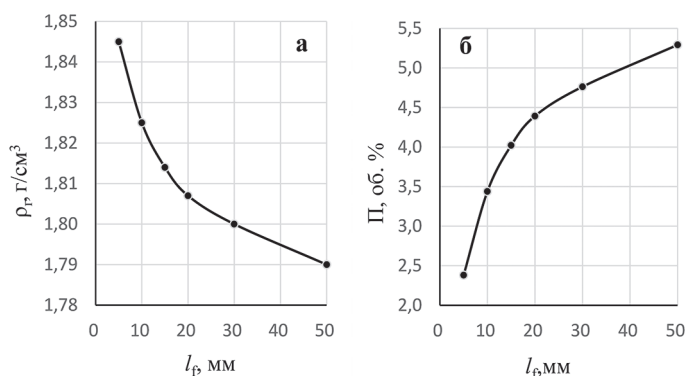


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и пористости (б) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от длины волокна.

Из зависимостей, представленных на рис. 4, следует, что увеличение длины короткого волокна приводит к снижению плотности образца с 1,845 г/см³ до 1,79 г/см³ (примерно на 5,6%) и пористости – с 2,4 до 5,3%.

Ниже приведены зависимости плотности образцов от параметра $l_f/l_{кр}$.

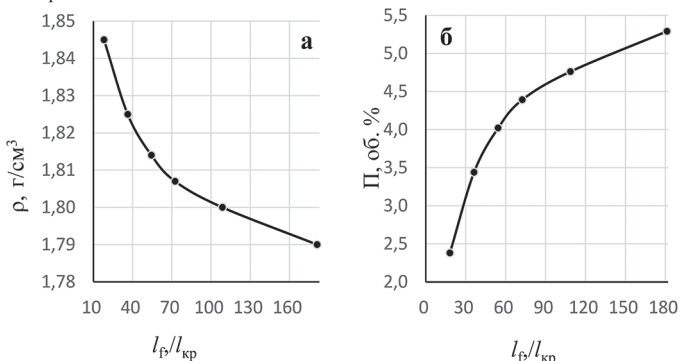


Рис. 5. Зависимость плотности (а) и пористости (б) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от $l_f/l_{кр}$.

Из полученных данных следует, что при увеличении длины короткого волокна от 5 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 20 до 60 пористость изготавливаемого образца из ДНПКМ на его основе возрастает с 2,2 до 4,0 об.%.

Известно, что при пористости более 5% происходит резкое снижение прочности ДНПКМ. Поэтому значение пористости для качественных полимерных материалов и изделий не должно превышать приблизительно 4–4,5% [2].

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик коротковолокнистых ДНПКМ на кремнийорганической основе является их способность сохранять комплекс эксплуатационных характеристик при повышенных температурах (теплостойкость).

Теплостойкость по Мартенсу определяли согласно ГОСТ 21341–2014 на стандартных образцах типа «брусочек» из ДНПКМ с

различной длиной волокна. По результатам трех экспериментов при различной длине волокна стандартное отклонение этого показателя составляло около 4,1 (рис. 6).

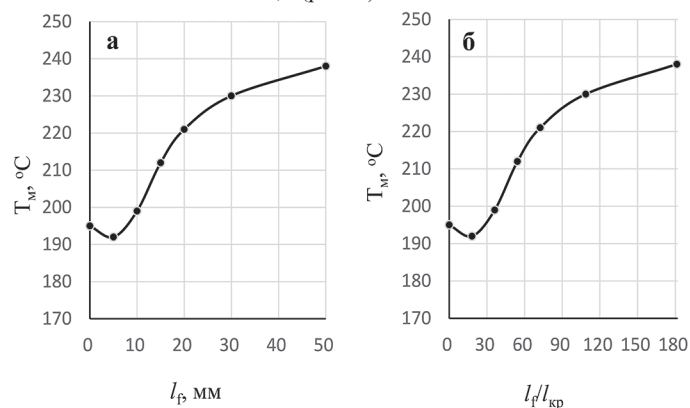


Рис. 6. Зависимость теплостойкости по Мартенсу (T_M) образцов на основе кремнийорганического коротковолокнистого ДНПКМ от l_f (а) и $l_f/l_{кр}$ (б).

Теплостойкость по Мартенсу полученных образцов с увеличением длины волокна от 5 до 50 мм возрастает с 190°C до 240°C (на 50°C), что связано с увеличением значения модуля упругости полимерного материала при введении волокна.

Начальная точка для полимерной кремнийорганической матрицы (около 195°C) получена на образцах, сформованных методом свободной заливки в форму при 100°C с последующей сушкой под вакуумом в течение часа и отвержденных по режиму, одинаковому для всех исследуемых образцов.

Можно считать, что при длине волокна 20–25 мм и $l_f/l_{кр}$ в интервале 70–100 практически достигается наиболее рациональная теплостойкость по Мартенсу для ДНПКМ.

Согласно полученным данным, можно рекомендовать ДНПКМ на кремнийорганической матрице с длиной волокна $l_f \leq 25$ мм и $l_f/l_{кр} \leq 60$.

Однако известно, что с уменьшением длины волокна и отношения $l_f/l_{кр}$ наблюдается снижение уровня физико-механических характеристик [3, 6].

На практике значимое усиление полимерной матрицы при введении коротких волокон достигается только при $l_f > 100l_{кр}$, а это значит, что в нашем случае эффект усиления можно прогнозировать и при $l_b > 25$ мм.

Ударную вязкость ($a_{уд}$) образцов ДНПКМ на кремнийорганической матрице с различной длиной волокна исследовали согласно ГОСТ 4647–2015 методом Шарпи без надреза на маятниковом копре в изотермических условиях (при 25°C). Результаты исследования $a_{уд}$ на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f и параметра $l_f/l_{кр}$ для короткого кремнезёмного волокна представлены на рис. 7. Исследования проводили на десяти образцах с различной длиной волокна, стандартное отклонение равно примерно 5,32.

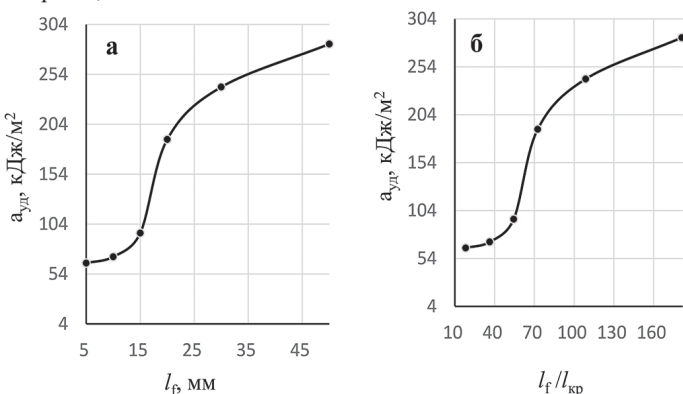


Рис. 7. Зависимость ударной вязкости образцов на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и $l_f/l_{кр}$ (б).

Анализируя полученные данные, можно показать, что зависимость $a_{уд} = f(l_f \text{ и } l_f/l_{кр})$ имеет три характерные области: - область 1 – при l_f от 5 до 15 мм и $l_f/l_{кр}$ от 18 до 50 наблюдается увеличение $a_{уд}$ от 65 до 90 кДж/м² (около 30%);

- область 2 – при l_f от 15 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 50 до 80 происходит резкий рост ударной вязкости от 90 до 220 кДж/м² (примерно в 2,4 раза);

- область 3 – при l_f от 18 до 50 мм и $l_f/l_{кр}$ от 80 до 181 зависимость линеаризуется, возрастание исследуемой характеристики происходит от 220 до 284 кДж/м² (на 29%).

Ударная вязкость по Шарпи для ДНПКМ возрастает с увеличением длины волокна с 5 до 50 мм, возрастая с 71,3 до 284,4 кДж/м² (примерно в 4 раза).

Физико-механические испытания на изгиб проводили по ГОСТ 4648–2014 в изотермических условиях при 25°C, а на сжатие – образцы из исследуемых пресс-материалов ДНПКМ по ГОСТ 4651–2014 со скоростью деформирования 5 мм/мин на машине Точприбор И1147 (Россия) с соответствующей оснасткой.

Измерения проводили на четырех образцах с разными длинами волокна, отклонение составляло не более 2% для измеряемой величины.

Результаты исследований влияния длины волокна на прочность и модуль упругости при изгибе и сжатии образцов кремнийорганического коротковолокнистого стеклопластика, изготовленных прессованием, представлены на рис. 8–10.

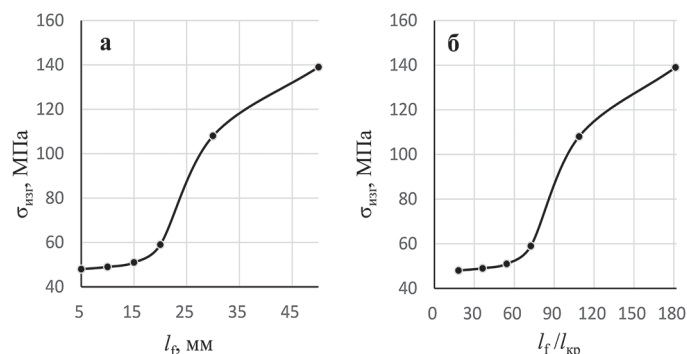


Рис. 8. Зависимость прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

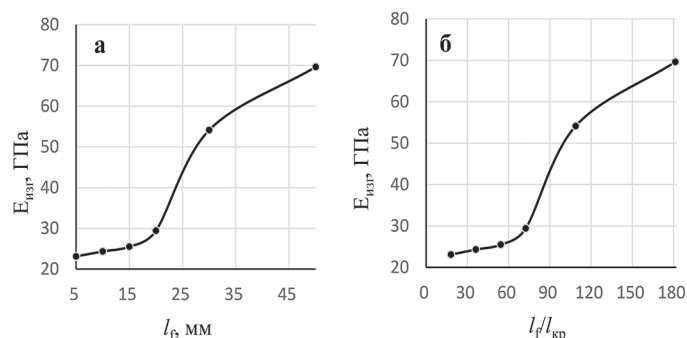


Рис. 9. Зависимость модуля упругости при изгибе ($E_{изг}$) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

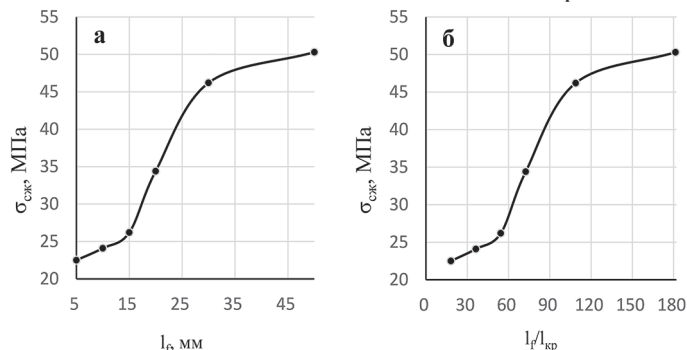


Рис. 10. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ($\sigma_{сж}$) образцов, на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

Прочность при изгибе и сжатии ДНПКМ возрастает с увеличением длины волокна с 5 до 50 мм, $l_f/l_{кр}$ – от 18 до 181, с $\sigma_{изг}$ от 48 до 139 МПа (примерно в 2,9 раза) и $\sigma_{сж}$ от 22,5 до 50,3 МПа (примерно в 2,2 раза). Модуль упругости при изгибе ($E_{изг}$) ДНПКМ увеличивается с 24 до 69 ГПа (примерно в 2,9 раза).

Анализируя полученные данные, можно, как и в случае с ударной вязкостью, отметить, что они симбатны и также имеют три характерные области на зависимостях $\sigma_{изг} = f(l_f)$ и $\sigma_{изг} = f(l_f/l_{кр})$; $\sigma_{сж} = f(l_f)$ и $\sigma_{сж} = (l_f/l_{кр})$; $E_{изг} = f(l_f)$ и $E_{изг} = f(l_f/l_{кр})$, причем эти области практически совпадают по характерным значениям l_f и $l_f/l_{кр}$: - область 1 – при l_f от 5 до 15 мм и $l_f/l_{кр}$ от 18 до 50 наблюдается увеличение $\sigma_{изг}$ от 48 до 50 МПа (примерно на 4%), $\sigma_{сж}$ – от 22,5 до 26,5 МПа (примерно на 20%) и $E_{изг}$ от 24 до 26 ГПа (примерно на 11%);

- область 2 – при l_f от 15 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 50 до 80 происходит резкий рост показателей: $\sigma_{изг}$ от 50 до 108 МПа (примерно в 2,2 раза), $\sigma_{сж}$ от 26,5 до 46,2 МПа (примерно в 1,7 раза) и $E_{изг}$ от 26 до 50 ГПа (примерно в 1,9 раза);

- область 3 – при l_f от 18 до 50 мм и $l_f/l_{кр}$ от 80 до 181 зависимость линеаризуется, возрастание характеристик $\sigma_{изг}$ происходит от 108 до 139 МПа (примерно на 29%), $\sigma_{сж}$ от 46,2 до 50,3 МПа (примерно на 9%) и $E_{изг}$ от 50 до 69 ГПа (примерно на 39%).

Анализ полученных данных по упаковке волокон, плотности, пористости, теплостойкости и комплексу физико-механических характеристик позволил предложить наиболее рациональные составы ДНПКМ на кремнийорганической полимерной матрице с оптимальной длиной короткого кремнеземного волокна: 20–25 мм, при этом отношении $l_f/l_{кр}$ составляет от 70 до 100.

На основании проведенных исследований ООО «Суперпласт» разработал отечественную технологию и создал промышленное производство термостойкого высокопрочного кремнийорганического пресс-материала марки ПКО-2-2-СГ с короткими кремнеземными волокнами и полимерным связующим марки КО-МФ-12 для электротехнической промышленности.

Исследования были проведены совместно с ООО «Суперпласт» на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, по инициативной теме НИР 195-ИТХТ 2024–26.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 3–8. EDN: WIOBGX.
2. Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимов О.Е. Структура, составы и получение литевых композиционных материалов на основе стеклонаполненного полисульфона // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14, №4. С. 39–44. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2023. 280 с.
4. Кели, А. Высокопрочные материалы / пер. с англ. С.Т. Милейко. Москва: Мир. 1976. С. 156–203.
5. Коротева Л.И., Шаронов А.В., Астахов П.А. и др. Проектирование композиционных материалов с заданной структурой и свойствами // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 15–16. EDN: WIOBIV.G.
6. Кортен Х.Т. Разрушение армированных пластиков / пер. с англ. Т.Я. Кинциса, под ред. Ю.М. Тарнопольского. М.: Химия, 1967. 165 с.
7. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / под. общ. ред. акад. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 558 с. ISBN: 978-5-93913-130-8.

Структура и реологические свойства блоксополимеров на основе бутадиена и стирола

The structure and rheological properties of block copolymers based on butadiene and styrene

С.В. ЕМЕЛЬЯНОВ¹, В.Е. БАЗАРОВА²

S.V. EMEL'YANOV¹, V.E. BAZAROVA²

¹ ФГБОУВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² ФГБОУВО МИРЭА – Российский технологический университет (Лаборатория керамических материалов и технологий), Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Laboratory of Ceramic Materials and Technologies), Moscow, Russia

BazarovaVE@yandex.ru

Методами ИК-спектроскопии и безроторной реометрии исследовано влияние структуры на реологические свойства бутадиен-стирольных блоксополимеров линейного (ДСТЛ 30-01), радиального (ДСТР 30-00) строения, а также линейного термоэластопласта Kraton G 1650E (СЭБС) с гидрированным эластичным блоком. Получены кривые течения термоэластопластов в интервале температур от 140°C до 190°C. Установлено, что для них характерен эффект экстремального снижения вязкости от температуры в интервале от 155°C до 170°C, связанный с изменением физического состояния полистирольной фазы и возможным частичным взаиморастворением стирольных и бутадиеновых фрагментов.

Ключевые слова: блоксополимеры бутадиена и стирола, микроструктура, вязкость

The influence of structure on the rheological properties of butadiene-styrene block copolymers of linear (DSTL 30-01), radial (DSTR 30-00) structure, as well as linear thermoplastic elastomer Kraton G 1650E (SEBS) with hydrogenated elastic block has been investigated by methods of infrared spectroscopy and rotorless rheometry. The flow curves of thermoplastic elastomers in the temperature range from 140°C to 190°C were obtained. It has been established that they are characterized by the effect of an extreme decrease in viscosity in the range from 155°C to 170°C, associated with a change in the physical state of the polystyrene phase and possible partial mutual dissolution of styrene and butadiene fragments.

Keywords: butadiene and styrene block copolymers, microstructure, viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-22-25

Введение

Термоэластопласты приобрели огромную популярность за последние несколько десятилетий из-за своих уникальных свойств и обширного поля применения. Они характеризуются высокими значениями износостойкости, сопротивления раздиру, подобно вулканизированным эластомерам, при этом их возможно перерабатывать по технологиям термопластов (литье под давлением, экструзия) [1, 2]. Термоэластопласты широко используются в качестве модификаторов пластмасс [3–5], модификаторов битума [6–8], клеев [9, 10] и герметиков [2]. Главными представителями данного класса материалов являются блоксополимеры на основе стирола и бутадиена. Свойства стирольных термоэластопластов зависят и от состава, и от формирующейся в них микроструктуры, которая состоит из жесткой фазы – доменов стирола, распределенных в эластичной матрице – бутадиене. Микроструктура в данном случае обеспечивается фазовым разделением между несовместимыми блоками [11]. За счет этого структуру такого рода полимеров можно считать гетерофазной [11, 12].

Блоксополимерные микроструктуры, образующиеся в конденсированном состоянии, представляют практический интерес, и принципиально важно контролировать как состав, так и их строение, для разработки обладающих определенными свойствами материалов [12]. Например, применение сдвигового поля в расплаве может изменить характер формирующейся микроструктуры [13] и ориентировать микрофазно-расслоенные структуры. Последнее может привести к анизотропному поведению деформации. Целью работы являлось рассмотрение влияния микроструктуры стирольных термоэластопластов на их реологическое поведение.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали тройные блоксополимеры с содержанием связанного стирола около 30% следующих марок: ДСТ Л

(ДСТ Л 30-01, АО «Воронежсинтезкаучук»), ДСТ Р (ДСТ Р 30-00, АО «Воронежсинтезкаучук») и этилен/бутиленстирольный термоэластопласт СЭБС (G 1650E, Kraton, Songhan Plastic Technology Co., Ltd., Китай). ДСТ Л и СЭБС представляют собой блоксополимеры линейного строения с ненасыщенным и насыщенным эластичным блоком, соответственно. Для ДСТ Р характерно радиальное строение. Также были исследованы свойства композиций указанных полимеров, содержащих индустриальное масло ИМ-12А (ГОСТ 20799–88) в количестве 30, 40 и 50 об.%. Исследование структуры полимеров методом инфракрасной спектроскопии проводили с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием WQF-530A (Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd., Китай) в диапазоне волновых чисел от 500 до 4000 см⁻¹ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазной призме. Спектральное разрешение прибора составляло 0,85 см⁻¹, число сканирований – 64, графическое разрешение 1 см⁻¹. Оценку вязкости и составляющих комплексного динамического модуля блоксополимеров проводили в интервале температур от 140°C до 190°C, определяли с использованием безроторного реометра D-RPA 3000 (MonTech, Германия) с геометрией узла конус-конус при частотах от 0,5 до 25,64 Гц и амплитуде деформации 0,5°.

Результаты и их обсуждение

Поскольку свойства полимеров и материалов на их основе во многом определяются структурой, на первом этапе работы провели исследование структуры термоэластопластов методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены на рис. 1.

Анализ структуры проведен по характеристическим полосам, соответствующим жесткому и эластичному блоку (табл. 1) [14].

Как следует из результатов исследования, структура бутадиен-стирольных сополимеров марок ДСТ соответствует после-

довательности блоков, содержащих стирольные и преимущественно 1,2-звенья бутадиена, при наличии меньшей доли 1,4-структур. Макромолекула СЭБС представляет последовательность стирольных, этиленовых и, в меньшей степени, бутиленовых звеньев при незначительном количестве 1,4-структур бутадиена. Поэтому данный сополимер можно идентифицировать как последовательность блоков стирола и статистически распределенных звеньев этилена, бутилена и бутадиена.

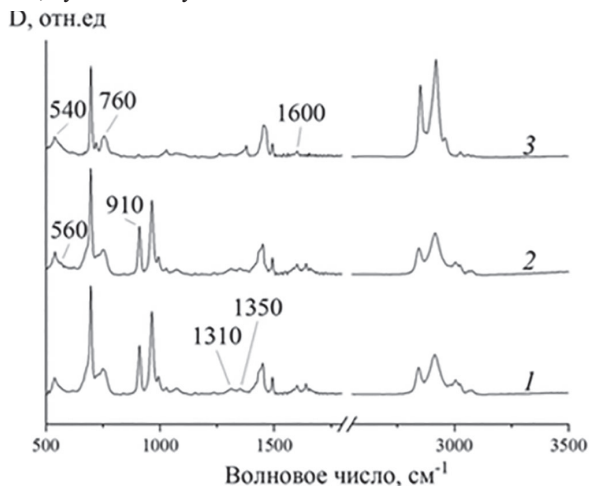


Рис. 1. ИК-спектры стирольных блоксополимеров: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Также было определено содержание связанного стирола в полимерах. Для этого оценили соотношение полос поглощения, отвечающих за валентные колебания двойных связей в ароматическом кольце, и незамещенного водорода при 1600 см⁻¹ и 760 см⁻¹, соответственно [14]. Установлено, что у линейного и радиального бутадиен-стирольного сополимеров отношение оптических плотностей (D1600/D760) равно 0,35, следовательно, количество связанного стирола у них идентично. Для гидрированного сополимера (СЭБС) данное отношение оптических плотностей оказалось ниже (табл. 2). Таким образом, количество связанного стирола у гидрированного термоэластопласта меньше, чем у полимеров ДСТ Л и ДСТ Р.

Таблица 1. Характеристические полосы поглощения стирольных термоэластопластов.

Полоса поглощения, см ⁻¹	Тип колебания	Отнесение полосы поглощения
540	$\delta(\text{CH})$ в C_6H_6	Блоки, содержащие более пяти звеньев стирола
560	$\delta(\text{CH})$ в C_6H_6	Изолированное звено полистирола
760	$\delta(\text{CH})$ в C_6H_6	Ароматическое кольцо стирола
1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ в C_6H_6	Ароматическое кольцо стирола
910	$\delta(\text{CH}_2)$ в 1,2- в $\text{RHC}=\text{CH}_2$	Присоединение в положении 1,2 к бутадиену
1310	$\delta(\text{CH}=\text{CH})$ в 1,4-цис в $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$	Присоединение в положении 1,4 к бутадиену, цис-изомер
1350	$\delta(\text{CH})$ в 1,4-транс в $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$	Присоединение в положении 1,4 к бутадиену, транс-изомер
1720	$\delta(\text{C}=\text{O})$	Анализ окисления термоэластопластов

Определение структуры полистирольных блоков проведено по полосам поглощения в области от 500 до 600 см⁻¹. Известно, что изолированное звено стирола поглощает ИК-излучение при 560 см⁻¹. Кроме того, согласно литературным данным [14], можно определять длину блоков стирола у блоксополимеров. Отношение оптических плотностей (D540/D560) для ДСТ Л, ДСТ Р и СЭБС составляет 2,57, 2,53 и 2,09 соответственно. Таким образом, установлено, что блоки с большим количеством звеньев стирола характерны для линейного ДСТ, с меньшим – для СЭБС.

Таблица 2. Отношение оптических плотностей некоторых характеристических полос в ИК-спектрах блоксополимеров.

Полимер	Отнесение отношения оптических плотностей			
	Определение связанного стирола	$\nu_{\text{cis-1,4/1,2-звенья}}$	$\nu_{\text{cis-1,4/транс-1,4}}$	Определение длины ПС-блоков
	D1600/D760	D1310/D910	D1310/D1350	D540/D560
ДСТ Л	0,35	0,12	1,00	2,57
ДСТ Р	0,35	0,10	1,00	2,53
СЭБС	0,29	1,09	–	2,09

Для анализа состава полибутадиенового блока использованы полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями в цис-1,4 (1310 см⁻¹), 1,2-звеньях (910 см⁻¹) и транс-1,4 (1350 см⁻¹) двойных связей [14]. В зависимости от отношения их оптических плотностей возможно определить тип преобладающих двойных связей в термоэластопластах (табл. 2). Установлено, что у ДСТ Л и ДСТ Р количество 1,2-звеньев преобладает над 1,4-цис звеньями. Известно, что СЭБС является продуктом гидрирования блоксополимера бутадиена и стирола [2], поэтому на спектре присутствуют полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям двойных связей при 910 и 1310 см⁻¹ с оптической плотностью менее 0,015 от. ед.

Различная микроструктура ТЭП проявляется в их реологических характеристиках. Реологическое поведение блоксополимеров бутадиена и стирола линейного и радиального строения рассматривали в интервале температур от 140°C до 190°C. У гидрированного блоксополимера, в отличие от СБС, вязкость на порядок выше и значительно меньше зависит от температуры. Поэтому реологические свойства СЭБС оценивали в интервале от 160°C до 190°C.

На рис. 2 представлены типичные зависимости вязкости исследованных сополимеров от скорости сдвига.

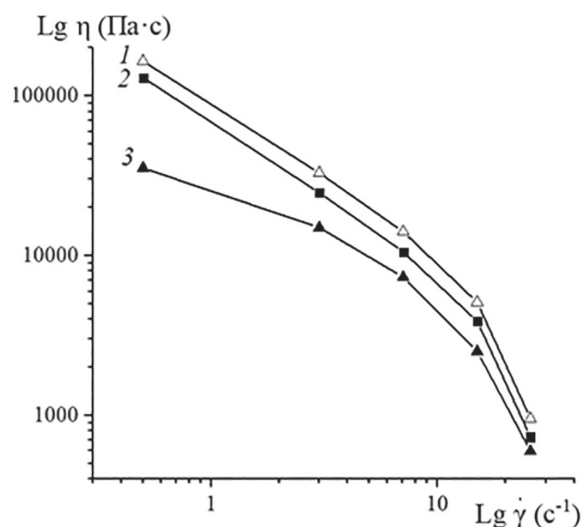


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига при 160° для термоэластопластов: 1 – СЭБС, 2 – ДСТ Р, 3 – ДСТ Л.

Характер течения полимеров является ярко выраженным неньютоновским. По результатам исследования реологических характеристик построены зависимости вязкости при частоте 3 Гц от температуры (рис. 3), из которых следует, что применительно к бутаден-стирольным сополимерам их можно разделить на несколько участков: два линейных и один, соответствующий резкому снижению значения вязкости. Температурная зависимость вязкости для СЭБС в выбранном температурном интервале линейна.

Для данных термоэластопластов рассчитаны энергии активации вязкого течения для каждого температурного интервала (табл. 3).

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения блоксополимеров.

Блоксополимер	Температурный интервал, °С	E_a , кДж/моль
ДСТ 30Л	140–160	9,7
	175–190	4,2
ДСТ 30Р	130–145	15,6
	160–180	8,8
СЭБС	160–190	12,0

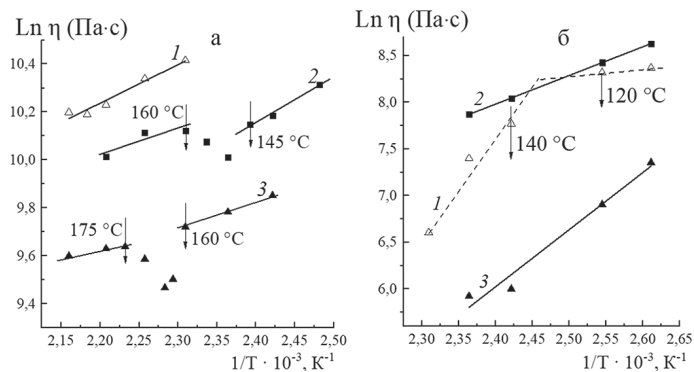


Рис. 3. Логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры для исходных (а) и маслonaполненных (б) термоэластопластов: 1 – СЭБС, 2 – ДСТ 30 Р, 3 – ДСТ 30 Л.

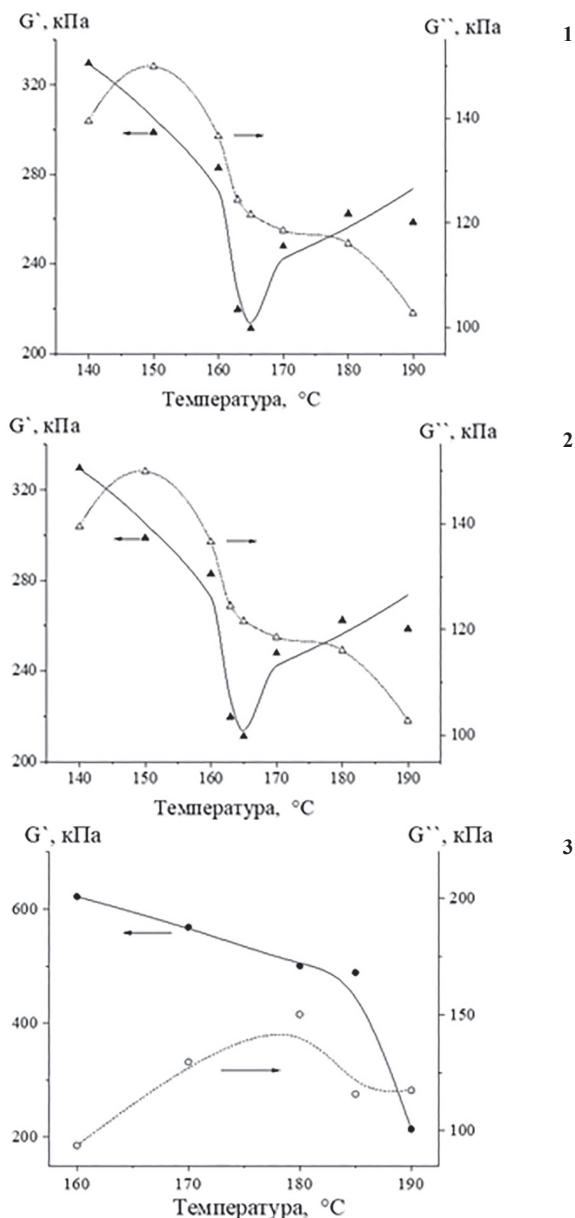


Рис. 4. Температурные зависимости модуля накопления и потерь термоэластопластов при частоте 3 Гц: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Для разветвленного блоксополимера (ДСТ-30Р) явление экстремального снижения вязкости наблюдается при меньшей температуре (145°C), чем для линейного (ДСТ-30Л). Данный факт можно объяснить меньшей длиной блоков полистирола радиального сополимера, чем в случае линейного, для которого эффект снижения вязкости наблюдается при температуре 160°C. Короткие блоки формируют меньшие по размеру домены стирола, которые перестраиваются быстрее, чем более крупные упорядоченные образования линейного блоксополимера. Аналогичное поведение термоэластопластов описано ранее в работах [16, 17]. Авторы [16] обнаружили нелинейную логарифмическую зависимость об-

ратного показателя текучести от обратной температуры с перегибом примерно при 170°C для линейного СБС марки Cariflex 1102 (содержание стирола 30%). Подобное поведение блоксополимеров авторы работ [16, 17] связывают с двухфазностью, а явление экстремального снижения вязкости – с переходом «порядок-беспорядок».

При температурах ниже температуры наблюдаемых переходов (рис. 3) вязкость определяется совместным перемещением стирольной и бутадиеновой фаз. При достижении температуры перехода происходит, по всей видимости, нарушение регулярности надмолекулярной структуры блоксополимеров, повышение неоднородности, и, как следствие, снижение вязкости. В дальнейшем вязкость системы повышается, что может быть связано с процессом взаиморастворимости стирольных и бутадиеновых блоков.

Данный вывод согласуется с характером фазовой диаграммы полистирол-сополимер бутадиена и стирола [18], из которой следует, что система вплоть до 250°C остается однофазной.

Нелинейность зависимости вязкости от температуры для исследованных сополимеров подтверждена и для модулей накопления и потерь (рис. 4). Причем наиболее ярко отклонение от линейности представлено для модуля накопления.

При рассмотрении явления «порядок–беспорядок» также учли возможность влияния на характер течения и температурную зависимость вязкости химических изменений в структуре цепи полимеров, происходящих под действием высоких температур. С этой целью провели анализ методом ИК-спектроскопии образцов исследуемых бутадиен-стирольных сополимеров, извлеченных из рабочего узла реометра после оценки реологических показателей (рис. 5).

Важной характеристикой ИК-спектров полимеров, подвергшихся термодеструкции, является область 1700–1780 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи группы –С=О. На спектрах бутадиен-стирольных блоксополимеров проявляется широкая полоса поглощения при 1720 см⁻¹ только после обработки при 180°C (рис. 5). До температуры начала термоокислительной деструкции спектры блоксополимеров идентичны.

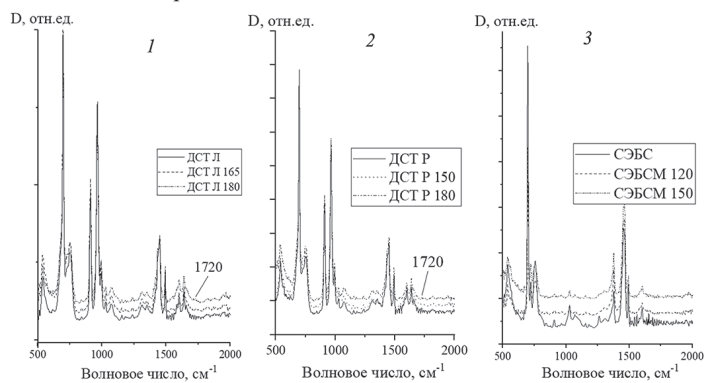


Рис. 5. ИК-спектры термоэластоластов после испытаний в реометре при различных температурах: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

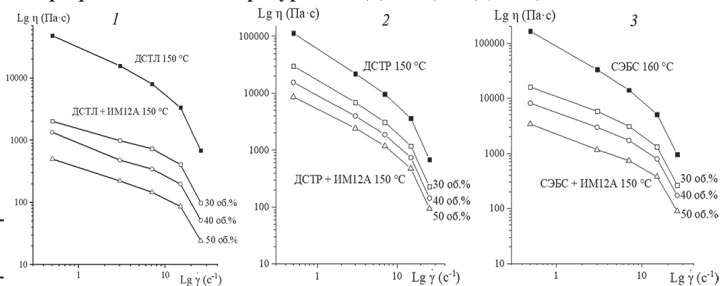


Рис. 6. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах маслonaполненных блоксополимеров: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Следовательно, изменения на температурных зависимостях вязкости термоэластоластов можно связать с изменением их микроstructures без вклада продуктов термической деструкции.

На завершающем этапе исследования определили влияние индустриального масла (ИМ-12А) на реологические свойства, в том числе, на температурную зависимость вязкости. Введение индустриального масла резко снижает вязкость полимеров (рис. 6).

Наибольшему изменению подвергается вязкость линейных блоксополимеров, в отличие от ДСТ Р. Согласно [19], при введении пластификатора переходы смещаются в область низких температур, поэтому на температурной зависимости вязкости для маслonaполненного СЭБС наблюдается излом (рис. 3). Такое поведение блоксополимера, согласно полученным ИК-спектрам (рис. 5), не может быть связано с продуктами термической деструкции.

Заключение

Исследована микроструктура сополимеров бутадиена и стирола различного состава. Установлено, что структура бутадиеновых фрагментов цепи у отечественных ТЭП представлена преимущественно 1,2-звеньями. Установлено, что для блоксополимеров линейного и радиального строения характерен эффект экстремального снижения вязкости в интервале от 155°C до 170°C, связанный с изменением физического состояния полистирольной фазы и возможного частичного взаиморастворения стирольных и бутадиеновых фрагментов. Показано, что при введении индустриального масла температурный интервал экстремального снижения вязкости для ДСТ смещается в сторону больших температур.

Исследования проведены в соответствии с программой инициативной темы 195-ИТХТ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г

Литература

1. Holden G. Understanding thermoplastic elastomers. Munich: Hanser. 2000. P. 15–35. ISBN: 1569902895 / 9781569902899.
2. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. СПб.: Профессия, 2011. 720 с. ISBN: 978-5-91884-033-7.
3. Yu X. et.al. Morphology and mechanical properties of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer/high-density polyethylene composites // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107, N 2. P. 726–731. DOI: 10.1002/app.26967.
4. Bassani A., Pessan L.A., Hage E. Toughening of polypropylene with styrene/ethylene-butylene/styrene tri-block copolymer: Effects of mixing condition and elastomer content // Journal of applied polymer science. 2001. Vol. 8, N 9. P. 2185–2193. DOI: 10.1002/app.2066.
5. Raha S., Kao N., Bhattacharya S. N. Modification of styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer microstructure by polystyrene homopolymer and evolution of a cocontinuous blend morphology // Polymer Engineering & Science. 2012. Vol. 52, N12. P. 2559–2572. DOI: 10.1002/pen.23217.
6. Гордеева И.В. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Тонкие химические технологии. 2014. Т. 3, №3. С.64–70. EDN: SGLJYV.
7. Zhang F., Hu C. The research for thermal behaviour, creep properties and morphology of SBS-modified asphalt // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. N121. P. 651–661. DOI: 10.1007/s10973-015-4595-z.
8. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластопласта // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13, №5. С. 38–48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48.
9. Chen W.C., Lai S.M., Chen C.M. Preparation and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: I. Effect of clay content and compatibilizer types // Polymer international. 2008. Vol. 57, №3. P. 515–522. DOI: 10.1002/pi.2377.
10. Laus M., Francescangeli O., Sandrolini F. New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-b-butadiene) copolymers // Journal of Materials Research. 1997. Vol. 12. P. 3134–3139. DOI: 10.1557/JMR.1997.0409.
11. Аскадский А.А., Андриющенко Т.А., Зубов П.И. Структура и свойства блоксополимеров полистирола с полибутадиеном // Успехи химии. 1984. Т. 53, №8. С. 1380–1402. DOI: 10.1070/RC1984v053n08ABEH003124.
12. Matsen M.W., Schick M. Self-assembly of block copolymers // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1996. Vol. 1, N3. P. 329–336. DOI: 10.1016/S1359-0294(96)80128-2.
13. Bates F.S. and et.al. Influence of shear on the hexagonal-to-disorder transition in a diblock copolymer melt // Macromolecules. 1994. Vol. 27, N20. P. 5934–5936. DOI: 10.1021/ma00098a060.
14. Дехант Й., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. /пер. с немецкого В. Архангельского. под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия. 1976. 473 с.
15. Roe R.-J., Fishkis M., Chang J.C. Small-angle x-ray diffraction study of thermal transition in styrene-butadiene block copolymers // Macromolecules. 1981. Vol. 14. P. 1091–1103. DOI: 10.1021/ma50005a040.
16. Canevarolo S.V., Birley A.W., Hemsley D.A. Molten State Transition in Thermoplastic Rubber // British Polymer Journal. 1986. Vol. 18. P. 191–195. DOI: 10.1002/pi.4980180310.
17. Canevarolo S. V., Mattoso L. H. Preferential plasticization of SBS triblock copolymer // British Polymer Journal. 1990. Vol. 22. P. 137–141. DOI: 10.1002/pi.4980220207.
18. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев: Наукова думка. 1987. 169 с.
19. Yongkun, W., Junjie, Y., Wenchao, T. Shape Memory Polymer Composites of Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) Copolymer/Liner Low Density Polyethylene/Fe₃O₄ Nanoparticles for Remote Activation // Applied Science. 2016. Vol. 6, N11. P. 2–9. DOI: 10.3390/app6110333.

Структура полимерной матрицы в дисперсных системах и обобщенная классификация полимерных композиционных материалов по типам структур

The structure of the polymer matrix in dispersed systems and a generalized classification of polymer composite materials by type of structure

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, Д.С. РЕЗНИЧЕНКО

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, D.S. REZNICHENKO

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies) Moscow, Russia
mail@niemi.com

В статье рассматриваются фундаментальные закономерности построения свободного объема в гетерогенной структуре наполнителя с разными типами решеток и полимерной матрицы при создании монолитных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами.

Впервые на количественном уровне представлены основные закономерности проектирования и расчета составов с заданным типом гетерогенной структуры дисперсного наполнителя (решетки) и дисперсной структуры ДНПКМ.

Установлена связь параметров решеток с обобщенными параметрами дисперсной структуры и предложена унифицированная классификация ДНПКМ по типам структур.

Новый подход к проектированию структур и составов открывает новые возможности использования цифровизации для создания ДНПКМ с комплексом заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, упаковка дисперсных частиц, решетки, координационное число решетки, полимерная матрица, дисперсная структура

The article discusses the fundamental patterns of constructing a free volume in a heterogeneous filler structure with different types of lattices and a polymer matrix when creating monolithic dispersed polymer composite materials (DFPCM) with specified properties.

For the first time, the basic patterns of designing and calculating compositions with a given type of heterogeneous structure of a dispersed filler (lattice) and a dispersed structure of DFPCM are presented at the quantitative level.

The relationship of the lattice parameters with the generalized parameters of the dispersed structure is established and a unified classification of DFPCM by types of structures is proposed.

A new approach to the design of structures and compositions opens up new opportunities for using digitalization to create DFPCM with a set of specified technological and operational properties.

Keywords: polymer composite materials, packing of dispersed particles, lattices, lattice coordination number, polymer matrix, dispersed structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-26-31

Структура полимерных композиционных материалов с известными исходными компонентами, в частности, на основе термопластичных, эластомерных и реакционноспособных матриц, определяет комплекс технологических и эксплуатационных свойств [1].

В предыдущей работе [2] нами были представлены основные закономерности построения гетерогенной структуры из частиц дисперсного наполнителя в пространстве в рамках теории решеток для проектирования наполненных полимеров с заданными свойствами.

В развитие теоретического подхода к структурообразованию в дисперсно-наполненных системах с учетом организации гетерогенной структуры из дисперсного наполнителя в пространстве и свободного объема, необходимо связать основные параметры решеток (Z – координационное число и коэффициент упаковки дисперсных частиц – $k_{уп}$) через свободный объем с построением и параметрами структуры полимерной матрицы в монолитном дисперсно-наполненном полимерном композиционном материале (ДНПКМ).

В этом случае выполняется основная функция полимерной матрицы в структуре ДНПКМ, как объединяющая все элементы структуры в единое целое, в монолитный материал. При создании монолитного ДНПКМ свободный объем в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя должен быть полностью занят полимерной матрицей [3].

Свободный объем в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя ($V_{св.общ}$) может быть представлен в виде двух составляющих – $V_{св.общ} = V_{св1} + V_{св2}$, первая ($V_{св1}$) из которых соответствует формированию плотной объемно-центрированной кубической решетки с максимально плотной упаковкой частиц (решетка – КР с $Z_m = 8$ и $k_{уп,m} = 0,68$), а вторая ($V_{св2}$) формируется при переходе гетерогенной системы к структурам с менее плотными упаковками частиц с $Z_i = 6-7$ и другим типам решеток – тетраэдрической (ТР с $Z_i = 3-4-5$ и $k_{уп,i} = 0,255-0,43$), бесконечный кластер (БК с $k_{уп,i} = 0,16$ и $Z_i = 2$) и гипотетической (ГР с $k_{уп,i} < 0,085$ и $Z_i \leq 1$) соответственно.

В настоящей статье представлены данные по построению свободного объема в гетерогенной системе наполнителя и формированию структуры полимерной матрицы в ДНПКМ, которая позволяет создать единую монолитную структуру, объединяющую разные типы решеток и дисперсной структуры.

Общая доля свободного объема ($V_{св/общ}$) в структуре разных типов решеток складывается из двух основных составляющих (рис. 1): $V_{св1}$ – свободный объем при плотной объемно-центрированной кубической упаковке (КР) частиц с $Z_m = 8$ и $k_{уп,m}(\varphi_{mi}) = 0,68$, который можно рассчитать как:

$$V_{св1} = 1 - k_{уп,m}(\varphi_{mi}) \quad (1)$$

$V_{св2}$ – свободный объем при КР, ТР, БК и ГР с $Z_i < 8$ и $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$, который рассчитывается как:

$$V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{ni} \text{ или } V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m. \quad (2)$$

Коэффициент плотности упаковки дисперсных частиц ($k_{уп,m}$ и $k_{уп,i}$) в пространстве при переходе к рассмотрению дисперсной структуры ДНПКМ представляет собой содержание наполнителя (φ_{mi} и φ_{ni}), и их значения численно равны: $k_{уп,m} = \varphi_{mi}$ и $k_{уп,i} = \varphi_{ni}$.

Отметим, что расстояние между частицами ($a_{ср}$) наполнителя при максимально плотной упаковке частиц с $V_{св1}$ равно нулю, $a_{ср} = 0$, а при $V_{св2}$: $a_{ср} > 0$.

Тогда общий свободный объем $V_{св,общ}$ в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя составит:

$$V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mi}) + (\varphi_{mi} - \varphi_{ni}), \quad (3)$$

или его можно выразить через координационное число Z_i (число касаний частиц в объеме) как:

$$V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mi}) + (\varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m). \quad (4)$$

С учетом построения свободного объема в гетерогенной системе дисперсного наполнителя полимерная матрица при создании монолитного ДНПКМ должна полностью заполнить свободный объем $V_{св1}$ и $V_{св2}$, и таким образом она будет иметь две основные составляющие.

Структура свободного объема определяет построение структуры полимерной матрицы в ДНПКМ.

Для заполнения свободного объема $V_{св1} \cdot [V_{св1} = (1 - \varphi_{mi})]$ в структуре монолитного ДНПКМ потребуется доля полимерной матрицы B , равная:

$$B = [(1 - \varphi_{mi}) / \varphi_{mi}] f^3 \cdot \varphi_{ni}, \quad (5)$$

где f^3 – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру частицы: $f^3 = (1 - 2\delta/d)^3$;

φ_{ni} – содержание дисперсной фазы наполнителя для разных типов решеток.

При контакте двух фаз (полимер – наполнитель) на границе раздела в ДНПКМ всегда образуется граничный (межфазный) слой (M), который по структуре и свойствам отличается от исходных компонентов [4].

Долю граничного слоя M в структуре ДНПКМ можно рассчитать, как:

$$M = (f^3 - 1) \varphi_{ni} \quad (6)$$

Можно принять, что при заполнении $V_{св1}$ доля полимерной матрицы B будет включать и долю граничного слоя M , равную $(B + M)$.

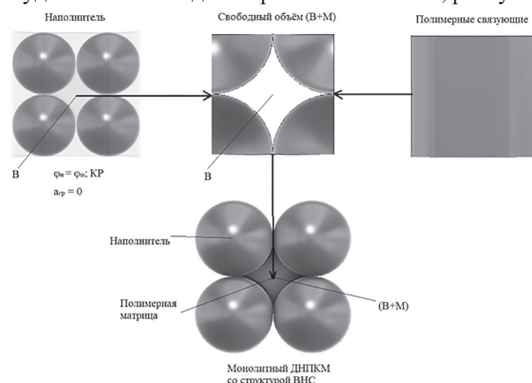


Рис. 1. Схема формирования свободного объема в B структуре ДНПКМ при $\varphi_n = \varphi_m$.

При диаметре частиц более 5 мкм значение коэффициента f^3 можно принять за единицу, и тогда формулы существенно упрощаются, а долей M в структуре ДНПКМ можно пренебречь.

Как было показано в работе [2], построение всех типов структур ДНПКМ начинается с максимально плотной объемно-центрированной кубической упаковки (КР) частиц с $k_{уп,m} \cdot (\varphi_{mi}) = 0,68$, $Z_m = 8$ и $V_{св1}$ с последующим расширением (разбавлением) системы и раздвижкой частиц на расстояние $a_{ср} > 0$ с образованием разных типов решеток с Z_i от 7 до 1: КР, ТР и структур (БК и ГР) с $V_{св2}$, доля которого равна $V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{ni}$ или $V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m$.

Среднестатистическое расстояние между частицами можно рассчитывать по формуле:

$$a_{ср} = d \cdot [(\varphi_m / \varphi_n)^{1/3} - 1] \quad (7)$$

При $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ и раздвижке частиц наполнителя на расстояние $a_{ср} > 0$ с образованием свободного объема $V_{св2}$ для его заполнения в структуре монолитного ДНПКМ необходима доля полимерной матрицы θ , равная:

$$\theta = (\varphi_{mi} - f^3 \varphi_{ni}) / \varphi_{mi} \quad (8)$$

Таким образом, полимерную матрицу (φ_n) в ДНПКМ можно представить в виде трех основных составляющих, с учетом формирования граничного слоя (M):

$$\varphi_n = (B + M) + \theta \quad (9)$$

Параметры $(B + M) + \theta$ являются обобщенными параметрами структуры ДНПКМ, которые учитывают не только содержание дисперсной фазы наполнителя, но и максимальную упаковку его частиц.

Впервые показано, что структура дисперсного наполнителя в пространстве и структура полимерной матрицы объединяются в монолитный ДНПКМ через структуру свободного объема ($V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2}$), а функциональное деление полимерной матрицы на три составляющие (с учетом граничного слоя) диктуется построением свободного объема в гетерогенной структуре из частиц наполнителя.

В единой монолитной структуре ДНПКМ одновременно сосуществуют две структуры: гетерогенная структура наполнителя с разными типами решеток (КР, ТР, БК и ГР) с параметрами Z_m и Z_i , $k_{уп,m}$ и $k_{уп,i}$ и структура полимерной матрицы в виде трех функциональных составляющих $(B + M) + \theta$.

В работе [5] по обобщенным параметрам B и θ была предложена классификация всех монолитных ДНПКМ по структурному принципу: высоконаполненная (ВНС), средненаполненная (СНС), низконаполненная (ННС) и разбавленная (РС) дисперсная структура. Установлена связь через свободный объем ($V_{св,общ}$) между различными типами решеток и типами дисперсных структур: КР → ВНС, ТР → СНС, БК → ННС и ГР → РС.

Таким образом, одни свойства ДНПКМ в основном будут зависеть от структурных параметров решеток наполнителя (Z_m и $k_{уп,m}$, Z_i и $k_{уп,i}$), а другие – от обобщенных параметров полимерной матрицы $(B + M)$ и θ .

Максимальная плотность упаковки ($k_{уп,m}$) и содержание дисперсного наполнителя (φ_n) в ДНПКМ являются основными параметрами дисперсной фазы для построения всех типов дисперсных структур и решеток.

Параметры решеток наполнителя и полимерной матрицы в единой структуре ДНПКМ связаны между собой, и эти зависимости (при $f^3 = 1$) можно представить в следующем виде:

Параметры координационного числа и решеток:

$$Z_i = (B \cdot Z_m) / (1 - \varphi_{mi}); \quad (10)$$

$$Z_i = (1 - \theta) \cdot Z_m \quad (11)$$

Обобщенные параметры полимерной матрицы:

$$B = (1 - \varphi_{mi}) \cdot Z_i / Z_m, \quad (12)$$

$$\theta = (\varphi_{mi} - \varphi_{ni}) / \varphi_{mi} = (1 - \varphi_{ni} / \varphi_{mi}); \quad \theta = 1 - Z_i / Z_m, \quad (13)$$

где $Z_m = 8$ и $Z_i = 7 \dots 1$.

На рис. 2 приведены зависимости обобщенного параметра B от координационного числа решеток Z_{8-1} (КР, ТР, БК и ГР) для частиц наполнителей разного размера (от почти 50 мкм до 50 нм) и максимальной упаковкой φ_{mi} , которая снижается по мере уменьшения диаметра частиц с 0,68 до 0,05 соответственно.

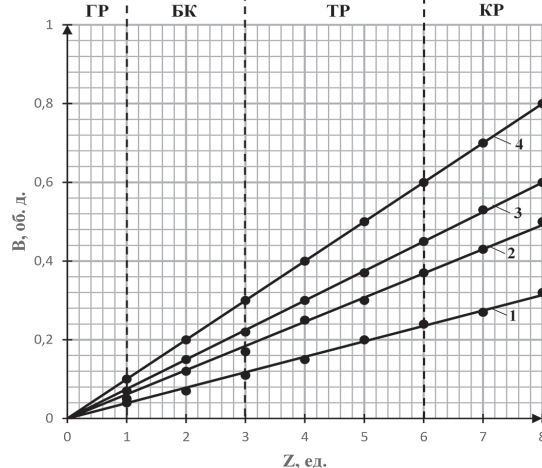


Рис. 2. Зависимость обобщенного параметра B от координационного числа с Z_{8-1} . 1 – $\varphi_{mi} = 0,68$; 2 – $\varphi_{mi} = 0,50$; 3 – $\varphi_{mi} = 0,40$; 4 – $\varphi_{mi} = 0,20$ обл.

Расчетное значение параметра B при уменьшении значения φ_{mi} с 0,68 до 0,20 возрастает с 0,32 до 0,80 об.д. Это указывает на формирование структуры решеток из агломератов частиц сложного строения.

В настоящее время практически нет надежных данных о строении агломератов в полимерных матрицах и распределении полимерной матрицы (B и Θ) в структуре агломератов.

Максимальная доля полимерной матрицы B_{\max} достигается для $Z_m = 8$ при содержании наполнителя $\varphi_{ni} = \varphi_{mi}$ и $\Theta = 0$ и уменьшается при снижении концентрации наполнителя от φ_{mi} до $\varphi_{ni, \min}$ и Z_{mi} от 7 до 1.

ДНПКМ с ВНС и КР, B_{\max} и Z_8 , и $\varphi_{ni} = \varphi_{mi}$ являются системами малоподвижными, практически не текучими, которые трудно перерабатываются различными методами, за исключением метода прессования или пресс-литья.

Построение всех типов структур ДНПКМ начинается, как показано в работе [3], с максимально плотной упаковки частиц в пространстве (КР и ВНС) путем расширения системы ($a_{cp} > 0$).

При переходе к другим типам решеток и дисперсной структуры доля полимерной матрицы B снижается при $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ и зависит от содержания дисперсного наполнителя (φ_{ni}) и максимальной упаковки частиц (параметр φ_{mi}) в ДНПКМ с разными типами решеток (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсных структур (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) (рис. 3). Следует отметить, что максимальная доля B возрастает при уменьшении значения φ_{mi} и, соответственно, размера частиц. Образование крупных и достаточно рыхлых агломератов из наночастиц в полимерной матрице и распределение доли B и Θ для таких наполненных систем требует более детального анализа и экспериментального подтверждения.

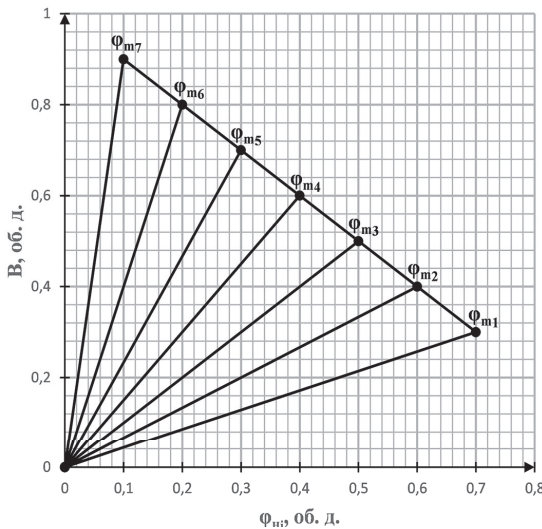


Рис. 3. Зависимость обобщенного параметра B от содержания наполнителя (φ_{ni}) с различным значением параметра φ_{mi} : $\varphi_{m1} = 0,68$, $\varphi_{m2} = 0,60$, $\varphi_{m3} = 0,50$, $\varphi_{m4} = 0,40$, $\varphi_{m5} = 0,30$, $\varphi_{m6} = 0,20$ и $\varphi_{m7} = 0,10$.

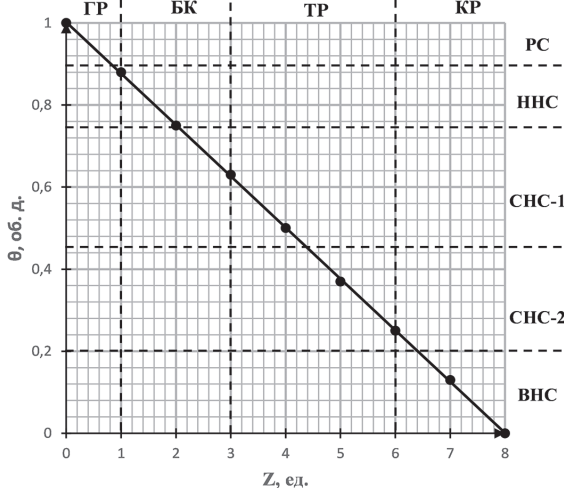


Рис. 4. Зависимость обобщенного параметра Θ для ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от координационного числа с Z_{8-1} различных решеток.

При $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ частицы наполнителя раздвигаются на расстояние a_{cp} , возрастает доля полимерной матрицы Θ от нуля до максимума (в пределе $\rightarrow 1,0$), а B_{\max} снижается до B_{\min} (в пределе $\rightarrow 0$).

Обобщенный параметр Θ для ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры связан с построением различного типа решеток и с координационным числом Z_i (рис. 4).

Линейная функция обобщенного параметра $\Theta = f(Z_{8-1})$ позволяет связать воедино структуры решеток (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсной структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) в единое целое, а также описывать технологические и эксплуатационные свойства как в координатах от обобщенного параметра Θ , так и от координационного числа Z_{8-1} .

Для создания составов ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры и решеток необходимо определить требуемое содержание дисперсного наполнителя с известным значением максимальной плотности упаковки частиц $k_{уп,mi}(\varphi_{mi})$.

На рис. 5 приведены зависимости обобщенного параметра Θ от содержания дисперсного наполнителя с разным размером частиц и упаковкой φ_{mi} с указанием типа структуры ДНПКМ.

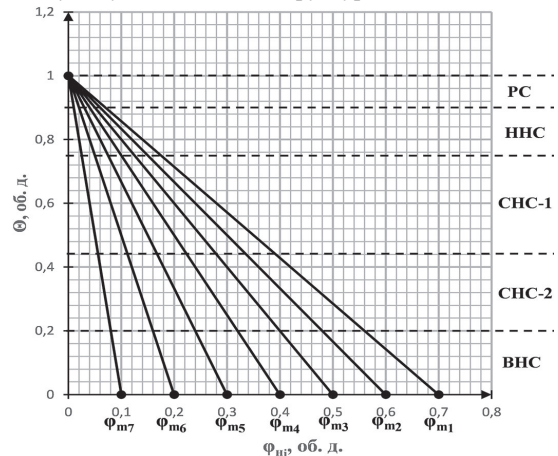


Рис. 5. Зависимость обобщенного параметра Θ от содержания наполнителя с известным значением параметра φ_{mi} : 1 – $\varphi_{m1} = 0,68$; 2 – $\varphi_{m2} = 0,60$; 3 – $\varphi_{m3} = 0,50$; 4 – $\varphi_{m4} = 0,40$; 5 – $\varphi_{m5} = 0,30$; 6 – $\varphi_{m6} = 0,20$; 7 – $\varphi_{m7} = 0,10$.

Содержание дисперсного наполнителя φ_{ni} для создания каждого типа структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) снижается при уменьшении диаметра частиц и параметра максимальной плотности упаковки φ_{mi} . Это еще раз подтверждает, что при постоянном содержании наполнителя в ДНПКМ нельзя судить о типе и параметрах дисперсной структуры.

Расчитать содержание дисперсного наполнителя для каждого типа решетки и дисперсной структуры ДНПКМ можно по двум основным формулам:

формула 1 – по координационному числу Z_i и типу решетки (КР, ТР, БК и ГР):

$$\varphi_{ni} = \varphi_{mi} \times Z_{8-1} / Z_8 \tag{14}$$

формула 2 – по обобщенному параметру Θ и типу структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС):

$$\varphi_{ni} = (1 - \Theta) \varphi_{mi} \tag{15}$$

Примем, что $Z_4 = 4$ и тип решетки – тетраэдрическая (ТР) для наполнителя с макрочастицами (диаметр около 50 мкм) с $\varphi_{mi} = 0,60$.

Тогда содержание дисперсного наполнителя по формуле (14) будет равно:

$$\varphi_{ni} = \varphi_{mi} \cdot Z_{1-8} / Z_8 = 0,60 \cdot 4 / 8 = 0,30 \text{ об.д.}$$

Содержание дисперсного наполнителя с $\varphi_{mi} = 0,60$ и $\Theta = 0,50$ (СНС-1) при $Z_4 = 4$ (ТР) (рис. 4) по формуле (15) будет равно:

$$\varphi_{ni} = (1 - \Theta) \cdot \varphi_{mi} = (1 - 0,50) \cdot 0,60 = 0,30 \text{ об.д.}$$

Расчеты по формулам (14) и (15) дают одинаковые результаты по содержанию наполнителя φ_{ni} , что подтверждает единство структуры дисперсного наполнителя (решетки) и структуры монолитного ДНПКМ, которое базируется на установленной связи между координационным числом Z_i (от 8 до 1) решетки и обобщенными параметрами B и Θ при $Z_m = 8$ (через свободный объем).

На рис. 6 приведены зависимости содержания дисперсного наполнителя в ДНПКМ с разными типами решеток и дисперсных

структур от координационного числа решетки Z_i и обобщенного параметра Θ при разных значениях максимальной упаковки частиц φ_{mi} .

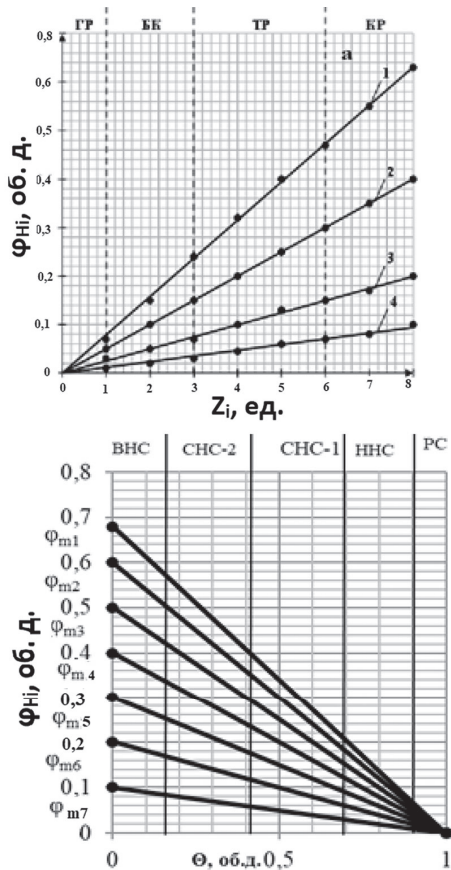


Рис. 6. Зависимость содержания дисперсного наполнителя (φ_{mi}) для создания различного типа решеток (а) и дисперсных структур (б) в ДНПКМ от Z_{8-1} (а) и Θ (б). 1 – $\varphi_{m1} = 0,68$ об.д.; 2 – $\varphi_{m2} = 0,60$ об.д.; 3 – $\varphi_{m3} = 0,50$ об.д.; 4 – $\varphi_{m4} = 0,40$ об.д.; 5 – $\varphi_{m5} = 0,30$ об.д.; 6 – $\varphi_{m6} = 0,20$ об.д.; 7 – $\varphi_{m7} = 0,10$ об.д.

Анализ построения решеток и дисперсных структур позволил нам предложить унифицированную классификацию ДНПКМ по структурному принципу, в которой в единую монолитную систему объединяются основные компоненты наполненных систем – полимерная матрица и дисперсный наполнитель (рис. 7).

Впервые обобщенная классификация позволяет на количественном уровне описать различные типы структур ДНПКМ в па-

раметрической форме с учетом максимальной упаковки частиц и содержания наполнителя.

Состав, тип и параметры структуры ДНПКМ оказывают влияние на комплекс как технологических (реологических), так и эксплуатационных характеристик.

Рассмотрим в качестве примера только два принципиально различных случая влияния типа и параметров структуры ДНПКМ: 1 – на реологические (вязкость) свойства; 2 – на электрофизические свойства.

Объемное течение и переработка ДНПКМ в изделия обеспечивается текучестью полимерной матрицы (обобщенные параметры B и Θ), а удельное объемное сопротивление – числом касаний дисперсных частиц в объеме (координационное число Z_m и Z_i).

Для исследования использовали ДНПКМ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с разными типами структур и наполнителями, которые существенно различались параметрами упаковки и размером дисперсных частиц – стеклошарики марки ШСО-30 (ТУ 6-48-00204949-15-92), крупные макрочастицы с размером около 30 мкм и $\varphi_{mi} = 0,50$ об.д., а также наночастицы белой сажи марки БС-50 (ГОСТ 18307-78) с размером частиц около 50 нм и $\varphi_{mi} = 0,16$ об.д. (два крайних случая) [6].

Проведенные расчеты по представленным формулам (14) и (15) позволили определить содержание дисперсных наполнителей для каждого типа решетки (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

На рис. 8 приведены зависимости относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО и ПЭНП + БС-50 ($\eta_{отн} = \eta_{км}/\eta_{пэмп}$) в традиционных координатах от содержания дисперсного наполнителя (в об.д.).

Как следует из рис. 8, кривые в традиционных координатах существенно различаются, и для ДНПКМ с БС-50 (наночастицы) резкое нарастание вязкости происходит при 10 об.%, что примерно в 3 раза меньше, чем для крупных частиц ШСО-30 (около 30 об.%).

Зависимости относительной вязкости от содержания наполнителя в этом случае не отражают влияния типа и параметров решеток и дисперсной структуры на вязкостные свойства ДНПКМ. В связи с этим представленные зависимости относительной вязкости ДНПКМ были пересчитаны и перестроены в координатах от параметров Z_i и Θ , которые описывают построение разных типов решеток и дисперсных структур.

За вязкостные свойства в структуре ДНПКМ отвечает полимерная матрица и ее обобщенные параметры B и Θ , соотношение которых изменяется в зависимости от типа и параметров структуры [7].

С увеличением доли полимерной матрицы Θ и уменьшением координационного числа решетки Z_i с 8 до 1, а также доли B ,



Рис. 7. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по структурному принципу.

возрастает подвижность дисперсной системы, снижается вязкость и улучшается ее перерабатываемость различными методами в изделия сложной конфигурации.

На рис. 9 представлена зависимость относительной вязкости для дисперсных систем ПЭНП + ШСО-50 и ПЭНП + БС-50 от обобщенного параметра Θ и координационного числа Z_i с 8 до 1 с указанием типа решетки и дисперсной структуры ДНПКМ.

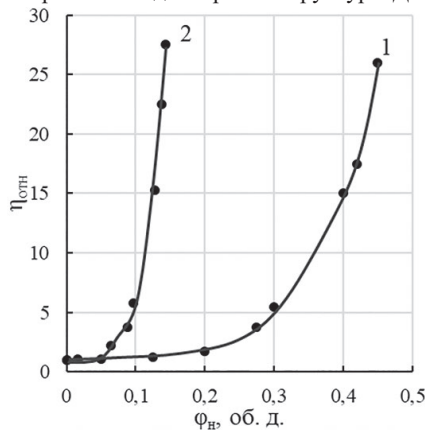


Рис. 8. Зависимость $\eta_{отн}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 (1) с $\phi_m = 0,50$ и ПЭНП + БС-50 (2) с $\phi_m = 0,16$ от содержания наполнителя $\phi_н$.

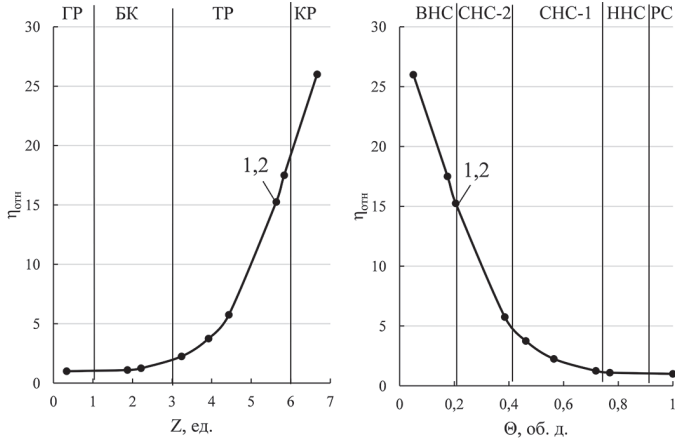


Рис. 9. Зависимость $\eta_{отн}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 (1) и ПЭНП + БС-50 (2) от Θ (а) с разными типами дисперсной структуры и от Z (б) для разных типов решеток.

Если на рис. 8 можно было видеть различие в реологическом поведении ДНПКМ, то в обобщенных параметрах (рис. 9) этого различия практически не наблюдается. Как установлено, в пределах доверительного интервала эти две зависимости для одного и того же типа структуры различных ДНПКМ на основе ПЭНП практически совпадают.

Впервые показано, что для дисперсных систем с макро- и наночастицами, различающихся упаковкой частиц более, чем в 3 раза, на полимерной матрице из ПЭНП при одинаковом типе структуры и параметре Θ , а также координационном числе решетки Z_i , относительная вязкость практически одинакова при сравнительно небольших напряжениях и скоростях сдвига (до 10^2 с⁻¹). Это доказывает, что основной тезис полимерного материаловедения – структура и ее параметры определяют свойства – всегда верен!

Впервые можно проследить влияние числа контактов между частицами (координационное число Z_i) на вязкость ДНПКМ на основе ПЭНП с разными наполнителями и типами решеток. Частицы твердого наполнителя при контакте между собой оказывают значительное сопротивление при течении, особенно при $Z_i > 4$ (ТР, КР). В этом случае дисперсные частицы в объеме ДНПКМ формируют квазинепрерывный каркас (появляется предел текучести), для разрушения которого необходимо затратить достаточную энергию.

Полученные зависимости позволяют проектировать составы и типы дисперсных структур и решеток для создания высокотехнологичных легко перерабатываемых ДНПКМ ($Z_i \leq 4$ и $\Theta \geq 0,5$ об.д.), а также выбирать наиболее эффективный метод переработки ДНПКМ в тонкостенные изделия сложной конфигурации.

Накопленный опыт работы с ДНПКМ и анализ типа их структуры и её параметров позволяет рекомендовать для производства высокотехнологичных полимерных композитов оптимальный тип структуры СНС-1 с $\Theta \approx 0,50-0,60$ об.д. и тип решетки – ТР с $Z_i = 3-4$.

Ниже приведены данные по влиянию типа и параметров решеток и дисперсной структуры на электрофизические свойства ДНПКМ на основе ПЭВП и технического углерода (ТУ) разных марок. Для ТУ разных марок была экспериментально определена максимальная плотность упаковки (параметр ϕ_m) различными методами [8].

На рис. 10 приведены зависимости $\lg \rho_v$ от содержания ТУ с разным размером (от 250 до 45 нм), удельной поверхностью (примерно от 12,6 до 70 м²/г) и максимальной плотностью упаковки частиц (от 0,40 до 0,20 об. д.).

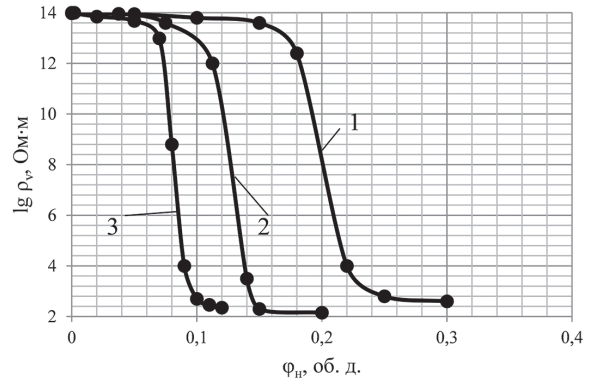


Рис. 10. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от содержания (об.д.) разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\phi_m = 0,40$ об.д.; $d_{cp} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\phi_m = 0,30$ об.д.; $d_{cp} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\phi_m = 0,20$ об.д.; $d_{cp} = 45$ нм).

С уменьшением максимальной плотности упаковки частиц ТУ разных марок с 0,40 до 0,20 об.д. (примерно в 2 раза) кривые зависимости $\lg \rho_v = f(\phi_н)$ сдвигаются влево, в область более низких концентраций.

Зависимости $\lg \rho_v = f(\phi_н)$ и в этом случае не отражают влияния типа и параметров решеток и дисперсной структуры на электрофизические свойства ДНПКМ. Представленные зависимости были пересчитаны и перестроены в координатах $\lg \rho_v = f(Z_i)$ и $\lg \rho_v = f(\Theta)$, которые описывают построение разных типов решеток и дисперсных структур ДНПКМ (рис. 11 и 12).

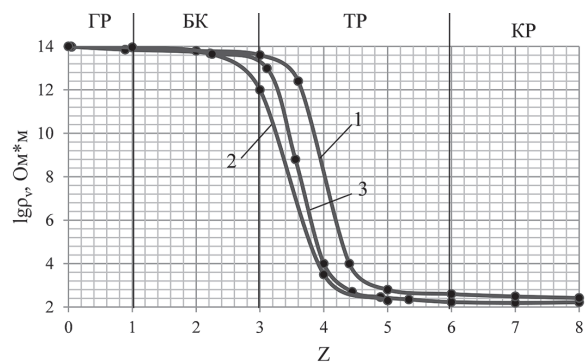


Рис. 11. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от Z разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\phi_m = 0,40$ об.д.; $d_{cp} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\phi_m = 0,30$ об.д.; $d_{cp} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\phi_m = 0,20$ об.д.; $d_{cp} = 45$ нм).

За изменение электропроводности структуры ДНПКМ отвечает гетерогенная структура решеток и их параметры (Z_i , при $Z_m = 8$), а полимерная матрица и ее обобщенные параметры B и Θ являются изоляторами.

С увеличением числа контактов (Z_i с 8 до 1) между электропроводящими частицами ТУ в объеме ДНПКМ возрастает электропроводимость и снижается электрическое сопротивление.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости $\lg \rho_v$ ДНПКМ с ТУ различных марок от координационного числа Z_i и обобщенного параметра Θ с указанием типа решетки и дисперсной структуры согласно принятой классификации. Если на рис. 10 можно было видеть различие в электрофизических характеристиках ДНПКМ, то в обобщенных параметрах (рис. 11 и 12) этого различия прак-

тически не наблюдается. В пределах доверительного интервала эти зависимости для одного и того же типа структуры различных ДНПКМ на основе ПЭНП+ТУ практически совпадают.

Экспериментально установлено, что для дисперсных систем, различающихся максимальной упаковкой частиц более, чем в 2 раза, на полимерной матрице из ПЭНП при одинаковом типе и координационном числе решетки Z_i , типе дисперсной структуры и обобщенном параметре Θ , зависимости $\lg \rho_v = f(Z_i, \Theta)$ сближаются. Некоторое несовпадение кривых можно объяснить различной открытой внутренней пористостью агломератов из наночастиц ТУ различных марок. Вопросы определения максимальной плотности упаковки наночастиц в полимерной матрице все еще остаются дискуссионными, требующими более тщательных исследований. Однако общая тенденция поведения таких дисперсных систем проявляется в сближении кривых в координатах «свойство – обобщенный параметр структуры Θ » или «свойство – координационное число Z_i ».

Впервые удалось проследить влияние числа контактов между частицами (координационное число Z_i) на значение электросопротивления ДНПКМ на основе ПЭНП с разными наполнителями и типами решеток. Частицы жесткого ТУ при контакте между собой оказывают значительное влияние на снижение электросопротивления. Основное снижение $\lg \rho_v$ ДНПКМ наблюдается при $Z_i \geq 3 \div 5$ (ТР). При $Z_i > 5$ (ТР) и $6 \div 8$ (КР) дисперсные частицы ТУ в объеме ДНПКМ формируют квазинепрерывный объемный каркас, и достигается минимальное значение электросопротивления, которое определяется свойствами ТУ данной марки.

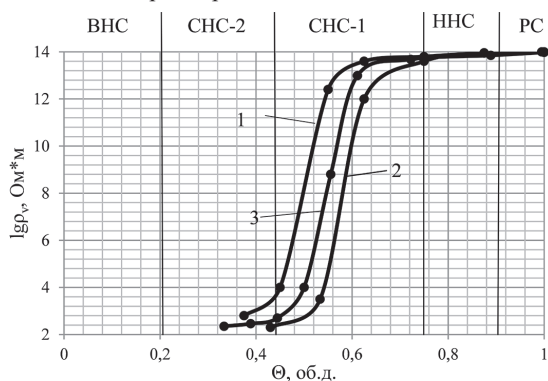


Рис. 12. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от Θ (об.д.) разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\varphi_m = 0,40$ об.д.; $d_{cp} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\varphi_m = 0,30$ об.д.; $d_{cp} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\varphi_m = 0,20$ об.д.; $d_{cp} = 45$ нм).

На рис. 12 можно проследить изменение зависимости $\lg \rho_v = f(\Theta)$ для дисперсных систем ПЭВП + ТУ с учетом типа структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

Полученные зависимости позволяют проектировать составы и типы решеток и дисперсных структур для создания электропроводящих ДНПКМ с заданным уровнем проводимости.

Разработанный общий подход к построению различных типов решеток и дисперсных структур и проектированию составов ДНПКМ с комплексом заданных свойств открывает новые возможности по обобщению большого объема данных и проведению цифровизации ДНПКМ по структуре и свойствам с привлечением программ искусственного интеллекта (ИИ).

Установленные закономерности построения дисперсных систем с заданным типом решеток и структур носят общий характер, и их можно успешно использовать при разработке композиционных материалов на основе не только полимерных, а также металлических и керамических матриц.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб: Профессия, 2024. 280 с.
2. Резниченко Д.С., Симонов-Емельянов И.Д. Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов // Пластические массы, 2025. №2–3. С. 10–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-10-15.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Теоретические основы, модели и расчеты составов дисперсно-наполненных полимеров с разными типами структур и свойствами // Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2024, Т. LXVIII, №1. С. 58–68. DOI: 10.6060/rcj.2024681.11.
4. Щербина А.А., Чалых А.Е. Адгезия и аутогезия полимеров. Переходные зоны, фазовые равновесия. Взаимо- и самодиффузия. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2018. 353 с. ISBN 978-5-00077-803-6.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №1. С. 8–13. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, №6, С. 1–7. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
7. Павлючкова Е.А., Малкин А.Я., Корнев Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Распределение наполнителя в полимерных композитах. Роль размера частиц и концентрации // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2023. Т. 66, №1. С. 70–77. DOI:10.31857/S2308112024010078.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.

Проектирование составов полимерных композитов с пониженной горючестью на основе СЭВА и смесей наполнителей-антипиренов

Designing compositions of polymer composites with reduced flammability based on ethylene-vinyl acetate copolymer and mixtures of flame retardants fillers

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.A. BREKHOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
kr-otaku@mail.ru

В статье приведены данные о термическом разложении композитов сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и безгалогенных наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов (алюминия, магния, кальция).

Для каждой температурной области термического разложения СЭВА по ТГ-кривым гидроксидов металлов определено содержание объема паров воды, необходимое и достаточное для разбавления газовой фазы и получения полимерного композиционного материала с пониженной стойкостью к горению ПВ-0.

Ключевые слова: стойкость к горению, сополимер этилена с винилацетатом, полимерные композиты, наполнители-антипирены, деструкция, кинетика разложения

The article presents data on the thermal decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites and halogen-free flame retardant fillers based on metal hydroxides (aluminum, magnesium, and calcium).

For each temperature range of the thermal decomposition of EVA, the content of water vapour volume necessary and sufficient for diluting the gas phase and obtaining a polymer composite material with reduced combustion resistance PV-0 was determined using the TG curves of metal hydroxides.

Keywords: combustion resistance, ethylene-vinyl acetate copolymer, polymer composites, antipyrine fillers, degradation, decomposition kinetics

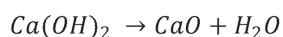
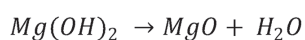
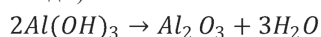
DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-32-34

Для снижения пожароопасности полимеров применяют вещества различной химической структуры – антипирены. Различные классы антипиренов характеризуются собственным механизмом взаимодействия с полимерной матрицей, средой действия (конденсированной, газовой), температурной областью разложения, а также содержанием, необходимым и достаточным для эффективного подавления процесса горения.

Следует отметить, что максимальное содержание наполнителя-антипирена зависит от размера частиц и их упаковки в объеме, причем при уменьшении диаметра с 50 мкм до 50 нм максимальное содержание наполнителя уменьшается с 0,64 до 0,15 об.д. В этом случае эффекта антипирирования можно не достичь, используя, например, наночастицы.

Среди антипиренов достаточно широко используются безгалогенные наполнители-антипирены на основе гидроксидов металлов алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca) [1, 2], вследствие низкой стоимости, простоты в использовании и безопасности, так как они выделяют воду при температурах горения (до 1000°C).

Разложение наполнителей-антипиренов является эндотермическим процессом, при котором из гидроксидов металлов выделяется вода (пары воды):



Молекулы воды, попадая в газовую фазу, разбавляют и охлаждают горючие газы, ингибируя тем самым процесс горения, а в некоторых случаях и прекращают горение вовсе.

Основной недостаток данного класса наполнителей-антипиренов заключается в использовании их в достаточно большом количестве для получения дисперсно-наполненных полимерных ком-

позиционных материалов (ДНПКМ), которое может достигать 60 масс.% [3]. Введение такого количества дисперсного наполнителя приводит к резкому повышению вязкости, ухудшению перерабатываемости, снижению деформации и прочности ДНПКМ.

Ранее в работах [4, 5] для оценки горения ДНПКМ с наполнителями-антипиренами (гидроксиды металлов) был предложен новый критерий – стойкость к горению (СГ), который представляет собой отношение объема горючих газов ($V_{г,ПКМ}$), выделяющихся при термическом разложении из 1 грамма ПКМ, к объему выделяющихся паров воды ($V_{H_2O,ПКМ}$):

$$V_H СГ = \frac{V_{г,ПКМ}}{V_{H_2O,ПКМ}} = \frac{V_{г \cdot (1-\varphi_H)}}{V_{H_2O} \cdot \varphi_H} \quad (1)$$

При достижении значения $СГ \leq 1,5$ ДНПКМ характеризуется категорией стойкости к горению ПВ-0.

Для увеличения эффективности действия наполнителей-антипиренов в ДНПКМ применяют бинарные и трехкомпонентные составы наполнителей, которые при оптимальном соотношении способны более эффективно препятствовать горению полимерной матрицы [6–9]. Однако определение наиболее рационального состава смесей таких наполнителей-антипиренов, как правило, происходит эмпирически, методом подбора по экспериментальным данным для конкретной полимерной матрицы и наполнителей. В настоящее время единого подхода к проектированию таких смесевых составов наполнителей-антипиренов практически не существует.

Предложенный в статьях [4, 5] алгоритм позволяет достаточно точно на основании проведенных ТГА-исследований предложить эффективный многокомпонентный состав наполнителя для получения стойких к горению ДНПКМ.

Целью данной работы является разработка с использованием данных по термическому разложению наполнителей-антипиренов

и полимерной матрицы наиболее эффективных бинарных и трехкомпонентных составов смесей наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов (алюминий, магний, кальций) для получения стойких к горению ДНПКМ.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом – СЭВА марки 11306-075 с 13 масс.% винилацетата и показателем текучести расплава ПТР = 8 г/10 мин (ПАО «СИБУР Холдинг», Россия). Для повышения категории стойкости к горению ДНПКМ в работе использовали следующие наполнители-антипирены:

- гидроксид алюминия Al₃Al₃, ООО «Алпина», Россия. Средний размер частиц около 3,5 мкм, содержание примесей не более 2,5%, плотность 2,40 г/см³, коэффициент максимальной упаковки $k_{уп,м} = 0,25$ об.д.;

- гидроксид магния ЭкоПирен 10R, ООО «ВЯЗЬМА-БРУСИТ», Россия. Средний размер частиц 24 мкм, плотность 2,4 г/см³, $k_{уп,м} = 0,60$ об.д.;

- гидроксид кальция, АО «АМК-Групп», Россия. Средний размер частиц 3,5 мкм, содержание примесей не более 2,5%, плотность 2,24 г/см³, $k_{уп,м} = 0,25$ об.д.

Процесс термического разложения СЭВА и наполнителей-антипиренов изучали методом термогравиметрического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия). Нагрев осуществляли в интервале от 25°C до 997°C при скорости нагрева 10 К/мин, масса образцов составляла 30 ± 1 мг. За эталонный образец принимали корунд Al₂O₃. Эксперимент проводили в среде воздуха при скорости его подачи 100 мл/мин.

На рис. 1 представлены ТГ-кривые для СЭВА 11306-075 и различных наполнителей-антипиренов.

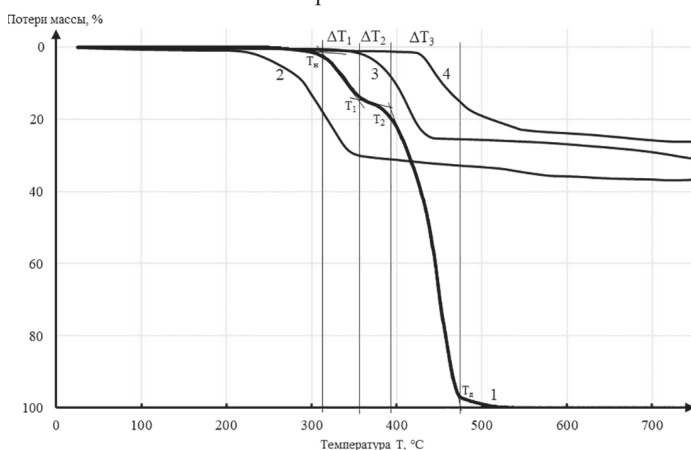


Рис. 1. ТГ-кривые СЭВА (1), Al(OH)₃ (2), Mg(OH)₂ (3) и Ca(OH)₂ (4).

СЭВА, в котором содержание винилацетата составляет 13 масс.% (кривая 1), полностью разлагается без образования коксового остатка КО (КО = 0). Процесс деструкции СЭВА начинается при температуре 310°C и заканчивается при 510°C.

Каждый гидроксид металла имеет свой температурный интервал разложения: Al(OH)₃ – 240–360°C; Mg(OH)₂ – 380–465°C и Ca(OH)₂ – 425–560°C.

Таблица 1. Параметры термического разложения СЭВА, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂.

Параметры	СЭВА 11306-075	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Температура начала деструкции, T_H , °C	310	241	383	425
Потери массы до начала процесса деструкции, Δm_H , %	4,6	5,1	5,6	2,3
Температурный интервал разложения, ΔT_1 , °C	43	117	115	129
Потери массы, Δm_1 , %	13,1	22,9	20,8	21,7
Температура разложения, T_1 , °C	353	358	433	554
Температура разложения, T_2 , °C	397	680	743	782
Температурный интервал разложения, ΔT_2 , °C	44	322	310	228
Потери массы, Δm_2 , %	7,9	6,0	4,6	2,0
Температура окончания деструкции T_D , °C	473	–	–	–
Температурный интервал разложения ΔT_3 , °C	76	–	–	–
Потери массы при деструкции, Δm_D , %	75,3	–	–	–
Коксовый остаток, %	0	66	69	74

Большая часть потери массы наполнителя-антипирена обусловлена реакцией дегидратации, при которой потери массы Δm_1 достигают порядка 27 масс.% – у Al(OH)₃, 24 масс.% – у Mg(OH)₂ и 23 масс.% – у Ca(OH)₂ соответственно, после чего процесс разложения гидроксида металла на оксид и воду практически заканчивается и начинается разложение высокотемпературных примесей.

Формирование коксового остатка у всех наполнителей-антипиренов происходит в интервале от 560°C до 810°C. Наименьшая масса коксового остатка (КО) формируется у гидроксида алюминия (около 66%), у гидроксида магния значение КО составляет примерно 69–70%, и наибольший коксовый остаток имеется у гидроксида кальция – 74%. В таблице 1 представлены основные данные по термическому разложению исходных компонентов для ДНПКМ.

На основании проведенного ТГ-анализа были рассчитаны объемы паров воды, выделяющихся в результате разложения 1 г наполнителей-антипиренов при нормальных условиях (н.у.) без учета разложения высокотемпературных примесей: Al(OH)₃ – 346 см³/г; Mg(OH)₂ – 312 см³/г; Ca(OH)₂ – 243 см³/г. При включении в процесс выделения воды высокотемпературных примесей объемы паров воды составят 423, 386 и 324 см³/г соответственно.

Таким образом, наиболее эффективным наполнителем-антипиреном с точки зрения выделения объема паров воды является Al(OH)₃, однако его разложение происходит при более низких температурах (ниже примерно на 70°C) по отношению к СЭВА, что существенно снижает его эффективность.

Для учета кинетики разложения СЭВА и наполнителей-антипиренов данные, полученные при термогравиметрическом анализе, были перестроены в новых координатах: объемы горючих газов, выделяющихся из СЭВА, и паров воды из гидроксидов металлов в зависимости от температуры (рис. 2).

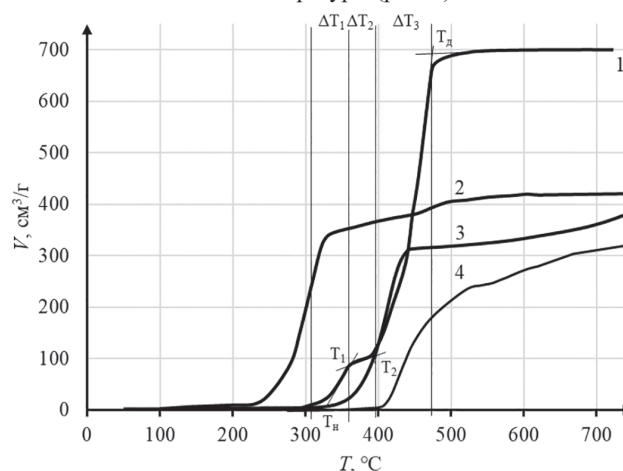


Рис. 2. Зависимости объема выделяющихся газообразных веществ и паров воды (н. у.) для СЭВА (1); Al(OH)₃ (2); Mg(OH)₂ (3); Ca(OH)₂ (4).

Согласно проведенным расчетам, 1 грамм СЭВА выделяет $V_T \sim 702$ см³ газообразных продуктов при термическом разложении.

В области 1 (ΔT_1) при температурах от 310°C до 353°C происходит разложение винилацетатных блоков СЭВА, при котором выделяется 83 см³/г газообразных продуктов (н.у.) со скоростью потери массы 0,76 мг/мин.

В области 2 (ΔT_2) при температурах от 353°C до 395°C происходит завершение разложения винилацетата и начало разложения этиленовых фрагментов СЭВА; в данной области выделяется 23 см³/г газообразных продуктов (н.у.) со скоростью потери массы 0,54 мг/мин.

В области 3 (ΔT_3) при температурах от 395°C до 473°C (ΔT_3) происходит разложение этиленовой части СЭВА, при котором выделяется наибольший объем газообразных продуктов – 576 см³/г со скоростью потери массы 3 мг/мин.

Самой опасной областью является область 3 – разложение СЭВА, выделяющиеся горючие газы, в этот период следует разбавлять их парами воды.

Эффективность каждого наполнителя-антипирена на основе гидроксидов металлов по разбавлению водяным паром выделяющихся горючих газов в области разложения СЭВА можно оценить по минимальному его содержанию, при котором критерий стойкости к горению СГ будет выполняться ($СГ \leq 1,5$).

Для расчета содержания наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов, достаточного для разбавления газообразных продуктов горения СЭВА, формула 1 была преобразована:

$$\varphi_n = \frac{V_g}{1,5 V_{H_2O} + V_g} \text{ масс. д.} \quad (2)$$

Гидроксид алюминия (рис. 2, кривая 2) начинает разлагаться значительно раньше СЭВА, основное выделение воды происходит в области температур от 240°C до 358°C. До температуры начала разложения СЭВА из гидроксида алюминия выделяется около 240 см³/г воды, которые не участвуют в разбавлении горючих газов при разложении СЭВА. При этом в области 1 разложения СЭВА из гидроксида алюминия выделяется только 100 см³/г паров воды и 15 см³/г из высокотемпературных примесей (всего 115 см³/г).

Тогда для выполнения условия $СГ \leq 1,5$ в области 1 и 2 содержание гидроксида алюминия в ДНПКМ на основе СЭВА должно составлять не менее 32 масс.%. В этом случае горючие газы СЭВА в области 1 и 2 будут разбавлены до достаточного уровня для получения ДНПКМ со стойкостью к горению ПВ-0.

Гидроксид алюминия в области 3 (от 395°C до 473°C), в которой происходит интенсивное разложение этиленовой части СЭВА, уже заканчивает свое полное разложение и не способен обеспечить выполнение критерия $СГ \leq 1,5$.

Гидроксид магния (рис. 2, кривая 3) в области 1 практически не разлагается и не разбавляет горючие газы разложения СЭВА, так как данный наполнитель-антипирен начинает разлагаться при 383°C. Гидроксид магния в области 2 выделяет около 100 см³/г паров воды; для разбавления горючих газов из СЭВА в области 2 содержание гидроксида магния в ДНПКМ должно составлять не менее 12 масс.%.

В области 3 разложения СЭВА гидроксид магния выделяет около 201 см³/г водяного пара, и для разбавления горючих газов из СЭВА содержание гидроксида магния в ДНПКМ должно составлять не менее 66 масс.%. Однако следует учитывать, что гидроксид магния полностью не перекрывает область 3 и в температурном интервале от 450°C до 473°C СЭВА выделяет 382 см³/г горючих газов, а гидроксид магния практически не выделяет воду. Таким образом, выше температуры 450°C гидроксид магния практически не эффективен.

Гидроксид кальция (кривая 4) начинает разлагаться при 425°C в области 3 разложения СЭВА, когда происходит разложение этиленовой части и полностью заканчивается разложение винилацетатной. Гидроксид кальция в области 3 (от 450°C до 473°C) выделяет около 180 см³/г паров воды. Однако гидроксид кальция продолжает выделять воду в области, когда разложение СЭВА прекращается (выше 473°C) и выделяет еще 144 см³/г водяного пара. Для соблюдения критерия стойкости к горению содержание гидроксида кальция в ДНПКМ на основе СЭВА должно составлять не менее 68 масс.%.

Анализ полученных данных показывает, что ни один из исследуемых наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов не выделяет достаточно паров воды для полного разбавления горючих газов во всех трех областях разложения СЭВА, согласно установленному критерию $СГ \leq 1,5$.

Данные по выделению горючих газов из СЭВА и паров воды их наполнителей-антипиренов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Объемы газов и паров воды (при н.у.) в различных температурных областях разложения СЭВА.

Исходные компоненты	Объем горючих газов V_g , и паров воды V_{H_2O} , см ³ /г (н. у.) при различных температурах					Суммарно V_g , V_{H_2O} , см ³ /г
	ниже 310°C	310–353°C (область 1)	353–397°C (область 2)	397–473°C (область 3)	выше 473°C	
СЭВА	0	83	23	576	20	702
Al(OH) ₃	240	115	29	27	12	423
Mg(OH) ₂	14	0	102	201	69	386
Ca(OH) ₂	6	0	0	180	138	324
Суммарно H ₂ O	–	115	131	408	219	1133

Самым эффективным среди наполнителей-антипиренов является гидроксид магния, который выделяет в области 3 разложения СЭВА наибольшее количество паров воды. Наименьшей эффективностью в области разложения СЭВА обладает гидроксид алюминия, который большую часть паров воды выделяет до начала процесса разложения.

Предложенный подход к расчету и созданию эффективных двухкомпонентных и трехкомпонентных систем наполнителей-антипиренов, учитывающий не только температурные области разложения отдельных исходных компонентов и выделение горючих газов и паров воды с учетом установленного критерия $СГ \leq 1,5$, но также и кинетику их удаления из зоны горения, является наиболее эффективным для получения ДНПКМ с различным типом дисперсной структуры и стойкостью к горению ПВ-0.

Литература

- Dando N.R., Clever T.R., Pearson A., Stinson J.M. et al. Aluminium trihydroxide (ATH) as a filler for polymer composites: improvements in thermal stability by controlled precipitation // Proc. from 50th annual tech. conf. Comp. Institute, Society of Plastics Industry Inc, Session 1-D. 1995. P. 4. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.92.
- Hornsby P.R. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide // Polymer Degradation and Stability. 1990. T. 30, N.1. С. 73. Doi:10.1016/0141-3910(90)90118-q.
- McGarry K., Hoffendahl C., Duquesne S. G., et al. Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH // Polym. international. 2000. T. 49, N.10. С. 1193. DOI:10.1002/1097-0126(200010)49:10<1193::AID-PI537>3.0.CO;2-0.
- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Проектирование составов стойких к горению термопластов с наполнителями-антипиренами на основе ТГА исходных компонентов // Теоретические основы химической технологии. 2025. №6. С 46. eLIBRARY ID: 8244.
- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Термическое разложение полимерных композитов на основе сополимера этилена с винилацетатом и наполнителем-антипиреном с разными типами дисперсной структуры и стойкостью к горению // Материаловедение. 2025. №4. С 32. eLIBRARY ID: 82484436.
- Никитина А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромагнезит + хантит для полимерных материалов // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 37. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-37-42.
- Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // Тонкие хим. технологии. 2018. Т. 13, №6. С. 35. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
- Патент №2540123 С1 Российская Федерация, МПК H01B 7/295 (2006.01). Электрический кабель №2013136523/07: заявл. 05.08.2013; опубл. 10.02.2015 / И.О. Солодовников, И.Г. Довженко, Н.Н. Крамаренко; Общество с ограниченной ответственностью фирма «Проминвест Пластик». – 12 с.
- Фомин Д.Л. Кабельные поливинилхлоридные пластики повышенной пожаробезопасности: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06. – Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2013. 140 с.

О некоторых этапах развития химии азотсодержащих кремнийорганических соединений в России и ее роли при создании новых продуктов и материалов

On some stages of the development of the chemistry of nitrogen-containing organosilicon compounds in Russia and its role in the creation of new products and materials

А.Д. КИРИЛИН, Л.О. БЕЛОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

A.D. KIRILIN, L.O. BELOVA, I.D. SIMONOV-EMELYANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

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

belova.lya@inbox.ru

Представлен анализ достижений в области химии и технологии элементоорганических соединений за период с 1959 года по настоящее время.

Показано, что совместный аммонолиз различных органохлорсиланов позволяет получать полиорганосилазаны, которые используются в качестве теплоустойкого клея холодного отверждения для силиконовых резин; что соединения, содержащие Si–N-связи, позволяют создавать материалы, способные работать при высоких температурах и обладающие повышенными термической и химической стойкостью, большой механической прочностью, высокими электроизоляционными, полупроводниковыми и другими ценными свойствами. Получаемые эластомеры применяются в радиоэлектронике, электротехнике, транспортном машиностроении, строительстве и медицине, а синтезированные карбаминсиланы находят широкое применение как аппреты для стекловолокна в производстве стеклопластиков, вулканизирующих агентов и катализаторов отверждения силиконовых композиций, отвердителей эпоксидных смол, гидрофобизаторов, а также как сырье при создании материалов, пригодных для использования в газоразделяющей мембранной технике.

Результатом последних исследований стали: разработка нового, экологически чистого метода синтеза кремний-производных аминосиланов и создание термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры.

Ключевые слова: химия и технология элементоорганических соединений, азотсодержащие кремнийорганические соединения, герметизирующие заливочные композиции

This article presents an analysis of the achievements in the field of chemistry and technology of organoelement compounds for the period from 1959 to the present.

It is shown that the combined ammonolysis of various organochlorosilanes allows to obtain polyorganosilazanes, which are used as heat-resistant cold-curing adhesives for siloxane rubbers; that compounds containing Si–N bonds allow to create materials capable of operating at high temperatures, possessing increased thermal and chemical resistance, high mechanical strength, high electrical insulation, semiconductor and other valuable properties. The resulting elastomers are used in radio electronics, electrical engineering, transport engineering, construction and medicine, and the synthesized carbaminosilanes are widely used as coupling agents for glass fiber in the production of fiberglass, vulcanizing agents and catalysts for curing silicone compositions, hardeners for epoxy resins, water repellents and as raw materials in the creation of materials suitable for use in gas-separating membrane technology.

The results of recent studies were: the development of a new, environmentally friendly method for the synthesis of silicon derivatives of amino alcohols and the creation of heat- and fire-resistant casting compositions for sealing high-voltage and high-frequency equipment.

Keywords: chemistry and technology of organoelement compounds, nitrogen-containing organosilicon compounds, sealing casting compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-35-39

В России развитие химии азотсодержащих кремнийорганических соединений как самостоятельного направления химии элементоорганических соединений с момента ее возникновения и до настоящего времени неразрывно связано с Институтом тонких химических технологий «МИРЭА – Российский технологический университет».

В 1959 г. в Московском институте тонких химических технологий была создана единственная в СССР кафедра синтеза элементоорганических и неорганических полимеров (СЭО и НП), где под руководством академика К.К. Андрианова были начаты работы по химии азотсодержащих кремнийорганических соединений. Первые итоги этих исследований были подведены в докторской диссертации Д.Я. Жинкина «Получение и свойства органо-аминсиланов и органосилазанов» в 1968 г. [1].

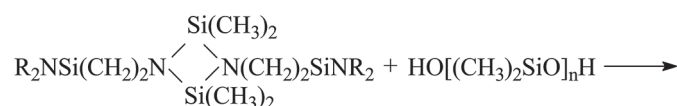
Было установлено, что, как и в случае гидролитической конденсации органохлорсиланов или их смесей, аминирование органо-

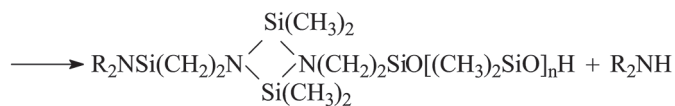
хлорсиланов приводит к образованию смеси продуктов, содержащей соединения аминной, силазановой и смешанной аминосилазановой структуры.



Состав смеси зависит от строения исходных органохлорсиланов и условий проведения реакций.

Кроме того, К.А. Андриановым было показано, что конденсация N,N'-бис(диалкиламинодиметилсилил)циклодисилазанов с полидиметилсилоксан- α,ω -диолами протекает по следующей схеме [2]:



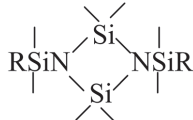


R = H, Me, Et

Гидролиз полиорганосилазанов в нейтральной и щелочной средах проходит медленно, однако при выдержке их на воздухе через 24–48 часов происходит замена на силоксановые 80–85% силановых связей, а образующиеся при таком гидролизе полиорганосилоксаны являются стабильными и обладают, по сравнению с полиорганосилоксанами, полученными обычными методами, более высокими физико-механическими характеристиками и лучшей адгезией к различным материалам.

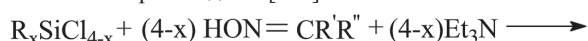
Установлено также, что совместный аммонолиз различных органохлорсиланов позволяет получать полиорганосилазаны, которые используются в качестве теплостойкого клея холодного отверждения для силоксановых резин. Клеевое соединение имеет высокую прочность, устойчиво в интервале температур от минус 60°C до плюс 250°C, выдерживает длительное старение и является водостойким.

С 1978 по 1980 гг. Дмитрий Яковлевич Жинкин возглавлял кафедру СЭО и НП. Именно в этот период под его руководством был опубликован обзор «Успехи химии соединений циклосилазановой структуры» [3].



В этом обзоре впервые сделана попытка создания четкой номенклатуры четырехчленных циклических силановых систем, описаны способы их получения и свойства, а также области практического использования. Именно здесь было показано, что соединения, содержащие Si–N-связи, позволяют создавать материалы, способные работать при высоких температурах, обладающие повышенными термической и химической стойкостью, большой механической прочностью, высокими электроизоляционными, полупроводниковыми и другими ценными свойствами.

В 1960–1961 гг. в институте химии силикатов и Ленинградском государственном университете З.И. Сергеевой и М.Г. Воронковым были впервые получены кремнийорганические эфиры гидроксиланамина и его производных [4–6].



Позже в ГНИИХТЭОС Г.В. Рясным и Н.С. Федотовым был разработан наиболее простой способ синтеза силиловых эфиров оксимов, заключающийся во взаимодействии хлорсилана с раствором ацетоксида в толуоле при кипячении и постоянном удалении азотом образующегося хлористого водорода [7, 8]:

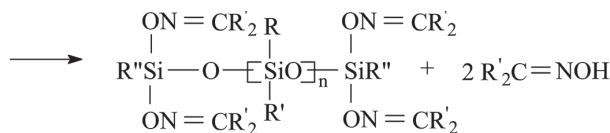
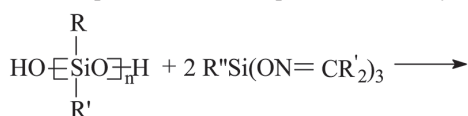


Этим методом на опытном заводе ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС до сих пор выпускают партии оксиматов кремния [9, 10].

Такой высокий интерес к этим соединениям вызван, прежде всего, возможностью их использования в качестве катализаторов холодного отверждения (сшивающих агентов) низкомолекулярных силиконовых каучуков.

Использование силиловых эфиров оксимов в качестве катализаторов холодного отверждения приводит к получению полисилоксановых материалов, обладающих хорошими диэлектрическими, адгезионными, термическими и другими физико-химическими свойствами. Например, в ряде случаев получаемый материал имеет относительное удлинение 500–800%.

Процесс отверждения можно представить следующим образом:



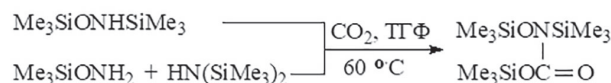
R = Alk, Alkenyl, Ar, RO, Ac

R' = Alk, Ar; R'' = Alk; n = 5–10000

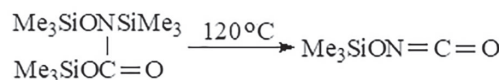
Получаемые эластомеры применяются в радиоэлектронике, электротехнике, транспортном машиностроении, строительстве и медицине.

Вопросам синтеза, строения, химических свойств и областей прикладного использования кремнийорганических эфиров гидроксиланамина и его производных в дальнейшем были посвящены ряд обзоров и монографий [11–17].

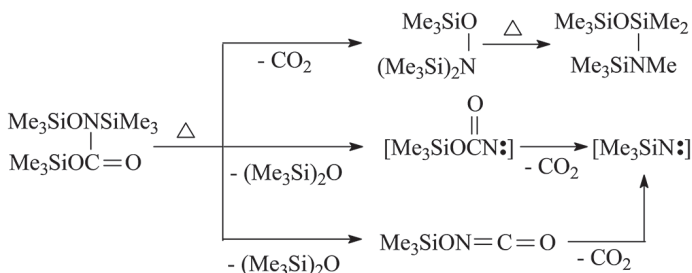
Было установлено [18], что о-триметилсилил- и N,O-бис(триметилсилил)гидроксиланамин не вступают в реакции карбоксилирования и N-силоксикарбонилирования, однако использование ТГФ позволяло синтезировать N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминую кислоту:



Нагревание N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминовой кислоты позволяет получать триметилсилоксиизоцианат [18–20]:

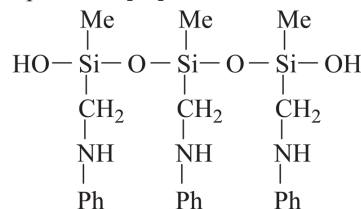


Установлено, что N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминовая кислота может служить источником нитренов [21, 22]:



И, наконец, показано, что использование N,O,O'-трис(триметилсилил)оксикарбаминовой кислоты позволяет на 2,5% увеличить полноту сгорания реактивного топлива [23].

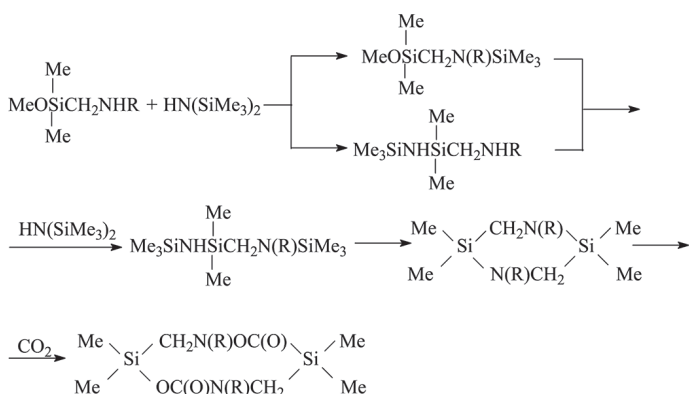
В 1957 г. К.А. Андриановым была показана возможность получения азотсодержащих органосилоксанов, исходя из карбофункциональных кремнийорганических соединений с атомом хлора в углеводородном радикале [24]:



Позже А.Д. Петров [25] разработал метод синтеза γ-аминопропил-триэтоксисилана, основанный на гидросилировании β-циан-этилтриэтоксисилана с применением катализаторов:



В 1997 г. кафедра СЭО и НП была переименована в кафедру химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова (ХТЭОС). На кафедре профессором А.Д. Кириным с сотрудниками эти и другие карбаминосиланы были использованы при получении линейных и гетероциклических продуктов, в том числе силаниперазинов и производных 1,6-диокса-3,8-диаза-5,10-дисилациклодекан-2,7-диона [26–31]:



Синтезированные карбаминсиланы находят широкое применение как аппреты для стекловолокна в производстве стеклопластиков, вулканизирующих агентов и катализаторов отверждения силиконовых композиций, отвердителей эпоксидных смол, гидрофобизаторов, и как сырье при создании материалов, пригодных для использования в газоразделяющей мембранной технике [32–36].

В лаборатории химии элементоорганических соединений института органического синтеза АН Латвийской ССР (г. Рига) Э.Я. Лукевицем, Л.И. Либерт и М.Г. Воронковым, а затем в ГНИИХТЭОС и на кафедре ХТООС были проведены исследования в области химии кремнийпроизводных аминспиртов [37–41].

Установлено, что аминспирты и их производные являются биогенными аминами, играющими весьма важную роль в жизненных процессах организмов (холин, ацетилхолин). На их основе был создан ряд лекарственных препаратов (эфедрин, пентафен, димедрол, новокаин, дикаин, спазмолитин, адреналин, устимон и др.). Показано, что кремнийорганические производные аминспиртов можно использовать в качестве гидрофобизаторов, отвердителей эпоксидных смол и диспергирующих агентов.

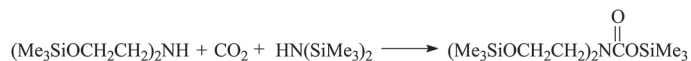
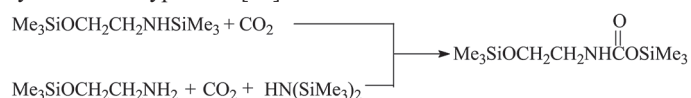
Под руководством М.Г. Воронкова изучены свойства органических полиэдрических соединений кремния – силатранов со связями:



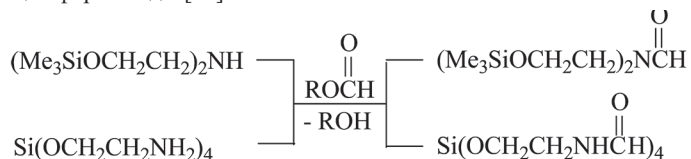
которые, в отличие от силоксанов, оказались весьма лабильными и легко подвергались биодеградации в воде, почве и организмах лабораторных животных:



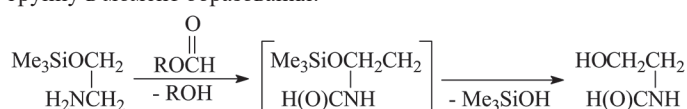
Оказалось, что кремнийпроизводные аминспиртов легко вступают в реакции карбоксилирования и N-силоксикарбонилирования и, независимо от того, какой аминспирт используется, образуют O-силурилаты [42]:



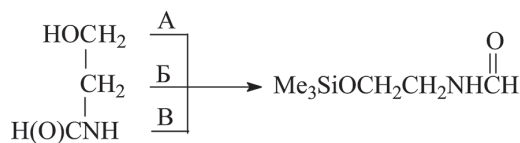
Силилированные по кислороду аминспирты легко превращаются в реакциях с органическими формиатами в соответствующие формиаты [43]:



В случае N-[β-(триметилсилокси)этиламина]первичный продукт реакции с формиатом, как оказалось, является активным силилирующим реагентом и легко теряет свою триметилсилильную группу в момент образования:



Именно поэтому для получения ценного в прикладном плане [44] N-[β-(триметилсилокси)этилформиата] (отвердитель K-161 – высокоэффективный катализатор отверждения электроизоляционных эмалей на эпоксидной основе) был разработан двухстадийный метод синтеза, позволяющий использовать ряд силилирующих агентов:



В 1977 г. в Дзержинском филиале ГИАП [45] был разработан способ получения N,N'-бис(триметилсиллилметил)карбодимида с использованием гексаметилдисилазана и цианмида.

Этот метод заключался в смешивании гексаметилдисилазана с цианамидом и каталитических количеств сульфата аммония в среде диизопропилового эфира и последующем кипячении реакционной массы. Выход целевого продукта составлял 95%:

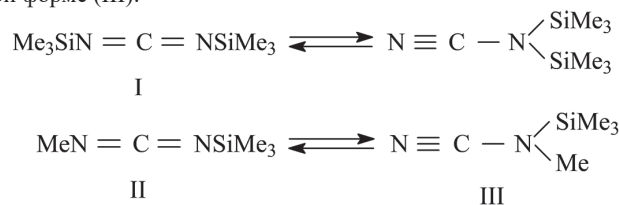


В дальнейшем этот метод был усовершенствован путем замены труднодоступного и токсичного цианмида на его димер – дициандиамид (циангуанидин).

Силлкарбодимид получали нагреванием при 120–160°C дициандиамида с гексаметилдисилазаном в присутствии сульфата аммония в течение 7–19 часов. Выход N,N'-бис(триметилсиллилметил)карбодимида достигал от 82 до 90%:



Сначала считали, что N,N'-бис(триметилсиллил)карбодимид существует исключительно в карбодимидной форме (I), в то время как его N-метилзамещенный аналог (II) – и в изомерной нитрильной форме (III):



Позже было осуществлено моделирование и расчет молекулярных и электронных структур обоих соединений с целью определения термодинамических и кинетических параметров реакции N,N'-переноса триметилсилильной группы [46].

Полученные результаты (рис. 1) однозначно указывают на то, что, как в первом случае, так и во втором, возможно существование лишь карбодимидных форм (I) и (II).

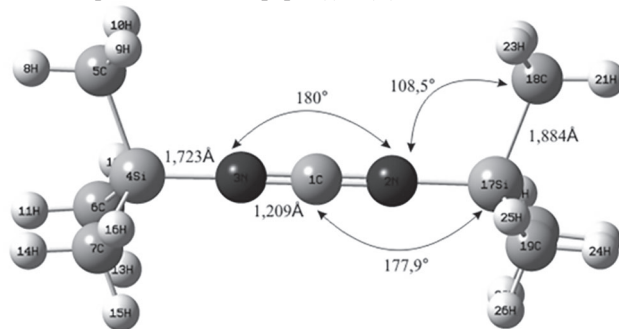


Рис. 1. Общий вид молекулы N,N'-бис(триметилсиллил)карбодимида.

Оптимизированный нами способ получения N,N'-бис(триметилсиллил)карбодимида [47] позволил осуществить наработку его укрупненных партий (согласно договорам с ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС) для создания Si/C(N)-керамики.

N,N'-бис(триметилсиллил)карбодимид используют [48] как гидростабилизатор полиуретанов, а его кремнийфункциональные аналоги – в качестве присадок к ферромагнитным жидкостям на основе полиэтилсилоксанов.

Олигоорганокарбодимиды применяются в качестве изоляционных покрытий и компонентов высокотемпературных красителей.

Из тетрахлор-1,2-диметилдисилана и N,N'-бис(триметилсилил)-карбодимид получают Si/C/N гели.

Высокощитый керамический прекурсор получают и при реакции метилтрихлорсилана с N,N'-бис(триметилсилил)карбодимидом.

Поликарбодимиды подвергают термическому разложению при 1100°C в атмосфере аргона, в результате чего образуется аморфный Si/C/N композит.

В 2024 г. кафедра ХТЭОС вошла в состав кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов и продолжает научные исследования в области химии азотсодержащих кремнийорганических соединений с целью создания новых продуктов и материалов.

Результатом этих исследований стали разработка нового, экологически чистого метода синтеза кремнийпроизводных аминосиланов [49, 50] и создание термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры [51].

Литература

1. Жинкин Д.Я. Получение и свойства оргаиноаминосиланов и органосилазанов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1968. 36 с.
2. Андрианов К.А., Тебенева Н.А., Петрова И.М., Котрелев Г.В. Поликондесация N,N'-бис(оргаиноаминосилан)циклодисилазанов с α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксанами // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. №5. С. 1101–1103.
3. Жинкин Д.Я., Варежкин Ю.М., Моргунова М.М. Успехи химии соединений оргаиноциклодисилазановой структуры // Успехи химии. 1980. Т. 49, №12. С. 2314–2343. DOI:10.1070/RC1980v049n12ABEH002534.
4. Долгов Б.Н., Сергеева З.И., Зубкова П.А. Кремнийорганические эфиры оксимов // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1960. Т. 30, №5. С. 951.
5. Долгов Б.Н., Сергеева З.И., Зубкова П.А., Воронков М.Г. Кремнийорганические эфиры алифатических альдоксимов // ЖОХ. 1960. Т. 30, вып. 10. С. 3347–3352.
6. Сергеева З.И., Матвеева З.М., Воронков М.Г. Кремнийорганические эфиры оксимов, бензальдегида и о-оксибензальдегида // ЖОХ. 1961. Т. 31, вып. 6. С. 2017–2023.
7. Авт. свид. №724514 СССР, МПК C07F 7/10. Способ получения силиловых эфиров оксимов: № 2545411: заявл. 21.11.1977; опубл. 30.03.1980 / Рясин Г.В., Федотов Н.С., Миронов В.Ф.; заявитель не указан, 3 с.
8. Рясин Г.В., Федотов Н.С., Лукьянова И.А. Удобный способ получения силиловых эфиров ацетоксима // ЖПХ. 1974. Т. 47. С. 2599.
9. Рясин Г.В. Синтез, свойства и технология получения силиловых эфиров оксимов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1979. 24 с.
10. Кожевников Б.Е. Разработка технологии получения ацетоксима и ацетоксиматов кремния непрерывным методом: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1989. 23 с.
11. Федотов Н.С., Рясин Г.В., Миронов В.Ф. Синтез и свойства силиловых эфиров оксимов. М.: НИИТЭХИМ. 1975. 50 с.
12. Козюков В.П., Феоктистов А.Е., Миронов В.Ф. Кремнийсодержащие производные гидроксилана. I. Силилгидроксаматы. М.: НИИТЭХИМ. 1984. 32 с.
13. Феоктистов А.Е., Миронова Н.В. Кремнийсодержащие производные гидроксилана. II. Силилгидроксиланы. М.: НИИТЭХИМ. 1987. 52 с.
14. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Кремнекислородные соединения неметаллов. Производные азота и фосфора. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1988. 365 с. ISBN 5-02-028728-8.
15. Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Разработка рецептуры резины экстремально высокой теплостойкости с температурным диапазоном эксплуатации от минус 6 до плюс 500°C // Труды ВИАМ. 2019. N 1 (73). С. 21–30. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-21-30 EDN YVLUGT.
16. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций. // Труды ВИАМ. 2020. №8 (90). С. 35–45. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-35-45.
17. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью. // Труды ВИАМ. 2020. №11 (93). С. 31–37. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37.
18. Миронов В.Ф., Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты // ЖОХ. 1979. Т. 49, вып. 4. С. 944.
19. Шелудяков В.Д., Гусев А.И., Дмитриева А.Б., Лось М.Г., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты. Синтез и рентгеноструктурный анализ О-силилуретанов // ЖОХ. 1983. Т. 53, вып. 10. С. 2276–2280.
20. Шелудяков В.Д., Дмитриева А.Б., Гусев А.И., Апалькова Г.М., Кирилин А.Д. Кремнепроизводные оксикарбаминовой кислоты. Синтез, свойства и рентгеноструктурный анализ О-силилуретанов // ЖОХ. 1984. Т. 54, вып. 10. С. 2298–2301.
21. Шелудяков В.Д., Лебедева А.Б., Кисин А.В., Никишина И.С., Лебедев А.В., Кирилин А.Д. Термические превращения триметилсилилового эфира N-триметилсилил-N-триметил-силоксикарбаминовой кислоты // ЖОХ. 1986. Т. 56, вып. 17. С. 1525–1530.
22. Плетнева М.В. Химические превращения соединений, содержащих связи Si-N и Si-O в реакциях с оргаинохлорсиланами и диоксидом углерода: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 2013. 24 с.
23. Кирилин А.Д. Синтез, свойства и прикладное использование кремнийсодержащих эфиров карбаминовой, карбазиновой, муравьиной и гидроксикарбаминовой кислот: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1991. 42 с.
24. Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез кремнийорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. №5. С. 579–584.
25. Фрейдлин Л.Х., Петров А.Д. Сладкова Т.А. Каталитическое гидрирование кремнийсодержащих β - и γ -нитрилов // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. С. 1876.
26. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.И., Семенова Е.В., Сокова Н.Б., Чернышев Е.Е. Взаимодействие гидридсиланов с диоксидом углерода и вторичными аминами или силанами // Изв. АН СССР. Серия хим. 1996. №9. С. 2309–2312.
27. Кирилин А.Д., Докучаев А.А., Менчайкина И.И., Чернышев Е.А. Синтез и химические свойства силлапиперазинов и производных 1,6-диокса-3,8-диаза-,10-дисилациклодекан-2,7-диона // Изв. АН СССР. Серия хим. 1996. №10. С. 2407–2414.
28. Коробова Е.А., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Кирилин А.Д. Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические соединения – исходное сырье в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4, №3. С. 64–69. EDN: KYCCZB.
29. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Гаврилова А.В., Коробова Е.А. Использование 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминотил)-N-3-(триметоксисил)пропил]амина в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // ЖОХ. 2009. Т. 79, вып. 10. С. 1642–1646.
30. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Панфилова В.М., Плетнева М.В., Стороженко П.А. Химические превращения диазолов в реакциях с диметилхлорметилхлорсиланом // ЖОХ. 2011. Т. 81, вып. 2. С. 313–316. EDN: NVUFLJ.
31. Shutko E.D., Belova L.O., Pletneva M.V., Golub N.A., Kirilin A.D. The use of chloro(chloromethyl)dimethylsilane in the synthesis of silicon pyrrole derivatives // INEOS OPEN. 2024. 7 (1-3). PP. 83–84. DOI: 10.32931/ieo2435a.
32. Родионов Е.С. Синтез и превращения 2,5-дисилапиперазинов и линейных N- и C-силилалкиламинов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1973. 23 с.
33. Чернышев Е.А., Белякова З.В., Князева Л.К. Аминопропилтриэтоксисилан. М.: НИИТЭХИМ. 1985. 32 с.
34. Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны. М.: Химия. 1990. 240 с. ISBN 5-7245-0566-5.

35. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия. 1975. 296 с.
36. Белова Л.О. Новые подходы к синтезу и применению диазотсодержащих кремнийорганических соединений: автореф. дисс.: 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. М., 2011. 48 с.
37. Либерт Л.И. Кремнийорганические производные аминспиртов: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. Рига, 1969. 23 с.
38. Лукевиц Э.Я., Либерт Л.И., Воронков М.Г. Кремнийорганические производные аминспиртов // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 2005–2024. DOI:10.1070/RC1970v039n11ABEH002054.
39. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне. 1971. 327 с.
40. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны. Новосибирск: Наука. 1978. 208 с.
41. Стороженко П.А., Егоров М.П., Расулов М.М. Прототраны. М.: РАН. 2023. 276 с. ISBN 978-5-907645-04-2.
42. Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Гусев А.И., Шарапов В.А., Миронов В.Ф. Синтез и рентгеноструктурный анализ силіловых эфиров карбаминовой кислоты // ЖОХ. 1976. Т. 46, вып. 12. С. 2712–2719.
43. Шелудяков В.Д., Кирилина Н.И., Паушкин Я.М., Кирилин А.Д. Синтез карбофункциональных кремнийорганических соединений. Кремнийсодержащие амиды и формамиды // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, №6. С. 1412–1416.
44. Кирилина Н.И. Синтез, свойства и применение амидов муравьиной и карбаминовой кислот, содержащих кремний: автореф. дисс.: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений М., 1982. 22 с.
45. Востоков И.А., Дергунов Ю.И., Гордцево А.С. Взаимодействие Si, Ge и Sn-органических соединений с дициандиамином. Новый способ получения элементоорганических карбодимидов // ЖОХ. 1977. Т. 47, №8. С. 1769–1771.
46. Шамина М.Г., Гаврилова А.В., Литова О.А., Кирилин А.Д., Шелудяков В.Д. N,N'-бис(триметилсилил)карбодимид – особенности строения и реакционной способности // Вестник МИТХТ. 2010. Т.5, №2. С. 59–63. EDN: MOTNER.
47. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Шелудяков В.Д., Шамина М.Г., Стороженко П. А. Синтез бесхлорных олигоорганосилилкарбодимидов для создания Si/C/N-керамики // Пластические массы. 2010. №11. С. 36–38. EDN: TJZCCH.
48. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В. Синтез, свойства и прикладное использование кремнийорганических карбодимидов: учебное пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет. 2024. 39 с. ISBN 978-5-7339-2394.
49. Mironov D.E., Belova L.O., Golub N.A., Pletneva M.V., Kirilin A.D., Morozova D.V. Silylation of nitrogen-containing compounds using trimethylsilylimidazole in an active medium of hexamethyldisilazane // INEOS OPEN. 2024. 7 (1-3). PP. 44–45. DOI: 10.32931/ieo2420a.
50. Патент №2829137 С1 Российская федерация, МПК C07F 7/10 (2006.01), C07F 7/18 (2006.01). Способ получения триметилсилильных производных азот- и кислородсодержащих соединений: № 023132903: заявл. 12.12.2023: опубл. 24.10.2024 / Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Миронов Д.Е.; заявитель РТУ МИРЭА. 7 с.
51. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Голуб Н.А., Плетнева М.В., Кирилина Н.И., Миронов Д.Е. Использование азотсодержащих кремнийорганических соединений при создании термо- и огнестойких заливочных композиций для герметизации высоковольтной и высокочастотной аппаратуры // Тонкие химические технологии. 2024. 19(4). С. 293–309. DOI: 10.32362/2410-6593-2024-19-4-293-309.

Исследование жидких эпоксидных олигомеров и их отвердителей методом релаксационной спектроскопии

Investigation of liquid epoxy oligomers and their hardeners by relaxation spectrometry

Д.А. ТРОФИМОВ³, В.А. ЛОМОВСКОЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²,
С.А. ШАТОХИНА¹, П.В. СУРИКОВ²

D.A. TROFIMOV², V.A. LOMOVSKOY¹, I.D. SIMONOV-EMELIANOV²,
S.A. SHATOKHINA¹, P.V. SURIKOV²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

³ АО «НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова», п. Андреевка, Солнечногорский район, Московская обл., Россия

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

³ NPO Stekloplastik named after N.N. Trofimov, Andreyevka settlement, Solnechnogorsk, Moscow Region, Russia
svetlanka.mazurina@mail.ru

Рассмотрены особенности проведения исследования жидких полимерных систем на примере эпоксидных олигомеров и их отвердителей методом релаксационной спектроскопии. Определены критерии выбора несущей подсистемы (подложки) для композитной системы «подложка – жидкая полимерная система». Представлены экспериментальные и расчетные данные для эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя ТЭТА и отвержденной системы (ЭД-20 + ТЭТА), в качестве подложки взята целлюлоза.

Ключевые слова: спектр внутреннего трения, диссипативный процесс, ТЭТА, целлюлозная подложка

The features of the study of liquid polymer systems using the example of epoxy oligomers and their hardeners by relaxation spectrometry are considered. The criteria for selecting a carrier subsystem (substrate) for the composite system “substrate – liquid polymer system” are defined. Experimental and calculated data are presented for the epoxy polymer ED-20, the hardener TETA, and the cured system (ED-20 + TETA), with cellulose as the substrate.

Keywords: spectrum of internal friction, dissipative process, TETA, cellulose substrate

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-40-43

Введение

Помимо основной учебной деятельности кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет, значительное внимание уделяется научным исследованиям в рамках основной задачи физико-химической механики при решении вопросов химии и технологии переработки полимеров и полимерных композиционных материалов. Данная задача сформулирована академиком П.А. Ребиндером в виде: «Химическая природа, строение, структура – физико-механические и физико-химические характеристики – синтез материалов с заданными свойствами» [1]. Решение этой задачи осуществляется в рамках выполнения совместных научных исследований кафедры ХТПП и ПК Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА) и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при написании бакалаврских, магистерских работ студентами и диссертаций аспирантами кафедры.

В данной статье представлено одно из совместных научных исследований, касающееся физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных систем и их исходных компонентов. Исследование различных свойств композиций «эпоксидный олигомер – отвердитель» показало, что характеристики получаемых систем непосредственно связаны с физико-механическими и физико-химическими характеристиками как эпоксидного олигомера,

так и отвердителя в отдельности [2–6]. При этом систематических исследований характеристик отдельных компонентов этих композиций в широких температурных интервалах (от минус 150°C до плюс 150°C) и динамических механических внешних воздействиях практически нет.

Обобщенные отрывочные данные о свойствах и реакционной способности таких отвердителей и некоторых показателях полимеров на их основе неоднократно публиковались в справочной монографической литературе [7–12]. В данной работе впервые представлены экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$, полученные в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах эпоксидных олигомеров (на примере смолы ЭД-20) и отвердителей эпоксидных олигомеров (на примере триэтилентетрамина – ТЭТА) в температурном интервале (от минус 150°C до плюс 150°C).

Экспериментальная часть и анализ результатов

В представленной работе рассматриваются возможные направления теоретического исследования физико-механических (температурная зависимость модуля сдвига, дефект модуля сдвига для каждого локального диссипативного процесса, температурные области проявления локальной неупругости, механизм внутреннего трения) и физико-химических характеристик (энергия активации, время релаксации каждого локального диссипативного процесса) и их изменений в интервалах температур, охватывающих твердое в жидкое агрегатное состояние этих систем.

Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов проводится на феноменологических модельных представлениях стандартного линейного тела и обобщенной модели Максвелла [13] без рассмотрения взаимосвязи конкретной химической природы, строения и структуры элементов исследуемых оксидных олигомеров и их отвердителей на основе модельных представлений об атомно-молекулярном строении исследуемых систем, что представляет собой отдельную фундаментальную работу. Вследствие этого, каждый локальный по температуре диссипативный процесс будет обозначен в общем цифровом варианте без привязки к конкретному структурному элементу.

Следует отметить весьма важный методический факт этих работ, заключающийся в том, что ранние исследования спектров внутреннего трения проводили для кристаллических и аморфных систем, находящихся в твердом агрегатном состоянии при начальных температурах проведения эксперимента, что позволяло закреплять исследуемые образцы материалов в колебательную систему устройства [14–25]. Однако исходные компоненты для получения отвержденных оксидных материалов находятся при нормальных условиях в жидком агрегатном состоянии, что не позволяет провести их крепление в колебательной системе устройства.

Таким образом, исследований спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты колебаний возбуждаемых в образцах материалов исследуемых систем в режиме свободно затухающего колебательного процесса в широком температурном интервале (от минус 150°C до плюс 150°C), охватывающем твердое и жидкое агрегатное состояние этих систем, которые находились при начальных температурах проведения эксперимента в жидком агрегатном состоянии, по данным литературных источников, на сегодня нет.

При этом следует отметить, что оксидные олигомеры и отвердители оксидных олигомеров представляют собой жидкие системы, вследствие чего они не могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства для исследования локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения [26]. Вследствие этого необходимо использовать твердую подложку, на которую будет наноситься исследуемый жидкий отвердитель. В этом случае исследуемый образец будет представлять собой композит: подложка–отвердитель. Подложка выполняет роль упругой компоненты композита во всем температурном интервале исследований, а отвердитель будет проявлять упругую реакцию на внешнее деформирующее воздействие при температурах твердого агрегатного ($T < T_{пл}$) состояния и неупругую реакцию при температурах жидкого агрегатного состояния ($T > T_{пл}$).

Таким образом, в температурном интервале от минус 150°C до температуры размягчения (стеклования) и олигомер, и его отвердитель находятся в твердом агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух подсистем – упругой несущей матрицы-подложки и упругой подсистемы (твердой) олигомера или отвердителя. В температурном интервале от T_g до плюс 110°C эти исходные компоненты находятся в жидком агрегатном состоянии, поэтому исследуемый образец будет представлять собой композитную твердую систему, состоящую из двух подсистем: упругой несущей матрицы-подложки и вязкоупругой жидкой подсистемы олигомера или отвердителя. И в том, и в другом случае исследуемые образцы могут быть непосредственно включены в колебательную систему устройства [26]. При этом особое внимание необходимо уделить выбору материала и геометрических

размеров подложки (толщины h и ширины b), с учётом того, что длина образца $l = \text{const}$ зависит от требований к длине исследуемых образцов в колебательной системе установки.

Вследствие того, что основной интерес вызывают локальные диссипативные явления не в самой комбинированной композитной системе образца, а только в его подсистеме – олигомере или его отвердителе, материал подложки должен быть химически инертным к этим системам в интервале температур от минус 150°C до плюс 110°C. Это требует получения экспериментальных спектров внутреннего трения отдельно для подложки, что позволит отделить от спектра внутреннего трения полученного комбинированного образца спектр внутреннего трения чистой подложки и получить спектр только исходного оксидного олигомера или его отвердителя.

Таким образом, к материалу подложки предъявляются следующие требования:

- 1 – на спектре $\lambda = f(T)$ подложки в интервале температур от минус 150°C до плюс 150°C не должно быть интенсивных диссипативных потерь, заглушающих потери в подсистеме отвердителя;
- 2 – геометрические размеры, а, следовательно, и момент инерции подложки ($I_{подл}$) должны быть минимальными, чтобы оказывать минимально возможное воздействие на колебательный процесс, возбуждаемый в исследуемой комбинированной композитной системе;
- 3 – между материалом подложки и нанесённой на подложку подсистемой отвердителя не должно возникать химического взаимодействия;
- 4 – необходим учёт адгезионных контактных взаимодействий между поверхностью подложки (матрицы) и отвердителем композита.

Именно по этим критериям были отобраны три вида несущих подсистем (подложек) для композитной системы: «подложка–отвердитель»: медь, целлюлоза и сетка из нержавеющей стали [27, 28]. Из всех видов подложек в данном исследовании используется целлюлозная подложка. Этот выбор объясняется следующими причинами. Целлюлоза – это линейный гомополисахарид, представляющий собой не имеющие разветвлений длинные цепи. Макромолекулы целлюлозы состоят из мономерных звеньев ангидро- β -D-глюкопиранозы (остатков β -D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1–4 (брутто формула целлюлозы имеет вид: $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, рис. 2) [29].

Особенности надмолекулярной структуры целлюлозы, а именно – кристаллическое строение, сильное межмолекулярное взаимодействие, а также отношение органических кислот к слабым кислотам, определяют невозможность получения сложных эфиров при участии органических кислот. Сложные эфиры образуются при действии ангидридов соответствующих кислот на целлюлозу в присутствии кислотных катализаторов. Таким образом, в принципе, целлюлоза способна прореагировать с ангидридным отвердителем, который исследуется, однако, вследствие того, что в данных исследованиях не используются вещества, которые могли бы быть катализатором, эта реакция невозможна.

Аминные отвердители являются гигроскопичными, и в них может присутствовать некоторое количество молекул воды, которая, в свою очередь, может служить активатором поверхности целлюлозы. Можно предположить, что за счёт этого низковязкие отвердители способны пропитать целлюлозу без химического взаимодействия.

В отличие от целлюлозных подложек, подложки из меди реагируют с ТЭТА в стехиометрическом соотношении (1:1) с образованием стабильных комплексов с азотом, в которых ТЭТА является высокоселективным хелатором двухвалентной меди [6, 30].

Таблица 1. Физико-механические характеристики исследуемых материалов, рассчитанные по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$.

Система	№ пика	T_{\max} , °C	λ_{\max}		ν_{\max} , Гц	U_a , кДж/моль	$\tau_{i \max}$, с	ΔG
			с подл.	без подл.				
ЭД-20	I	-10,17	0,46	0,397	1,94	51	0,082	0,36
ТЭТА	I	-52,623	0,76	0,706	4,17	42	0,038	0,94
	II	25,298	0,39	0,315	2,389	58	0,067	0,86
ЭД-20 + ТЭТА	I	-14,724	0,169	0,103	2,04	50	0,078	0,36
	II	78,835	0,093	0,028	1,75	69	0,091	-0,22

Именно по этой причине медные подложки в данном исследовании не использовались. Подложки из нержавеющей стали не использовались из-за наличия на их экспериментальных спектрах внутреннего трения дополнительных локальных диссипативных процессов значительной интенсивности, что приводит к существенным сложностям при обработке конечных результатов получения спектров отвердителей.

Кроме того, выбор целлюлозной подложки обусловлен тем, что жесткость её при равенстве моментов инерции всех металлических подложек минимальна, что существенно повышает точность расчета модулей сдвига жидких эпоксидных олигомеров и их отвердителей, как компонентов композитной системы.

Как было отмечено выше, для получения спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ колебательного процесса, возбужденного в исследуемых системах в широком температурно-частотном интервале, использовался метод свободных затухающих крутильных колебаний, подробно описанный в работах [31, 32].

На рис. 1–3 представлены полученные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ для эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя ГЭТА и отвержденной системы (ЭД-20+ ГЭТА).

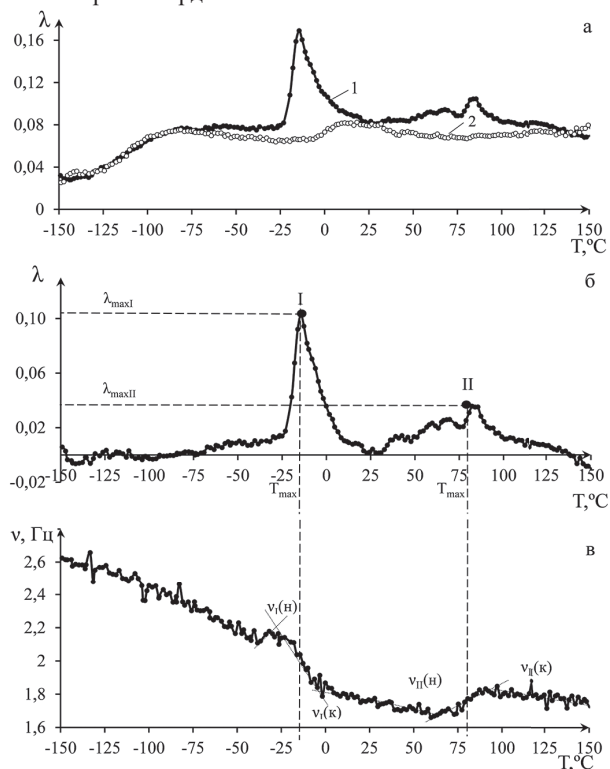


Рис. 1. Спектр внутреннего трения композитной системы: а – «ЭД-20 – целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ЭД-20 – целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ свободного затухающего колебательного процесса, возбужденного в композитной системе «ЭД-20 – целлюлоза».

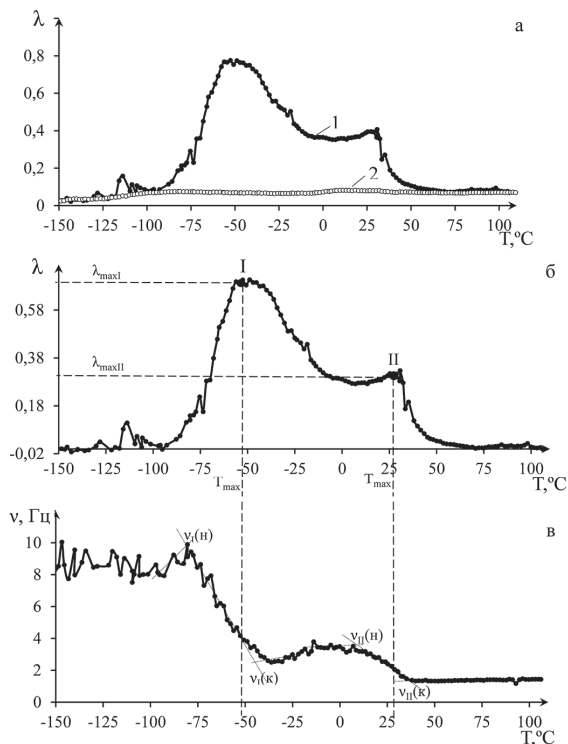


Рис. 2. Спектр внутреннего трения композитной системы а – «ГЭТА – целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ГЭТА–целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ в композитной системе «ГЭТА–целлюлоза».

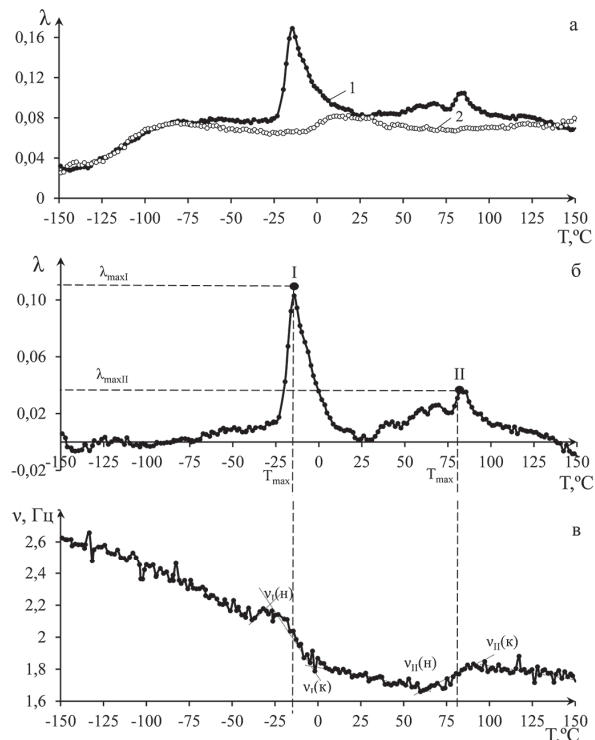


Рис. 3. Спектр внутреннего трения композитной системы: а – «ЭД-20 + ГЭТА–целлюлоза» (кривая 1) и целлюлозной подложки (кривая 2); б – спектр $\lambda = f(T)$ этой же композитной системы «ЭД-20 + ГЭТА – целлюлоза» без диссипативных потерь, вносимых целлюлозной подложкой; в – температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ в композитной системе «ЭД-20+ГЭТА–целлюлоза».

Экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ получены в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых образцах отвердителей эпоксидных олигомеров. Каждый из пиков образуется в результате структурной подвижности определенных элементов той или иной (в зависимости от температуры) структурно-кинетической подсистемы. Вся исследуемая система представляет собой совокупность структурно-кинетических подсистем, квазинезависимо реагирующих на одновременно приложенное внешнее воздействие. Каждый пик потерь на спектре внутреннего трения будет характеризоваться не только тем, что его появление обусловлено подвижностью тех или иных структурных элементов, но и тем, что каждый пик, отражая локальный диссипативный процесс, будет характеризоваться своим переходным процессом, а следовательно, и своей функцией, описывающей этот переходный процесс, и феноменологической моделью со своими характеристиками [13].

Экспериментальные результаты и расчетные данные представлены в табл. 1. Методика расчета достаточно подробно изложена в работе [26].

Заключение

Впервые получены результаты по молекулярной подвижности эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей в твердом и жидком состоянии в области температур от минус 150°C до плюс

150°C методом релаксационной спектроскопии, что позволяет с новых позиций изучать процессы полимеризации в эпоксидных системах.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука. 1979. 384 с.
2. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокомпозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2021. 319 с. ISBN 978-5-91845-079-6.
3. Dwyer D B., Isbill S., Brubaker Z.E., Keum J.K., Bras W., Niedziela J.L. Thermally induced structural transitions in epoxy thermoset polymer networks and their spectroscopic responses // *ACS Applied Polymer Materials*. 2023. V. 5, N8. P. 5961–5971. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00637>.
4. Lv G.X., Shen C.T., Shan N., Jensen E., Li X., Evans C.M., Cahill D.G. Odd–even effect on the thermal conductivity of liquid crystalline epoxy resins // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2022. V. 119, N46. P. e2211151119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2211151119>.
5. Lv G.X., Jensen E., Shen C.T., Yang K.X., Evans C.M., Cahill D.G. Effect of amine hardener molecular structure on the thermal conductivity of epoxy resins // *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. V. 3. P. 259–267. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01074>.
6. Morgan R.J., Oneal J.E. Effect of epoxy monomer crystallization and cure conditions on physical structure, fracture topography, and mechanical response of polyamide-cured Bisphenol-A-Diglycidyl ether epoxies // *Journal of Macromolecular Science. Part B: Phys.* 1978. V. 15. P. 139–169. <https://doi.org/10.1080/00222347808212250>.
7. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд. 1995. 370 с.
8. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. /пер. с. англ. под ред. Александра Н.В. М.: Энергия. 1973. 415 с.
9. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.
10. Катаев В.М., Попов В.А., Сажин Б.И. Справочник по пластическим массам: в 2-х т. М.: Химия. 1975. Т. 2. С. 568.
11. Lidaoik M. Epoxydove Priskioice. Praha (Czecho-Slovakia): SNTL. 1983.
12. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P. Ziwice Epoksydowe. Warszawa (Polska): Wyd-wa nauk-techn. 1981. 510 с.
13. Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах // Научное издание «Современные проблемы физической химии. М.: Изд. Дом «Граница». 2005. С. 193–209. ISBN 5-94691-139-2.
14. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия. 1969. 330 с.
15. Кристалл М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия. 1976. 376 с.
16. Мешков С.И. Вязкоупругие свойства металлов. М.: Металлургия. 1974. 192 с.
17. Внутреннее трение в металлах и сплавах. Сб. научных трудов ИМЕТ АН СССР. М.: Наука. 1970. 208 с.
18. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках. Сб. научных трудов АН СССР. М.: Наука. 1978. 240 с.
19. Гриднев С.А. Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках, диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Воронеж, 1983. 362 с.
20. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Сб. научных трудов АН СССР. Каунас: КПИ. 1974. 364 с.
21. Бартев Г.М., Бартева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия. 1992. 384 с. ISBN 5-7245-0371-9.
22. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: Воронежская областная типография. 2012. 838 с. ISBN 978-5-4420-0044-3.
23. Пановко Я.Г. Внутреннее трение при колебаниях упругих систем. М.: Физматгиз. 1960. 194 с.
24. Гранато А, Люкке К. Дислокационная теория поглощения // Ультразвуковые методы исследования дислокаций. М.: Изд-во ИЛ. 1963. С. 27–57.
25. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. В 4-х томах. М.: Наука. Л.: Наука. Ленингр. отделение, 1980. 462 с.
26. Lomovskoy V.A., Shatokhina S.A., Simonov-Emelyanov I.D. Phenomenological description of the «structure-property» relation for epoxy oligomer hardeners on the basis of internal friction spectra. // *Colloid Journal* 2024. V. 86, N3. P. 418–430. <https://doi.org/10.31857/S0023291224030063>.
27. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Диссипативные процессы в акриловом полимере, локализованном на металлических подложках. Журнал физической химии. 2022. Т. 96, №5. С. 707–715. <https://doi.org/10.1134/S0036024422050028>.
28. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. Ч. 1. СПб: СПбГТУРП, 2014. 53 с.
29. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Шоршина А.С., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. Температурно-частотные области неупругости в композитах канифоль-медь и канифоль-целлюлоза // Журнал физической химии. 2022. Т. 96, N1. С. 144–152. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010034>.
30. Триэтиленetetрамин (ТЭТА). https://atamanchemicals.com/triethylenetetramine-teta_u24386/?lang=RU (accessed on July 06, 2025).
31. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, строения и структуры // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, №1. С. 33–46. <http://iairas.ru/mag/2019/abst1.php#abst5>.
32. Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шагохина С.А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно-затухающего колебательного процесса (Часть 1) // Научное приборостроение. 2023. Т. 33, №4. С. 60–71. <http://iairas.ru/mag/2023/abst4.php#abst6>.

Особенности вспенивания расплавов смесей полиэтилена и полипропилена

Features of foaming of melts of mixtures of polyethylene and polypropylene

А.В. МАРКОВ, А. МИЛАД

A.V. MARKOV, ALI MILAD

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
markovan@bk.ru

Одним из перспективных направлений вторичной переработки полиэтилена и полипропилена является изготовление теплоизоляционных, звукоизоляционных, упаковочных пеноматериалов. Данная работа посвящена исследованию технологии процесса их вспенивания.

Проведены исследования кинетики вспенивания расплавов смесей линейного полиэтилена низкой плотности и блоксополимера пропилен и этилена различного состава азодикарбонамидом. Полученные экспериментальные результаты математически обработаны с использованием предложенной экспоненциальной модели этого процесса, позволившей количественно оценить кинетику вспенивания расплавов.

Для оценки влияния вязкости смесей на скорость вспенивания проведены реологические исследования и определены наибольшие ньютоновские вязкости расплавов смесей. В широком диапазоне температур и составов наблюдается закономерный («асимптотический») характер обобщенной зависимости скорости вспенивания смесей от вязкости их расплавов.

Показано, что повышенная формоустойчивость вспененных смесей и их пористой структуры обусловлена появлением при их охлаждении армирующей фазы полипропилена с более высокой температурой кристаллизации во вспениваемом расплаве полимера с более низкой температурой кристаллизации.

Ключевые слова: вспенивание, азодикарбонамид, смеси полиэтилена и полипропилена

One of the promising areas of recycling polyethylene and polypropylene is the production of foam materials for heat-insulation, sound-insulation, and packaging. This work focuses on the study of the technology of their foaming process.

The authors conducted research on the kinetics of foaming of molten mixtures of linear low-density polyethylene and block copolymer of propylene and ethylene of various compositions using azodicarbonamide. The obtained experimental results were mathematically processed using the proposed exponential model of this process, which allowed for a quantitative assessment of the kinetics of melt foaming.

Rheological studies were conducted to assess the effect of the viscosity of mixtures on the rate of foaming, and the highest Newtonian viscosities of the mixtures' melts were determined. In a wide range of temperatures and compositions, a regular (“asymptotic”) pattern of the generalized dependence of the foaming rate of mixtures on the viscosity of their melts was observed. It is shown that the increased shape stability of foamed mixtures and their porous structure is due to the appearance during their cooling of a reinforcing polypropylene phase with a higher crystallization temperature in a foaming polymer melt with a lower crystallization temperature.

Keywords: foaming, azodicarbonamide, polyethylene and polypropylene blends

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-44-47

Введение

В настоящее время появление новых видов катализаторов и развитие технологии синтеза олефинов привело к появлению новых видов полиолефинов с различной структурой и свойствами. Среди них наиболее крупнотоннажными являются сополимеры этилена с альфа-олефинами (линейные полиэтилены низкой, средней и высокой плотности) и сополимеры пропилен с этиленом (блочные и рандом-полипропилены), бимодальные сополимеры, сополимеры олефинов с циклоолефинами и различными полярными мономерами. Объемы производства этих новых сополимеров с регулируемые в широких пределах свойствами стабильно растут за счет вытеснения других типов полимеров и их смесей, может возникнуть мысль о скорой замене полимерных смесей новыми сополимерами. Однако нельзя забывать о том, что с ростом объемов производства и потребления этих полиолефинов растет и количество их отходов. Полиэтилены и полипропилены в настоящее время составляют более половины всех полимерных отходов, и эффективная вторичная переработка их смесей является не только экологической, но и важной экономической задачей.

Одним из перспективных направлений вторичной переработки таких смесей является изготовление теплоизоляционных, звукоизоляционных, упаковочных пеноматериалов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются сополимеры полиолефинов: - линейный полиэтилен низкой плотности Sabic 318BE (далее ЛПЭ – стабилизированный сополимер этилена с бутеном (SABIC Petrochemicals BV, Нидерланды)) с плотностью 918 кг/м³ и показателем текучести расплава 2,8 г/10 мин (при 190°C и нагрузке 2,16 кг); - полипропилен Бален 02015 (далее ППБ – стабилизированный блоксополимер пропилен и этилена (ПАО «Уфаоргсинтез», Россия) с плотностью 900 кг/м³ и показателем текучести расплава 1,45 г/10 мин (при 230°C и нагрузке 2,16 кг).

В качестве вспенивающего агента использовали порофор азодикарбонамид (АДК) марки Azobul (Arkema, Франция) с температурой начала эффективного разложения в интервале от 180°C до 190°C. Это позволило проводить изготовление смесей ПЭ с ППБ без разложения порофора при температуре 165–170°C. Содержание АДК во всех композициях составляло 1 масс.%, что минимизировало влияние экзотермической реакции разложения порофора на кинетику вспенивания. Так как объем образцов при вспенивании изменяется, далее составы смесей указываются в массовых процентах. Содержание ППБ в смесях с ЛПЭ составляло: 0, 40, 70, 85, 100%. Композиции получали на лабораторных вальцах ВК-6 (диаметр валков – 20, число оборотов валков в минуту – 50).

Дилатометрические исследования и исследования кинетики вспенивания беспрессовым методом проводили на приборе ИИРТ-2, предназначенном для определения показателя текучести расплавов термопластов в соответствии с ГОСТ 11645-2021, снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [1].

В ходе процессов увеличения объема образцов непрерывно фиксировали значения вертикального перемещения штока (h). Приращение объема образца (V) рассчитывали по формуле (1):

$$V = \pi h D^2 / 4, \quad (1)$$

где V – измеренное приращение объема (м^3) образца в текущий момент времени τ (с) при заданных температуре (T , К) и давлении (P , Па); D – внутренний диаметр цилиндрического рабочего канала прибора (м).

При анализе результатов вспенивания объема V , измеренные при различных температурах и давлениях, пересчитывали в V_0 при нормальных условия ($P_0 = 0,1$ Па и $T_0 = 298$ К):

$$V_0 = V \frac{T_0 P}{P_0 T}, \quad (2)$$

где V_0 – приращение объема (м^3) таблетки за счет вспенивания при выделении газа, приведенное к нормальным условиям.

Кратность вспенивания образца при нормальных условиях рассчитывали по формуле (3):

$$k_0 = \frac{V_{\text{обр}} + V_0}{V_{\text{обр}}} = 1 + \frac{V_0}{V_{\text{обр}}}, \quad (3)$$

где k_0 – кратность вспенивания образца при нормальных условиях; $V_{\text{обр}}$ – исходный объем образца при нормальных условиях (м^3), плотность 900–918 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Реологические испытания проводили с использованием капиллярного вискозиметра ИИРТ 2, предназначенного для определения ПТР расплавов полимеров. Эффективную вязкость расплавов (η , Па·с) рассчитывали исходя из объемного расхода расплава полимера как отношение напряжения к скорости сдвига [1]. Испытания проводили в интервале скоростей сдвига ($\dot{\gamma}$) от 0,1 с^{-1} до 10 с^{-1} до достижения значений наибольшей ньютоновской вязкости (η_0 , Па·с) на кривой течения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а и 1б приведены в качестве примера кинетические кривые вспенивания азодикарбонамидом (АДК) при различных температурах расплавов исходных сополимеров – линейного полиэтилена низкой плотности и блочного полипропилена. Характер зависимостей остальных смесевых композиций аналогичен. Далее приведены характеристики вспенивания всех смесей.

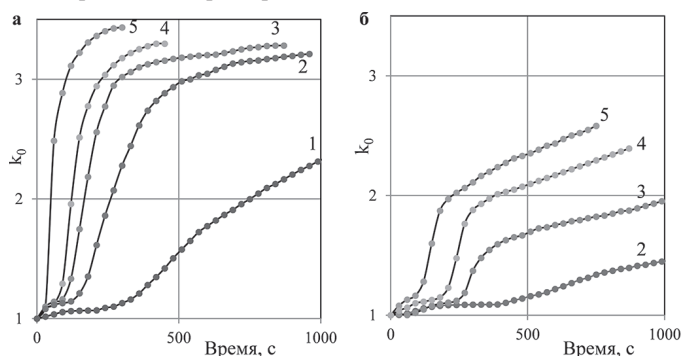


Рис. 1. Зависимости изменения кратностей вспенивания исходных полимеров (а – ЛПЭ и б – ППП) от времени вспенивания при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 190°C, 3 – 200°C, 4 – 210°C, 5 – 220°C.

На обоих рисунках кинетические кривые имеют S-образный характер. После минутного прогрева образца и плавления композиции наступает стабильный индукционный период, время которого уменьшается при увеличении температуры вспенивания. Его продолжительность определяется продолжительностью индукционного периода вспенивающего агента (АДК) и мало изменяется с изменением содержания в смесях соотношения полиолефинов в отличие от некоторых других полимеров [2, 3].

Начало следующей стадии «химического вспенивания» связано с началом разложения АДК и логарифмическим ростом количества и размеров пузырьков в расплаве. Ее продолжительность так-

же снижается при повышении температуры вспенивания. Форма кинетических кривых на этом участке качественно аналогична форме кинетических кривых газовой выделении при разложении АДК [4].

Вспенивание заканчивается стадией медленного «физического вспенивания», преимущественно обусловленного увеличением размеров пузырьков вследствие постепенного выравнивания давления в них с атмосферным давлением. Граница между второй и третьей стадиями условна.

На рис. 1а на кинетических кривых вспенивания ЛПЭ, кроме кривой, соответствующей вспениванию при температуре 175°C, которая ниже эффективной температуры разложения АДК при отсутствии ускорителей и некоторых других добавок [2], реализуются все описанные выше стадии процесса вспенивания. Аналогично себя ведут смеси с содержанием ППБ менее 70%. Максимальные k_0 , достигаемые на последней стадии вспенивания этих смесей, близки к ожидаемым расчетным кратностям k_m , которые соответствуют максимальным приведенным объемам выделяющихся газов (V_m) при стандартном газовом числе АДК, равном, в зависимости от температуры, от 220 до 225 $\text{мл}/\text{г}$ [4].

Результаты вспенивания расплава ППБ (рис. 1б) указывают на незавершенность этого процесса не только при низких (близких к температуре начала его плавления), но и при достаточно высоких температурах. Скорость пенообразования при этом падает, что связано с повышенной вязкостью расплава ППБ (ПТР = 1,45 при 230°C), заметно замедляющей рост пузырьков [1]. Однако с увеличением содержания низковязкого ЛПЭ ниже 70% вязкости расплавов смесей заметно снижаются, и их максимальные кратности k_0 приближаются к расчетным значениям.

Математическое описание кинетики вспенивания (изменения объема V_0 за время τ) было рассмотрено нами ранее [1, 4]. Геометрически кривые вспенивания на второй стадии, как и кривые газовой выделении при разложении АДК, могут быть описаны экспоненциальным уравнением (4):

$$\frac{V_0}{V_m} = (1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_f})) = (1 - \exp(-f_\tau(\tau - \tau_i))), \quad (4)$$

где V_0 – приведенный к нормальным условиям объем газов (мл), выделившийся за время τ (с); V_m – максимальный объем газа V_0 , зависящий от содержания и газового числа порофора; τ_i – время (с) индукционного периода вспенивания, зависящее от периода индукции разложения порофора; $(\tau - \tau_i)$ – это время вспенивания (с) на второй стадии за счет роста пузырьков; τ_f – котангенс угла наклона прямой предлагаемой экспоненциальной модели (с), f_τ – параметр, пропорциональный скорости вспенивания.

На рис. 2 приведены обработанные с использованием предлагаемого уравнения (4) экспериментальные результаты исследования кинетики вспенивания смесей ЛПЭ и ППБ.

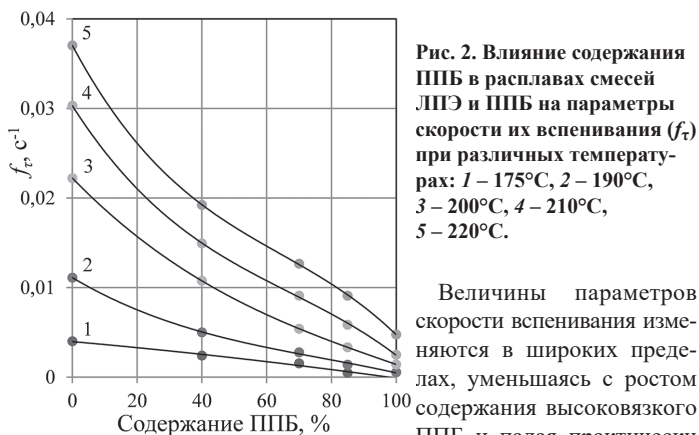


Рис. 2. Влияние содержания ППБ в расплавах смесей ЛПЭ и ППБ на параметры скорости их вспенивания (f_τ) при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 190°C, 3 – 200°C, 4 – 210°C, 5 – 220°C.

Величины параметров скорости вспенивания изменяются в широких пределах, уменьшаясь с ростом содержания высоковязкого ППБ и падая практически до нуля при температуре, близкой к температуре его плавления. Ранее было показано [1], что изменение скорости вспенивания при снижении температуры связано с увеличением вязкости вспениваемых расплавов. В данном исследовании вязкость вспениваемых расплавов изменяется не только с изменением температуры, но и с изменением их состава.

На рисунках 3а и 3б в качестве примера приведены кривые течения при различных температурах расплавов исходных сополимеров: линейного полиэтилена низкой плотности и блочного поли-

пропилена. Характер зависимостей для остальных смесевых композиций аналогичен характеру зависимостей, приведенных на этих рисунках. Далее приведены реологические характеристики всех смесей. Вязкости расплавов ППБ на порядок превосходят вязкости расплавов ЛПЭ, это позволило варьировать вязкости их смесей в широких пределах. Несмотря на более заметное проявление аномалии вязкости у расплавов ППБ, для всех композиций удалось определить наибольшие ньютоновские вязкости (η_0). Ранее было показано [1], что между скоростями вспенивания расплавов полиэтиленов и их η_0 существует количественная связь.

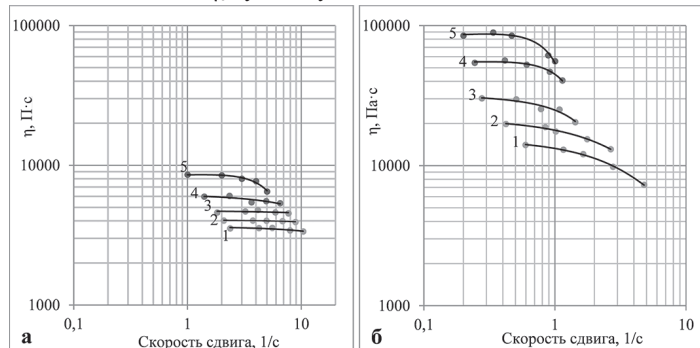


Рис. 3. Кривые течения исходных полимеров (а – ЛПЭ и б – ППБ) при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 190°C, 3 – 200°C, 4 – 210°C, 5 – 220°C.

На рис. 4 приведены общие результаты реологических исследований. Следует отметить резкий рост вязкости расплава ППБ при низких температурах. На основании этих данных были рассчитаны энергии активации вязкого течения ($E_{вТ}$) расплавов смесей.

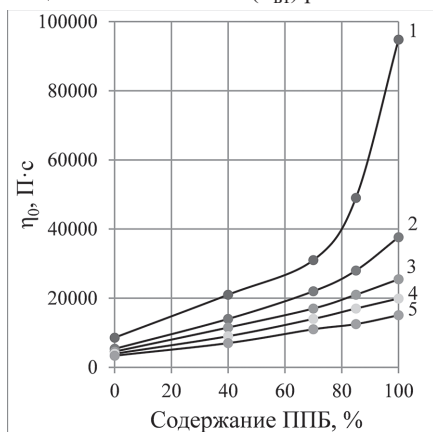


Рис. 4. Влияние содержания ППБ в расплавах смесей ЛПЭ и ППБ на их наибольшие ньютоновские вязкости (η_0) при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 190°C, 3 – 200°C, 4 – 210°C, 5 – 220°C.

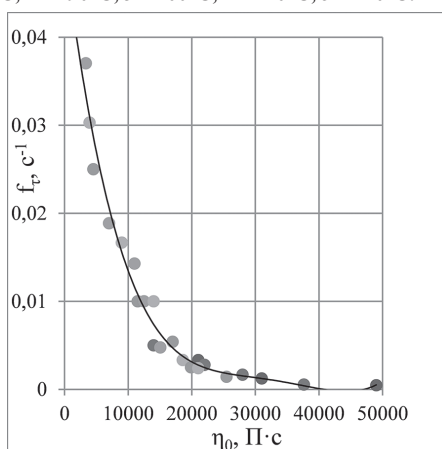


Рис. 5. Обобщенная зависимость коэффициентов вспенивания (f_r) от величин наибольших ньютоновских вязкостей (η_0) при различных температурах и составах смесей ЛПЭ и ППБ.

Оказалось, что для ЛПЭ и смесей с содержанием ППБ менее 70% величина $E_{вТ}$ изменяется незначительно в диапазоне значений от 35 до 37 кДж/моль. Это характерно для расплава полиэтилена низкой плотности. Так как смеси полиэтилена и полипропилена двухфазны, это свидетельствует о преимущественном влиянии на

течение таких смесей непрерывной фазы менее вязкого расплава ЛПЭ. С увеличением содержания ППБ его расплав становится непрерывной фазой смесей, $E_{вТ}$ начинает постепенно расти и достигает значения 55 кДж/моль для расплава полипропилена. А при температуре 175°C, близкой к температуре плавления ППБ, нарушается линейность этих зависимостей в аррениусовских координатах ($\ln \eta_0 - T^{-1}, K^{-1}$), используемых для расчета энергии активации.

Для уточнения характера влияния вязкости на скорость вспенивания расплавов смесей все результаты экспериментов, представленные на рис. 2 и 4, были объединены на рис. 5.

Важно отметить, что скорости вспенивания изменялись не только за счет изменения температуры, но и за счет изменения составов смесей. В широком диапазоне этих параметров на рис. 5, как и ранее в нашей работе [1], наблюдается закономерный спадающий («асимптотический») характер обобщенной зависимости скорости вспенивания смесей от вязкости их расплавов.

Представленные выше результаты исследования процесса вспенивания смесевых композиций свидетельствуют об общем механизме влияния на скорость вспенивания расплавов температуры и составов исследуемых смесей. Однако есть и особенности поведения смесей при вспенивании, обусловленные различием температур кристаллизации полиэтилена и полипропилена. На рис. 6 приведены фотографии вспененных при 210°C образцов смесей, выдавленных из цилиндрического канала прибора ИИРТ, и их пористых структур.

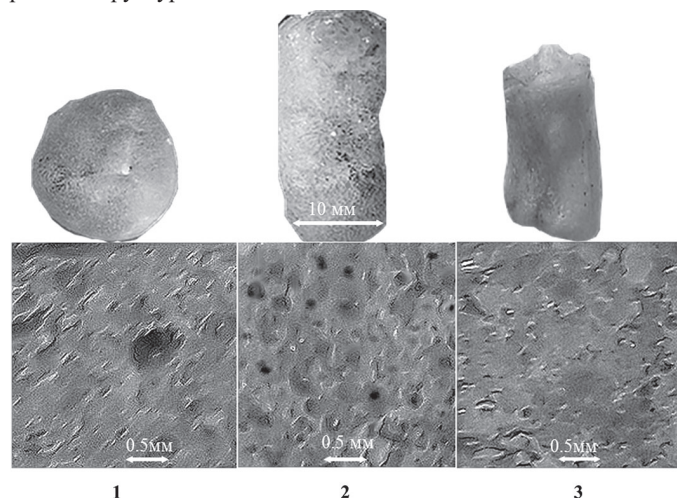


Рис. 6. Фотографии вспененных при 210°C образцов (масса каждого 2 г), выдавленных из цилиндрического канала прибора ИИРТ, и их поперечных срезов. Содержание ППБ в образцах: 1 – 0%, 2 – 70%, 3 – 100%.

Можно отметить, что способность сохранять заданную форму (формуустойчивость) у вспененной смесевой композиции (образец 2) оказалась выше, чем у вспененных исходных полиолефинов (образцы 1 и 3). Аналогичный положительный эффект зафиксирован ранее при термоформовании смесей ПЭ и ПП [5]. Смесевой образец 2 хорошо сохранил форму цилиндрического канала, а образцы 1 и 3 ее не сохранили. Этот вывод касается и формуустойчивости пористой структуры вспененных образцов. Структура низковязкого ЛПЭ неоднородна. В процессе его вспенивания возникли отдельные более крупные пузырьки (образец 1). Для устранения этих дефектов и повышения формуустойчивости пены необходимо шивание ЛПЭ по завершении вспенивания. В высоковязком ППБ (образец 3) низкие кратности вспенивания не позволили сформироваться полноценной пористой структуре. Структура вспененного смесового образца 2, благодаря повышенной формуустойчивости пузырьков, наиболее однородна. Для уточнения причины этого были проведены дилатометрические исследования процессов кристаллизации при охлаждении образцов смесей (рис. 7).

Можно сделать вывод о том, что при охлаждении с момента начала кристаллизации ППБ при температуре около 170°C в расплаве смеси появляются элементы отвердевшей полипропиленовой фазы. Объем твердой фазы ППБ в расплаве полиэтилена быстро увеличивается с увеличением температуры до значения, существенно превышающего температуру кристаллизации ЛПЭ. Поэтому за счет наличия расплава ЛПЭ вспенивание смеси может продолжаться до температуры около 100°C. Это способствует опти-

мизации условий процесса вспенивания и формированию в пеноматериале однородной закрытопористой структуры. Ранее [6] было показано, что в расплавах полиэтилена и полипропилена в широком диапазоне составов формируется трехмерная пространственная сетка волокон ПП. Пример такой двухфазной структуры представлен на рис. 8.

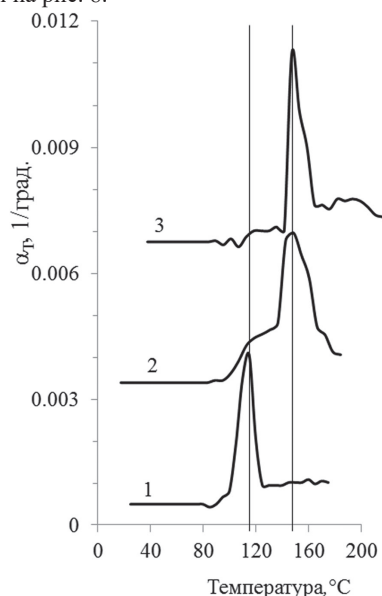


Рис. 7. Дилатометрические зависимости коэффициентов термического расширения (α_T) от температуры при кристаллизации смесей ЛПЭ и ППБ с различным содержанием ППБ: 1 – 0%, 2 – 70%, 3 – 100%.

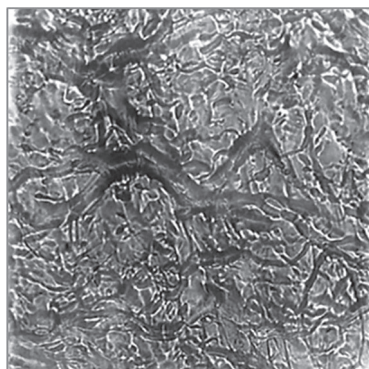


Рис. 8. Микрофотография поверхности в отраженном свете ($\times 250$) биоксиально растянутой при 130°C плёнки из смеси ПЭ с 50% ПП [6].

Образец смесевой пленки разогрели до температуры 130°C (ниже температуры плавления ПП, но выше температуры плавления ПЭНП) и растянули одновременно в двух перпендикулярных направлениях. В результате смесевая пленка стала тонкой и шероховатой из-за выхода на поверхность жестких элементов фазы ПП в виде волокон, образующих пространственную сетку. Именно эта сетка армирующих волокон, аналогично шиванию полимеров, повышает формоустойчивость образцов смесевых пеноматериалов, исследованных в нашей работе.

Заключение

Проведены исследования кинетики вспенивания расплавов смесей полиэтилена и полипропилена различного состава азодикарбонамидом. Полученные экспериментальные результаты математически обработаны с использованием предложенной экспоненциальной модели этого процесса, позволившей количественно оценить скорости вспенивания расплавов.

Для оценки влияния вязкости смесей на скорость вспенивания проведены реологические исследования и определены наибольшие ньютоновские вязкости расплавов смесей в широких диапазонах температур и составов.

Показано, что в широком диапазоне температур и составов наблюдается закономерный асимптотический характер обобщенной зависимости скорости вспенивания от вязкости расплавов.

Проведены дилатометрические исследования, которые показали, что повышенная формоустойчивость образцов вспененных смесей и их пористой структуры обусловлена кристаллизацией ППБ в расплаве ЛПЭ при охлаждении и появлением во вспенивающемся расплаве смеси твердой армирующей фазы ПП. Фаза ЛПЭ обеспечивает условия для вспенивания смеси, а фаза ППБ – формоустойчивость пены.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской инициативной темой 195-ИТХТ.

Вклад авторов

А.В. Марков – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи;
Милад Али – изучение свойств образцов, обработка и анализ полученных результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Марков А.В., Али М., Воронова К.Д., Масалова Ю.В. Влияние вязкости расплавов полиэтиленов на кинетику их вспенивания азодикарбонамидом // Пластические массы. 2023. №7–8, С. 37–40. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-7-8-37-40>.
2. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций // Вестник МИТХТ, 2014. Т. 9. №3. С. 79–85. EDN SGLJZZ.
3. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8, №6. С. 99–102. EDN: RVLYQZ.
4. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Токарева Е.В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. 2020. №9–10, С. 35–39. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39>.
5. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Особенности вакуумного формования пленок из смесей полиэтилена и полипропилена // Пластические массы. 2007. №5. С. 46–48. EDN: IAJJGR.
6. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Формирование фазовой структуры и ее влияние на свойства ориентированных пленок из смесей полипропилена и полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, №4. С. 651–658.

Проблемы усиления полимерных матриц дисперсными наполнителями и создания высокопрочных композиционных материалов

Problems of polymer matrix reinforcement with dispersed fillers and creation of high-strength composite materials

Д.С. РЕЗНИЧЕНКО, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, С.В. РЕЗНИЧЕНКО

D.S. REZNICHENKO, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, S.V. REZNICHENKO

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),
Москва, Россия

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

svrezn@gmail.com

Рассмотрены основные этапы развития представлений о процессах, приводящих к усилению дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Представлены последние экспериментальные данные о структуре наполненных ПКМ, сформулированы представления о механизме их усиления. Показана перспективность применения дешевых природных минералов в качестве усиливающих наполнителей полимерных матриц при условии образования прочных химических связей на границе полимер – наполнитель.

Ключевые слова: полимерные дисперсно-наполненные композиционные материалы, усиление, наполнители

The main stages of the development of ideas about the processes leading to the strengthening of dispersed-filled polymer composite materials (PCM) are considered. The latest experimental data on the structure of filled PCM are presented, and ideas about the mechanism of their strengthening are formulated. The prospects of using inexpensive natural minerals as strengthening fillers for polymer matrices are shown, provided that strong chemical bonds are formed at the polymer-filler interface.

Keywords: polymer dispersed-filled composite materials, reinforcement, fillers

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-48-52

К полимерным композиционным материалам (ПКМ), как известно, относят полимерные материалы, для которых характерна гетерогенная фазовая структура. Непрерывной дисперсионной средой в ПКМ является полимерная матрица, в которой в виде дискретной дисперсной фазы распределены твердые, жидкие или газообразные наполнители различной природы. В зависимости от того, в каком физическом состоянии – стеклообразном или высокоэластическом – находятся ПКМ в условиях эксплуатации, их относят либо к пластикам, либо к эластомерам. Влияние дисперсных наполнителей на прочность ПКМ, входящих в эти две большие группы, существенно различается.

Для ПКМ, являющихся пластиками, прочность определяется, в основном, прочностью самих полимеров, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Это обусловлено высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия в пластиках, приводящим к снижению подвижности сегментов макромолекул и к потере способности к высокоэластическим обратимым деформациям при температурах ниже температуры их стеклования.

Работа, которую необходимо затратить на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия в процессе деформации, приводящей к разрушению пластика, сопоставима с работой, которую необходимо затратить для разрыва химических связей в макромолекулах. Для эластомерных композиционных материалов (ЭКМ) прочность в большей степени зависит от присутствия в них усиливающих (упрочняющих) наполнителей, в качестве которых обычно применяются высокодисперсные наполнители – технический углерод (ТУ) и диоксид кремния. Введение в эластомерную матрицу усиливающих наполнителей позволяет в 3–5 и более раз увеличить их прочность при растяжении. Возникает вопрос: почему использование твердых наполнителей, которые не влияют на уровень межмолекулярного взаимодействия полимеров (температура стеклования ЭКМ при введении усиливающих наполнителей практически не изменяется) и сохраняют высокоэластичность материалов, приводит к усилению, т.е. упрочнению эластомерных материалов?

Этот вопрос уже более ста лет интересует исследователей всего мира, так как ответ на него очень важен для поиска путей улучшения прочностных свойств полимерных материалов, определяющих эксплуатационную надежность и долговечность изделий из них. Несмотря на огромное количество публикаций в научно-технической литературе, споры относительно механизма усиления полимерных материалов продолжают до сих пор. Сложность исследования закономерностей усиления полимерных материалов заключается в том, что, помимо проявления усиливающего эффекта, дисперсные частицы наполнителя могут являться концентраторами напряжений, что приводит к ухудшению прочностных свойств полимерных материалов. Существенный вклад в развитие представлений о механизме усиления полимерных композиционных материалов, и прежде всего – эластомерных материалов, был внесен советскими учеными Б.А. Догадкиным, В.Е. Гулем, С.С. Воюцким и их учениками, работавшими в 30–60-х годах прошлого века в Московском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), который отмечает в этом году славный 125-летний юбилей. В связи с этим событием весьма важным представляется напомнить историю развития основных представлений об усилении эластомерных материалов дисперсными наполнителями, так как последнее время на Западе стали забывать о выдающейся роли советских ученых в исследовании этого явления.

Первое применение технического углерода в качестве наполнителя полимерного материала относится к 1904 году, когда в Великобритании был выдан патент на использование армированного кордом эластомерного материала для производства автомобильных шин на основе натурального каучука, наполненного техническим углеродом [1]. Несколько позже компанией В.Ф. Goodrich в США началось производство шин из такого материала для автомобилей Ford. С тех пор технический углерод остается основным усиливающим наполнителем в резиновой промышленности, а использование армирующего волокнообразного материала для улучшения прочностных и других эксплуатационных свойств эластомерных материалов стало первым примером промышленного

применения такого рода полимерных композитов. Еще большее значение технический углерод как усиливающий наполнитель ЭКМ приобрел после организации в Советском Союзе в 1931 году первого в мире промышленного производства синтетического каучука. Для резин на основе синтетических каучуков, особенно некристаллизующихся, усиливающее действие технического углерода проявлялось в значительно большей степени, чем для резин на основе натурального каучука, способного к самоусилению за счет ориентационной кристаллизации в процессе деформации, что стало понятно несколько позднее.

В 30-е годы объяснить усиливающее действие ТУ на ЭКМ представлялось довольно сложной задачей, ведь даже сами представления о высокомолекулярной природе натурального каучука и полученных к тому времени первых синтетических полимеров были впервые сформулированы лауреатом Нобелевской премии австрийским ученым Германом Штаудингером только в 1920 году. Они не были общепризнанными, и до конца 20-х годов подвергались серьезной критике со стороны известных химиков того времени.

Тем не менее, в эти годы были установлены основополагающие факты о том, что для усиленных дисперсными наполнителями эластомерных материалов характерен существенный рост гистерезисных потерь и ярко выраженные эффекты Патрикеева-Маллинза (размягчение эластомерного материала после цикла растяжение–сокращение) и Пейна (зависимость действительной составляющей комплексного динамического модуля от величины деформации при динамическом режиме нагружения). В начале 50-х годов Б.А. Догадкиным и А.И. Лукомской был предложен механизм усиления эластомерных материалов техническим углеродом, в соответствии с которым для процесса усиления необходимо существование на межфазной границе каучук–наполнитель «ослабленных физических связей» [2]. По их мнению, одновременное разрушение большого числа физических межфазных связей приводит к росту работы разрушения вследствие увеличения пути разрастания трещин, которое наблюдается в виде узловатого раздира на поверхности разрушения. При этом большое значение придавалось наличию цепочечных структур ТУ, по которым передается рост трещин и на которых происходит ориентация макромолекул.

Выводы о влиянии слабых физических связей на прочность позже были подтверждены Маллинзом на основе полученных им экспериментальных данных [3].

По мнению А. Пейна, детально исследовавшего изменение действительной составляющей комплексного модуля упругости эластомерного материала от величины деформации, при деформации полимерных материалов происходит разрушение непрерывных сажевых структур, образованных из первичных агрегатов сажевых частиц за счет связывания их между собой силами Ван-дер-Ваальса, то есть теми же слабыми физическими связями. Наличие этих структур, по его мнению, является одним из важнейших факторов, повышающих прочность наполненных ЭКМ.

С точки зрения адгезионной теории усиления, предложенной С.С. Воюцким, повышенная прочность резин, содержащих цепочечные структуры наполнителя, объясняется не взаимодействием частиц наполнителя непосредственно друг с другом, а наличием между ними макромолекул полимера, которые прочно связывают между собой, по крайней мере, две частицы наполнителя [4]. Однако мнения ученых о том, какие связи между каучуком и наполнителем играют более важную роль в упрочнении резин, лабильные физические или прочные химические, разделились.

Исследование влияния различных видов наполнителей на физико-механические свойства эластомерных материалов привело к пониманию, что важнейшим фактором, определяющим высокий уровень усиливающего действия ТУ, является размер частиц (удельная поверхность).

В те годы многие исследователи считали, что усиление ЭКМ обеспечивают прочные химические связи на межфазной границе каучук–наполнитель. Это утверждение строилось на том, что в производстве резин тогда в основном использовался диффузионный газовый технический углерод, на поверхности которого было обнаружено небольшое количество кислородсодержащих групп, способных образовывать химические связи с макромолеку-

лами каучука в процессе его вулканизации. Однако, начиная с 60-х годов прошлого века, когда было освоено производство печного технического углерода из жидкого углеводородного сырья, у которого содержание полярных функциональных групп было на два порядка меньше, чем у диффузионного газового, начался новый этап на пути понимания механизма усиления. Было установлено, что использование печных марок ТУ при корректировке вулканизирующей системы также позволяет получать высокопрочные вулканизаты. Таким образом, если прочные химические связи на границе ТУ–каучук и имеют место, то их концентрация чрезвычайно мала. Более того, было показано, что увеличение химического взаимодействия на границе каучук – технический углерод за счет образования большего количества межфазных химических связей не приводит к существенному росту прочности ЭКМ или даже снижает ее. Последнее является следствием того, что присутствующие в полимерной матрице частицы наполнителя являются концентраторами напряжений, возникающих в процессе деформирования материала и приводящих к снижению его прочности.

В этот период времени было также установлено, что усиление ЭКМ происходит лишь в тех случаях, когда развиваются процессы ориентации макромолекул, как известно, приводящие к упрочнению полимерных материалов. Чем больше степень ориентации макромолекул, тем больше упрочнение полимерной матрицы при растяжении.

Так, в монографии Ю.С. Зуева [5, с. 66] отмечается, что при разрушении полимеров в застеклованном состоянии, когда деформации при разрушении малы, эффект ориентационного упрочнения отсутствует, и наблюдается разупрочнение материала в присутствии наполнителя, вследствие увеличения в материале концентраторов напряжения. Аналогичные закономерности наблюдаются и для пластиков. С увеличением у полимерной матрицы относительной деформации при разрыве упрочнение возрастает. Для хрупких полимерных матриц с высоким модулем упругости и малой деформацией (например, полистирольных) получить усиление практически не удается при использовании частиц наполнителя различного диаметра (удельной поверхности) [6].

В эти же годы появилось множество работ, посвященных исследованию влияния связанного каучука на процессы усиления эластомерных материалов, которые были обобщены в ряде монографий советских [5, 7, 8] и зарубежных исследователей [9].

Следующий период развития представлений о механизме усиления был связан с применением кремнийорганических межфазных сшивающих агентов (аппретов), образующих прочные химические связи на границе каучук – аморфный диоксид кремния. Успех промышленной реализации предложенного в патенте [9] способа улучшения эксплуатационных свойств шин за счет использования аморфного диоксида углерода совместно с агентами сочетания в начале 90-х годов (разработка «зеленых» шин) был настолько впечатляющим, что это привело к огромному числу публикаций, посвященных исследованию особенностей процесса получения таких ЭКМ, их структуры и свойств, способствовавших углубленному пониманию механизма усиления ЭКМ дисперсными наполнителями. Получили дальнейшее развитие представления о структурно-дисперсных параметрах наполнителей и их особенностях при введении в резиновые смеси (первичные агрегаты, первичные и вторичные агломераты), методах их исследования. Были получены данные о типах и концентрациях функциональных групп на поверхности наполнителей, о разных структурах, образующихся при смешении каучуков с наполнителями (связанный, окклюдированный каучук), о сеточных структурах, образуемых усиливающими наполнителями, и их влиянии на свойства ЭКМ. Результаты этих работ обобщены в ряде монографий, вышедших в последние годы [10–12].

Стало понятным, что для усиления полимерных материалов необходимо выполнение трех основных условий:

- наличие определенного уровня взаимодействия (адгезия) на границе полимер–наполнитель;
- наличие в полимерном материале слабых физических связей, способствующих диссипации перенапряжений;
- наличие условий для ориентации макромолекул в процессе деформации полимерного материала.

Использование межфазных сшивающих агентов, образующих прочные химические связи на границах каучук–наполнитель и приводящих к получению высокопрочных ЭКМ, показывает, что первое из трех упомянутых выше условий, необходимых для усиления эластомерных материалов, может быть обеспечено как физическими, так и химическими межфазными связями. Для усиления эластомерных материалов на основе неполярных каучуков с высоким уровнем взаимодействий с неполярной поверхностью ТУ, по всей вероятности, достаточно только физических связей. В случае низкого уровня взаимодействия неполярных каучуков с полярной поверхностью аморфного диоксида кремния для достижения высокой прочности необходимо образование дополнительных химических межфазных связей. Важно достигнуть определенного уровня взаимодействия на границе раздела фаз, позволяющего противостоять разрушению этой границы под действием напряжений, возникающих при деформации материала. Однако наличие слабых физических связей является обязательным и в случае применения межфазных сшивающих агентов.

В соответствии с современными представлениями, на усиление эластомерных материалов влияет ряд факторов, представленных на рис. 1:

- гидродинамический эффект, повышающий вязкость полимерных композиций и энергию, затрачиваемую на их деформацию;
- вулканизационная сетка, образующая поперечные связи между макромолекулами;
- взаимодействия каучук–наполнитель, приводящие к образованию связанного каучука;
- взаимодействия между агрегатами первичных структур наполнителей, приводящие к образованию агломератов, формирующих единую пространственную структуру.

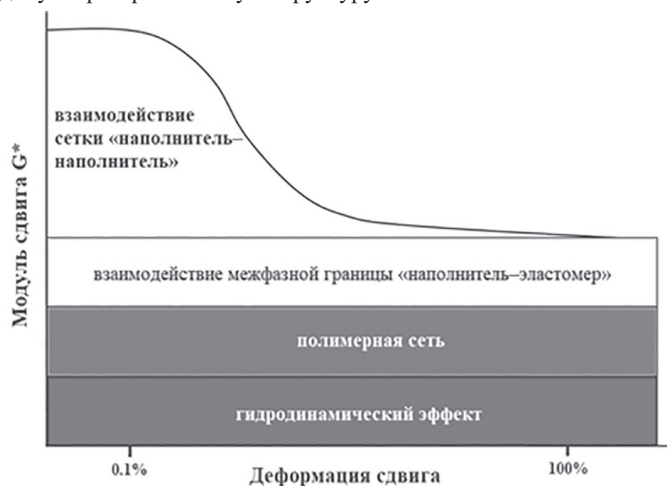


Рис. 1. Основные факторы, определяющие величину модуля сдвига ЭКМ.

Эти же факторы, за исключением сетки поперечных связей, должны влиять и на прочность пластиков, в которых, в отличие от эластомеров, на прочность материалов оказывают влияние не прочные поперечные химические связи, а высокий уровень межмолекулярного взаимодействия.

Если роль первых трех факторов в процессах усиления полимерных материалов ни у кого не вызывает сомнения, то о роли сетки наполнитель–наполнитель, существованием которой объясняют резкое возрастание эффекта Пейна в наполненных эластомерных материалах, до настоящего времени нет единого мнения. Ведь этот эффект можно объяснить и разрушением слабых связей на границе полимер–наполнитель. Несмотря на то, что во многих работах установлены факты образования агломератов наполнителей в эластомерной среде, особенно характерных для аморфного диоксида кремния, частицы которого могут соединяться между собой довольно прочными водородными связями, вклад таких связей в повышение прочности эластомерных материалов пока полностью не ясен. Более того, в работах японских исследователей [13] методом 3D просвечивающей электронной микроскопии удалось детально рассмотреть контакты между частицами усиливающих наполнителей в эластомерной матрице. Результаты исследования показывают наличие между контактирующими друг с

другом частицами наполнителя полимерных слоев толщиной не менее 3 нм для ТУ и не менее 1,3 нм – для диоксида кремния. Полученные данные об образовании «полугибкой» сетки наполнителя через прослойку каучука подтверждаются и данными по исследованию структуры наполненных полимеров методами ультрамалоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния и синхротронного излучения. Кроме того, методом атомной силовой микроскопии было установлено наличие трех слоев вокруг частиц наполнителя с разными модулями упругости. Первый слой, контактирующий с поверхностью ТУ, имеет модуль упругости около 1 ГПа, второй – 60 МПа и третий – 8 МПа.

Таким образом, кластеры наполнителей в эластомерном материале образуются через прослойку связанного каучука, а прямой контакт наполнитель–наполнитель практически отсутствует. На указанных выше минимальных расстояниях, обнаруженных между частицами наполнителя, еще могут теоретически действовать ослабленные силы Ван-дер-Ваальса, и можно говорить об их влиянии на взаимодействие частиц наполнителей между собой. Однако вряд ли эти немногочисленные и ослабленные физические взаимодействия между агрегатами наполнителя из-за удаленности их друг от друга за счет прослойки полимера будут оказывать сильное влияние на прочность ЭКМ.

Упомянутые выше экспериментальные данные, полученные с использованием самых современных методов исследования структуры ПКМ, подтверждают правильность сформулированных советскими учеными Б.А. Догадкиным, С.С. Воюжким и В.Е. Гулем основных условий, необходимых для реализации предложенного ими механизма усиления эластомерных материалов дисперсными наполнителями, еще в начале прошлого века. Это свидетельствует о высочайшем уровне профессиональных знаний и научной интуиции этих выдающихся ученых. Полученные в последние годы экспериментальные данные послужили основой для разработки различных моделей структуры ЭКМ с усиливающими наполнителями. Одна из таких моделей представлена на рис. 2 [13].

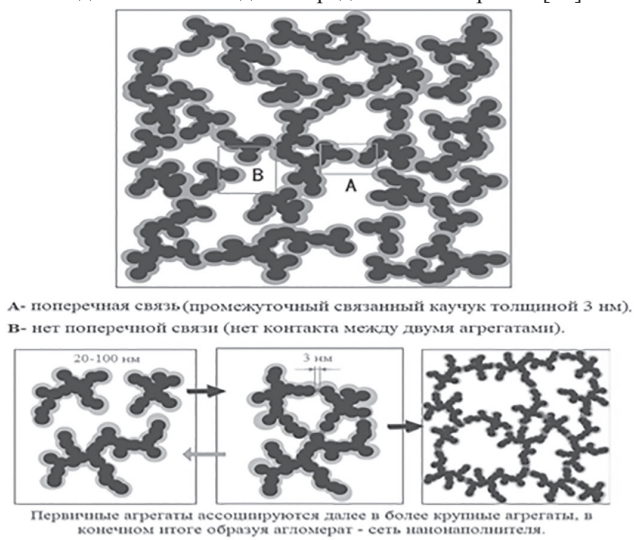


Рис. 2. Структура ЭКМ, усиленного активными наполнителями.

Прочность ЭКМ достигает предельного значения при условии, когда образуется, как это видно из рис. 2, непрерывный каркас из слоев полимера, окружающих частицы наполнителя, идентифицируемый по меньшей подвижности макромолекул и повышенному модулю упругости. Так как непосредственный контакт между частицами наполнителя в ЭКМ отсутствует, можно полагать, что слабые физические связи, о которых говорил Б.А. Догадкин, действительно образуются на межфазной границе каучук–наполнитель. Слой полимера с максимальным модулем упругости, непосредственно прилегающий к поверхности частиц наполнителя, по-видимому, и есть то место, в котором происходит разрушение слабых связей полимер–наполнитель в процессе деформации материала. Этот слой настолько мал по размерам, что не образует отдельной фазы в ее классическом понимании (с границей раздела), так как ни одна из попыток обнаружить такой слой с повышенной температурой стеклования не увенчалась успехом. Однако его действие по перераспределению напряжений распространяется на не-

которое расстояние от поверхности наполнителя, что проявляется в наличии второго полимерного слоя с меньшим модулем, который контактирует с макромолекулами, связанными с поверхностью наполнителя. Сочетание двух этих слоев, по-видимому, и является некоторым демпфером, который обеспечивает выравнивание перенапряжений, возникающих в вершине микротрещин, рост которых, как известно, в большинстве случаев и приводит к разрушению полимерного материала.

Можно полагать, что аналогичным образом должно происходить и усиление пластиков при наличии у них способности к вынужденной эластической деформации. Однако это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Изложенные выше представления о механизме усиления ставят вопрос, а нужна ли вообще цепочечная структура наполнителя для усиления, как это предполагал Б.А. Догадкин? Или можно получить высокопрочный материал с использованием изолированных друг от друга частиц наполнителя при условии формирования непрерывного каркаса, создаваемого за счет слияния усиливающих (более прочных) полимерных слоев вокруг частиц наполнителя в непрерывный каркас, несущий основную нагрузку при разрушении материала? И можно ли получить высокопрочные эластичные материалы с использованием, например, гораздо более дешевых природных минеральных наполнителей по сравнению с ТУ и аморфным диоксидом кремния? Работы, выполненные в последние годы на кафедре «Физики и химии материалов» им. Б.А. Догадкина, а затем на кафедре «Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов» МИТХТ им. М.В. Ломоносова после объединения этих кафедр, позволили установить следующие основные закономерности.

Введение кремнийорганического агента сочетания (аппрета) в резиновые смеси, содержащие минеральные природные наполнители с гидроксильными группами на поверхности (по аналогии с диоксидом кремния) приводит к снижению уровня взаимодействий типа наполнитель–наполнитель (уменьшению эффекта Пейна), повышению степени сшивания вулканизатов и на 30–45% повышает модуль и прочность вулканизатов при растяжении в зависимости от типа наполнителя. Эти эффекты возрастают с ростом содержания в наполнителях гидроксильных групп. Путем обработки природного каолина, который является природным алюмосиликатом, водным раствором щелочи удалось получить новый наполнитель, содержащий в 2–3 раза большее количество гидроксильных групп на поверхности по сравнению с исходным каолином. Его применение в резиновых смесях позволило еще больше увеличить степень сшивания и повысить прочность вулканизатов за счет увеличения количества межфазных химических связей на границе полимер–наполнитель (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические характеристики вулканизатов, содержащих модифицированный и немодифицированный каолины.

Ингредиент	Содержание ингредиентов, масс. ч.			
	100	100	100	100
Бутадиен-стирольный каучук	100	100		
Бутадиен-нитрильный каучук			100	100
Сера	2,5	2,5	2,5	2,5
Сульфенамид Ц	1,5	1,5	1,5	1,5
Альтакс	0,7	0,7	0,7	0,7
ZnO	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2	2	2	2
6PPD	2	2	2	2
TESPT (Si-69)	0	6	0	6
Исходный каолин	50	50	–	–
Модифицированный каолин	–	–	50	50
Физико-механические показатели				
M_{200} , МПа	3,3	5,0	5,2	10,2
σ_p , МПа	7,2	7,8	8,8	13,0
ε_p , %	419	325	328	248
$\Delta\sigma_p$, %	8,3		47,7	
ΔS , %	– 7,9		+ 7,2	
Степень набухания, %	144	113	131	99

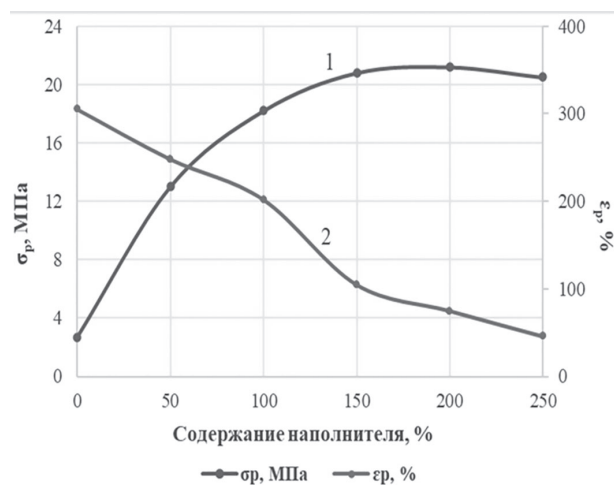


Рис. 3. Влияние содержания модифицированного каолина на основные физико-механические показатели ЭКМ.

Важно отметить, что использование агентов сочетания, снижающих уровень взаимодействий типа наполнитель–наполнитель и повышающих уровень взаимодействий типа наполнитель–полимер приводит, как следует из данных табл. 1, к снижению энергии разрушения эластомерных материалов на величину около 8% (ΔS). Такое же уменьшение энергии разрушения при использовании агентов сочетания наблюдается и для эластомерных материалов, содержащих аморфный диоксид кремния. Эти данные свидетельствуют о том, что вклад взаимодействий типа наполнитель–наполнитель в энергию разрушения эластомерных материалов составляет не менее 8%, так как наблюдаемое снижение происходит при одновременном увеличении энергии разрушения за счет образования межфазных химических связей. Действительно, как следует из данных табл. 1, увеличение содержания в модифицированном наполнителе гидроксильных групп в 2–3 раза приводит к росту энергии разрушения ЭКМ на 7%. Если допустить, что к такому же повышению привело применение межфазного сшивающего агента в случае использования немодифицированного каолина, то вклад взаимодействий типа наполнитель–наполнитель в энергию разрушения ЭКМ можно оценить примерно в 15%. Как видно из данных рис. 3, использование модифицированного каолина позволяет получать вулканизаты с прочностью, приближающейся к прочности ЭКМ, содержащих высокоактивные ТУ и аморфный диоксид кремния.

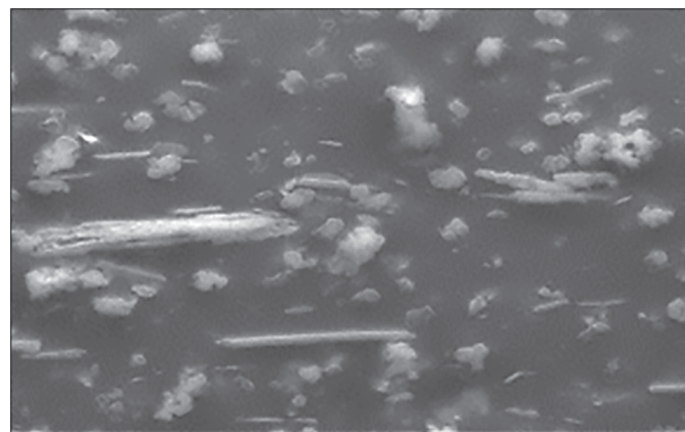


Рис. 4. Электронная микрофотография структуры ЭКМ, содержащего 50 масс.ч. модифицированного каолина на 100 масс.ч. бутадиен-нитрильного каучука.

При этом, как видно из рис. 4, модифицированный каолин имеет микронный размер частиц и не образует в эластомерной матрице ярко выраженных агломератов и цепочечных структур, характерных для высокодисперсного аморфного диоксида кремния.

Однако надо отметить, что если прочность выше 20 МПа достигается в вулканизатах при содержании традиционных усиливающих наполнителей уже около 50 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука, то для достижения такой же прочности для вулканизатов с модифицированным каолином его содержание должно быть увеличено примерно в 3 раза по сравнению с традиционными уси-

ливающими наполнителями. Это обусловлено гораздо меньшей удельной поверхностью модифицированного каолина по сравнению с удельной поверхностью традиционных усиливающих наполнителей. Вулканизаты с модифицированным каолином уступают по величине относительного удлинения при разрыве вулканизатам с техническим углеродом и аморфным диоксидом кремния, так как имеют в своём составе значительно большую долю недеформирующегося наполнителя. Тем не менее, относительные удлинения таких резин в районе 100% вполне допустимы для многих видов резинотехнических изделий и резиновой обуви. Эти более дешёвые материалы должны найти практическое применение, тем более, что они, по сравнению с резинами, наполненными ТУ, имеют меньшие гистерезисные потери и большую динамическую выносливость.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают возможность получения прочных эластомерных материалов за счет усиления их наполнителями с частицами микронного размера, содержащими функциональные группы, способные образовывать прочные межфазные связи на границе раздела полимер–наполнитель. Это открывает новые пути к разработке высокопрочных ЭКМ с большим количеством дешёвых природных минеральных наполнителей, которыми, несомненно, богата наша страна.

Установленные основные закономерности процесса усиления эластомерных материалов позволяют предположить возможность усиления пластиков, способных к вынужденно-эластической деформации и, следовательно, к ориентационному упрочнению в случае достижения достаточного взаимодействия на границе полимер–наполнитель.

На исследование возможности такого усиления пластиков и будут направлены дальнейшие исследования, проводимые в институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА по использованию в полимерных композитах различных минеральных наполнителей.

Литература

1. H.J. Stern in *Vegnettes from the international Rubber Science Hall of Fame (1958–1988): 36 Major Contributors to Rubber Science*, ed. by B. N. Zimmerman (Rubber Division, ACS, Acron, 1989), pp. 193–197. ISBN-13: 978-0912415048.
2. Догадкин Б.А., Лукомская А. И., ДАН СССР.1953. Т. 88, №6. С. 1015–1018; Коллоидный журнал. 1953. Т.15, №3. С.183–187; №4. С. 259–270; Rubber Chemistry and Technology 1955, V. 28, №3. p. 881–884.
3. Муллинз Л. Структура и механические свойства наполненных резин // Каучук и резина. 1968. №7. С. 10–18.
4. Воюцкий С.С., Раевский В.Г., Ягнетинская С.М. Успехи коллоидной химии [Сборник статей / отв. ред. акад. П.А. Ребиндер и д-р хим. наук Г.И. Фуке]; АН СССР. Науч. совет по физ.-хим. механике и коллоидной химии. М.: Наука 1973. С. 339–347.
5. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М: Химия.1980. 288 с.
6. Харламова К.И., Селезнева Л.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 13–18. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18>.
7. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. 1977. 304 с.
8. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия. 1978. 3-е изд. перераб. и доп. 328 с.
9. Усиление эластомеров под ред. Дж Крауса. /перевод с английского под ред. К.А. Печковской. М.: Химия. 1968. 483 с.
10. Roland Rauline. Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same. (Compagnie General des Establishment Michelin). Patent US 005227425A, Jul. 13, 1993; EP 0501227-B1, December 06, 1995.
11. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ/ 2016. 420 с. // Лань: электронно-библиотечная система. URL: <https://e.lanbook.com/book/102101> (дата обращения: 10.06.2025). ISBN 978-5-7882-1918-9.
12. Дорожкин В.П., Мохнаткина Е.Г., Земский Д.Н. Шины. Силанизация. Новосибирск: Академиздат, 2021. 410 с. ISBN 9785604580431.
13. Shinzo Kohjiya, Atsushi Katowice, Yuko Ikeda. Reinforcement of rubber. Visualization of nano filler and the Reinforcing mechanism. Springer Series on Polymer and Composit Materials. 2020. 188 p. DOI:10.1007/978-981-15-3789-9.

Построение монолитной 1D-структуры армированных пластиков с разными типами структур и свойствами

Construction of a monolithic 1D structure of reinforced plastics with different types of structures and properties

Д.А. ТРОФИМОВ¹, Д.А. ЕРМОЛАЕВ², С.И. ШАЛГУНОВ¹,
В.И. СОКОЛОВ¹, А.Н. ТРОФИМОВ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²
D.A. TROFIMOV¹, D.A. ERMOLAEV², S.I. SHALGUNOV¹,
V.I. SOKOLOV¹, A.N. TROFIMOV¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV²

¹ АО «НПО Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл., Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ JSC NPO «Stekloplastik», Andreevka, Moscow Region, Russia

² MIREA – a Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
d.ermolaev@npostek.ru

АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова» является стратегическим партнером кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА) и уже более 30 лет ведет совместные научно-исследовательские работы в приоритетных направлениях по разработке инновационных технологий получения армированных полимерных композиционных стеклопластиков специального назначения, а также по подготовке молодых специалистов и кадров высшей категории – кандидатов и докторов наук.

В работе впервые показано, что единая монолитная структура армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) включает гетерогенную структуру из непрерывного волокна в пространстве, свободный объем и полимерную матрицу, состоящую из трех функциональных составляющих $(B + M) + \Theta$, что определяет их как технологические, так и эксплуатационные свойства. Установлена связь координационного числа гетерогенной структуры из непрерывного волокна (Z) с параметрами полимерной матрицы B и Θ , что позволило предложить новую классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z и Θ , которая практически совпадает с данными ранее проведенной классификации по приведенному геометрическому параметру $a_{ср.г}/d_f$.

Содержание армирующего волокнистого наполнителя и составы АрПКМ для разных типов структур можно рассчитывать по предлагаемым формулам и структурным параметрам Z и Θ , что одновременно учитывает построение гетерогенной 1D-структуры из непрерывного волокна и полимерной матрицы.

Ключевые слова: армированные пластики, 1D-структура АрПКМ, параметры структуры, координационное число, обобщенные параметры, структура полимерной матрицы, классификация АрПКМ

For the first time, it has been shown that the unified structure of reinforced polymer composite materials (RPCM) includes a heterogeneous structure of continuous fiber in space, free volume and a polymer matrix consisting of three functional components $(B + M) + \Theta$, which determines both technological and operational properties. The relationship between the coordination number (Z) of the heterogeneous structure of continuous fiber and the parameters of the polymer matrix B and Θ has been established, which made it possible to propose a classification of RPCM by the structural principle using the parameters Z and Θ , which practically coincides with the data of the previously carried out classification by the reduced geometric parameter $a_{ср.г}/d_f$. The content of fibrous filler and the compositions of RPCM for different types of structures can be calculated using the proposed formulas and structural parameters Z and Θ , which simultaneously takes into account the construction of a heterogeneous 1D structure of continuous fiber and a polymer matrix.

Keywords: reinforced plastics, 1D structure of RPCM, structure parameters, coordination number, generalized parameters, polymer matrix structure, RPCM classification

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-53-56

Построение структуры армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) с заданными параметрами и их классификация по структурному принципу является фундаментальной основой для создания высокопрочных конструкционных изделий различного назначения [1–3].

Ранее нами в работах [4–6] было показано, что разработка алгоритма по созданию 1D-структуры разных типов с заданными свойствами из непрерывных волокон включает три основных этапа: этап 1 – построение гетерогенной структуры из непрерывных волокон в пространстве [5]; этап 2 – формирование и описание свободного объема в гетерогенной структуре из волокон; этап 3 – построение полимерной матрицы в монолитном АрПКМ.

Однако первые два этапа относятся к созданию 1D-структуры из непрерывных волокон в пространстве и не затрагивают собственно получение монолитной структуры АрПКМ, в которой полимерная матрица заполняет свободный объем гетерогенной структуры волокнистого наполнителя и объединяет все элементы структуры композита в единое целое.

Используя основные закономерности по формированию гетерогенной 1D-структуры из непрерывных волокон и свободного объема, полученные ранее в работах [4–6], в настоящей статье рассматриваются вопросы формирования полимерной матрицы, ее функциональное деление на три основные составляющие и создание монолитного АрПКМ с разными типами структур и свойствами.

Предложенная классификация АрПКМ по упаковке непрерывных волокон в пространстве и координационному числу Z_m и Z_i [5], проектирование всех типов структур, начиная с максимально плотной упаковки с $Z_m = 5$, с последующим расширением (разбавлением) системы ($Z_i \rightarrow$ от 5 до 1), а также формирование свободного объема ($V_{св.общ}$), позволяют на количественном уровне в параметрической форме рассматривать построение полимерной матрицы и структуру АрПКМ как единое целое.

В отличие от дисперсного наполнителя, максимальное содержание (φ_{mf}) для волокон (стеклянные, кварцевые, углеродные, базальтовые, керамические и т.д.) при квадратной упаковке составляет 0,785 об.д. ($Z_m = 4$), треугольной – 0,905 об. д. ($Z_m = 6$), а на практике часто используют среднее значение – примерно 0,845 об.д. [5, 6], которое реализуется при $Z_m = 5$.

Общий свободный объем ($V_{св.общ}$) в гетерогенной 1D-структуре, построенной из непрерывных волокон в пространстве, включает, как показано в работе [3], две составляющие (рис. 1):

$V_{св1}$ – при $Z_m = 5$, максимальной упаковке (содержании) непрерывных волокон (φ_{mf}) и расстоянии между волокнами $a_{ср.f} = 0$; $V_{св2}$ – при Z_i (от 4 до 1), разной упаковке (содержании) непрерывных волокон ($\varphi_f < \varphi_{mf}$) и расстоянии между волокнами $a_{ср.f} > 0$.

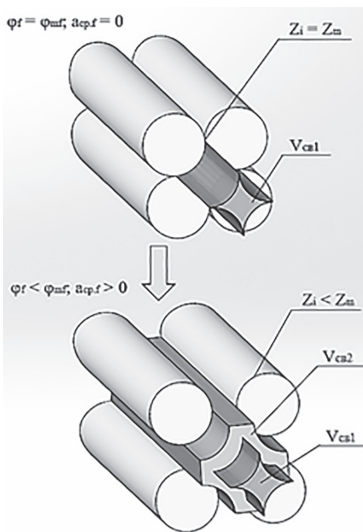


Рис. 1. Структура свободного объема в гетерогенной 1D-структуре из непрерывных волокон.

Общая доля свободного объема в 1D-структуре, построенной из непрерывных волокон в пространстве, составляет:

$$V_{св.общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mf}) + (\varphi_{mf} - \varphi_f), \quad (1)$$

где φ_{mf} – максимальная доля непрерывного волокна при максимальной упаковке с $Z_m = 5$;

φ_f – доля непрерывного волокна при Z_i .

При создании монолитного АрПКМ свободный объем занимает полимерная матрица (связующее на технологической стадии процесса пропитки) и образуется единая структура композиционного материала. Задача технолога на стадии заполнения свободного объема полимерным связующим заключается в получении непористой бездефектной структуры.

Структура свободного объема и ее основные составляющие ($V_{св1}$ и $V_{св2}$) диктуют условия для построения полимерной матрицы и ее деления на две функциональные составляющие.

При заполнении $V_{св1}$ доля полимерной матрицы B находится в замкнутом пространстве между плотноупакованными непрерывными волокнами при Z_m , φ_{mf} и $a_{ср.f} = 0$, что придает всей системе монолитность.

Долю полимерной матрицы B в структуре АрПКМ можно рассчитать по формуле [7, 8]:

$$B = \left[\frac{(1 - \varphi_{mf})}{\varphi_{mf}} \right] \cdot f^2 \varphi_f, \quad (2)$$

где $f^2 = \left(1 + \frac{2\delta}{d_f} \right)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру волокна (d_f).

При контакте двух фаз (волокно–полимер) на границе раздела всегда формируется граничный (межфазный) слой, который по структуре и свойствам отличается от исходных компонентов.

Долю полимерной матрицы в граничном слое M рассчитывают как:

$$M = (f^2 - 1) \cdot \varphi_f \quad (3)$$

С учетом граничного слоя доля полимерной матрицы для заполнения свободного объема $V_{св1}$ при Z_m , φ_{mf} и $a_{ср.f} = 0$ составит:

$$V_{св1} = (B + M) \quad (4)$$

Проектирование АрПКМ с различными типами структур с Z_i от 6–5–4 до 1 сопровождается при $\varphi_f < \varphi_{mf}$ раздвижкой непрерывных волокон до $a_{ср.f} > 0$, а образующийся свободный объем между непрерывными волокнами ($V_{св2}$) заполняет полимерная матрица, доля θ которой составляет [7, 8]:

$$\theta = \frac{(\varphi_{mf} - f^2 \cdot \varphi_f)}{\varphi_{mf}} \quad (5)$$

Для армированных пластиков с диаметром волокна более 5 мкм значение коэффициента f^2 можно принять равным единице ($f^2 = 1$), тогда приведенные формулы (2 и 5) существенно упрощаются.

Таким образом, общую структуру полимерной матрицы в АрПКМ можно разделить по функциональному признаку на три составляющие: $(B + M) + \theta$, которые выполняют разную роль, как в технологическом процессе получения, так и при эксплуатации армированных пластиков.

Полимерную матрицу $[(B + M) + \theta]$ в АрПКМ формирует гетерогенная структура из непрерывного волокна ($a_{ср.f}$, $a_{ср.f}/d_f$, Z_m , $Z_i = 6-5-4...1$, φ_{mf} и φ_f) и свободный объем, образованный элементами армирования ($V_{св1}$ и $V_{св2}$). Предложенные уравнения связывают обобщенные параметры $(B + M)$ и θ с геометрическим параметром $a_{ср.f}/d_f$ (формулы (6) и (7)), координационным числом Z_m , Z_i (формулы (8) и (9)), что позволяет проводить расчеты параметров структуры полимерной матрицы, учитывая характеристики волокнистого наполнителя, его диаметр, содержание и тип гетерогенной структуры.

$$(B + M) = \frac{1 - \varphi_{mf}}{((a_{ср.f}/d_f) + 1)^2} \quad (6)$$

$$\theta = \frac{(a_{ср.f}/d_f)^2 + 2(a_{ср.f}/d_f)}{((a_{ср.f}/d_f) + 1)^2} \quad (7)$$

$$(B + M) = \frac{(1 - \varphi_{mf})}{Z_m} \cdot Z_i \quad (8)$$

$$\theta = 1 - \frac{Z_i}{Z_m} \quad (9)$$

На рис. 2 приведены зависимости обобщенных параметров θ и $(B + M)$ от содержания волокна φ_f (а) и координационного числа Z_m и Z_i (б), а также проведена классификация по значению параметра Z_i при $Z_m = 6-5-4$.

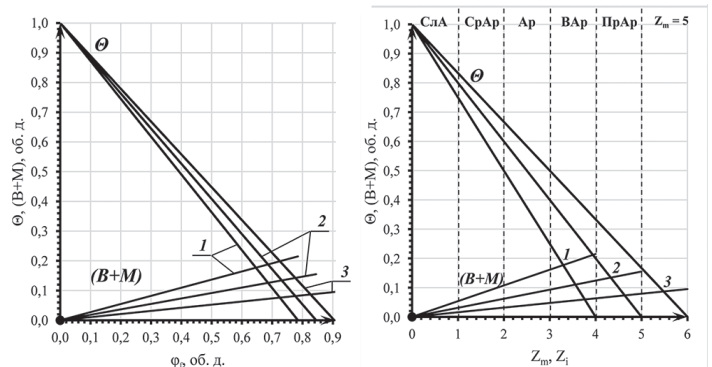


Рис. 2. Зависимость обобщенных параметров θ и $(B + M)$ от содержания волокна φ_f (а) и координационного числа Z_m , Z_i (б) при максимальном содержании волокна φ_{mf} : 1 – 0,785 об.д.; 2 – 0,854 об.д.; 3 – 0,905 об.д.

По мере уменьшения содержания армирующего наполнителя до определенного значения φ_f в структуре АрПКМ начинает преобладать доля полимерной матрицы $B + M$, заключенная в пространстве между волокнами, после чего вследствие расширения (перестроения) системы и уменьшения числа касаний армирующих элементов от Z_m до Z_i возрастает роль объемной доли θ полимерной матрицы.

На зависимостях (рис. 2) наблюдается переход при $(\theta/(B + M) \approx 1)$ для систем с максимальным содержанием армирующего наполнителя φ_{mf} :

Таблица 1. Параметры 1D-структуры и классификация АрПКМ по структурному принципу с учетом координационного числа.

№ п/п	Тип структуры АрПКМ	Классификация по геометрическому параметру $a_{ср.г}/d_f$ [4]		Классификация по координационному числу $Z_m = 5$ и Z_i [5]		Обобщенный параметр, об.д.	
		$a_{ср.г}/d_f$	φ_f , об.д.	Z_m, Z_i	φ_f , об.д.	$(B + M)$, об.д.	Θ , об.д.
1	Предельно-армированные (ПрАр)	0 – 0,125	$\varphi_{f, m} - 0,65$	5 – 4	0,845 – 0,68	0,15 – 0,12	0 – 0,23
2	Высоко-армированные (ВАр)	0,125 – 0,25	0,65 – 0,50	4 – 3	0,68 – 0,50	0,12 – 0,10	0,23 – 0,40
3	Армированные (Ар)	0,250 – 0,50	0,50 – 0,35	3 – 2	0,50 – 0,34	0,10 – 0,05	0,40 – 0,60
4	Средне-армированные (СрАр)	0,50 – 1,0	0,35 – 0,20	2 – 1	0,34 – 0,17	0,05 – 0,03	0,60 – 0,80
5	Слабо-армированные (СлАр)	1,0 – 3,0	0,20 – 0,05	1 – 0	0,17 – 0,05	0,03 – 0,01	0,80 – 0,94
6	Неармированные (НАр)	$a_{ср.г}/d_f > 3,0$	$\varphi_f < 0,05$	$\rightarrow 0$	$\varphi_f < 0,05$	$\leq 0,01$	$\geq 0,94$

при $\varphi_{mf} = 0,785$ об.д. и $Z_m = 4$; Θ и $(B + M) \approx 0,18$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,64$ об.д.; $Z_i = 4-3$;

при $\varphi_{mf} = 0,854$ об.д. и $Z_m = 5$; Θ и $(B + M) \approx 0,135$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,73$ об.д.; $Z_i = 5-4$;

при $\varphi_{mf} = 0,905$ об.д. и $Z_m = 6$; Θ и $(B + M) \approx 0,085$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,83$ об.д.; $Z_i = 6-5$.

Полимерная матрица Θ обеспечивает раздвижку непрерывных волокон на расстояние $a_{ср.г} > 0$, соответственно, улучшает подвижность, пропитку и формуемость АрПКМ.

На рис. 3 приведена зависимость геометрического приведенного параметра $a_{ср.г}/d_f$ от координационного числа Z_i с указанием типа структуры АрПКМ при $Z_m = 5$ согласно ранее предложенной классификации [4, 5].

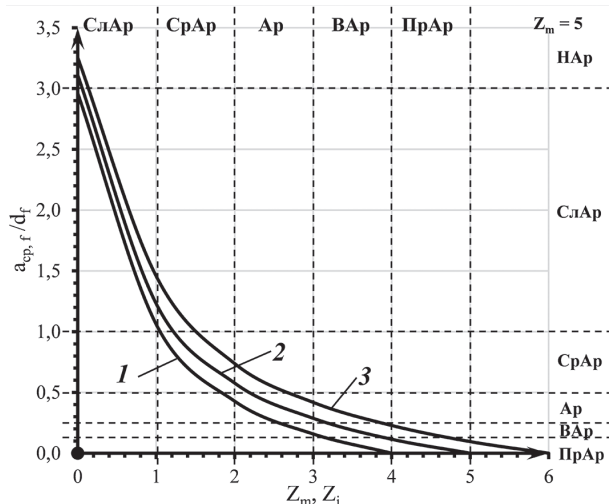


Рис. 3. Зависимость геометрического приведенного параметра $a_{ср.г}/d_f$ от координационного числа Z_m, Z_i при максимальном содержании волокна φ_{mf} : 1 – 0,785 об.д.; 2 – 0,854 об.д.; 3 – 0,905 об.д.

Полученные зависимости (рис. 2 и 3) устанавливают связь между параметрами гетерогенной структуры из непрерывного волокна: координационным числом (Z_i), геометрическим параметром $a_{ср.г}/d_f$ и параметрами полимерной матрицы $(B + M)$ и Θ , что позволяет предложить обобщенную классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z_m, Z_i ; $a_{ср.г}/d_f$ и $(B + M)$, Θ (табл. 1).

Как видно из табл. 1, представленные данные хорошо коррелируют с ранее проведенной классификацией [4] по приведенному геометрическому параметру $a_{ср.г}/d_f$.

Новый подход к описанию и классификации структуры АрПКМ учитывает как пространственную гетерогенную структуру в рамках решетчатой модели (по сечению) упаковки волокон, так и образование свободного объема и функциональное построение полимерной матрицы.

Технологические и эксплуатационные свойства армированных пластиков зависят от типа структуры и изменяются в характерных точках при её перестройке, что связано с параметром Z_i .

Зависимости свойств композиционных материалов от содержания армирующего волокна (φ_f) не дают представления о структуре армированного пластика и ее перестройках с увеличением содержания волокна.

В работе [9] приведены экспериментальные данные по прочностным характеристикам АрПКМ 1D-структуры, которые были нами пересчитаны в зависимости от параметров гетерогенной структуры ($a_{ср.г}/d_f, Z_m, Z_i$) и полимерной матрицы ($\Theta, (B + M)$) (рис. 4).

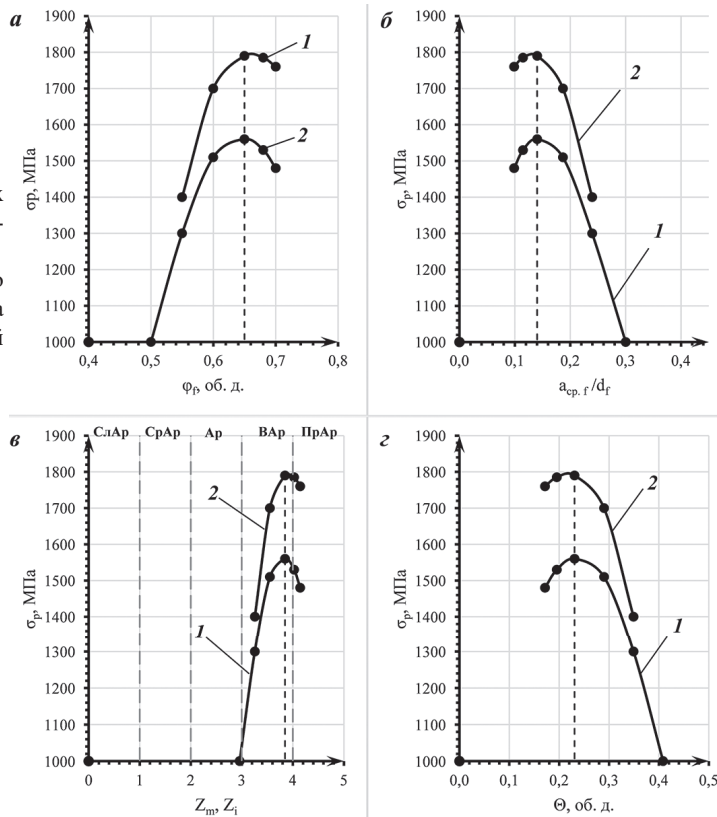


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе жгута ЖС-24/4 (1) и первичной нити (2) от содержания волокна φ_f (а), геометрического приведенного параметра $a_{ср.г}/d_f$ (б), координационного числа Z_m и Z_i (в) и обобщенного параметра Θ (г).

Пластики с $a_{ср.г}/d_f \geq 3,0$; $Z_i \rightarrow 0$ и небольшой долей армирующего волокна со структурой типа НАр практически не используются на практике и в дальнейшем не рассматриваются. Сверхвысокоармированные системы (СВАр) с $a_{ср.г}/d_f < 0,0$; $Z_i \rightarrow Z_m$ сложно формуруются и характеризуются высокой пористостью, также на практике не используются.

Наибольший интерес всегда представляют АрПКМ с максимальными прочностными характеристиками.

Согласно экспериментальным зависимостям (рис. 4) разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе эпоксидного олигомера при использовании жгута марки ЖС-24/4 (кривая 1) и первичной нити (кривая 2), максимальное значение прочности АрПКМ достигается при структуре типа ВАр с $a_{ср.г}/d_f \approx 0,14$; $Z_i = 4 - 3$ (при $Z_m = 5$); $\Theta \approx 0,25$ об.д. и содержании волокнистого наполнителя около 65 об.%.

Практически максимальная прочность в АрПКМ реализуется при соотношении доли полимерной матрицы в пространстве между волокнами $(B + M)$ и в прослойках между волокнами (Θ), равном $\Theta/(B + M) \approx 2$.

Дальнейшее расширение системы, увеличение расстояния $a_{ср.г}$ ($a_{ср.г}/d_f$), уменьшение Z_i и доли полимерной матрицы Θ приводит к снижению прочностных характеристик армированных пластиков (рис. 4).

В табл. 2 представлены физико-механические характеристики углепластиков на эпоксидной матрице и проведена их классификация по структурному принципу с использованием параметров Z_i и Θ [8].

Таблица 2. Свойства армированных углепластиков на эпоксидной матрице с разными типами структур ($\sigma_f = 3000$ МПа, $E_f = 450$ ГПа, $\sigma_{z0} = 100$ МПа, $E_{z0} = 3$ ГПа)*.

Параметры структуры и свойства АрПКМ	Типы структур АрПКМ				
	ПрАр	ВАр	Ар	СрАр	СлАр
Z_m и Z_i	5–4*	4–3	3–2	2–1	1–0
$a_{cp,f} / d_f$	0,0–0,125	0,125–0,25	0,25–0,50	0,50–1,0	1,0–3,0
$a_{cp1,f} / d_f$	0,40–0,525	0,525–0,65	0,65–0,90	0,90–1,4	1,4–3,4
$(B + M)$, об. д.	0,15–0,12	0,12–0,09	0,09–0,06	0,06–0,04	0,04–0,01
Θ , об. д.	0,05–0,23	0,23–0,41	0,41–0,59	0,59–0,76	0,76–0,94
Содержание волокна, об. %.	80–65	65–50	50–35	20–35	20–5
Прочность при растяжении, МПа	1950–2250	2250–1500	1500–1050	1050–600	600–150
Модуль упругости при растяжении, ГПа	295–340	340–225	225–160	160–95	95–25

* выделенные значения соответствуют максимальным физико-механическим характеристикам армированных углепластиков при $Z_i = 4$ ($Z_m = 5$) и $\Theta \approx 0,25$ об. д.

Схема. Классификация армированных (1D - структура) полимерных композиционных материалов (АрПКМ) по структурному принципу



Рис. 5. Классификация армированных (1D-структура) полимерных композиционных материалов по структурному принципу.

На рис. 5 представлена обобщенная классификация армированных пластиков 1D-структуры, которая включает структуру армирующего волокна в пространстве (левая колонка), структуру свободного объема в армирующей системе с $Z_m = 5$ и $Z_i = 4 \dots 1$, структуру полимерной матрицы (правая колонка), объединяющая все элементы в единую структуру АрПКМ разных типов: ПрАр; ВАр; Ар; СрАр; СлАр; НАр. Причем реперные точки для деления АрПКМ на отдельные типы структур установлены на основе научно обоснованного анализа построения решеток с заданным координационным числом ($Z_m = 5$ и $Z_i = 4 \dots 1$) и обобщения огромного многолетнего опыта создания армированных пластиков с комплексом заданных свойств [1–8].

Алгоритм проектирования составов АрПКМ с заданным типом структуры, а, следовательно, с требуемым уровнем технологических и эксплуатационных свойств основан на предложенной выше классификации (рис. 5) и предполагает проведение расчета составов (содержания армирующего наполнителя φ_{mf}) по значениям основных параметров структуры $Z_m = 5$ и $Z_i = 4 \dots 1$, φ_{mf} , $a_{cp,f}/d_f$ и Θ .

Обобщенная классификация армированных пластиков (1D-структура) по структурному принципу наиболее полно отражает процессы поэтапного формирования структуры (армирующий наполнитель \rightarrow свободное пространство \rightarrow полимерная матрица), изменение параметров (Z_m и Z_i , $a_{cp,f}/d_f$, φ_{mf} и Θ) и, как следствие, свойств АрПКМ, что подтверждается большим объемом экспериментальных данных, представленных в научно-технической и патентной литературе.

Литература

1. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые композиты., СПб.: НОТ. 2009. 380 с. ISBN 978-5-91703-009-8.
2. Головкин Г.С., Бунаков В.А., Машинская Г.П. и др. Армированные пластики: справочное пособие / под ред. проф. Г.С. Головкина и В.И. Семенова. М.: Издательство МАИ. 1997. 404 с.

3. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии /под. ред. акад. А.А. Берлина / СПб.: Профессия. 2008. 558 с. ISBN 978-5-93913-130-8.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 3–8. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-5-6-3-8>.
5. Трофимов Д.А., Ермолаев Д.А., Симонов-Емельянов И.Д. Построение гетерогенной 1D-структуры из элементарных волокон в пространстве и классификация армированных полимерных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2025. №2. С. 3–8. DOI: 10.52190/2073-2562-2025-2-3.
6. Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Модель и анализ построения свободного пространства в армирующем материале и оптимизации технологии получения конструкционных изделий из полимерных композитов // Конструкции из композиционных материалов. 2022. №3 (167). С. 18–24. DOI: 10.52190/2073-2562-2022-3-10.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Алексимов Н.В., Шалгунов С.И. Обобщенные параметры структуры армированных пластиков, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55, №4. С. 545–556. DOI: 10.31857/S0040357121040151.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия // Пластические массы. 2022. №1–2. С. 5–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-1-2-5-9>.
9. Кортен Х.Л. Разрушение армированных пластиков / под ред. Ю.М. Тарнопольского, пер. с англ. под ред. Т.Я. Киндаса. М.: Химия. 1967. С. 92–97.

Высокотехнологичные трудногорючие полимерные материалы на основе сэвилена с плотными составами наполнителей-антипиренов и диспергирующей добавкой

High-tech flame-retardant polymeric materials based on EVA with dense compositions of fire-retardant fillers and a dispersing additive

А.А. ПЫХТИН, А.Н. ИВАНОВА

A.A. PYKHITIN, A.N. IVANOVA

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

В работе приводятся данные по созданию высокотехнологичного трудногорючего ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси плотного состава наполнителей-антипиренов марок ЭП 20R и ЭП 2СА с использованием диспергирующей добавки. Рассчитаны соотношения компонентов для получения плотного состава смеси ЭП 20R + ЭП 2СА с параметром φ_m , равным 0,68–0,72 об.д.

Проведены расчеты составов ДНПКМ с разными типами решеток и дисперсных структур. Показано влияние диспергирующей добавки на технологические и физико-механические свойства ДНПКМ.

Предложен оптимальный состав высокотехнологичного трудногорючего ДНПКМ на основе СЭВА и смеси бруситов марок ЭП 20R и ЭП 2СА с диспергирующей добавкой марки SPC 750U.

Ключевые слова: дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы, дисперсная структура, сэвилен, горючесть, минеральные антипирены, диспергирующая добавка, физико-механические свойства

The paper presents data on the creation of a high-tech, flame-retardant dispersed-filled polymer composite material (DFPCM) based on EVA grade 11306-075 and a dense composition mixture of flame retardants grades EP 20R and EP 2CA using a dispersant additive. The ratios of the components are calculated to obtain a dense composition of a mixture of EP 20R + EP 2C with a parameter φ_m equal to 0.68–0.72 v.

Calculations of the compositions of DFPCM with different types of lattices and dispersed structures were carried out. The effect of the dispersing additive on the technological and physical-mechanical properties of DFPCM was shown.

An optimal composition of high-tech, flame-retardant DFPCM based on CEVA and a mixture of EP 20R and EP 2SA brucites with a dispersing additive of the SPC 750U brand is proposed.

Keywords: dispersed-filled polymer composite materials, dispersed structure, sevilen, flammability, mineral fire retardants, dispersing additive, physical-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-57-61

Для создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с повышенной стойкостью к горению используют наполнители-антипирены с низкой токсичностью выделяемых при горении газообразных веществ, например, гидроксиды алюминия, магния, кальция и т.д. [1–3].

Введение достаточно больших количеств дисперсных наполнителей-антипиренов в полимерную матрицу приводит, с одной стороны, к снижению горючести, а с другой – к повышению вязкости и ухудшению переработки композиционного полимерного материала в изделия различными методами [4–7].

Классификация ДНПКМ по типу решеток и дисперсной структуры позволяет связать параметры структуры с комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств [8–13].

В работах [1, 6–13] установлено, что ДНПКМ с тетраэдрическим типом решетки (ТР) с координационным числом $Z \leq 4$ и дисперсной структуры средненаполненной СНС-1 с обобщенным параметром $\theta \geq 0,45$ хорошо перерабатываются методами экструзии и литья под давлением. При значении параметров $Z \geq 5$ и $\theta \leq 0,30$ переработка возможна методами литьевого прессования, каландрования, вальцевания, прессования и штранг-прессования. В этих случаях для повышения технологичности ДНПКМ и улучшения технологических и эксплуатационных свойств следует использовать процессинговые, диспергирующие или реологические добавки [14–18].

В качестве добавок широко используют декабромдифенилоксид ($C_{12}Br_{10}O$), трёхоксид сурьмы (Sb_2O_3), хлорированный парафин ($C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, где $n = 10–30$; $x = 1–7$), тетрахлорфталевый ангидрид ($C_8Cl_4O_3$) и т.д. [19].

Введение безгалогенных наполнителей-антипиренов (гидроксиды металлов алюминия, магния и кальция), которые при термическом разложении выделяют пары воды, приводит к охлаждению горючих газов, разбавлению системы и снижению доступа кислорода в зону горения.

Для получения полимерных композиционных материалов с повышенной стойкостью к горению (категория ПБ-0) необходимо ввести наполнителя-антипирена не менее 45–60 масс.% (22–30 об.% при плотности примерно 2,5 г/см³) [20–22].

Максимально возможное содержание любого дисперсного наполнителя (параметр φ_m), который можно ввести в полимерную матрицу, зависит от размера и формы его частиц [23]. Для создания ДНПКМ, стойких к горению, следует использовать макрочастицы (10–40 мкм) и крупные (более 50 мкм), или же их смесь с микро-частицами (3–10 мкм) и наночастицами (1–100 нм), для создания плотных составов с повышенным значением параметра φ_m [24, 25]. Введение диспергирующих добавок позволяет повысить параметр φ_m и улучшить комплекс технологических и физико-механических свойств ДНПКМ.

Целью данной работы является повышение плотности упаковок дисперсных частиц наполнителя-антипирена (параметр φ_m) в результате создания плотных составов наполнителя и введения диспергирующей (модифицирующей) добавки SPC 750U, влияющей на технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ на основе сополимера этилена с винилацетатом (Сэвилен).

В качестве полимерной матрицы в данной работе был использован сополимер этилена с винилацетатом – сэвилен марки СЭВА 11306–075 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия), с ПТР = 8 г/10 мин

Таблица 1. Характеристики наполнителей-антипиренов на основе гидроксида магния (брустит) марок ЭП 2СА и ЭП 20R.

№ пп	Марка наполнителя-антипирена	Интервал изменения размера частиц, мкм	Средний диаметр частиц, $d_{ср}$, мкм	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, г/см ³	Истинная плотность, $\rho_{ист}$, г/см ³
1	ЭП 2СА	0,6–5,0	2,5	3,50	0,38	2,4
2	ЭП 20R	2–89	45,0	1,23	0,70	2,4

(температура 190°C, нагрузка 2,16 кг, внутренний диаметр капилляра 2 мм).

Наполнителем-антипиреном служили частицы минерала брустита марки ЭкоПирен (ЭП 2СА и ЭП 20R, ТУ 23.99.19-003-93957848-2020) на основе гидроксида магния Mg(OH)₂, производства ООО «РГХО» (Россия). Дисперсно-наполненный полимерный композиционный материал данного состава широко используется при производстве кабельной изоляции.

Для повышения параметра ϕ_m были проведены расчеты плотных составов наполнителя-антипирена, а также использована диспергирующая добавка SPC 750U производства ООО «АТЕКО» (Россия), которая является смесью парафиновых восков.

Форму, размер и распределение частиц по размерам для наполнителей-антипиренов всех марок определяли с использованием лазерного анализатора Malvern Mastersizer 2000 фирмы Malvern Panalytical (Великобритания). Истинную плотность наполнителей определяли по ГОСТ 15139–69, насыпную плотность – по ГОСТ 8735–88 (табл. 1).

В работе [26] было показано, что частицы гидроксида магния имеют чешуйчатую форму с коэффициентом формы $k_e \approx 5$.

Для построения различных типов структур ДНПКМ необходимо экспериментально определить максимальную плотность упаковки дисперсных частиц наполнителя-антипирена (параметр ϕ_m). На кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) РТУ МИРЭА были разработаны методики для определения параметра ϕ_m : по насыпной плотности, кривой уплотнения, пористости (трех концентрациям) и маслосемкости [23, 27, 28]. Результаты определения максимальной упаковки наполнителей-антипиренов марок ЭП 2СА и ЭП 20R приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что для бруститов марок ЭП 2СА и ЭП 20R методика определения обобщенного параметра ϕ_m по насыпной плотности на практике оказалась некорректной. Среднее значение максимального содержания, определенного другими методами, для наполнителя-антипирена марки ЭП 20R составляет около 0,62 об.д., а для марки ЭП 2СА – примерно 0,24 об.д. С уменьшением диаметра частиц брустита с 45 до 2,5 мкм происходит снижение параметра ϕ_m с 0,62 до 0,24 об.д. (примерно в 3 раза), что хорошо соотносится с классификацией частиц по размерам, приведенной в работе [23].

Проектирование составов ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов разных марок ЭП 2СА и ЭП 20R с различными типами решеток (кубическая решетка – КР, тетраэдрическая – ТР, бесконечный кластер – БК и гипотетическая решетка – ГР) и дисперсных структур (высоконаполненная – ВНС, средненаполненная – СНС-2 с пределом текучести и СНС-1 до предела текучести, низконаполненная – ННС, разбавленные системы – РС), проводили согласно алгоритму, приведенному в монографии [23].

С целью повышения значения параметра ϕ_m и создания высокотехнологичных ДНПКМ на основе СЭВА + наполнитель-антипирен представляется целесообразным применение двухфракционного состава. Для этого использовали комплексный наполнитель, состоящий из бруститов марок ЭП 2СА и ЭП 20R с различными размерами частиц, для формирования плотноупакованной системы с высоким значением параметра ϕ_m .

Расчет плотного состава ДНПКМ по непрерывной гранулометрии проводили с использованием методики и формул (1–4), приведенных в работе [30].

Таблица 2. Значения параметра ϕ_m для дисперсных порошков наполнителей-антипиренов марок ЭП 2СА и ЭП 20R.

№ п/п	Марка наполнителя-антипирена	Диаметр частиц $d_{ср}$, мкм	Коэффициент формы частиц, k_e	Значение параметра ϕ_m , об.д.			
				по насыпной плотности	по кривой уплотнения	по трем концентрациям	по маслосемкости
1	ЭП 2СА	2,5	5,0	0,16	0,24	0,23	0,26
2	ЭП 20R	45,0	5,0	0,30	0,62	0,61	0,63

Данные составы предполагают получение плотной упаковки частиц, состоящей из мелких и крупных частиц, при которой мелкие частицы занимают место в промежутках между крупными частицами [23].

Расчет данных составов основывается на оценке относительной пустотности (e) для каждого исходного наполнителя (e_1 и e_2), которую рассчитывают по формуле (1):

$$e = \frac{1 - \phi_m}{\phi_m} \tag{1}$$

Поскольку содержание крупных и мелких частиц в предлагаемой модели меняется линейно, то состав смеси можно представить системой уравнений (2):

$$\begin{cases} \phi_1 e_1 + \phi_2 e_2 * (K_{21}'' + K_{21}'' e_2 - 1) = e_{см}' \\ \phi_1 K_{21} e_1 + \phi_2 e_2 = e_{см}'' \\ \phi_1 + \phi_2 = 1, \end{cases} \tag{2}$$

где K_{21} и K_{21}'' – коэффициенты, зависят от соотношения диаметров ($\psi_{21} = d_2/d_1$) при условии $d_2 \leq d_1$, и их значение рассчитывается как:

$$K_{21}'' = \frac{\psi_{21}(1 + 2\psi_{21})}{\psi_{21}(1 + 2\psi_{21}) + (1 - \psi_{21})^2}, \tag{3}$$

$$K_{21} = \frac{\psi_{21}^2(3 + \psi_{21})}{\psi_{21}^2(3 + \psi_{21}) + (1 - \psi_{21})^3} \tag{4}$$

При различных значениях ϕ_1 и ϕ_2 строят зависимости $e_{см}'$ и $e_{см}''$, а точка пересечения данных прямых характеризует минимальную пустотность и максимальное значение параметра ϕ_m , а также соответствует оптимальному содержанию каждого наполнителя в смеси.

Для проектирования плотного состава в работе были выбраны смеси наполнителей, включающие бруститы марок ЭП 2СА с $d_1 = 2,5$ мкм, $\phi_m = 0,24$ об.д. и ЭП 20R с $d_2 = 45,0$ мкм, $\phi_m = 0,62$ об.д.

Для смеси бруститов марок ЭП 2СА + ЭП 20R минимальная пустотность составила $e_{мин} = 0,32$ при соотношении компонентов $\phi_{н1} = 0,10$ об.д. и $\phi_{н2} = 0,90$ об.д.

Для проверки расчетных данных экспериментально была получена зависимость параметра ϕ_m смеси наполнителей от содержания мелкой фракции (ЭП 2СА) в смеси (рис. 1).

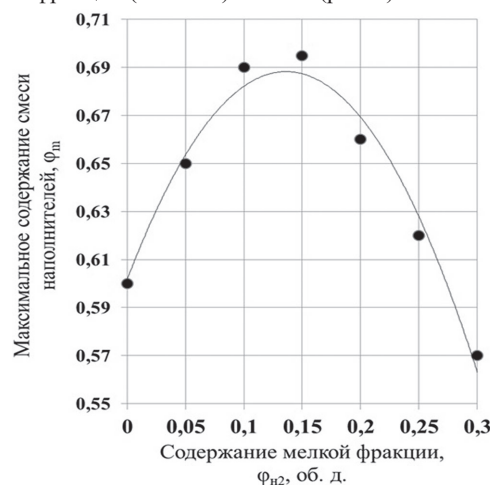


Рис. 1. Зависимость параметра ϕ_m смеси ЭП 20R + ЭП 2СА от содержания мелкой фракции (ЭП 2СА).

Данные по содержанию ЭП 2СА в смеси практически совпадают с расчетными по методу непрерывной гранулометрии, что подтверждает достоверность данной методики.

Таблица 3. Содержание наполнителя плотного состава ЭП 20R + ЭП 2СА, параметры решеток и дисперсной структуры ДНПКМ на основе СЭВА.

Тип решетки	Координационное число, Z_m и Z_i	Содержание наполнителя, φ_n при $\varphi_m = 0,68$	Доля полимерной матрицы θ , об.д.	Доля полимерной матрицы B , об.д.	Тип дисперсной структуры ДНПКМ
КР	8	0,68	0,0	0,32	ВНС
	7	0,60	0,12	0,28	
	6	0,51	0,25	0,24	
ТР	5	0,425	0,375	0,20	СНС-2
	4	0,34	0,50	0,16	
	3	0,255	0,625	0,12	
БК	2	0,17	0,75	0,08	ННС
ГР	≤ 1	$\leq 0,085$	0,875	0,04	РС

Исходя из полученных результатов, минимальная пустотность достигается при содержании частиц брусита марок ЭП 20R (45 мкм и $\varphi_m = 0,62$) и ЭП 2СА (2,5 мкм и $\varphi_m = 0,24$), равном 90 и 10 об.%, соответственно. Для данной смеси двухфракционного плотного состава значение параметра φ_m было принято равным 0,68 об.д. (при содержании ЭП 2СА 10 об.д.), которое использовали при расчете параметров структуры ДНПКМ.

Таким образом, применение плотного состава наполнителя-антипирена позволяет увеличить значение φ_m на 6–10 об.% по сравнению с ЭП 20R (диаметр 45 мкм и $\varphi_m = 0,62$ об.д.), что способствует повышению стойкости к горению и улучшению технологических свойств ДНПКМ.

Содержание наполнителя плотного состава (смесь ЭП 20R + ЭП 2СА) с $\varphi_m = 0,68$ для построения разных типов решеток и дисперсных структур ДНПКМ на основе СЭВА рассчитывали по следующим формулам (5, 6):

- по значению координационного числа решеток:

$$\varphi_n = \frac{\varphi_m * x * Z_i}{Z_m}, \quad (5)$$

- по значению обобщенного параметра θ дисперсной структуры

$$\varphi_n = (1 - \theta) * \varphi_m, \quad (6)$$

где Z_i и Z_m – текущее и максимальное координационное число решетки, при условии $Z_m = 8$, а $Z_i = 7 \dots 1$;

θ – доля полимерной матрицы, формирующая прослойки между частицами наполнителя на расстояние $a_{cp} > 0$ в структуре ДНПКМ.

Для получения трудногорючих (категория ПВ-0) ДНПКМ на основе СЭВА + наполнитель-антипирен в состав материала необходимо ввести около 60 масс.% (37 об.%) минерального наполнителя брусита [1].

Получить такой ДНПКМ с использованием только брусита марки ЭП 2СА с диаметром частиц 2,5 мкм и $\varphi_m = 0,24$ об.д. практически не удается.

С наполнителем марки ЭП 20R (диаметр частиц 45 мкм и $\varphi_m = 0,62$ об.д.) достичь ДНПКМ с категорией стойкости к горению ПВ-0 можно только при максимальном содержании наполнителя с кубической упаковкой частиц ($Z_i = 6-8$). Такие высоконаполненные ДНПКМ (структура ВНС и СНС-2) можно переработать в изделия лишь методом прессования или пресс-литья.

Ранее в работе [4] было показано, что высокотехнологичные ДНПКМ, перерабатываемые методами экструзии и литья под давлением, получают при параметрах дисперсной структуры с $Z \leq 4$ и $\theta \geq 0,45$ об.д.

Проведенные расчеты показывают, что только использование плотных составов наполнителей-антипиренов (смеси ЭП 20R +

ЭП 2СА с $\varphi_m = 0,68$ об.д.) позволяет получить высокотехнологичные и трудногорючие ДНПКМ с $\theta = 0,45$ об.д. при введении 0,37 об.д. (60 масс.%) наполнителя (решетка ТР и дисперсная структура СНС-1).

В работе изучали свойства ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) с разными типами структур и влияние диспергирующей добавки марки SPC 750U.

Для улучшения технологических свойств ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) в состав полимерного материала вводили 0,2 масс.% диспергирующей добавки марки SPC 750U (смесь парафиновых восков), которая в процессе переработки является также эффективной реологической добавкой.

Ранее было показано [23], что введение диспергирующих добавок приводит к увеличению параметра φ_m дисперсных наполнителей примерно на 5 об.%. Тогда при $\varphi_m = 0,68 + 0,05 = 0,73$ об.д. и содержании наполнителя-антипирена 0,37 об.д. обобщенный параметр θ будет равен 0,50 об.д., что, несомненно, улучшит перерабатываемость ДНПКМ методами экструзии и литья под давлением.

ДНПКМ разной структуры и составов получали смешением исходных компонентов на двухшнековом экструдере LabTech LZ80/VS (Labtech Engineering Co. Ltd. (Таиланд). Смешение проводили при температуре расплава 200°C, давлении $P_{cp} = 30$ МПа, скорости вращения шнеков 150 об/мин. Необходимо отметить, что использование диспергирующей добавки существенно облегчает процесс получения ДНПКМ. Так, при получении композиций без модификатора с параметром $\theta \leq 0,50$ об.д. происходит постоянный обрыв стренги при грануляции. Материалы, в состав которых входит диспергирующая добавка SPC 750U, отличаются стабильными процессами экструзии и грануляции даже при значениях $\theta = 0,40$ и 0,20 об.д.

Для определения комплекса физико-механических характеристик ДНПКМ на основе СЭВА + (ЭП 20R + ЭП 2СА) на термопластавтомате Babyplast 6/12(10/25) (CRONOPLAST S.L., Испания) литьем под давлением получали стандартные образцы-лопатки (тип 1, ГОСТ 11262–2017) при температуре расплава 200°C, формы 40°C, давлении впрыска 30 МПа, объеме впрыска 20 мм³.

Образцы из ДНПКМ с параметром $\theta \approx 0,20$ об.д. методом литья под давлением получить не удалось, поскольку при значении данного параметра менее $\theta \leq 0,35$ об.д. происходит многократное возрастание вязкости расплава материала [29], что не позволяет получить монолитные образцы стабильной формы на стандартном оборудовании, даже при высоких температурах.

При получении лопаток тип 1 (согласно ГОСТ 11062–2017) одинакового состава из ДНПКМ с модифицирующей добавкой марки

Таблица 4. Физико-механические свойства ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси наполнителей-антипиренов ЭП 20R + ЭП 2СА.

Тип дисперсной структуры	Доля полимерной фазы, θ , об.д.	Содержание наполнителя, φ_n , об.д.	Прочность при растяжении*, σ_p , МПа	Относительная деформация при разрыве*, ε_p , %
ВНС	0,20	0,54	0,20/1,0	11,5/8,5
СНС-2	0,40	0,4	2,1/7,0	23,25/24,4
СНС-1	0,45	0,37	2,7/8,4	75,0/35,0
СНС-1	0,55	0,30	4,5/8,9	152,0/67,5
СНС-1	0,60	0,27	4,7/8,85	180,0/75,0
ННС	0,75	0,17	5,0/8,0	215,0/100,0
РС	0,90	0,07	6,5/7,7	220,0/175,0
Полимер	1,0	0,0	7,52/7,5	330,0/320,0

* Числитель – ДНПКМ без модификатора; знаменатель – ДНПКМ с модифицирующей добавкой SPC 750U.

SPC 750U и без нее также были отмечены существенные различия во внешнем виде образцов. Образцы без модификатора имеют неравномерную текстуру и матовую шероховатую поверхность, в отличие от гладкой блестящей поверхности образцов с диспергирующей добавкой.

Испытание образцов, полученных методом литья под давлением, проводили в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.

Стандартное отклонение значений прочности при растяжении составило $\pm 5\%$, для деформации при разрыве $\pm 4,5\%$.

На рис. 2 приведены зависимости прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП) плотного состава от обобщенного параметра Θ . С увеличением содержания наполнителя прочность ДНПКМ снижается (кривая 1), однако введение модифицирующей добавки (кривая 2) способствует сохранению прочности полимера до $\Theta \geq 0,45$ и при содержании наполнителя-антипирена плотного состава до 0,37 об.д. (60 масс.%).

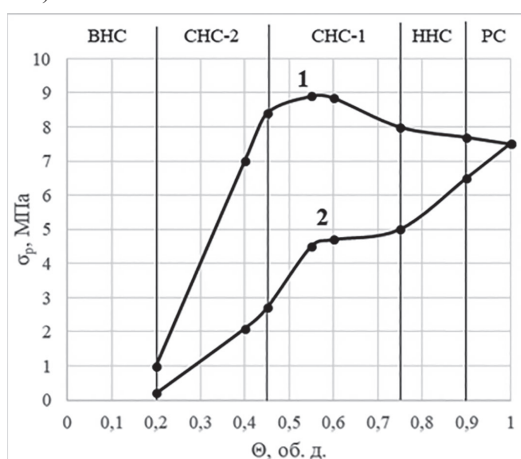


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП 2СА) от обобщенного параметра Θ : 1 – с модификатором SPC 750U; 2 – без модификатора.

При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя-антипирена и переходе к значению обобщенного параметра $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ (СНС-2) происходит снижение значения прочности при растяжении ДНПКМ примерно в 7 раз.

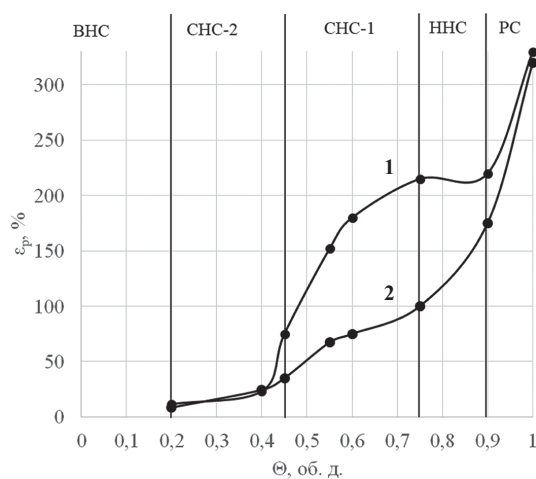


Рис. 3. Зависимость относительной деформации при разрыве ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 и смеси (ЭП 20R + ЭП 2СА) от обобщенного параметра Θ : 1 – с модификатором SPC 750U; 2 – без модификатора.

Деформация при разрыве ДНПКМ снижается при введении дисперсного наполнителя-антипирена с 320 до 10% (рис. 3). Однако введение диспергирующей добавки приводит к образованию плато на кривой 1 в области $0,75 \geq \Theta \geq 0,55$ и замедлению снижения деформации ДНПКМ.

При дальнейшем повышении концентрации полифракционного наполнителя ($0,55 \geq \Theta \geq 0,2$), значения деформации при растяжении становятся идентичными для ДНПКМ с модификатором SPC 750U и без него.

В результате проведенной работы был получен высокотехнологичный трудногорючий ДНПКМ с заданным типом решетки (ТР с $Z \approx 4$) и дисперсной структуры (СНС-1 с $\Theta \approx 0,50$ об.д.) на основе СЭВА с использованием смеси плотного состава (параметр $\varphi_m = 0,68-0,72$) наполнителя-антипирена (ЭП 20R + ЭП 2СА) и диспергирующей добавки марки SPC 750U, который успешно перерабатывается методами экструзии и литья под давлением.

Показано, что для улучшения перерабатываемости ДНПКМ с высоким содержанием дисперсного наполнителя (структуры СНС-2 и ВНС) целесообразно вводить в состав диспергирующие и реологические добавки для повышения параметра φ_m и снижения эффективной вязкости.

Данная работа выполнена в соответствии с техническим заданием НИР – 195-ИТХТ.

Литература

- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18, №2. С. 109–122. DOI 10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122.
- Никитина А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромагнезит + хантит для полимерных материалов // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 37–42. DOI: 10.35164/0554-2901-2018- 7-8-37-42.
- Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение / Бураков Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А. и др. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2020. №12 (247). С. 7–24. DOI 10.35211/1990-5297-2020-12-247-7-24.
- Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
- Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. Проектирование составов и типов структур литьевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 10–12. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12.
- Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Глебова А.А., Ковалева А.Н. Литье под давлением изделий из дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. №10. С. 2–8. DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-10-2-8.
- Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов в новых приведенных параметрах структуры // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. №8. С. 9–17. DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-8-9-17.
- Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Пыхтин А.А. Создание наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами дисперсной структуры, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, №5. С. 627–632. DOI: 10.31857/S0040357122050219.
- Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Ковалева А.Н., Цветкова К.С. Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами // Пластические массы. 2024. №4. С. 31–37. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-04-31-37>.
- Симонов-Емельянов И.Д. Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 9–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10>.
- Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств. // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3. С. 37–46. EDN PEGJQTQ.

12. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 4–7. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7>.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, №6. С. 768–774. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
14. Киндеев О.Н., Высоцкая М.А., Курлыкина А.В. Наполненные битумные композиции в строительной индустрии // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2023. Т. 50, №1. С. 194–206. <https://doi.org/10.21822/2073-6185-2023-50-1-194-206>.
15. Евдокимова Н.Г., Лулева Н.Н. О направлениях использования добавок различной природы для модифицирования свойств битумов // Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал в г. Салавате. 2016. Т. 23, №4. С. 49–62. EDN: XVMUKD.
16. Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Изучение влияния модификаторов на физико-механические свойства полимеров. // ReFocus. 2025. Т. 4, №1. С. 16–20. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14846878>.
17. Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Семиколенов С.В. Модификация клеевых композиций на основе полярных каучуков олигомерным ненасыщенным поликетонам // Журнал СФУ. Химия. 2023. Т. 16, №2. С. 266–275. EDN YBDGBZ.
18. Гафуров Д.Н., Каримова Г.Ш., Бозорова Н.Х. Физико-механические свойства композитов ПП + АП реологические и деформационно-прочностные характеристики композитов // ReFocus. 2025. Т. 4, №1. С. 21–23. <https://doi.org/10.5281/zenodo.14846878>.
19. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А. и др. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2022. Т. 14, №2. С. 156–161. DOI 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161.
20. Фомин Д.Л., Мазина Л.А., Дебердеев Т.Р. и др. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15, №18. С. 104–106. EDN: PIAZNX.
21. Hornsby P.R., Watson C.L. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide // Polymer Degradation and Stability. 1990. Т. 30, N1. С. 73–87. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90118](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90118).
22. Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13, №6. С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
23. Симонов-Емельянов И.Д. Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы. С-Пб.: Профессия, 2024, 280 с.
24. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы, 2020. №1–2. С. 4–7. DOI:10.31857/S0040357120060214.
25. Константинова Н.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шебеко А.Ю. и др. Структура и воспламеняемость полимерных композиционных покрытий для наливных полов // Пластические массы. 2019. №3–4. С. 50–54. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-50-54.
26. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. Т.1. С. 8–13. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13.
27. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
28. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах. Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
29. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22>.
30. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Основы создания композиционных материалов: учебное пособие. М.: Издательство Московского института химического машиностроения. 1986. 85 с.

Максимальная плотность упаковки дисперсных частиц – основа для моделирования структуры полимерных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами

The maximum packing density of dispersed particles is a key parameter for the mathematical modeling of the structure of polymer composite materials

К.И. ХАРЛАМОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.I. KHARLAMOVA, I.D. SIMONOV-EMELYANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – a Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
kharlamki@gmail.com

Основным параметром для моделирования различных типов дисперсной структуры полимерных композиционных материалов в соответствии с обобщенной моделью [1] является максимальная плотность упаковки частиц наполнителя в объеме (параметр φ_m , об.д.).

В работе представлены основные методики для определения максимальной плотности упаковки дисперсных наполнителей: по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по масло- и олигомероемкости, по пористости (метод трех концентраций) наполненного материала.

Проведен сравнительный анализ полученных результатов для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с частицами разного размера и предложены рекомендации по выбору методик для различных наполнителей.

Ключевые слова: параметр максимального содержания наполнителя, дисперсные наполнители, упаковка частиц, дисперсная структура, параметры структуры, полимерные композиционные материалы

The main parameter for modeling various types of dispersed structure of polymer composite materials in accordance with the generalized model [1] is the maximum packing density of filler particles in volume (parameter φ_m , volume fraction).

The paper presents various methods for determining the maximum packing density of dispersed fillers: by bulk density, by compaction curve, by oil and oligomer capacity, and by porosity (three-concentration method) of the filled material. A comparative analysis of the results obtained for dispersed fillers based on silicon dioxide with different particle sizes was conducted, and recommendations were provided for selecting the methods for different fillers.

Keywords: maximum filler content parameter, dispersed fillers, particle packing, dispersed structure, structure parameters, polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-62-66

Введение

Создание полимерных композиционных материалов следует начинать с проектирования и расчета параметров гетерогенной гетерофазной структуры дисперсного наполнителя с целью получения ДНПКМ с заданным типом структуры и свойствами.

В научно-технической литературе представлены основные теоретические и технологические подходы к моделированию дисперсных структур, основанные на построении решеток из дисперсных частиц, теории перколяций и фрактальной геометрии [2–4].

Одними из наиболее эффективных теоретических обоснований для построения дисперсной структуры являются обобщенная модель дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и построение решеток из дисперсных частиц наполнителя в пространстве, представленные в монографии [1].

Для построения всех типов решеток и дисперсных структур ДНПКМ необходимо иметь данные о максимальной плотности упаковки частиц наполнителя, которую надежно можно определить в настоящее время практически только экспериментальными методами.

Параметр максимальной плотности упаковки (φ_m) положен в основу проектирования дисперсных структур в терминах решеток и обобщенных параметров [4–8]. Такой подход позволяет совокупно учесть все основные характеристики дисперсных наполнителей: форму, размер, распределение частиц по размерам, упаковку, пористость, плотность и др.

Параметр упаковки дисперсных частиц ранее был использован в работах Б.И. Шкловского, Пьер-Жиль Де Жена, посвященных теории решеток и перколяции [5, 6]. Ими было предложено опи-

сание модельной структуры, создаваемой дисперсными частицами (шарообразными) с помощью двух основных параметров: Z – координационное число (число касаний частиц в объеме) и $k_{уп}$ – плотность упаковки частиц в объеме.

В работах [1, 7] показано, что использование параметра φ_m является необходимым условием для корректного проектирования составов и структур ДНПКМ, в связи с тем, что его значение для каждого наполнителя зависит от множества факторов, таких как природа, форма, размер, распределение частиц по размерам, площадь поверхности, плотность частиц и др.

Параметр φ_m является «визитной карточкой» для каждого дисперсного наполнителя, который может быть определен экспериментально.

На кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА – Российский технологический университет) в течение многих лет ведутся работы по разработке подходов к моделированию реальных дисперсных структур полимерных композиционных материалов [4–8]. В ходе развития теоретических представлений о построении дисперсных структур коллективом кафедры под руководством профессора И.Д. Симонова-Емельянова был разработан и внедрен ряд методик для экспериментального определения максимальной плотности упаковки дисперсных частиц, каждая из которых обладает своими преимуществами и недостатками.

Определение параметра максимальной плотности упаковки дисперсных частиц может быть проведено следующими основными методами:

по насыпной плотности; по кривой уплотнения; по масло- и олигомерности; по пористости ДНПКМ (метод трех концентраций).

Целью данной статьи является анализ представленных методик определения параметра максимальной плотности упаковки для частиц разных размеров (от крупных до наночастиц) и рассмотрение их особенностей и областей применения.

Методика определения максимальной плотности упаковки дисперсных частиц по насыпной плотности

Самым доступным и наиболее распространенным в научной и технической литературе способом определения параметра максимальной плотности упаковки дисперсных частиц наполнителя ($k_{уп}$) является метод, основанный на отношении насыпной плотности к истинной [7]:

$$k_{уп} = \frac{\rho_{нас}}{\rho_{ист}}, \quad (1)$$

где $\rho_{нас}$ – насыпная плотность дисперсного наполнителя (ГОСТ 11035.1–93), $\rho_{ист}$ – истинная плотность вещества наполнителя, определяемая пикнометрическим методом (ГОСТ 15139 – 69).

Однако, несмотря на достаточную простоту методики, она обладает значительными ограничениями в использовании. Так, с уменьшением размера дисперсных частиц с 250 мкм до 64 нм наблюдается существенное снижение значения их насыпной плотности – примерно в 12 раз (табл. 1). Такая тенденция, в первую очередь, связана с тем, что дисперсные частицы с диаметром менее 50 мкм склонны к образованию арочных структур и агломерации, что приводит к получению некорректных результатов для микро- и наночастиц [7].

Значения максимальной плотности упаковки ($k_{уп}$) дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния с разным размером частиц, полученные по насыпной плотности, приведены в табл. 1. Следует отметить, что коэффициент максимальной плотности упаковки ($k_{уп}$) дисперсных частиц приравняется к максимальному содержанию дисперсной фазы в ДНПКМ (параметр φ_m), т.е. $k_{уп} \approx \varphi_m$.

Анализ представленных данных подтверждает, что метод определения значения $k_{уп}$ по насыпной плотности можно использовать только для крупных и макрочастиц с диаметром не менее 40–50 мкм (ошибка не более 10%).

Для получения истинных значений для дисперсных микро- и наночастиц необходимо использовать другие методы определения параметра $k_{уп}$, позволяющие разрушать арочные структуры и образующиеся агломераты.

Методика определения максимального содержания дисперсного наполнителя по кривой уплотнения под давлением

Определение максимальной плотности упаковки порошкообразных частиц по кривой уплотнения [6] является наиболее универсальным методом в связи с возможностью проведения исследований для дисперсных частиц в любом размерном диапазоне от крупных до наночастиц.

При уплотнении дисперсных наполнителей под давлением (кривые уплотнения) происходит увеличение насыпной плотности ($\rho_{нас}$), зависящее от значения прикладываемого давления $p_i = f(P_{упл})$, в результате уменьшения свободного объема в гетерогенной структуре наполнителя, разрушения арочных структур, деформирования и разрушения рыхлых агломератов из частиц и, наконец, разрушения собственно частиц наполнителя.

Максимальная плотность упаковки дисперсного наполнителя $k_{уп,i}$ является функцией давления уплотнения:

$$k_{уп,i} = \frac{\rho_{нас} \cdot f(P_{упл})}{\rho_{ист}}, \quad (2)$$

где $f(P_{упл}) = \rho_i$ – текущее значение плотности как функция уплотняющего давления ($P_{упл}$).

Примеры экспериментально полученных кривых уплотнения для дисперсных частиц диоксида кремния разного размера представлены на рис. 1. Для всех наполнителей начальной точкой отсчета на кривой уплотнения является значение насыпной плотности ($\rho_{нас}$), определяемое согласно ГОСТ 21119.6–92.

Кривые уплотнения дисперсных порошков под давлением характеризуются наличием трех основных участков (рис. 1 и 2):

Участок I – линейная возрастающая зависимость $k_{уп,i} = f(P_{упл})$; наблюдается уплотнение дисперсного порошка и уменьшение свободного объема в результате разрушения арочных структур;

Участок II – переходный, на котором с увеличением $k_{уп,i}$ происходит уменьшение свободного объема в результате деформирования и разрушения рыхлых агломератов из частиц;

Участок III – с практически постоянным значением $k_{уп,i} = f(P_{упл})$, что характеризует формирование максимально плотной упаковки данного наполнителя в объеме (может происходить разрушение собственно частиц).

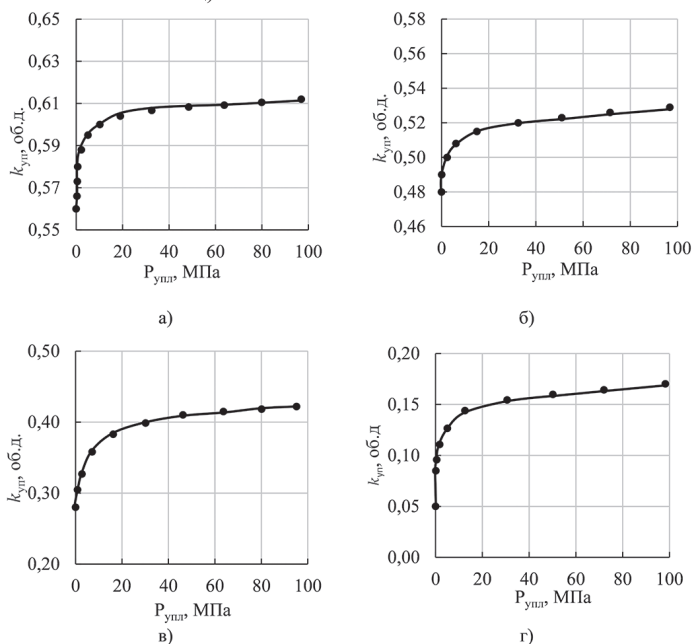


Рис. 1. Зависимости максимальной плотности упаковки дисперсного наполнителя от давления: а) для модельного наполнителя марки МСП-55 (микрошарики стеклянные полнотелые, $d_{ср} = 55$ мкм); б) для макрочастиц (кварц молотый пылевидный марки А, $d_{ср} = 20$ мкм); в) для микрочастиц (тонкомолотая кварцевая мука марки SF800, $d_{ср} = 3$ мкм); г) для наночастиц (белая сажа марки БС-50, $d_{ср} = 64$ нм).

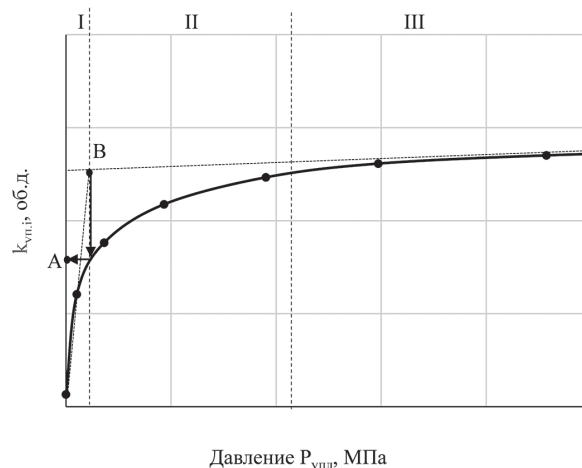


Рис. 2. Схема определения параметра максимальной упаковки $k_{уп,m}$ дисперсного наполнителя по кривой уплотнения под давлением.

Многочисленные эксперименты показали, что за максимальную упаковку следует принять значение $k_{уп,m}$ в точке (А), которая находится как проекция на ось ординат точки пересечения экспериментальной кривой и касательной (В), проведенной к участку III.

В табл. 1 представлены полученные значения максимальной плотности упаковки дисперсных частиц на основе диоксида кремния SiO_2 разного размера.

В зависимости от размера частиц ($d_{ср}$) их уплотнение (изменение объема) под давлением от насыпной до максимальной плотности упаковки составляет разное значение:

- для крупных и макрочастиц (25–50 мкм) – от 3 до 6%;
- для макрочастиц размером около 10 мкм – 30–35%;
- микрочастиц (~ 3 мкм) – примерно до 58%;
- наночастиц (менее 100 нм) примерно 60–70%.

С уменьшением размера частиц от 50 до 0,1 мкм доля объема, на который уплотняется дисперсный наполнитель, возрастает с 3 до 70%. Это доказывает, что происходит агломерация частиц

Таблица 1. Значения максимальной плотности упаковки ($k_{уп.м}$, об.д.) для дисперсных наполнителей с разным размером частиц на основе SiO₂, полученные разными методами.

Наполнитель, марка	$d_{ср}$, мкм	$\rho_{нас}$, г/см ³	$\rho_{ист}$, г/см ³	Значение параметра упаковки частиц $k_{уп.м}$, об.д.		Δ , %
				по насыпной плотности	по кривой уплотнения	
МСП-250 – микрошарики стеклянные полнотелые товарная фракция 100–300 мкм	250	1,47	2,45	0,60	0,62	3
МСП-55 – микрошарики стеклянные полнотелые товарная фракция 40–70 мкм	55	1,37	2,45	0,56	0,60	6
Кварц молотый пылевидный марки 20	20	0,90	2,65	0,34	0,50	32
Кварц молотый пылевидный марки 10	10	0,73	2,65	0,28	0,43	35
Тонкомолотая кварцевая мука марки SIKRON SF300	10	0,73	2,65	0,28	0,44	36
Тонкомолотая кварцевая мука марки SIKRON SF800	3	0,42	2,65	0,16	0,38	58
Белая сажа БС – 50	0,064	0,12	2,30	0,05	0,16	69

Примечание: Δ , % – ошибка эксперимента от значения, определенного по насыпной плотности.

дисперсных наполнителей с уменьшением их размера с образованием рыхлых, однако достаточно прочных агломератов из наночастиц (например, БС-50), которые выдерживают давление до 100 МПа и более. Причем выход кривой уплотнения на плато для дисперсных наполнителей во всем исследованном диапазоне размеров частиц наблюдается при давлении порядка 20–40 МПа, что связано в данном случае с физико-механическими характеристиками диоксида кремния.

Следует отметить, что для наночастиц ($d \leq 100$ нм) значение параметра $k_{уп.м}$ не превышает примерно 0,15–0,20 об.д., а пустотность достигает 80–85% и сохраняется даже при очень высоких давлениях – более 200 МПа.

Можно считать, что макроструктура дисперсного наполнителя, построенная из агломератов частиц сложной структуры, является стабильной и достаточно прочной, что связано с построением в пространстве квазикристаллических решеток, которые могут не разрушаться в технологических процессах смешения и переработки, особенно при небольших напряжениях и скоростях сдвига (примерно до 10^2 с⁻¹).

Несмотря на универсальность данного метода, представленные данные не позволяют учесть внутреннюю открытую пористость дисперсных частиц, что может приводить к отклонению экспериментально установленного значения максимальной плотности упаковки от реального значения при построении структуры ДНПКМ. В этом случае полимерное связующее может заполнять, не заполнять или частично заполнять открытые поры дисперсной частицы, что оказывает влияние на структурообразование в ДНПКМ.

Таким образом, метод определения $k_{уп.м}$ по кривой уплотнения отличается наибольшей универсальностью, доступностью и позволяет получить достаточно корректные значения $k_{уп.м}$ для дисперсных наполнителей практически всех размеров – от крупных до нано.

Методика определения максимальной плотности упаковки дисперсного наполнителя по масло- и олигомероемкости

В промышленности широко используются методики для определения маслоемкости и абсорбции для дисперсных частиц различной природы:

ГОСТ 21119.8-75 – Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслоемкости;

ГОСТ 25699.5-90 – Углерод технический (ТУ) для производства резины. Метод определения абсорбции дибутилфталата.

Параметр маслоемкости (X , г/г или г/100 г) твердых порошкообразных пигментов широко применяют для определения способности поглощать и удерживать низковязкую жидкость (масло) дисперсными порошками. В качестве рабочей жидкости при определении маслоемкости, как правило, используют льняное рафинированное масло (ГОСТ 5791–81) с плотностью = 0,98 г/см³ и вязкостью 0,929 Па·с, которое хорошо смачивает порошки пигментов (наполнителей) и применяется для приготовления масляных красок [7]. Особенностью данной методики можно считать возможность проникания низковязкой жидкости в пористую структуру наполнителя.

При определении маслоемкости фиксируют количество льняного масла (дисперсионная среда) для перевода дисперсного порошка

пигмента (дисперсного наполнителя) в монолитную дисперсную систему («пасту»).

По полученным данным определяют объемный расход льняного масла (V_M) на навеску дисперсного наполнителя (m_H) и рассчитывают маслоемкость (X) в граммах на 100 г пигмента (наполнителя) по формуле (ГОСТ 21119.8 – 75; ISO 787/5–80) [7]:

$$X = \frac{\rho_M \cdot V_M}{m_H} \cdot 100 \text{ [г/100 г]} \quad (3)$$

Разработанная нами методика, в отличие от ГОСТ (образование пасты), заключается в использовании нового четкого геометрического критерия – формирование наполнителем, смоченного льняным маслом (или олигомером), монолитного шара (рис. 3) [7].

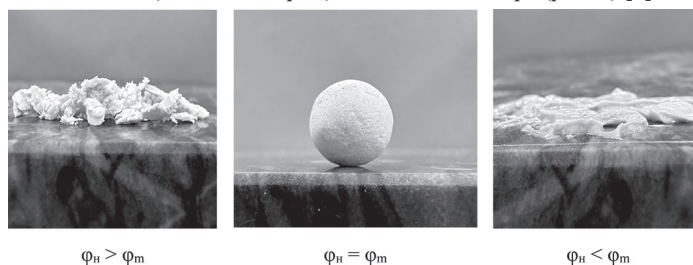


Рис. 3. Формирование рассыпающейся композиции с $\phi_n > \phi_m$ (а), монолитного шара с $\phi_n = \phi_m$ (б) и текучей пасты с $\phi_n < \phi_m$ (в) из дисперсного диоксида кремния с $d = 3$ мкм при введении льняного масла [7].

Нами впервые предложено по полученным экспериментальным данным о маслоемкости (X) или олигомероемкости дисперсных наполнителей рассчитывать значение параметра ϕ_m , по предлагаемым формулам [7]:

$$\phi_m = \frac{100}{X + 100} [\text{масс. д.}], \quad (4)$$

$$\phi_m = \frac{100 \cdot \rho_M}{X \cdot \rho_H + 100 \cdot \rho_M} [\text{об. д.}] \quad (5)$$

При определении маслоемкости известны объем (V_M), масса (m_M), плотность льняного масла (ρ_M) и наполнителя (m_H и ρ_H), что позволяет рассчитать по этим данным значение параметра ϕ_m , обеспечивающего получение монолитной дисперсной системы (шар):

- в массовых долях:

$$\phi_m = \frac{m_H}{m_H + m_M} [\text{масс. д.}], \quad (6)$$

- в объемных долях:

$$\phi_m = \frac{\frac{m_H}{\rho_H}}{\frac{m_H}{\rho_H} + \frac{m_M}{\rho_M}} [\text{об. д.}] \quad (7)$$

Однако для более корректного определения значения параметра ϕ_m необходимо контролировать пористость, получаемого шара.

Таким образом, предлагаемая усовершенствованная методика по определению маслоемкости дисперсных наполнителей (образование монолитного шара (ГОСТ 21119.8–75) впервые позволила по экспериментальным данным о маслоемкости (олигомероемкости) с минимальными погрешностями определить параметр ϕ_m , который учитывает форму, размер, упаковку, удельную поверхность и распределение частиц по размерам для реальных наполнителей.

Таблица 2. Значения параметра ϕ_m различных наполнителей на основе диоксида кремния, полученных разными методами.

Наполнитель, марка	$d_{ср}$, мкм	Значение параметра упаковки частиц $k_{уп.м.}$, об.д.		Значение параметра ϕ_m , об.д.	
		по насыпной плотности	по кривой уплотнения	по маслосемкости	по олигомероемкости
МСП-20	250	0,60	0,62	0,56	0,62
МСП-55	55	0,56	0,60	0,55	0,60
Кварц А	25	0,48	0,52	0,48	0,50
Кварц 20	20	0,34	0,50	0,48	0,50
Кварц 10	10	0,28	0,43	0,41	0,43
Кварцевая мука SF300	10	0,28	0,44	0,47	0,45
Кварцевая мука SF800	3	0,16	0,38	0,37	0,39
Белая сажа БС-50	0,064	0,05	0,16	0,15	0,16

Аналогично для определения параметра ϕ_m углеродного наполнителя (ТУ) можно использовать данные по абсорбции дибутилфталата.

Преимуществом методики определения максимальной доли наполнителя (параметр ϕ_m) по маслосемкости (X) или олигомероемкости является возможность её применения для жидких компонентов разной природы – мономеров, олигомеров, растворов полимеров и т.д. К сожалению, эта методика не может быть использована для высоковязких расплавов полимеров (термопластов).

На рис. 4 показана зависимость маслосемкости (X) от размера частиц и параметра ϕ_m от маслосемкости для исследованных наполнителей на основе диоксида кремния.

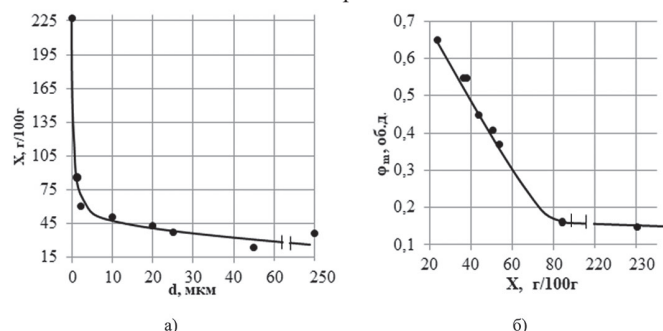


Рис. 4. Зависимость параметра X от размера частиц $d_{ср}$ (а) и параметра ϕ_m от маслосемкости X (б) для дисперсных наполнителей на основе диоксида кремния SiO_2 с разным размером частиц.

Для создания ДНПКМ в качестве компонентов связующего часто используются жидкие низковязкие олигомеры, которые можно предложить для замены льняного масла при определении маслосемкости и параметра ϕ_m [7–8].

Замена льняного масла на жидкий низковязкий олигомер (олигомероемкость) позволяет приблизить формируемую дисперсную систему к реальным условиям получения ДНПКМ и, таким образом, повысить надежность результатов.

Определение максимального содержания дисперсного наполнителя по пористости ДНПКМ (метод трех концентраций)

Широко известно, что пористость в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах оказывает значительное влияние на комплекс физико-механических характеристик изделий. Причем образование пор в композиционных материалах возможно за счет введения пористых наполнителей, увеличения содержания наполнителя выше максимального и изменения технологических параметров.

При достижении высоких содержаний наполнителя в системе количества связующего становится недостаточно для заполнения пространства между частицами, что приводит к резкому увеличению пористости в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах.

Метод определения максимального содержания наполнителя по трем концентрациям заключается в получении трех составов ДНПКМ с разной концентрацией наполнителя путем смешения его в расплаве с термопластом. Концентрации наполнителя выбираются таким образом, чтобы одна из них содержала наименьшее количество наполнителя (зависит от параметра ϕ_m), а две других – количество наполнителя, близкое или выше параметра ϕ_m , определенного другим методом.

Для полученных ДНПКМ определяют плотность образцов и рассчитывают пористость по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{экс}}{\rho_{ПКМ}}\right) * 100\%, \quad (8)$$

где $\rho_{ПКМ}$ – расчетная плотность полимерного композиционного материала, а $\rho_{экс}$ – экспериментально установленная плотность ДНПКМ.

Расчетную плотность ДНПКМ определяют по формуле:

$$\rho_{ПКМ} = \phi_H \cdot \rho_H + \phi_{ПМ} \cdot \rho_{ПМ}, \quad (9)$$

где ϕ_H – объемное содержание дисперсного наполнителя, ρ_H – истинная плотность наполнителя, $\phi_{ПМ}$ – объемное содержание полимерной матрицы, $\rho_{ПМ}$ – истинная плотность ДНПКМ.

На рис. 5 показаны зависимости пористости $\Pi = f(\phi_H)$ для ДНПКМ на основе ПЭНП и наполнителей с разным размером частиц при трех различных концентрациях, которые выбраны из условия формирования разной дисперсной структуры.

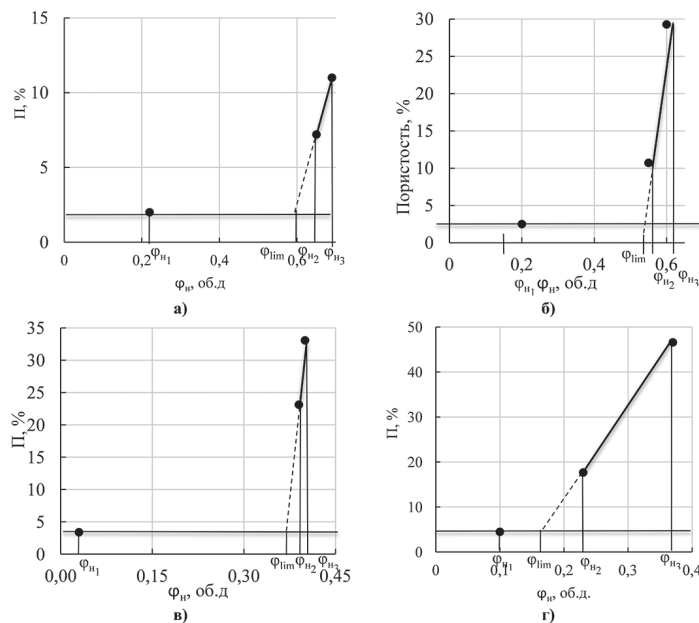


Рис. 5. Зависимость пористости (Π) от содержания наполнителя (ϕ_H) для: а – модельного наполнителя МСП-55 с $d_{ср} = 55$ мкм; б – макрочастиц кварца марки А с $d_{ср} = 25$ мкм; в – микрочастиц SF800 с $d_{ср} = 3$ мкм; г – наночастиц БС-50 с $d_{ср} = 64$ нм.

Параметр ϕ_m (ϕ_{lim}) определяют как точку пересечения прямой, проведенной через точку ϕ_{H1} параллельно оси абсцисс, и прямой, проведенной через точки ϕ_{H2} и ϕ_{H3} .

Следует отметить, что метод определения параметра ϕ_m по пористости ДНПКМ (трех концентрациях) является наиболее трудозатратным, а также требует для реализации дорогостоящего технологического оборудования. Однако этот метод позволяет определить максимальную плотность упаковки (содержание) дисперсных частиц в высоковязких термопластичных матрицах. Кроме того, проведение смешения полимерной матрицы с дисперсным наполнителем в ходе получения ДНПКМ позволяет разрушать агломераты и более качественно распределить частицы наполнителя в системе за счет напряжения сдвига и учесть, таким образом, изменение структуры агломерата в ДНПКМ.

Использование метода определения параметра ϕ_m по пористости ДНПКМ будет оптимальным в случае, когда необходимо оценить упаковку дисперсного наполнителя в полимерных матрицах, отличающихся высокой вязкостью, а также он может служить для

оценки качества смешения и распределения частиц в полимерной матрице. С увеличением параметра ϕ_m качество смешения дисперсного наполнителя с полимерной матрицей улучшается.

Заключение

Определение параметра максимальной плотности упаковки дисперсных частиц является необходимым и основным этапом проектирования составов с разными типами дисперсных структур и свойствами ДНПКМ.

Корректное определение параметра ϕ_m в настоящее время возможно исключительно экспериментальными методами: по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по масло- и олигомероемкости и по пористости (метод трех концентраций).

В качестве примера в табл. 2 представлены экспериментальные значения максимальной плотности упаковки для дисперсных наполнителей разного размера на основе диоксида кремния SiO_2 , полученные различными методами.

Анализ данных табл. 2 подтверждает, что метод определения значения $k_{\text{уп.м}}$ по насыпной плотности дисперсных наполнителей можно использовать только для крупных и макрочастиц с диаметром не менее 40–50 мкм (ошибка не более 10 %).

Метод определения $k_{\text{уп.м}}$ по кривой уплотнения отличается наибольшей универсальностью и позволяет получить достаточно корректные значения $k_{\text{уп.м}}$ для дисперсных наполнителей практически всех размеров – от крупных до нано.

Преимуществом методики определения максимальной доли наполнителя (параметр ϕ_m) по маслоемкости и олигомероемкости является возможность применения её для исходных жидких компонентов разной природы – мономеров, олигомеров, растворов полимеров и т.д.

Проведенные многочисленные исследования на наполнителях различной природы, формы и размера частиц позволили представить усредненные значения $k_{\text{уп.м}}$ и параметра ϕ_m (об.д.) для жестких наполнителей с разными размерами частиц для проектирования различных типов дисперсных структур и составов ДНПКМ (табл. 3).

Таблица 3. Значения параметра ϕ_m (об.д.) для дисперсных наполнителей с разным размером частиц.

Частицы	Размер частиц	$k_{\text{уп.м}}, \phi_m, \text{об.д.}$
Наночастицы (НЧ)	1–100 нм	0,05–0,20
Ультрадисперсные (УДЧ)	0,1–1,0 мкм	0,20–0,255
Микрочастицы (МикЧ)	1–10 мкм	0,225–0,45
Макрочастицы (МакЧ)	10–50 мкм	0,45–0,60
Крупные частицы (КрЧ)	50–500 мкм	0,62–0,64
Зернистые частицы (ЗН)	> 500 мкм	~ 0,64

Таким образом, максимальная плотность упаковки дисперсных частиц наполнителя (параметры $k_{\text{уп.м}}$ и ϕ_m) в ДНПКМ зависит главным образом от размера, распределения частиц по размерам и их формы, что необходимо учитывать при создании ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры.

Остается вопрос оценки внутренней пористости дисперсных наполнителей и ее влияния на параметр ϕ_m , а также степени разрушения агломератов из частиц при смешении, что, несомненно, представляет интерес для будущих исследований по абсорбции различных жидкостей и модификации методов определения параметра максимальной плотности упаковки дисперсных частиц разной природы.

Работа выполняется в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (соглашение от 31.03.2025 №075-15-2025-020, федеральный проект «Университеты для поколения лидеров» национального проекта «Молодежь и дети»).

Литература

1. Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I. Physical and chemical fundamentals of building the structure of dispersed filled polymer composite materials and nanocomposites // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 694–700. DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.694.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / пер. с англ. под ред. академика И.М. Лифшица. М.: Мир.1982. 368 с.
3. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975. Т. 117, вып. 3. С. 401–435.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. Проектирование составов и типов структур литевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 10–12. DOI 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12.
5. Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18, №2. С. 109–122. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122.
6. Ушакова О.Б., Харламова К.И. Определение объемных характеристик дисперсных наполнителей и полимерных композиционных материалов [Электронный ресурс]: Практикум. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2022 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
7. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.
8. Харламова К.И. Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах / Дергунова Е.Р., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 21–24. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-21-24.

Эпоксидные покрытия для повышения жесткости армирующих слоев трехслойных вибродемпфирующих материалов с полимерными пленками с высокими диссипативными свойствами

Epoxy coatings for stiffening of reinforcing layers of three-layer vibration-damping materials with polymer films with high dissipative properties

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» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

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

¹ JSC Plastpolymer, St. Petersburg, Russia

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

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

nauka@plastpolymer.com

Представлены результаты исследования эффективности армированного вибропоглощающего покрытия на основе поливинилацетатной пленки со сверхвысокими диссипативными свойствами и армирующего слоя из алюминиевой фольги, усиленной эпоксидным покрытием. Показано, что эпоксидное покрытие обеспечивает армирующим трехслойным вибродемпфирующим материалам улучшение демпфирующих свойств на 12–15 дБ в широком частотном диапазоне и позволяет наносить их на сложные криволинейные поверхности различных конструкций.

Ключевые слова: поливинилацетатная пленка, эпоксидные смолы, армирующие покрытия, демпфирующие свойства

The results of a study of the effectiveness of reinforced vibration-absorbing coating based on a polyvinyl acetate film with ultra-high dissipative properties and a reinforcing layer of aluminum foil reinforced with an epoxy coating are presented.

Keywords: polyvinyl acetate film; epoxy resins, reinforcing coatings, damping properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-67-69

Снижение уровней вибрации и шумоизлучения конструкций является актуальной задачей улучшения акустических характеристик транспортных средств и различного рода инженерных сооружений. Одним из основных путей решения этой задачи является облицовка конструкций вибропоглощающими покрытиями. Наиболее широкое применение находят армированные вибропоглощающие покрытия (АрВП), представляющие собой диссипативный слой вязкоупругого полимерного материала, на одну из поверхностей которого наносится армирующий слой металла. В собранном виде АрВП представляет собой разновидность трехслойной конструкции вида металл-полимер-металл (М–П–М), в которых вязкоупругий полимерный слой распределен между жесткими упругими слоями металлов или жестких пластмасс [1, 2]. Установлено, что эффективность диссипации энергии при изгибных колебаниях (демпфировании) в М–П–М структурах прямо пропорциональна η – коэффициенту механических потерь вязкоупругого полимерного слоя [2, 3]. Армирующий слой при этом изготавливают преимущественно из металлических листов различной толщины с высоким модулем при изгибе. При этом было установлено, что эффективность демпфирования существенно зависит от массы армирующего слоя и его изгибной жесткости [4].

На практике достаточно часто возникают проблемы демпфирования поверхностей конструкций, имеющих криволинейную форму, например, трубопроводов, балок различного поперечного сечения и т.д. В этой ситуации могут возникать определенные сложности с обеспечением контакта АрВП с обладающей кривизной демпфируемой поверхностью из-за недостаточной гибкости внешнего армирующего листа. В то же время использование армирующего листа с толщиной менее 0,1 мм приводит к снижению его массы и жесткости, что ведет к снижению эффективности демпфирования.

Основной задачей является разработка АрВП, способного после нанесения покрытия «повторять» криволинейную форму демпфируемой поверхности.

Ниже приведены результаты экспериментального исследования эффективности двухслойного АрВП, состоящего из вибропоглощающей термопластичной пленки ВПС-2,5, нанесенной на фольма-ткань толщиной 0,02 мм в качестве армирующего слоя. Для придания армирующему слою необходимой жесткости внешний слой фольма-ткани после нанесения покрытия на демпфируемую поверхность покрывали слоем эпоксидной смолы ЭД-20 с последующим отверждением. Толщина слоя эпоксидной смолы составляла около 1 мм.

Экспериментальная часть

В качестве внутреннего вязкоупругого полимерного слоя использовали вибропоглощающую пленку марки ВПС-2,5 из пластифицированного поливинилацетата (ПВА, ТУ 4515-001-00203521-93). Исследование эффективности диссипации энергии в М–П–М структурах выполняли на специальном стенде с использованием стальной пластины с размерами $1 \times 0,75 \times 1 \cdot 10^{-3}$ м [4].

Покрытия АрВП получали в два этапа:

- на этапе 1 получали двухслойный материал, состоящий из вибропоглощающей пленки ВПС-2,5 (ТУ 4515-001-00203521-93) толщиной 0,5 мм, нанесенной из расплава на фольма-ткань СФ (280–20) (ТУ 5760-002-11844652–2016). Такой самоклеящийся двухслойный материал обладает достаточной гибкостью и способен плотно крепиться клеевой стороной на криволинейную демпфируемую поверхность, обеспечивая надежный контакт;
- на этапе 2 внешнюю поверхность фольма-ткани для придания жесткости покрывали слоем смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА (ГОСТ 10587–84). Время отверждения при 20°C составляет около 36 часов.

Измерения входной вибровозбудимости пластин и расчет коэффициентов механических потерь η на резонансных частотах выполняли на специальном стенде по методике, описанной в [4, 5]. Измерения проводили на демпфируемой пластине в точках, указанных на рис. 1.

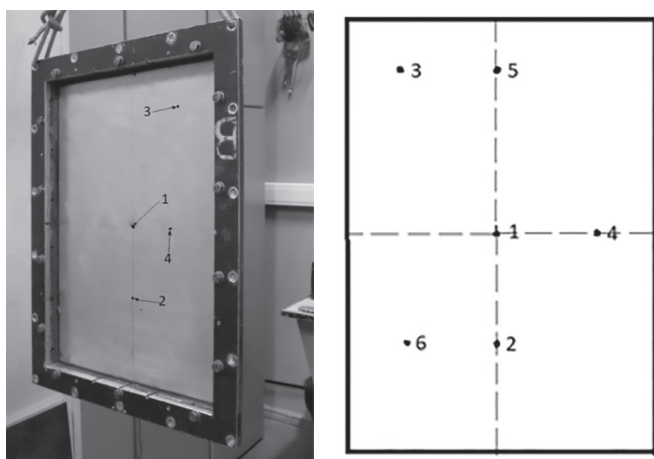


Рис. 1. Демпфируемая пластина на испытательном стенде с указанием точек, в которых проводили измерения входной вибровозбудимости.

Результаты работы и их обсуждение

Проведенные в работе [5] исследования зависимости эффективности демпфирования АрВП от толщины и жесткости армирующего слоя показали, что независимо от толщины вибропоглощающего слоя из пленки ВПС-2,5, при толщинах армирующего слоя из алюминиевой фольги существенно меньших, чем 0,2 мм, средняя эффективность демпфирования в диапазонах частот от 1 до 1600 Гц не превышает 5–7 дБ.

Обработка внешней поверхности армирующего слоя из тонкой алюминиевой фольги эпоксидной смолой с отвердителем существенно увеличивает демпфирующие свойства покрытия.

На рис. 2 в качестве примера представлены узкополосные ($\Delta f = 0,25$ Гц) спектры входной вибровозбудимости A/F (дБ) пластины без покрытия и пластины с эпоксидным покрытием, измеренные в соответствующих точках, в диапазоне частот от 1 до 200 Гц.

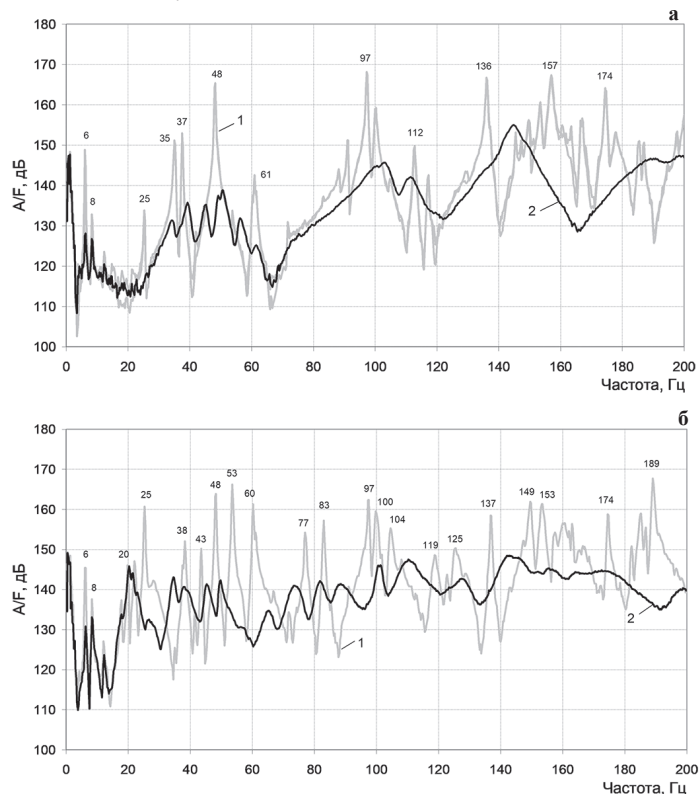


Рис. 2. Спектры входной вибровозбудимости пластин без покрытия (кривая 1) и с эпоксидным покрытием (кривая 2). Измерения в точке 1 (рис. 2а) и в точке 4 (рис. 2б) (Обозначения и расположение точек измерения приведены на рис. 1).

Спектры входной вибровозбудимости обеих пластин (рис. 2) содержат в диапазоне, ограниченном сверху частотой 200 Гц, достаточно большое число резонансных максимумов. Наибольшие уровни A/F пластины без покрытия зарегистрированы в точках 1, 2, 3 и 5 на резонансных частотах 37, 43, 48, 60, 88, 91, 97, 117, 136, 157, 166 и 182 Гц. Уровни резонансных максимумов на тех же или близких частотах в спектрах вибровозбудимости пластины с эпоксидным покрытием оказались существенно более низкими (до 20 дБ). Нанесение тонкого двухслойного покрытия на пластину привело к уменьшению уровней её входной вибровозбудимости на указанных частотах в среднем на величину около 15 дБ.

Примерно такая же эффективность покрытия в низкочастотном диапазоне была получена расчётно-экспериментальным методом с определением коэффициента потерь η колебательной энергии в пластинах [6]. Средние по частоте значения η в исходной (η_0) и с эпоксидным покрытием (η_1) пластинах оказались равными примерно $3 \cdot 10^{-3}$ и $4,5 \cdot 10^{-2}$, соответственно. Расчётная величина эффективности покрытия $\Xi = 20 \lg(\eta_1/\eta_0)$ составила около 23 дБ.

Спектры входной вибровозбудимости в тех же точках измерения, соответствующие частотному диапазону от 200 до 800 Гц, обобщены на рис. 3.

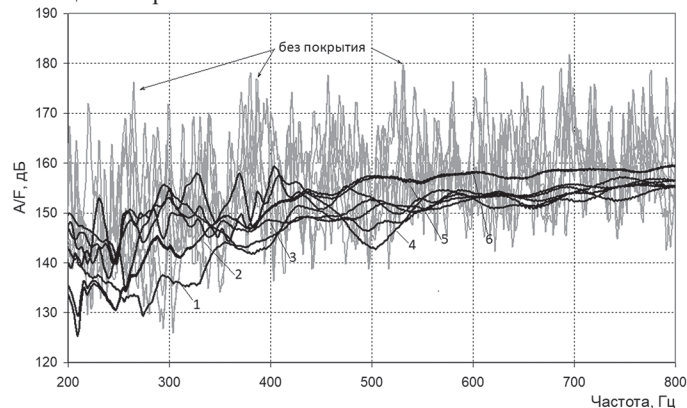


Рис. 3. Спектры входной вибровозбудимости пластины без покрытия и с эпоксидным покрытием, снятые в шести различных точках пластины (обозначения на рис. 1).

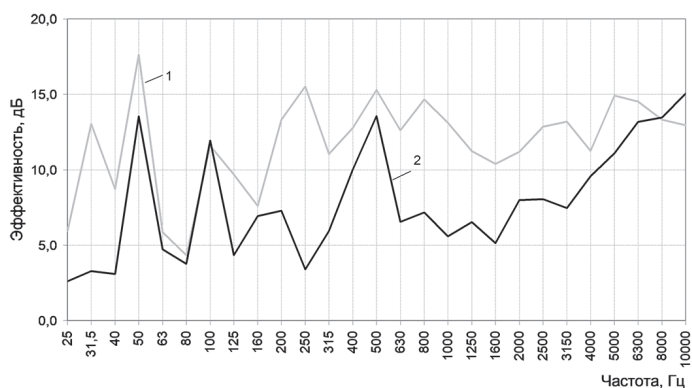


Рис. 4. Частотные характеристики эффективности АрВП по входной вибровозбудимости (кривая 1) и по звуковому давлению (кривая 2). Измерения в точке 1 (см. рис. 1).

Аналогичные частотные спектры входной вибровозбудимости были получены и для частотного интервала от 800 до 12000 Гц. В обоих частотных диапазонах средняя по резонансным частотам эффективность демпфирования покрытия составила около 15 дБ.

На рис. 4 представлены частотные характеристики эффективности тонкого двухслойного покрытия, полученные с использованием результатов измерений третьоктавных спектров входной вибровозбудимости в точке 1 (кривая 1) и звукового давления [6] на расстоянии 1 м от той же точки (кривая 2). Средняя по двадцати семи третьоктавным полосам со среднегеометрическими частотами от 25 до 10000 Гц величина эффективности по входной вибровозбудимости и звуковому давлению оказалась равной примерно 12 дБ и 7 дБ соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности значительного уменьшения уровней вибрации и звукоизлучения тонкостенных пластинчатых конструкций с помощью АрВП малой

толщины на основе вибропоглощающей пленки ВПС-2,5 и армирующего слоя из фольма-ткани, усиленной покрытием из эпоксидной смолы. Предложенный метод может быть использован для изготовления АрВП, предназначенных для виброзащиты конструкций со сложной криволинейной поверхностью.

Литература

1. Handbook of Noise and Vibration Control. Edited by Malcolm J. Crocker. John Wiley & Sons. Inc. 2007. P.1567. ISBN: 0471395994.
2. Нашиф А., Джоунс Д., Хендерсон Дж. Демпфирование колебаний / пер. с англ. Л.Г. Корнейчука / под ред. Э.И. Григолока. М.: Мир. 1988. 448 с. ISBN 5-03-001138-2.
3. Nakra B.C. Vibration control in machines and structures using viscoelastic damping // Journal of Sound and Vibration.1998. Vol. 211. N3. PP. 449–465.
4. Кирпичников В.Ю., Кошечев А.П., Сятковский А.И. Экспериментальные исследования эффективности армированных вибропоглощающих покрытий // Журнал прикладной механики и технической физики. 2022. №1. С. 65–70. DOI: 10.15372/PMTF20220109.
5. Кирпичников В.Ю., Кошечев А.П., Сятковский А.И. Исследование эффективности металл-полимерных вибропоглощающих покрытий с тонким армирующим слоем // Журнал прикладной механики и технической физики. 2020. Т. 61, №6, С. 70–74. DOI: 10.15372/PMTF20200609.
6. 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.

Выбор модификаторов для вторичного АБС-пластика, получаемого из отходов электронного и электротехнического оборудования

Selection of modifiers for recycled ABS plastic from waste electronic and electrical equipment

О.И. АБРАМУШКИНА¹, М.А. ШАФЕЕВ², А.О. КОНДРАТЮК¹

O.I. ABRAMUSHKINA¹, M.A. SHAFEEV², A.O. KONDRATYUK¹

¹ «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

² ООО «ПК «Экопласт», Москва, Россия

¹ «MIREA – Russian Technological University» (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

² Ecoplast Production Company LLC, Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Переработка отходов полимерных материалов, улучшение их характеристик при повторной переработке – эти вопросы как никогда актуальны. В работе изучали изменение вязкостных характеристик АБС-пластика в результате нескольких циклов экструзии, а также влияние повторной переработки на технологическую термостабильность полимерного материала. Установлено, что АБС-пластик, полученный из ОЭЭО, в своем составе содержит полиолефиновые компоненты. На примере модельной системы на основе АБС-пластика изучено влияние модификаторов на его основные характеристики с учетом наличия полиолефинового компонента. Показаны пути эффективной модификации вторичных полимерных материалов для улучшения их технологических и прочностных характеристик.

Ключевые слова: модификация АБС-отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), термостабильность расплавов, прочностные характеристики

Recycling of waste polymer materials, improving their characteristics during recycling – these issues are more relevant than ever. The change in the viscosity characteristics of ABS plastic as a result of several extrusion cycles, as well as the effect of reprocessing on the technological thermal stability of the polymer material have been studied. It was found that ABS plastic obtained from waste electronic and electrical equipment contains polyolefin components. Using a model system based on ABS plastic, the study examines the effect of modifiers on its main characteristics, taking into account the presence of a polyolefin component. The ways of effective modification of recycled polymer materials to improve their technological and strength characteristics are shown.

Keywords: modification of ABS waste from electronic and electrical equipment (EEE), thermal stability of melts, and strength characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-70-76

Разделение отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО) с выделением ценных конструкционных полимерных компонентов и их последующая модификация в процессе получения вторичного материала с целью улучшения прочностных и технологических характеристик является важной экологической и научной задачей. В объеме твердых отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО) полимерные материалы составляют около 35% [1, 2]. Типичное содержание видов полимерных материалов в ОЭЭО приведено в работе [3], причем содержание АБС-пластика, являющегося ценным сырьем, пригодным для повторного использования, составляет 30% в общем объеме полимерных материалов.

Несколько видов полимеров конкурируют в одном и том же секторе рынка: АБС-пластик и ПП. Из АБС-пластика и полипропилена, наполненного минеральными наполнителями, производят различные виды бытовой и офисной техники. При разделении ОЭЭО методом флотации часто минералонаполненный ПП компонент попадает в АБС или ударопрочный полистирол, поскольку плотности этих материалов очень близки [2]. Полимерные отходы такого типа могут повторно перерабатываться механическим путем. Было показано, что содержание минералонаполненного ПП компонента в АБС-пластике свыше 6 масс.% приводит к изменению характера разрушения от пластического к хрупкому [4]. Кроме того, у АБС пластика в процессе старения изменяются механические показатели: снижается его ударная вязкость и относительное удлинение, т.е. материал становится хрупким [5].

В работах [6, 7] было показано, что у вторичного АБС-пластика понижается стойкость к удару и относительное удлинение при разрыве при небольшом росте прочности при растяжении. Однако добавление вторичного АБС-пластика в первичный вызвало повышение ударостойкости и прочности при растяжении. Кроме того, повышению ударной вязкости (но с некоторым снижением прочности при растяжении и изгибе) способствует модификация АБС-пластика сополимером СЭБС. Обобщенные данные о путях модификации полимерных материалов представлены в [8].

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных модификаторов на свойства АБС-пластика в модельных системах, а также исследованию свойств промышленных партий вторичного АБС-пластика с небольшими включениями ПП компонента.

Ранее [9] нами было показано, что вторичный ударопрочный полистирол, производимый на предприятии «ЭкоПласт» (корпорация «Экополис»), содержит, кроме основного полимера, полиолефиновые компоненты, т.е. чистота полимера составляет от 96 до 98%. Основное разделение полимерных компонентов отходов ОЭЭО по видам проводят методом флотации по разнице плотностей [2, 3]. Наличие второго, термодинамически несовместимого, полимерного компонента, безусловно, окажет влияние не только на механические характеристики материала, но и на его технологическую термостабильность. В данной работе было изучено не только воздействие полиолефинового компонента на реологические и механические свойства АБС-пластика в модельной системе, но и влияние различных модифицирующих добавок на свойства системы в целом.

Объектами исследования являлись модельные системы, включающие АБС-пластик (АБС) марки Polylac PA 757K (CHI MEI CORPORATION, Китай) и мелонаполненный ПП марки ПП МН 20-1 по ТУ 2243-013-11378612-2007, содержащий 20 масс.% мела (н-ПП). В качестве модификаторов использовали малеинизированный ПС марки GS SMA 700 (м-ПС) (Greenchemicals, Италия), малеинизированный ПП марки Bondyram 1001 (м-ПП) (Songhan Plastic Technology Co., Ltd, Китай), СЭБС марки Ensoft SO-300-35A-D2-000-R2 (Enplast, Ирландия), ПА-6 марки 210/310 (ООО «Анид», Россия).

Характеристики вторичного АБС (вАБС) определяли для образцов промышленных партий 424 и 405, произведенных на ООО «ПК «Экопласт», и АБС марки Polylac PA 757K после 1–3 циклов переработки на одношнековом экструдере (вАБС_{III}).

Содержание модификаторов в композициях на основе АБС-пластика варьировали от 5 до 15 масс.%. Смешение компонентов и грануляцию проводили на одношнековом экструдере BUSS модели PCS 30 (AG Buss, Швейцария) при следующих условиях: температура по зонам – 190–200–210°C; скорость вращения шнека – 500 об/мин. Образцы для испытаний получали двумя методами: методом экструзии и методом литья под давлением. Методом экструзии получали образцы на установке фирмы Брабендер ($D_{III} = 20$ мм, $L/D = 25$) в виде полос шириной 15–20 мм и толщиной 2 мм при температуре экструзии 220°C и скорости вращения шнека 30–35 об/мин. Для каждого вида испытаний из полос вырубали лопатки (образец типа 2) для испытаний на растяжение по ГОСТ 11262-2017 и бруски по ГОСТ 11262–2017 для испытаний на ударную вязкость по Шарпи без надреза. Испытания на растяжение образцов проводили на универсальной разрывной машине СМАРТЕСТ ST U110 (ООО «Интелтест», Россия) при скорости раздвижения зажимов 20 мм/мин. Ударную вязкость по Шарпи определяли на маятниковом копре GT-7045-HML (Gotech Testing Machines, Тайвань).

Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на литьевой машине Babyplast 6/10 P (Stonoplast SL, Испания) при температуре литья 240°C.

Для определения технологической термостабильности расплава реологическим способом применяли метод капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ-2М в соответствии с [10].

Состав промышленных композиций вАБС, произведенного ООО «ПК «Экопласт», определяли методом ДСК по ГОСТ Р 55134–2012 на приборе NETZSCH DSC 214 Polyma (Германия).

$\eta_{эф}$, Па·с

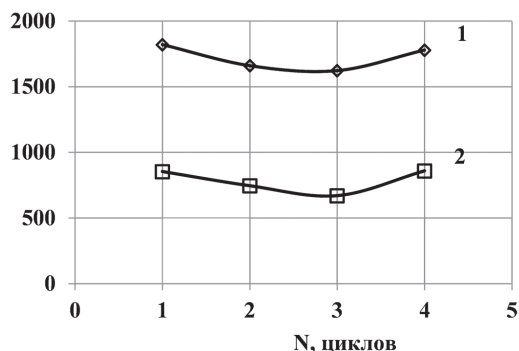


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости $\eta_{эф}$ АБС-пластика от числа циклов переработки N на одношнековом экструдере при скорости сдвига 10 с^{-1} (1) и 100 с^{-1} (2) и температуре 230°C .

Влияние многократной переработки АБС-пластика на его реологические свойства после нескольких циклов переработки методом экструзии изучали на технологических отходах профильного прутка круглого сечения. Для этого измельченный пруток пропускали через одношнековый экструдер с последующим трехкратным дроблением. Условия многократной экструзии АБС-пластика: одношнековый экструдер фирмы GÖTTFERT, диаметр шнека – 30 мм, отношение длины к диаметру – 25, температура по зонам цилиндра: 170–185–195°C, фильера с выходным диаметром 4 мм. Изменение вязкости расплава полимера после многократной переработки определяли при температуре 230°C на капилляре длиной 8 мм и диаметром отверстия 1 мм.

Результаты представлены на рис. 1.

Из данных рисунка видно, что происходит немонотонное изменение показателя: некоторое снижение эффективной вязкости полимера при многократной переработке сначала за счет процесса деструкции, а затем небольшой рост за счет структурирования АБС. Причем при скорости сдвига 10 с^{-1} изменение составляет 10–11%, при скорости сдвига 100 с^{-1} – до 22%, по отношению к исходной вязкости в зависимости от числа циклов переработки. Вероятно, что при многократной переработке АБС-пластика усиливаются процессы термо- и механодеструкции за счет расходования стабилизатора.

Изучение технологической термостабильности АБС после первого цикла переработки (АБС_I) проводили при температурах испытания 230°C и 250°C на приборе ИИРТ-М и выдержке расплава в камере прибора в течение определенного времени. Определяли коэффициент K , равный отношению времени истечения полимера после прогрева в течение i -того времени ко времени истечения после прогрева полимера (5 минут) при постоянной нагрузке и температуре испытания. Результаты представлены на рис. 2.

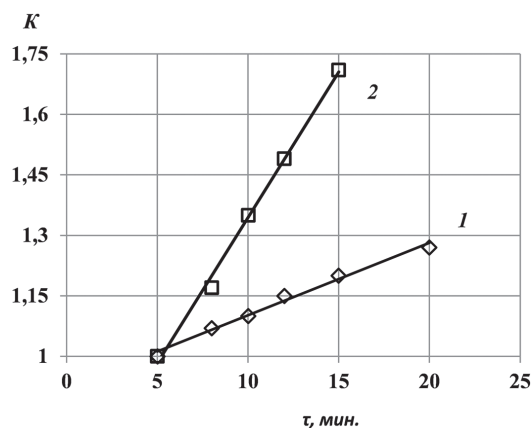


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности АБС_I от времени выдержки в камере ИИРТа при температуре 230°C (1) и 250°C (2).

Используя в качестве критерия термостабильности изменение K не более, чем на 15% от исходного значения, по данным рис. 2 можно определить время термостабильности: при 230°C это время составляет 12,7 мин, при 250°C – 7,3 мин.

Таким образом, повышение температуры переработки существенно снижает термостабильность АБС-пластика вследствие протекания процессов термодеструкции со снижением молекулярной массы.

Изменение коэффициента вязкости первичного АБС-пластика и промышленных партий вАБС при разном времени выдержки в камере ИИРТа при температуре 230°C представлено в виде зависимости K от времени выдержки (рис. 3)

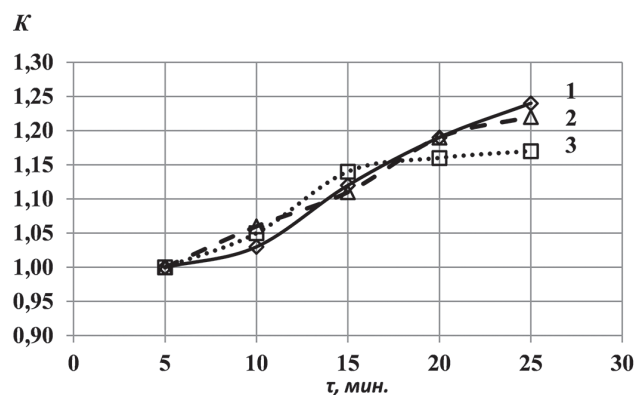


Рис. 3. Зависимость коэффициента термостабильности первичного АБС (1), вторичного АБС партии 424 (2) и 405 (3) от времени выдержки в камере прибора при температуре 230°C .

Из данных рисунка видно, что время термостабильности указанных материалов составляет 15–17 мин, при этом во вторичный полимер дополнительно введен термостабилизатор. По сравнению с вАБС-пластиком после одного цикла переработки время термостабильности первичного АБС и промышленных партий вторичного АБС выше на 3–5 мин.

Выше было отмечено, что АБС-пластик после окончания срока эксплуатации становится хрупким и требует модификации для повышения механических свойств для дальнейшего применения. Учитывая, что основным методом разделения является метод флотации, предполагаем, что в АБС могут попасть полимеры с близкой плотностью, которые невозможно отделить таким способом. Поэтому прежде, чем выбирать модифицирующие добавки для вторичного АБС-пластика, полученного из ОЭЭО, методом ДСК определили наличие других полимеров.

Анализ вторичного АБС промышленных партий методом ДСК на наличие примесей показало, что в его составе содержатся полимеры полиолефинового ряда.

Было установлено, что промышленные марки вторичного АБС содержат небольшое количество ПЭ и ПП компонентов. Это может быть либо смесь ПЭ и ПП, или, что более вероятно, блоксополимер ПП с ПЭ. На рис. 4 приведена кривая ДСК для вАБС (партия 224). Для сравнения приведем термограмму для блоксополимера ПП с содержанием этиленового компонента 7–11,5% (рис. 5).

На термограммах определены не только температура стеклования АБС, но и пики плавления ПНД и ПП. В табл. 1 суммированы данные из термограмм ДСК для партий вАБС.

Таблица 1. Температурные переходы в образцах вАБС.

Номер партии вАБС	Температура стеклования (1 перегиб)	Температура плавления (1 пик)	Температура плавления (2 пик)
424	109	125	161
405	110	119	162

Температура перегиба соответствует температуре стеклования АБС-пластика (сополимера стирола с акрилонитрилом). Пики плавления

около 161–162°C соответствуют полипропиленовому компоненту, пики плавления 119 и 125°C – ПЭНД (или этиленовому компоненту в блоксополимере ПП).

Для сравнения приведены термограммы ДСК блоксополимера ПП с содержанием этиленового компонента 7–11,5% и ПЭНД (рис. 5).

Наличие полиолефинов в составе вторичного АБС-пластика привело к необходимости изучить влияние небольших количеств полиолефинов на вязкостные свойства и термостабильность композиций, а также механические характеристики материалов. Для этой цели были выбраны модельные системы, содержащие первичный АБС-пластик и вторичный АБС после одного цикла переработки АБС_{1ц} и модификатор, представляющий собой наполненный мелом блоксополимер ПП, плотность которого близка к плотности АБС (1,04–1,05 г/см³). Известно, что минералонаполненный ПП используется для производства изделий бытового назначения, а также в электронном и электрическом оборудовании [2].

Наличие полиолефинового компонента во вАБС требует введения совмещающей добавки для улучшения технологической совместимости ПО с АБС-пластиком, например, маленизированного ПП (м-ПП) или маленизированного ПС (м-ПС). Пониженные показатели ударной вязкости вАБС улучшают с помощью эластифицирующих добавок [7], одной из которых является стирол-этилен-бутилен-стирольный блок-сополимер (СЭБС).

Выбор в качестве модификатора для АБС-пластика полиамидного компонента ПА-6 основан на повышении стойкости к УФ излучению и теплостойкости при введении ПА в АБС в известном промышленном сплаве ПА/АБС [11]. При литье под давлением такие сплавы позволяют получать высокоточные изделия вследствие меньшей усадки и более низкой гигроскопичности материала.

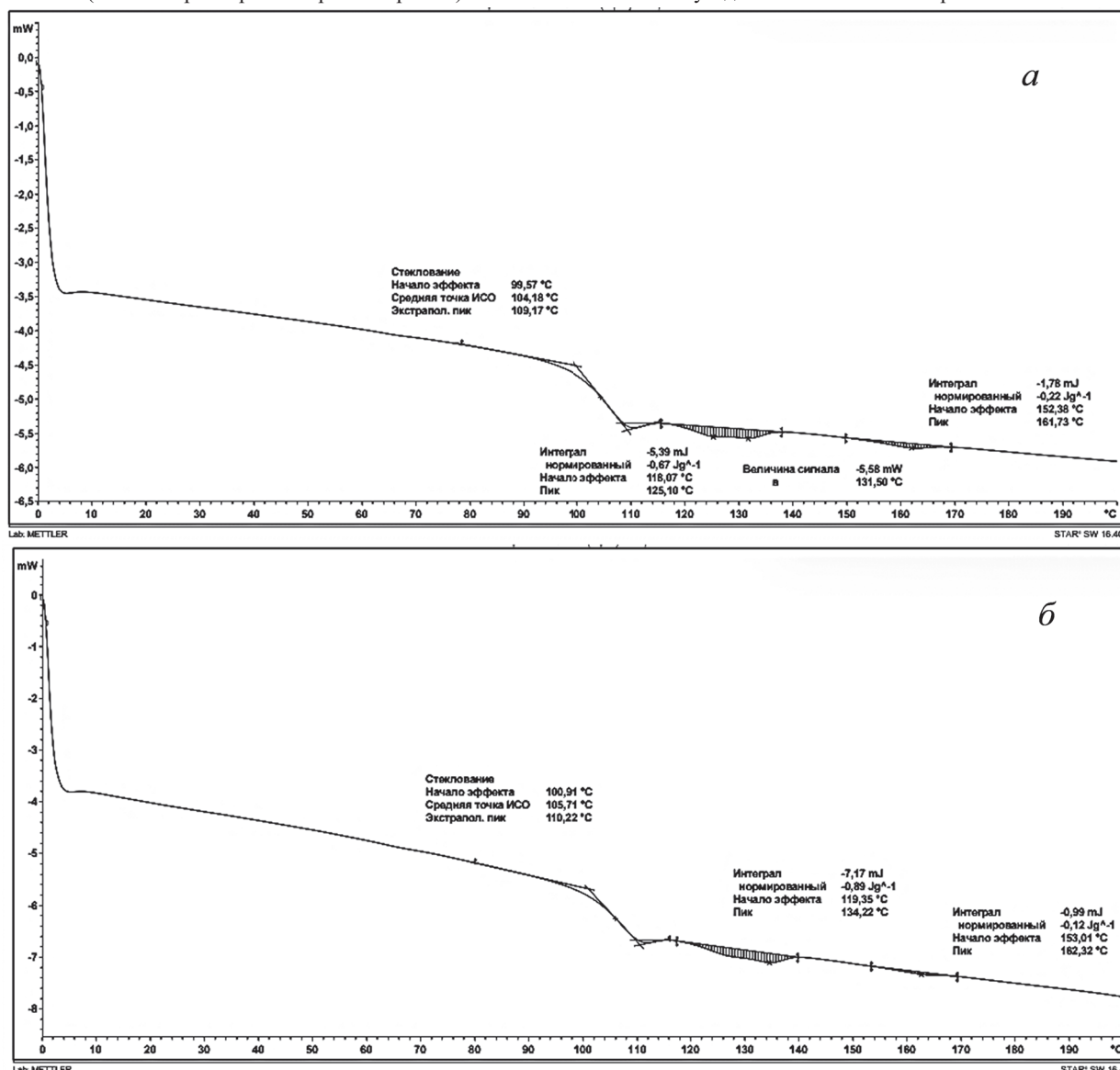


Рис. 4. Термограмма ДСК образца вАБС партия 424 (а) и 405 (б).

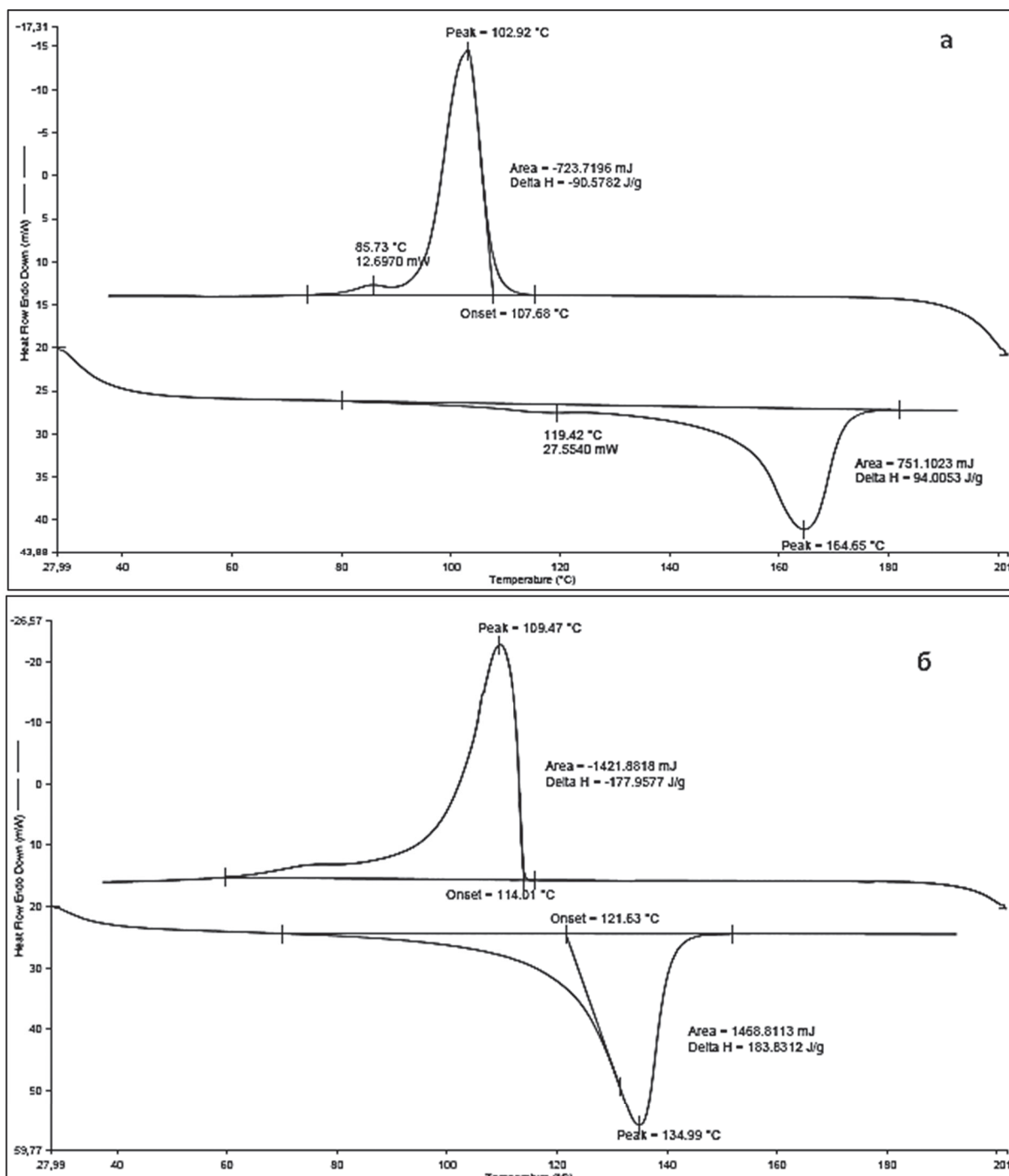


Рис. 5. Термограмма ДСК образца блоксополимера ПП марки 1013GP/5 (а) и ПЭНД 276-73 (б).

Для изучения влияния модификаторов выбрана модельная система на основе первичного АБС-пластика с известными свойствами (Polylac PA 757K). Выбор состава композиций осуществлялся следующим образом:

Изучение влияния наполненного ПП, маленизированного ПП и ПС на свойства АБС – композиции №№1–5.

Изучение влияния модификаторов на свойства АБС в присутствии н-ПП – композиции №№6–9.

В композициях №№10–11 оценено более сложное влияние двух модификаторов в присутствии н-ПП.

В композиции №12 применена в качестве модификатора АБС-пластика комплексная добавка ПА-6 + м-ПС.

В табл. 2 приведены составы изученных композиций.

В качестве композиции №0 для сравнения приведены характеристики первичного АБС-пластика, экструдированного в условиях получения композиций.

Влияние модифицирующих добавок на термостабильность АБС-пластика определяли реологическим способом при температуре 230°C.

В табл. 3 представлены результаты оценки влияния модификаторов на термостабильность композиций на основе АБС-пластика.

Таблица 2. Составы модельных систем на основе первичного АБС-пластика и модификаторов.

№ п/п	Состав композиции, масс. %
0	АБС экстр.
1	АБС +5% н-ПП
2	АБС + 5% м-ПП
3	АБС +10% м-ПП
4	АБС + 5% м-ПС
5	АБС + 10% м-ПС
6	АБС + 5% н-ПП, + 5% м-ПС
7	АБС + 5% н-ПП, + 10% м-ПС
8	АБС +5% н-ПП, +5% м-ПП
9	АБС + 5% н-ПП, +5% СЭБС
10	АБС+5% н-ПП +5%, м-ПП, +5% м-ПС
11	АБС + 5% н-ПП, +5% м-ПП, +5% СЭБС
12	АБС + 5% ПА6 + 5% м-ПС

На рис. 6 представлена типичная зависимость коэффициента термостабильности (K) от времени выдержки.

Таблица 3. Влияние модификаторов на время термостабильности расплава композиций при 230°C ($K = 1,15$).

№ п/п	Состав композиции, масс. %	Время термостабильности, мин.
0	АБС первичный	17,3
1	АБС +5% н-ПП	17,2
2	АБС + 5% м-ПП	14,4
3	АБС +10% м-ПП	14,1
4	АБС + 5% м-ПС	13,4
5	АБС + 10% м-ПС	25,5
6	АБС + 5% н-ПП, + 5% м-ПС	15,3
7	АБС + 5% н-ПП, + 10% м-ПС	13,0
8	АБС +5% н-ПП, +5% м-ПП	14,0
9	АБС + 5% н-ПП, +5% СЭБС	21,2
10	АБС+5% н-ПП +5%, м-ПП, +5% м-ПС	15,0
11	АБС + 5% н-ПП, +5% м-ПП, +5% СЭБС	22,0
12	АБС + 5% ПА6 + 5% м-ПС	14,0

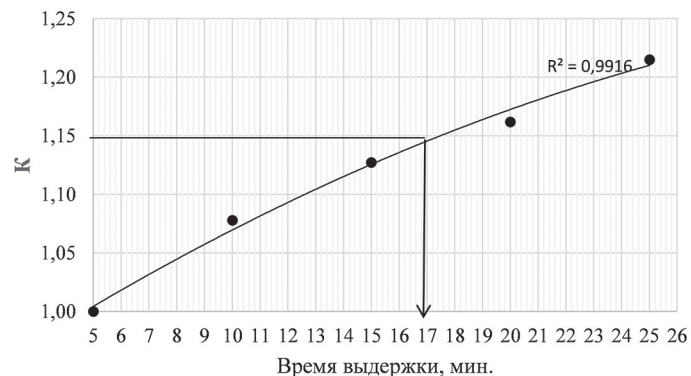


Рис. 6. Зависимость K от времени выдержки при 230°C для композиции АБС + 5% н-ПП.

Из данных табл. 3 видно, что введение минералонаполненного ПП в АБС-пластик практически не сказывается на термостабильности. Введение 5 масс.% малеинизированного ПП снижает время термостабильности при выбранных условиях на 20%, в то время как малеинизированный ПС в количестве 10 масс.% повышает термостабильность материала до 25,5 мин, т.е. на 47%. В то же время при наличии в композиции н-ПП и м-ПС термостабильность снижается примерно на 15%. Возможно, это связано с негативным взаимным влиянием модификаторов друг на друга. Следует отметить положительное влияние введения СЭБС на термостабильность композиций: при наличии н-ПП в композиции и СЭБС термостабильность композиций увеличивается примерно на 30% по сравнению с АБС + 5 масс.% н-ПП.

В табл. 4 приведены сравнительные данные по термостабильности промышленных партий вторичного АБС, содержащих дополнительный стабилизатор.

Таблица 4. Время термостабильности τ_T первичного АБС и промышленных партий вторичного АБС при температуре 230°C.

Параметр	АБС перв.	вАБС п.405	вАБС п. 424	АБС + 5 масс.% нПП
Время термостабильности τ_T , мин.	17,3	18,0	17,5	17,2

Из табл. 4 видно, что время термостабильности партий вторичного АБС и первичного АБС практически одинаково.

Сравнительное влияние модификаторов на вязкость композиций при температуре 230°C показано на рис. 7. Вязкость определена при 230°C и постоянном напряжении сдвига $2,13 \cdot 10^4$ Па.

Показано, что введение модификаторов приводит к снижению вязкости расплава не более, чем на 23%. Такое изменение вязкости несущественно и не потребует изменения параметров переработки модифицированного материала.

Исследование влияния модификаторов на механические свойства АБС-пластика оценивали по характеристикам при растяжении и стойкости к удару по Шарпи без надреза.

Испытания проводили на литьевых образцах (тип 1) и сравнивали с показателями, полученными на экструзионных образцах в форме полос толщиной $2 \pm 0,2$ мм путем вырубki лопаток (тип 1).

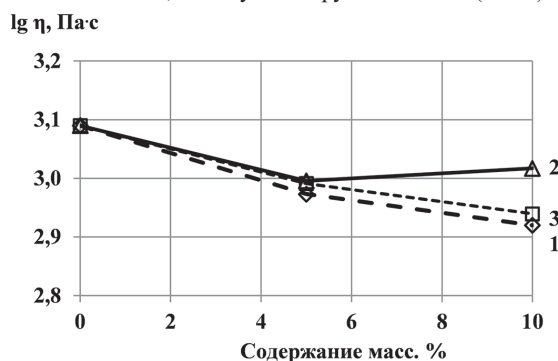


Рис. 7. Зависимость условной вязкости расплава от содержания модификатора во АБС_{1п}: 1 – н-ПП, 2 – м-ПС, 3 – м-ПП.

Влияние модифицирующих добавок на ударную вязкость первичного АБС-пластика при его содержании до 10 масс.% в композиции определяли на литьевых образцах. Результаты представлены на рис. 8. Отклонение показателя составляет не более 20% от среднего значения.

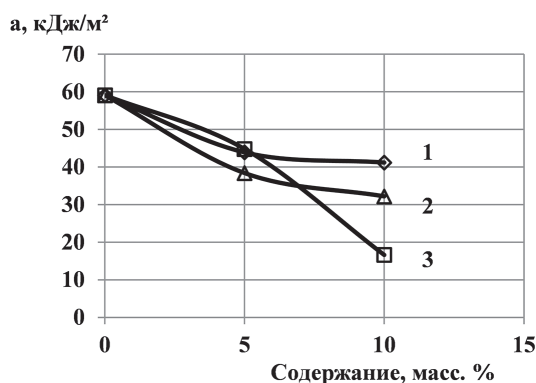


Рис. 8. Зависимость ударной вязкости композиций на основе АБС от содержания н-ПП (1), м-ПС (2) м-ПП (3).

Из данных рис. 8 видно, что введение добавок снижает ударную вязкость композиций, причем в большей степени это проявляется для композиций с малеинизированным ПП, в меньшей степени – с малеинизированным ПС. Наблюдаемая тенденция снижения ударной вязкости при увеличении содержания добавок в АБС-пластике приводит к заключению, что для дальнейших испытаний требуется эти добавки в композиции использовать в количестве не более 5 масс.%.

Определение ударной вязкости образцов композиций, содержащих 5 масс.% минералонаполненного ПП, проводили на литьевых и экструзионных образцах, показатели последних в меньшей степени зависят от технологических параметров их изготовления.

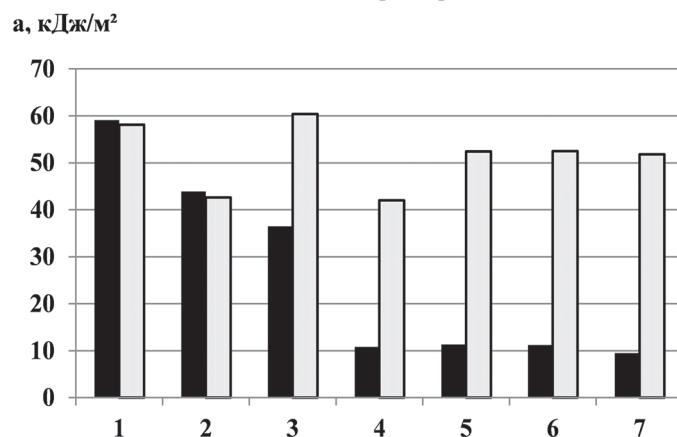


Рис. 9. Гистограмма ударной вязкости на литьевых (сплошная заливка) и экструзионных (точечная заливка) образцах по методу Шарпи без надреза. Состав композиций, масс. %: 1 – АБС, 2 – АБС + 5н-ПП, 3 – АБС + 5 н-ПП + 5 ПА+5 м-ПС, 4 – АБС + 5 н-ПП + 5 м-ПП, 5 – АБС + 5 н-ПП + 5 м-ПС, 6 – АБС+5 н-ПП+5 СЭБС, 7 – АБС + 5 н-ПП+5 м-ПС + 5 СЭБС.

Результаты оценки ударной вязкости образцов по Шарпи без надреза для композиций с минералонаполненным ПП и модифицирующими добавками представлены на рис. 9. Доверительный интервал при испытаниях для большинства композиций не превышал 20%.

Из данных гистограммы видно, что показатели ударной вязкости литьевых образцов ниже, чем экструзионных.

Сравнительные результаты испытания ударной вязкости первичного АБС-пластика и двух партий промышленных образцов вторичного АБС представлены в табл. 5.

Таблица 5. Ударная вязкость по Шарпи без надреза на литьевых и экструзионных образцах первичного и вторичного АБС.

Ударная вязкость, кДж/м ²	АБС первичный	вАБС п.405	вАБС п. 424
Литьевые образцы	63,5 (5,1)	28,9 (3,8)	28,9 (3,8)
Экструзионные образцы	58,1 (2,1)	31,4 (5,4)	31,4 (5,4)

Из результатов, приведенных в табл. 5, следует, что образцы вторичного АБС имеют пониженные показатели ударной вязкости, но при этом значения показателей литьевых и экструзионных образцов близки, кроме того, они совпадают для образцов разных партий вАБС.

Приведенные данные показывают неоднозначное влияние модификаторов на ударную вязкость образцов. Для композиций, содержащих СЭБС, для экструзионных образцов ударная вязкость существенно повышается в присутствии н-ПП по сравнению с литьевыми образцами. Вероятно, метод изготовления образцов оказывает существенное влияние на ударостойкость композиций. В то же время на промышленных партиях вАБС получены очень близкие значения этих показателей. По-видимому, сказывается большая композиционная однородность при получении образцов на промышленном двухшнековом экструдере. Следует отметить, что литьевые образцы получали на машине BabyPlast с поршневым узлом впрыска, предназначенной для литья образцов материалов при их сравнительных испытаниях.

При сравнении разброса показателей по значениям доверительного интервала при обработке данных, полученных на экструзионных образцах, эти данные сопоставимы с данными, полученными для литьевых образцов.

σ_{pm} , МПа

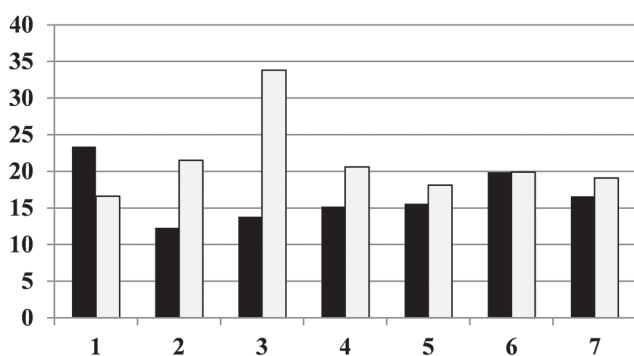


Рис. 10. Гистограмма прочности при растяжении на литьевых (сплошная заливка) и экструзионных (точечная заливка) образцах. Составы композиций, масс. %: 1 – АБС, 2 – АБС+5 н-ПП, 3 – АБС+5 н-ПП + 5 ПА+5 м-ПС, 4 – АБС + 5 н-ПП + 5 м-ПП, 5 – АБС + 5 н-ПП + 5 м-ПС, 6 – АБС + 5 н-ПП + 5 СЭБС, 7 – АБС+5 н-ПП + 5 м-ПС + 5 СЭБС.

Далее проводили испытания образцов композиций при одноосном растяжении. За результат испытания принимали прочность

Таблица 6. Механические характеристики при растяжении и ударе и время термостабильности расплава модифицированного вАБС_{1ц}.

Состав композиции, масс. %	Прочность при растяжении, МПа	Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м ²	Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м ²	Время термостабильности при 230°С, мин
вАБС _{1ц}	16,8	17,5	8,2	11,9
вАБС _{1ц} + 5 нПП	23,6	17,3	8,2	20,1
вАБС _{1ц} + 5 м-ПС	22,4	21,2	6,6	26,2
вАБС _{1ц} + 5 СЭБС	20,9	17,8	7,5	10,7
вАБС _{1ц} + 10 СЭБС	13,3	19,7	8,0	18,0
вАБС _{1ц} + 5 нПП + 5 м-ПС	18,7	18,5	6,7	19,4
вАБС _{1ц} + 5 нПП + 5 СЭБС	15,5	16,8	8,1	18,4

при растяжении образцов, поскольку предел текучести не был выражен на кривой нагрузка–удлинение. Результаты испытания образцов на растяжение представлены на рис. 10.

Представленные результаты показали, что для литьевых образцов получены пониженные значения прочности при растяжении. Сравнение с показателями экструзионных образцов позволило сделать вывод, что модифицирующие добавки повышают прочность при растяжении, особенно эффективно введение в АБС с м-ПП полиамидного компонента в сочетании с м-ПС. Образцы композиций, содержащих СЭБС, имеют близкие к показателям АБС + н-ПП прочностные характеристики.

Следует отметить, что относительное удлинение при разрыве образцов при этом было низким и составляло от 3 до 15%.

Таким образом, с точки зрения повышения термостабильности композиций более эффективными оказались маленинизированный полистирол (м-ПС) и СЭБС в присутствии минералонаполненного полипропилена (н-ПП), а с точки зрения улучшения ударной вязкости эти же модификаторы оказались достаточно эффективными и для повышения ударной вязкости композиций на основе вАБС. Кроме того, введение ПА–6 совместно с м-ПС обеспечило неплохие результаты как по уровню ударной вязкости, так и прочности при растяжении экструзионных образцов.

Анализ уровня механических характеристик вторичного АБС, модифицированного н-ПП после первого цикла экструзии, подтвердил эффективность использованных модификаторов. Результаты испытаний экструзионных образцов представлены в табл. 6.

Таким образом, в присутствии минералонаполненного ПП в составе вторичного АБС_{1ц} достаточно эффективно действует маленинизированный ПС и СЭБС, хотя однозначного вывода из приведенных данных нельзя сделать, требуются дополнительные испытания, в том числе по оценке влияния метода и технологических параметров изготовления образцов.

Литература

1. Шафеев М.А. Переработка отходов электронного и электротехнического оборудования // Пластик: индустрия переработки пластмасс. 2022. №8 (225). С. 18–20.
2. Шафеев М.А. Переработка отходов электронного и электротехнического оборудования // Пластик: индустрия переработки пластмасс. 2022. №9 (226). С. 18–22.
3. Laurens Delva Mechanical recycling for dummies [Electronic resource] URL: <https://www.ugent.be/ea/match/cpmt/en/research/topics/circular-plastics/mechanicalrecyclingfordummiesv2.pdf> (дата обращения: 12.06.2025).
4. Stefan Tall, Sigbritt Karlsson, Ann-Christine Albertsson. Improvements in the Properties of Mechanically Recycled Thermoplastics [Electronic resource]: URL: <https://plastinfo.ru/information/articles/165> (дата обращения: 27.03.2025).
5. Sathwika Ponnappalli. Analysis of the Mechanical Properties of 3D Printed Recycled ABS. [Electronic resource]: URL: <https://open.clemson.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4325&context=alltheses> (дата обращения 18.06.2025).
6. Редькина А.А., Яковлева К.А., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Композиционные материалы с улучшенными прочностными характеристиками на основе АБС сополимеров // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, №6 (216). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2019. С. 79–81. ISSN 1506-2017.
7. Peydro Miguel Angel, Juarez David, Samuel Sanchez-Caballero, Rafael Pla-Ferrando. Study of the mechanical properties of recycled ABS and recovery through mixing with SEBS. [Electronic resource]

- resource]: URL: <https://imt.uoradea.ro/auo.finte/files-2014-v1/Peydro%20Miguel%20Angel-%20STUDY%20OF%20THE%20MECHANICAL%20PROPERTIES%20OF%20RECYCLED%20ABS%20AND%20RECOVERY%20THROUGHT%20MIXING%20WITH%20SEBS.pdf> (Дата обращения 17.06.2025).
8. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. и др. Эффективный подход к созданию современных композиционных материалов // Полимерные материалы. 2008. №3. С. 4–14.
 9. Ромахова Е.А., Абрамушкина О.И., Шафеев М.А. Проблемы переработки полистирольных пластиков из отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО) // Пластические массы. 2024. №2. С. 49–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-02-49-52>.
 10. Юркин А.А., Харламова К.И., Абрамушкина О.И. Технология переработки пластических: учебно-методическое пособие. М: РТУ МИРЭА, 2023. 95 с.
 11. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам. Смесь АБС-пластика и полиамида (ABS + PA). [Электронный ресурс]: URL: http://barvinsky.ru/guide/guide-materials_ABS_PA.htm (дата обращения: 27.04.2025).
-
-