

2025

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ
МАССЫ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

65
лет

№5

октябрь



В 2025 году кафедра технологии переработки пластмасс
РХТУ имени Д.И. Менделеева отмечает 65 лет со дня своего основания.

Поздравляем!

В этом номере журнала представлены работы сотрудников кафедры.

- | | | | |
|--|----|--|----|
| ◇ Некоторые вехи создания и развития кафедры технологии переработки пластмасс.
<i>М.Л. Кербер</i> | 3 | ◇ Разработка технологичных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.
<i>О.И. Кладовщикова, Н.Н. Тихонов, Е.А. Комарова, В.В. Осипчик</i> | 34 |
| ◇ Кафедра всегда смотрит в будущее (к 65-летию кафедры технологии переработки пластмасс).
<i>И.Ю. Горбунова, Ю.В. Олихова, Т.П. Кравченко, Н.В. Костромина, С.В. Полунин</i> | 5 | ◇ Воздействие УФ-облучения на полимер-битумные вяжущие.
<i>Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, В.Н. Ивашкина, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова</i> | 37 |
| ◇ Разработка полимерных связующих с регулируемыми свойствами на основе хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидного олигомера.
<i>Н.К. Калинина, И.Ю. Горбунова, Н.В. Костромина, Н.Г. Давидьянц, Е.А. Горишний, В.Н. Ивашкина</i> | 9 | ◇ Композиционные материалы на основе армированного сплава АБС-пластик/поликарбонат с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.
<i>А.А. Редькина, И.Ю. Горбунова, Т.П. Кравченко, Н.Г. Давидьянц</i> | 40 |
| ◇ Свойства смесей акрилонитрилбутадиенстирольного пластика с полиамидом 6.
<i>Д.В. Плешкевич, В.С. Осипчик, Е.А. Коробко, И.В. Юрова, А.А. Алексева</i> | 12 | ◇ Механические свойства градиентных композиционных материалов.
<i>В.А. Шишкинская, А.В. Мацевич, И.Ю. Горбунова, Н.И. Лукашов, Т.П. Кравченко, К.Ю. Колыбанов</i> | 44 |
| ◇ Исследование процесса отверждения эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновой смолой.
<i>С.С. Малаховский, С.В. Полунин, Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, И.Ю. Горбунова</i> | 15 | ◇ Исследование процесса отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина методом ДСК.
<i>В.В. Шутков, И.Ю. Горбунова</i> | 47 |
| ◇ Свойства клеев на основе эпоксидного связующего, модифицированного циклофосфазенами.
<i>Н.В. Жиронкина, И.Ю. Горбунова, Д.В. Онучин, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева</i> | 18 | ◇ Изучение газопроницаемости комбинированных материалов на основе полимерных плёнок.
<i>А.А. Щепелев, Н.М. Чалая, Т.А. Иваненко, И.Н. Цапенко, З.З. Каракашьян</i> | 50 |
| ◇ Изучение возможности повышения физико-механических характеристик смесей вторичных полимеров.
<i>Н.Г. Давидьянц, И.Ю. Горбунова, Т.П. Кравченко, К.В. Краснов, О.В. Жилина, Н.М. Чалая</i> | 22 | ◇ Влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер - волокно». Создание методики измерений.
<i>А.Я. Горенберг, Ю.А. Горбаткина, И.Ю. Горбунова, В.Г. Иванова-Мумжиева, Р.А. Корохин, Н.В. Черногиль</i> | 54 |
| ◇ Свойства сэндвич-конструкций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.
<i>А.Э. Казанчян, В.С. Осипчик, Д.А. Варакина, О.И. Кладовщикова</i> | 27 | ◇ Углепластики на основе модифицированных эпоксидных связующих.
<i>К.А. Атамас, С.В. Полунин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, Р.А. Корохин, В.В. Шапошникова</i> | 58 |
| ◇ Модификация свойств полиимидных материалов дисперсными наполнителями.
<i>Е.К. Бородин, Н.М. Чалая, И.Н. Цапенко, З.З. Каракашьян, В.В. Шутков</i> | 31 | ◇ Анализ свойств отходов композиций непластифицированного ПВХ.
<i>Я.А. Тиманцев, К.О. Третьякова, Н.Н. Тихонов, В.С. Власов, А.А. Козаева</i> | 61 |

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 27.10.2025 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 60х90/8

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 1056

Цена свободная

Возрастное ограничение 16+



Некоторые вехи создания и развития кафедры технологии переработки пластмасс

Some milestones in the creation and development of the Department of Plastics Processing Technology

М.Л. КЕРБЕР

M.L. KERBER

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Giy161@yandex.ru

Кафедра переработки пластмасс в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева была организована по приказу Министерства образования в 1960 году. В 2025 году кафедра технологии переработки пластмасс РХТУ имени Д.И. Менделеева отмечает 65 лет со дня своего основания. Представлен краткий обзор истории становления и развития кафедры.

Ключевые слова: кафедра, полимеры, студенты, преподаватели, новые направления, развитие

The Department of Plastics Processing at the D.I. Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology was established by order of the Ministry of Education in 1960. In 2025, the Department of Plastics Processing Technology at the D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia celebrates its 65th anniversary. A brief overview of the department's history and development is presented.

Keywords: department, polymers, students, teachers, new directions, development

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-3-4

Пластмассы – простейшие смолы – появились в России в конце XIX века. Это были фенольные и карбамидные смолы для пропитки тканей и смолы клеевого типа. Дальнейший рост номенклатуры и объемов производства пластмасс происходил уже в СССР, главным образом в 30–40-х годах. Были освоены производства полистирола, поливинилхлорида, некоторых прессматериалов. Вторая Мировая война тяжелым грузом легла на нашу страну. Эвакуация предприятий, милитаризация всех отраслей промышленности подорвали экономическую мощь страны. Из-за исторически сложившихся особенностей развития значительная часть предприятий химической промышленности сформировалась на юго-западе страны с опорой на угледобывающий Донбасс. Поэтому в послевоенный период отставание химической промышленности оказалось очень заметным, особенно на фоне США, Англии и Германии, где шло бурное развитие химии, в том числе новых направлений – производство пластмасс, синтетических волокон, новых каучуков и резин. Это было особенно заметно на фоне достижений автомобильной и военной техники: самолеты, корабли, захваченные в виде трофеев или полученные по лендлизу.

Отставание химической промышленности было столь разительным, что начинало сказываться на развитии других отраслей. В 1958 году состоялся специальный пленум ЦК КПСС, посвященный вопросам химизации народного хозяйства. К подготовке материалов были привлечены ведущие химики АН СССР, академики Н.Н. Семенов, Б.А. Долгоплюс, Н.М. Жаворонков, В.В. Коршак и другие, а также руководители ведущих отраслевых институтов Минхимпрома.

В их числе был и М.С. Акутин – директор одного из двух отраслевых институтов промышленности пластмасс. В ходе подготовки материалов к пленуму обсуждались планируемые к строительству заводы, ожидаемые объемы производства, логистика их снабжения сырьем и энергией – весь комплекс возникающих проблем. Среди прочих вставал и вопрос о переработке планируемых многотоннажных объемов полимерных материалов. Было намечено строительство ряда больших специализированных заводов, которое в дальнейшем было успешно осуществлено. Такие заводы появились в Сызрани, Вильнюсе, Сафоново и других городах.

Однако сразу было ясно, что заводы не могут работать без специалистов по переработке самого разного профиля, квалифицированных мастеров, механиков, технологов, инженеров.

Поскольку ближе всех к производству пластмасс был М.С. Акутин, то ему и предложили организовать такую специальность. Многие воспоминания в данной статье основаны на рассказах Модеста Сергеевича Акутина.

Первоначально вопрос встал об организации соответствующей кафедры в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Кто предложил этот вуз, сейчас вспомнить никто не может, но близкая по профилю полимерная кафедра там была. Вопрос был согласован с руководством института, и Модесту Сергеевичу было предложено организовать и возглавить кафедру.



Основатель кафедры
Акутин Модест Сергеевич
(1913–1993)

Однако эта новость быстро распространилась и дошла до профессора И.П. Лосева, который заведовал одной из кафедр полимерного профиля в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Профессор И.П. Лосев хорошо знал М.С. Акутина и пригласил его к себе. Он напомнил ему, что он – «менделеевец», выпускник первой в России кафедры пластмасс профессора Г.С. Петрова, и, конечно,

первая кафедра переработки пластмасс должна была быть организована тоже в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Видимо, ему удалось разбудить патриотические чувства у М.С. Акутина, и после разговора с ректором Н.М. Жаворонковым было решено организовать такую кафедру в МХТИ им. Д.И. Менделеева. При этом Модест Сергеевич оказался в затруднительном положении, так как он уже дал согласие работать в МИТХТ. В конечном итоге он уговорил Г.В. Сагалаева, начальника отдела оборудования в НИИПМ, согласиться на работу в МИТХТ. В соответствии с приказом МО СССР №800 от 30.06.1959 и приказом ректора МХТИ от 04.09.1959 с 1 сентября 1960 года первая группа студентов начала подготовку по новой программе – на базе знаний по химии полимеров и технологии пластмасс, полученных на четвертом курсе кафедры технологии пластмасс. Студенты стали получать важнейшие сведения по новой специальности – переработке пластических масс. К числу новых дисциплин относились физико-химия полимеров, технология и оборудование процессов переработки, конструирование изделий из пластмасс и оснастки для их производства. Весной 1961 года состоялся первый выпуск инженеров – специалистов по переработке пластмасс. Почти одновременно была организована подготовка инженеров-механиков по переработке пластмасс на базе Московского института химического машиностроения, где новой кафедрой заведовал профессор А.Н. Левин. В дальнейшем был открыт ряд родственных кафедр в Риге, Киеве, Тамбове, Владимире и др.

П Р И К А З № 1286

ПО МОСКОВСКОМУ ОРДЕНА ЛЕНИНА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ИНСТИТУТУ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Москва

4. ноября 1960

1.

На основании приказа министра высшего образования СССР № 800 от 30 июня 1959 года, в институте организована и с 1 сентября 1960 года приступила к работе специальная кафедра "технологии переработки и применения пластмасс"

2.

Назначить заведующим кафедрой "Технологии переработки и применения пластмасс" с 1 сентября 1960 года тов. АКУТИНА Модеста Сергеевича, как избранного по конкурсу, с оплатой за заведование кафедрой из расчета 100 часов в год на основании постановления Совета министров СССР №594 от 9 июня 1960 года.

3.

Ассистента кафедры технологии пластических масс АНДРИАНОВА Бориса Владимировича перевести с 1 сентября 1960 года ассистентом кафедры "Технологии переработки и применения пластмасс".

И.О. ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА
ДОЦЕНТ-

Б.И. СТРАНОВ.

6-ик

На кафедре МХТИ довольно быстро сложился дружный и работоспособный преподавательский коллектив. Кроме сотрудников кафедры и ее выпускников – М.С. Акутина, М.Л. Кербера, И.К. Санина, Ю.М. Будницкого, В.С. Осипчика – к работе привлекались ряд известных ученых из Москвы и других городов – Л.И. Голубенкова, М.А. Шершнев (НИИПМ), Р.В. Торнер (НИИТП), Г.Л. Слонимский (НИФХИ им. В.Л. Карпова), Г.В. Сагалаев.

С первых месяцев на кафедре началась научная работа – кафедра участвовала в ряде федеральных программ, а также вела активные работы с другими институтами, как академическими (Институт химической физики, Институт нефтехимического синтеза, Институт элементоорганических соединений), так и с отраслевыми (НИИПМ, НИИРП, НИИКП, ВИАМ и др.). Основными направлениями исследовательских работ были: совершенствование технологии переработки новых и старых материалов, разработка новых типов полимеров для нужд промышленности, а также создание высокопрочных термостойких полимерных композитов. Работы велись как централизованным финансированием, так и по договорам с рядом НИИ и заводов. Кроме того, на базе кафедры была организована отраслевая лаборатория Минхимпрома по модификации полимерных материалов и интенсификации их переработки. Был разработан ряд легированных материалов с улучшенными свойствами на базе полиолефинов и полистирола. Уже в первые годы существования кафедры были организованы вечернее и заочное отделения. Кафедру закончили около 6000 бакалавров, магистров и инженеров-технологов, кроме того, аспирантуру успешно закончили, защитив кандидатские диссертации, около 600 аспирантов и соискателей из разных городов страны и многих стран зарубежья – Болгарии, Венгрии, ГДР, Вьетнама, Кубы, Индии, Китая, стран Азии и Африки.

Постепенно подросли новые выпускники, пополнявшие преподавательский и научный коллектив: Е.Д. Лебедева, Л.Ф. Клубукова, Н.Н. Тихонов, Ю.В. Олихова, Н.К. Калинина, Т.П. Кравченко; пополнился парк оборудования, заметно расширилась приборная база. Конечно, ряд процессов переработки нельзя наладить в ограниченных лабораторных помещениях, поэтому кафедра активно использовала оборудование на родственных предприятиях: там проходили производственную практику, там создавались предпосылки для практического опробования и внедрения новых полимерных материалов.

Научная работа нашла естественное отражение в большом числе публикаций, как в отечественных, так и в зарубежных журналах. Сотрудники кафедры участвовали в большом числе научных семинаров, конференций, симпозиумов. Преподаватели кафедры принимали участие в подготовке ряда учебных пособий: «Производство изделий из полимерных материалов» (2008), «Физические и химические процессы при переработке полимеров» (2013), «Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы» (2017), «Полимерные композиционные материалы», 2010–2024 гг. (1–6 изд.).

Так началась и поныне продолжается история отрасли и кафедры технологии переработки пластмасс.



Выступает старейший сотрудник кафедры, проф., д.х.н. Михаил Леонидович Кербер

**Кафедра всегда смотрит в будущее
(к 65-летию кафедры технологии переработки пластмасс)**

**The Department always looks to the future
(on the 65th anniversary of the Department of Plastics Processing Technology)**

И.Ю. ГОРБУНОВА, Ю.В. ОЛИХОВА, Т.П. КРАВЧЕНКО, Н.В. КОСТРОМИНА, С.В. ПОЛУНИН

I.YU. GORBUNOVA, YU.V. OLIKHOVA, T.P. KRAVCHENKO, N.V. KOSTROMINA, S.V. POLUNIN

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Giy161@yandex.ru

Кафедра технологии переработки пластмасс в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева была организована по приказу Министерства образования в 1960 году. В 2025 году кафедра технологии переработки пластмасс РХТУ имени Д.И. Менделеева отмечает 65 лет со дня своего основания. Представлен краткий обзор истории развития кафедры.

Ключевые слова: кафедра, полимеры, студенты, преподаватели, новые направления, развитие

The Department of plastics processing was established by order of the Ministry of education in 1960 at the Mendeleev Moscow Institute of chemical technology. In 2025, the Department of plastics processing technology of the Mendeleev Russian state technical University celebrates 65 years since its Foundation. A brief overview of the history of the Department's development is presented.

Keywords: department, polymers, students, teachers, new directions, development

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-5-8

В 2025 году кафедра технологии переработки пластмасс факультета нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева отмечает 65 лет со дня своего основания.

Менделеевка всегда находилась и продолжает оставаться на переднем крае образования, и гордится тем, что стоит у истоков создания многих новых специальностей.

Модест Сергеевич Акутин (лауреат Государственной премии СССР) стал основателем и первым заведующим кафедры технологии переработки пластмасс, которую возглавлял в течение 30 лет (с 1960 до 1990 г.). До последних дней жизни он читал ключевые курсы по основам переработки пластмасс.

В период с 1991 по 1996 год кафедру возглавлял Юрий Александрович Беспалов – доктор технических наук, профессор, ранее руководивший крупнейшими предприятиями Минхимпрома, некоторое время занимавший пост министра химической промышленности СССР.

С 1996 года более двадцати лет кафедрой заведовал доктор технических наук, профессор Владимир Семёнович Осипчик, прошедший путь от выпускника и аспиранта кафедры до доктора наук и профессора. Долгие годы под его руководством на базе кафедры функционировала лаборатория реставрации. Совместно с ведущими реставрационными организациями были осуществлены работы по сохранению и структурно-химическому укреплению уникальных памятников архитектуры, археологии, прикладного и декоративного искусства из камня, дерева и металла.

Одним из достижений кафедры было открытие в 1997 году первого в РХТУ им. Д.И. Менделеева испытательного Центра «Эртан-РХТУ» по сертификации полимерных материалов и изделий широкого профиля.

В 2016 году заведующим кафедрой был избран Виталий Михайлович Аристов – доктор технических наук, профессор, проректор РХТУ. В 2019 году он возглавил новую структуру университета.



Е.Д. Лебедева, Ю.М. Будницкий,
Б.В. Андрианов, М.С. Акутин,
В.П. Меньшутин на защите
дипломных работ.
1986 год



Аспиранты кафедры
1982 года

В настоящее время кафедрой руководит известный ученый в области физикохимии полимеров, доктор химических наук, профессор Ирина Юрьевна Горбунова.



Горбунова
Ирина Юрьевна,
профессор, д.х.н.,
выпускница кафедры.
Заведующий кафедрой
с 2019 г.

Традиции, заложенные М.С. Акутиным, продолжали и развивали высококвалифицированные специалисты кафедры и РХТУ – Ю.М. Будницкий, И.Ю. Горбунова, Н.Н. Тихонов, Т.П. Кравченко, Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, Н.К. Калинина, Н.М. Чалай, В.Н. Ивашкина, М.А. Ванцян.

На кафедре в течение длительного времени плодотворно работали Е.Д. Лебедева, Л.Ф. Клабукова, Р.В. Торнер, М.А. Шерышев, З.И. Салина, механик Д.В. Ефимцев, заведующий лабораторией С.М. Хомяков.

Прошло 65 лет, но продолжают активную научную деятельность профессора М.Л. Кербер и В.С. Осипчик, которые стояли у истоков создания кафедры и внесли весомый вклад в ее развитие: были ее первыми студентами, выпускниками, преподавателями...

Сплав опыта и молодости, передача знаний от одного поколения другому – вот одна из незыблемых традиций кафедры на протяжении всех лет ее существования. В последние годы состав кафедры пополнился молодыми перспективными преподавателями и сотрудниками, среди которых С.В. Полунин, Н.И. Лукашов, В.В. Шутов, О.И. Кладовщикова, С.С. Малаховский, А.А. Редькина, Н.Г. Давидьянц, П.И. Любимов

Кафедра всегда уделяла большое внимание подготовке специалистов. Одним из преимуществ подготовки студентов на кафедре является учёт требований работодателей при формировании дисциплин профессионального цикла. Образовательные программы,

которые реализуются в настоящее время, содействуют удовлетворению потребностей полимерных производств в высококвалифицированных работниках и повышают престиж российского высшего образования. С использованием опыта практиков в области технологии переработки пластмасс на кафедре реализуются образовательные программы подготовки бакалавров по двум направлениям: 18.03.01 Химическая технология и 15.03.02 Технологические машины и оборудование. Магистерская программа по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология сочетает глубокое изучение теоретических вопросов с интенсивной практикой, с использованием современного технологического оборудования. Магистерская программа имеет научно-исследовательскую направленность, она составлена с учётом последних тенденций развития высокотехнологичных полимерных производств и позволяет готовить квалифицированных выпускников, конкурентоспособных на рынке труда. С учётом современных требований ведётся подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов. Обучение в аспирантуре на кафедре – это высокотехнологичные и наукоёмкие виды деятельности (научные исследования и разработки в области технологии переработки пластмасс и композиционных материалов), которые являются локомотивами развития инновационной экономики. Однако предприятия испытывают дефицит в квалифицированных кадрах, достаточно компетентных для решения разнообразных вопросов, связанных с созданием и функционированием высокотехнологичных производств: от разработки рецептур полимерных композиционных материалов и пластмасс до проблем выбора поставщиков качественного сырья и организации бесперебойной работы оборудования. В связи с этим возвращение к специалитету на кафедре технологии переработки пластмасс, набор на который начался с 2024 г., является вполне закономерным.

На протяжении ряда лет на кафедре существовала специализация «Технология и товароведение полимерных материалов и изделий из них», позволившая расширить кругозор студентов, давая им представления о свойствах и областях использования полимерных и композиционных материалов, а также потенциальных сферах применения полученных ими на кафедре знаний и навыков.

Преподаватели кафедры принимают активное участие в программах дополнительного профессионального образования, организуемых в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Ими разработан и читается ряд курсов, направленных на повышение квалификации работников отрасли. Среди компаний, сотрудники которых проходили обучение на кафедре, можно выделить АО «Роснано», «Росатом», ОНТП «Технология», «Рено» (Renault) и другие.



Андреева
Татьяна Ивановна



Майникова
Нина Филипповна



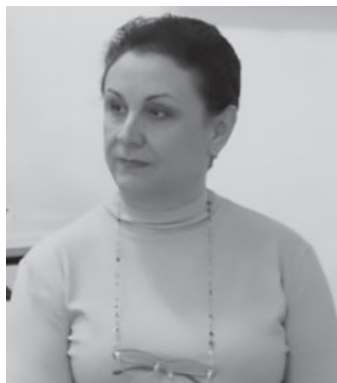
Матвеева (Огрель)
Лариса Юрьевна



Малышева
Галина Владимировна



Сидоров
Олег Иванович



Данилова-Волковская
Галина Михайловна

Выпускники кафедры – доктора наук

Сложившаяся творческая обстановка, хороший климат и доброжелательность способствовали тому, что на кафедре всегда обучалось много иностранных студентов. Среди её выпускников есть представители Алжира, Афганистана, Бангладеш, Болгарии, Венгрии, Вьетнама, Германии, Ганы, Доминиканы, Индии, Ирана, Камеруна, Кении, Колумбии, Кубы, Ливана, Мали, Монголии, Нигерии, Сирии, Судана, Танзании, Финляндии, Эфиопии и других стран. В последние пять лет на кафедре обучались студенты и аспиранты из Вьетнама, Сирии, Мьянмы, Китая.

За последние десять лет численность студентов, обучающихся на кафедре ежегодно, включая студентов бакалавриата и магистратуры всех курсов, постоянно растет. Так, в 2024 году на кафедре обучались 185 студентов, включая студентов заочного отделения. Студенты активно включены в научную деятельность кафедры, их разработки под руководством преподавателей кафедры выставляются на российских и международных выставках. Наиболее успешные студенты принимают участие в программе поддержки коммерчески ориентированных научно-технических проектов молодых ученых «УМНИК», хакатонах, организуемых профильными организациями, и других молодежных проектах, связанных с развитием компетенций, относящихся к их профессиональной деятельности.

Студенты, аспиранты и сотрудники кафедры выступают на конференциях различного уровня, где регулярно становятся дипло-

мантами. Это ежегодный Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ–УСХТ, проводимый в РХТУ им. Д.И. Менделеева, «Микитаевские чтения», Каргинская конференция «Полимеры», Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. В 2024 году сотрудники приняли активное участие в новом научно-производственном форуме «Полимерум», проводившемся в РХТУ им. Д.И. Менделеева (один из организаторов – доцент кафедры С.В. Полунин).

На кафедре ежегодно обучаются от 15 до 17 аспирантов, среди которых заочники и соискатели – представители крупнейших предприятий Москвы и области.

На кафедре присутствует весь необходимый комплекс аналитического оборудования для проведения исследований с использованием современных физических и физико-химических методов: ИК-спектрометр, оптические микроскопы, реометры, дифференциальный сканирующий калориметр, динамический механический анализатор, дилатометр, термомеханический анализатор, тензиометр и другие. В своем активе кафедра имеет лабораторные экструдеры, термопластавтомат, гидравлический пресс и вакуум-формовочную машину.

На протяжении всей своей деятельности кафедра ведёт активную научную работу в кооперации с ведущими институтами Российской Академии наук: с Институтом химической физики (ИХФ) – по созданию высокопрочных матриц для изделий с уникальными свойствами, с Институтом элементоорганических соединений (ИНЭОС) совместно разрабатываются новые материалы различного назначения, с Институтом нефтехимического синтеза (ИНХС) изучаются особенности реологических процессов в полимерах, с ИСПМ, ИФХ, ИБХФ изучаются теоретические основы получения полимеров и практического использования их в различных отраслях промышленности.

Сотрудники кафедры публикуют статьи в ведущих журналах России и мира, относящихся к квартилям 1–4. Только за 2024 год вышло 78 публикаций, среди которых статьи, индексируемые в базах научного цитирования Web of Science и Scopus и имеющие квартили Q1 и Q2. Было опубликовано 8 учебных пособий, получено 4 патента.

Среди научных журналов, в которых публикуются результаты исследований кафедры, стоит отметить: «Высокомолекулярные соединения», «Пластические массы», «Клеи. Герметики. Технологии», «Журнал физической химии», «Все материалы. Энциклопедический справочник», «Химическая промышленность сегодня» и другие. Результаты исследований представлены в зарубежных научных журналах, таких как Polymers, Journal of Applied Polymer Science, Thermochimica Acta, Russian Journal of Physical Chemistry A, Macromolecular Chemistry and Physics, ACS Applied Polymer Materials и других.

Кафедра всегда находится на передовом крае решения современных проблем и вызовов, осуществляя как фундаментальные, так и прикладные исследования. Сотрудники кафедры принимают участие в различных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах, в том числе финансируемых Министерством промышленности и торговли Российской Федерации, госкорпорацией «Росатом» и «Роскосмос», Российским научным фондом.

В настоящее время приоритетные научные работы кафедры направлены на разработку прогрессивных технологических процессов создания высоконаполненных термостойких композиционных материалов, обладающих улучшенными тепло-, электрофизическими, физико-механическими и защитными свойствами, стабильными в широком диапазоне температур; направленное формирование теплофизических и релаксационных свойств получаемых композиционных материалов; исследование физико-химических превращений в системах при воздействии различных термических факторов и нагрузок; исследование кинетики отверждения термореактивных связующих различной химической природы; синтез ряда полимерных матриц гомо- и сополимерного строения, содержащих различные модифицирующие добавки для улучшения технологических и эксплуатационных свойств с целью

совершенствования существующих автоматизированных технологий получения размеростабильных конструкций высокой жесткости, сложной формы и сложной внутренней структуры с расширенным интервалом рабочих температур для применения в аэрокосмической технике; разработка материалов для узлов трения; полифункциональные электропроводящие композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров и наполнителей различной природы и структуры; композиционные материалы на основе эпоксидных связующих и бензоксазинов с улучшенными термическими и физико-механическими характеристиками; композиционные материалы нового поколения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами, способные перерабатываться современными высокопроизводительными методами; разработка новых принципов создания полимерных связующих и получение изделий на их основе различными методами, включая 3D-печать.

Все эти годы коллектив кафедры уделяет большое внимание расширению связей с предприятиями различных отраслей промышленности, базирующимися в Москве («Препрег-СКМ», АО «НПО Стеклопластик», «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», «Сибур ПолиЛаб», АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ», КБ Архипов, АО НПП САПФИР, ООО «Нанотехнологический центр композитов»), а также в других городах России: ОНПП «Технология» (г. Обнинск), АО «Композит» (г. Королёв), АО «Авангард» (г. Сафоново), Климовский трубный завод и АО «Георг Полимер» (г. Подольск), ЦНИИСМ (г. Хотьково), ООО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават), ООО «Анизопринт Рус» (г. Ярославль), ООО «Саратоворгсинтез» (г. Саратов), Псковский завод «Титан-полимер» (г. Псков), «Дёке Экструджн» (г. Дмитров), «ЗапСибНефтехим» (г. Тобольск) и многих других.

Выдающимися выпускниками кафедры, которые не теряют с ней постоянную связь, являются профессора Т.И. Андреева, Н.Ф. Майникова, Г.В. Малышева, О.И. Сидоров, Л.С. Генель; кандидаты наук В.А. Барынин, С.В. Антонов, А.Г. Яблоков, И.Н. Цапенко и другие.

Многие выпускники кафедры работают в качестве специалистов-консультантов в крупнейших отечественных и зарубежных компаниях. Их деятельность зачастую напрямую связана с освоением и запуском новейших образцов продукции и оборудования. И потребность в специалистах кафедры непрерывно возрастает.



Наше будущее – молодежь кафедры



Наша кафедра – вместе!

Разработка полимерных связующих с регулируемыми свойствами на основе хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидного олигомера

Development of polymer binders with an adjustable properties based on chlorosulfated polyethylene and an epoxy oligomer

Н.К. КАЛИНИНА, И.Ю. ГОРБУНОВА, Н.В. КОСТРОМИНА,

Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ, Е.А. ГОРИШНИЙ, В.Н. ИВАШКИНА

N.K. KALININA, I.YU. GORBUNOVA, N.V. KOSTROMINA,

N.G. DAVIDYANTS, E.A. GORISHNY, V.N. IVASHKINA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kalininaNK@yandex.ru

В работе изучены способы и методы регулирования механических свойств полимерных связующих на основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидного олигомера. Изучено влияние соотношения компонентов в смеси и отвердителей на адгезионные свойства получаемых из раствора пленок к металлическим поверхностям.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, эпоксидные олигомеры, отвердители, физико-механические свойства, адгезия

The paper examines methods and techniques for regulating the mechanical properties of polymer binders based on a mixture of chlorosulfonated polyethylene and epoxy oligomer. The effect of the ratio of components in the mixture and hardeners on the adhesive properties of films obtained from the solution to metal surfaces has been studied.

Keywords: chlorosulfated polyethylene, epoxy oligomers, hardeners, physical and mechanical properties, adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-9-11

Получение материалов на основе смесей высокомолекулярных соединений является актуальной задачей. Полимеры и олигомеры модифицируют различными химическими соединениями, создают на их основе композитные материалы, что в конечном счете придает им улучшенные эксплуатационные свойства без проведения теоретически и технико-экономически сложных процессов разработки новых соединений с требуемыми для конечного продукта свойствами.

Процесс и результаты совмещения компонентов в смеси зависят от характеристик каждого компонента и выбранного метода совмещения. Регулирование структуры непосредственно связано с изменениями свойств материала и позволяет широко варьировать их, дополнительно внося гибкость в процесс направленного изменения физико-механических показателей.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) обладает атмосферостойкостью, низкой газопроницаемостью, эластичностью, но низкой адгезией к металлическим поверхностям. Совмещение его в композиции с эпоксидным олигомером должно привести к получению эластичного связующего и покрытия с высокой адгезией к различным поверхностям. Особенностью такого рода совмещения является то, что оба соединения способны образовывать трехмерные сшитые структуры и химически реагировать между собой, что позволяет расширить спектр способов их совмещения и регулирования структуры получаемых пленок [1].

Эпоксидный олигомер образует жесткие покрытия, в связи с чем его применение в конструкциях, подвергающихся большим деформациям, ограничено. Покрытия на основе ХСПЭ обладают низкой прочностью и низкой адгезией к металлическим поверхностям [2]. Совмещение ХСПЭ с эпоксидным олигомером должно в идеале устранить недостатки каждого из материалов и привести к получению прочного, твердого и эластичного покрытия [3]. В материалах, полученных путем введения в ХСПЭ эпоксидной смолы ЭД-20, наблюдается повышение прочностных характе-

ристик, водостойкости, адгезии к различным поверхностям по сравнению с немодифицированным ХСПЭ [4].

Целью данной работы было изучение совместимости и характера взаимодействия между компонентами смеси ХСПЭ с ЭД-20, а также стабильности свойств получаемых пленок во времени.

В работе использовали лак ХП 743 (ГОСТ 52165–2003), представляющий собой 20%-ный раствор хлорсульфированного полиэтилена на основе полиэтилена низкой плотности (отечественная марка ХСПЭ-Л) в смеси ксилол – толуол (в соотношении 3:1), стабилизированный эпоксидной смолой ЭД-5. В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 56211–2014). В качестве отвердителей для эпоксидной смолы ЭД-20 были выбраны отвердители холодного действия на основе аминов различного строения: полиэтиленполиамин (ПЭПА), МуЕроху 320 – отвердитель на основе модифицированного амина (ТУ 2413-007-17411121-98), МуЕроху 23 (или D.E.H. 23, Olin Corporation, США) – отвердитель на основе модифицированных алифатических полиаминов. Следует отметить, что отвердители аминного типа широко используются при получении сшитых структур в хлорсульфированном полиэтилене. Отвердитель МуЕроху 320 (МуЕ320) работает при пониженной температуре (от 15°C) и в условиях повышенной влажности, отвердитель МуЕроху 23 (МуЕ23) обеспечивает эпоксидным системам эластичность, устойчивость к УФ-излучению и твердость. Оба эти отвердителя могут использоваться в качестве альтернативы таким отвердителям, как триэтилентетрамин (ТЭТА) и ПЭПА.

Для определения равновесной степени набухания высокомолекулярных соединений использовали прибор Б.А. Догадкина. Определение прочностных показателей полимерных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 11262–2017 на образцах типа 2 при скорости перемещения зажима 10 мм/мин.

Адгезию покрытий к изученным материалам определяли методом решетчатых надрезов (ГОСТ 31149–2014). Толщина нане-

сенного покрытия составила 230 мкм. Влияние УФ-излучения на полученные пленки оценивали, используя испытательную камеру ATLAS Suntest CPS+.

Определяли наиболее приемлемые значения концентраций компонентов в смеси, основными из которых являлись хлорсульфированный полиэтилен и эпоксидная диановая смола ЭД-20. Композиции получали из раствора ХСПЭ в толуол-ксилольной смеси с последующим добавлением ЭД-20 и отвердителей (ПЭПА, МуЕроху 320, МуЕроху 23) в количестве, необходимом для отверждения эпоксидной смолы (указано производителем). С каждым из отвердителей методом полива из раствора были изготовлены пленки толщиной 1 мм. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение трех суток. Были получены композиции со следующими концентрациями (по массе) основных компонентов: 10:1; 10:2; 10:3; 10:5; 10:7 и 10:10. При этом практически сразу удалось определить, что наиболее технологичными соотношениями ХСПЭ и ЭД-20 являются соотношения с большим содержанием ЭД-20, а именно 10:5; 10:7 и 10:10, поскольку пленки с меньшим содержанием эпоксидного олигомера характеризовались большей хрупкостью и были практически непригодны для дальнейших испытаний.

Для оценки глубины отверждения пленок проводили определение коэффициента набухания на приборе Догадкина [5]. В качестве агента набухания был выбран толуол. Известно, что для ХСПЭ и ЭД-20 толуол является хорошим растворителем, поэтому по характеру его воздействия на материал и его набуханию и/или растворению можно судить об образовании химических связей и трехмерных структур в полученных пленках [6]. Зависимость равновесной степени набухания от марки отвердителя и соотношения компонентов, характерных для неё, представлены на рис. 1.

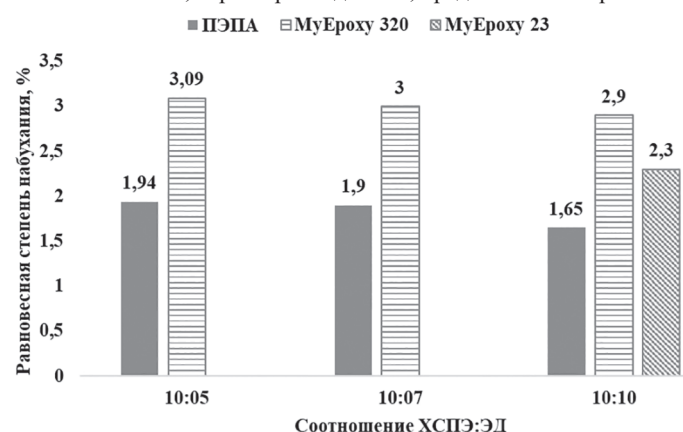


Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания от марки отвердителя и соответствующего ей соотношения компонентов в смеси.

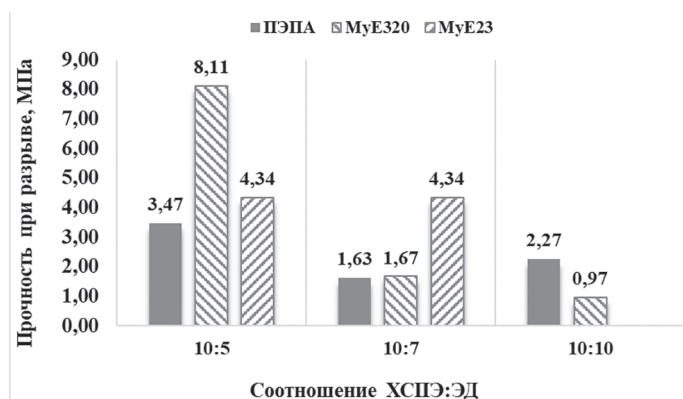


Рис. 2. Прочность при разрыве полученных образцов.

Видно, что наиболее плотная сетчатая структура образуется при использовании отвердителя ПЭПА, который способен вступать во взаимодействие как с ЭД-20, так и с ХСПЭ. Образцы, содержащие отвердитель МуЕроху 23, растворяются в толуоле при соотношениях ХСПЭ и ЭД-20 10:5 и 10:7, т.е. не происходит образования шитых структур, а при соотношении 10:10 образцы получаются слишком хрупкими и практически непригодными для прочностных испытаний. Можно предположить, что данный отвердитель не вступает во взаимодействие с ХСПЭ, и для образования сетча-

той структуры в материале необходимо значительное содержание ЭД-20.

На рис. 2 и 3 представлены физико-механические свойства этих пленок (прочность и относительное удлинение при разрыве).

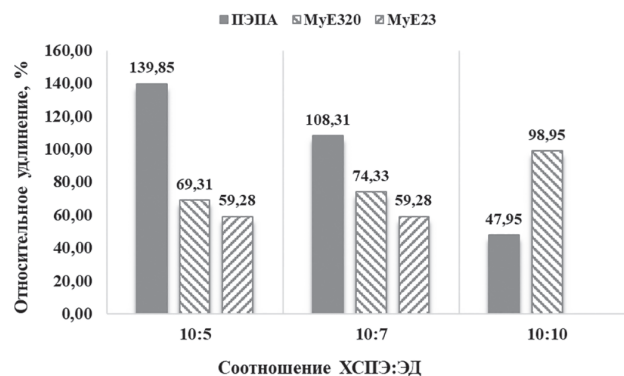


Рис. 3. Относительное удлинение при разрыве полученных образцов.

Как видно из рис. 2 и 3, образец с отвердителем МуЕроху 23 показал себя наиболее стабильным с точки зрения зависимостей изменения свойств от концентрации эпоксидного олигомера. Отвердитель МуЕроху 320 в образцах с соотношением компонентов 10:5 обладает самым высоким значением прочности при разрыве. Образцы, отвержденные ПЭПА, имели наилучший показатель относительного удлинения (кроме образцов с соотношением компонентов 10:10).

Адгезию получаемых образцов с выбранными отвердителями определяли методом решетчатых надрезов (ГОСТ 31149-2014), нанося смесь слоем толщиной 230 мкм на стальную пластину. Подобным методом были присуждены оценки покрытиям (таблица 1) по шестибальной шкале.

Таблица 1. Оценка адгезии пленок к стальной пластинке.

Отвердитель	Балл (6-бальная)
ПЭПА	0
МуЕроху 320	0
МуЕроху 23	1

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов пленок до и после выдержки в УФ-камере.

Отвердитель	Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	до УФ-камеры	после УФ-камеры	до УФ-камеры	после УФ-камеры
ПЭПА	2,2 ± 0,1	5,5 ± 0,3	171,5 ± 8,5	160,6 ± 8,0
МуЕроху 320	1,0 ± 0,05	8,3 ± 0,4	103,9 ± 5,2	150,5 ± 7,5
МуЕроху 23	4,4 ± 0,2	6,6 ± 0,3	47,6 ± 2,4	93,1 ± 4,6

Показано, что покрытия с использованными отвердителями МуЕроху 320 и МуЕроху 23 обладали хорошей адгезией к поверхностям, в том числе и к фольге со стеклотканью. Подобные значения адгезии наблюдались с фольгой и у раствора хлорсульфированного полиэтилена, нанесенного на изучаемые поверхности слоем более 2 мм.

Как известно, в ряде случаев поглощение энергии в УФ-диапазоне спектра материалом приводит к его деструкции, но, помимо прочего, высокочастотное УФ-излучение способно фотоиницировать реакции полимеризации в материале, что используется для модификации свойств получаемых полимеров. Хлорсульфированный полиэтилен имеет в своей структуре хотя и малоактивные, но подвижные атомы хлора, обособленные от сульфохлоридных групп, возможно, способные к активации при воздействии высокоэнергетического излучения. УФ-излучение инициирует цепную реакцию присоединения молекул за счет ненасыщенных связей [7, 8].

О модифицирующих свойствах воздействия УФ-излучения судили по образцам в виде лопаток, вырезанных из полученных методом полива пленок с подобранными отвердителями и с соотношением компонентов 10:7, предварительно выдержанных в течение 4 часов при температуре 60°C и мощности излучения 650 Вт, а затем испытанных на разрывной машине Р-5М (изготовитель ПО «Точприбор», г. Иваново) по ГОСТ 11262-2017. Данные приведены для образцов до и после воздействия УФ-излучения в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, пленки, выдержанные в УФ-камере, обладают большим значением прочности и относительного удлинения при разрыве, чем пленки, не подвергнутые облучению, за исключением образца с отвердителем ПЭПА. По-видимому, облучение вызывает дополнительные химические реакции, происходящие в ХСПЭ, что приводит к повышению физико-механических показателей пленок.

Выводы

В работе оценено модифицирующее воздействие отвердителей эпоксидных олигомеров на хлорсульфированный полиэтилен в различных комбинациях и определено влияние технологии изготовления смеси на физико-механические свойства получаемых образцов.

Показано, что применение отвердителей ПЭПА, МуЕроху 320 и МуЕроху 23 позволяет получать покрытия на основе смеси ХСПЭ и ЭД-20 с высокими физико-механическими характеристиками. Рекомендовано оптимальное для каждого из них соотношение компонентов.

Изучено влияние воздействия высокоэнергетического излучения на изменение физико-механических свойств разработанных композиций, при этом установлено возрастание этих показателей от 1,5 до 5 раз.

Литература

1. Гумаров А.Х., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена эпоксидными олигомерами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №14. С. 138–140. EDN: OGJQJP.
2. Seleznev A.A., Stepanov G.V., Safronov S.A., Aleynikova T.P., Navrotsky V. A. Chlorosulfonated Polyethylene: Structural Features and Physicochemical Properties // Polymer Science, Series A. 2024. Vol. 66. PP. 306–314. DOI: 10.1134/S0965545X24600935.
3. Шаталова Е.А., Калинина Н.К. Хлорсульфированный полиэтилен как основа смесей для резин // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, №7. С. 120–122. EDN: EXGSDD.
4. Гумаров А.Х., Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Стоянов О.В., Софьина С.Ю., Строганов В.Ф., Мухаметова А.М., Гарипов Р.М. Материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №3. С. 117–123. EDN: RXMFWP.
5. Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова Н.М., Лавров И.С., Малов В.А. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим. технол. спец. вузов. М.: Высшая школа. 1983. С. 201–202.
6. Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И., Калинина Н.К., Писарев Р.П. Разработка наполненных полимерно-битумных композиций для кровельных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11. С. 23–25. EDN: ZTXFZR.
7. Bai X.-F., He X.-L., Zhang J., Zhu X., Zhang H.-Y., Liu B.-P. Structure and properties of chlorosulfonated polyethylene // Journal of East China University of Science and Technology. 2013. V. 38, N4. P. 448–452.
8. Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С. Синтез хлорсульфированного полиэтилена и исследование его свойств. [Электронный ресурс] // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2014. N1(2). 8 с. URL: <https://7universum.com/ru> (дата обращения: 15.02.2025).

Свойства смесей акрилонитрилбутадиенстирольного пластика с полиамидом 6

Properties of mixtures of acrylonitrile butadiene styrene plastic with polyamide 6

Д.В. ПЛЕШКЕВИЧ¹, В.С. ОСИПЧИК¹, Е.А. КОРОБКО², И.В. ЮРОВА², А.А. АЛЕКСЕЕВ²

D.V. PLESHKEVICH¹, V.S. OSIPCHIK¹, E.A. KOROBKO², I.V. YUROVA², A.A. ALEKSEEV²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Moscow, Russia

² Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Тульская область, Россия

¹ Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Novomoskovsk Institute of Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia
nirhtu-pppm@mail.ru

В работе изучены свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 при содержании одного из компонентов 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90, 95 и 100%. Установлен неоднозначный характер зависимости показателя текучести расплава от состава смеси при разных температурах испытания. Предел текучести при растяжении литьевых образцов смесей изменяется практически аддитивно составу. При содержании ПА-6 в смеси от 20 до 30% отмечается обращение фаз.

Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирол, полиамид, смеси, свойства

The paper studies the properties of mixtures of ABS-2020 + PA-6 with the content of one of the components 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90, 95 and 100%. The ambiguous nature of the dependence of the melt flow index on the composition of the mixture at different test temperatures has been established. The tensile yield strength of injection-molded samples of mixtures varies almost additively to the composition. When the PA-6 content in the mixture is from 20 to 30%, phase reversal is noted.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene, polyamide, mixtures, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-12-14

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС) и полиамиды широко применяются в различных областях деятельности человека, что обусловлено хорошим комплексом их физико-механических и технологических свойств. Это не означает, конечно, что данные материалы полностью отвечают предъявляемым к ним сегодня требованиям.

Известны различные пути совершенствования свойств полимеров. Одним из них является полимер-полимерная композиция имеющихся полимеров, обеспечивающая возможность получения материалов с комплексом эксплуатационных и технологических свойств более высоким, чем у каждого из входящих в полимерную смесь компонентов [1]. О практической значимости данного подхода к созданию новых полимерных материалов свидетельствуют и промышленные смеси аморфного АБС с полиамидом 6 (ПА-6) от компаний INEOS Styrolution Group GmbH (ранее BASF), ROMIRA GmbH, LG Chem Ltd., Julier (Xiamen) Technology Co., Ltd и др. В сравнении с АБС, материалы характеризуются более высокой теплостойкостью по Вика и химической стойкостью. Малая усадка, стойкость к растрескиванию и хорошая окрашиваемость смесей АБС + ПА выгодно отличают их от ПА-6. Смеси характеризуются высокой текучестью, обеспечивающей точное воспроизведение текстуры формирующих поверхностей, и относительно малой плотностью [2]. В России смеси АБС + ПА не выпускаются, но имеются производства их базовых компонентов.

Современные смеси АБС + ПА представляют собой материалы сложного состава, или включающие компатибилизатор [3], или с предварительной химической модификацией одного из исходных компонентов [4]. Однако первым этапом их создания явилось, конечно, исследование простых смесей АБС + ПА в зависимости от соотношения между исходными компонентами и особенностей их химической природы. Такие исследования были проведены в своё время с использованием эмульсионных АБС (АО «Пластик», г. Узловая) и ПА-6 (ОАО «Химволокно», г. Щекино) [5, 6], а также вторичного АБС-пластика и первичного ПА-6 с указанными прочностными характеристиками [7].

Согласно данным [5, 6], значения показателя текучести расплава (ПТР) и предела текучести при растяжении всех АБС при введении в их состав ПА-6 формируются с заметным отклоне-

нием от аддитивного закона в отрицательную область, но повышаются в диапазоне его содержаний (от 0 до 100%) с шагом 10% (условия испытаний АБС по ТУ 2214-006-05762341-96). Согласно данным [7], значения прочности при разрыве, изгибе и ударной прочности АБС-пластика при введении в его состав ПА-6 также формируются с явным отклонением от аддитивного закона, но снижаются в диапазоне его содержаний до 50%.

Как видно, имеются различные сведения о характере формирования свойств смесей АБС + ПА-6 в зависимости от соотношения между исходными компонентами. Уточнение этого характера представляет интерес и в плане утилизации пластмассового мусора с участием данных пластиков.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились смеси АБС + ПА-6 с использованием первичных неокрашенных АБС-2020-31, представляющих собой привитой сополимер стирола и акрилонитрила на полибутадиеновый каучук (АО «Пластик», ТУ 2214-019-00203521-96), и полиамида Grodnamid-27 (г. Гродно, ТУ РБ 500048054.009-2001, температура плавления 216°C).

Смеси, полученные механическим смешением гранул исходных пластиков, после сушки компаундировали и гранулировали стреновым методом на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера SHJ-20 (Китай) при температурах по зонам цилиндра ($T_{\text{зон}}$) 165–180–195–215–230°C, температуре головки ($T_{\text{г}}$) 230°C и частоте вращения шнеков 350 об/мин.

Стандартные образцы получали литьём под давлением (термопластавтомат SSF-520, Китай). За один впрыск формовали брусок (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017). Смеси, содержащие от 0 до 60% ПА-6, перерабатывали по режиму: $T_{\text{зон}}$ – 190–210–230–230°C, температура формы ($T_{\text{ф}}$) – 20°C, давление впрыска ($\Delta P_{\text{ВПР}}$) – 90 МПа, время впрыска – 1,5 с, выдержка под давлением ($\Delta P_{\text{ВД}}$) – 75 МПа, время выдержки под давлением – 8 с, время цикла литья – 50 с. Однако смеси с большим содержанием ПА-6 были вынуждены перерабатывать при иных технологических параметрах:

70% ПА-6 – $T_{\text{зон}}$ 200–220–235–240°C,

80% ПА-6 – $T_{\text{зон}}$ 210–220–235–240°C,

90 и 100% ПА-6 – $T_{\text{зон}} 220\text{--}235\text{--}240\text{--}245^\circ\text{C}$,
 $T_{\text{Ф}} = 40^\circ\text{C}$, $\Delta P_{\text{ВР}} = 120\text{ МПа}$ и $\Delta P_{\text{ВРД}} = 105\text{ МПа}$.

Определяли показатель текучести расплава (капиллярный вискозиметр XRL-400, фирма РТЕ, Китай); предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве (скорость нагружения 50 мм/мин, машина РКМ 5.1 фирмы ООО «Эталон-Профит», Россия) в соответствии с ГОСТ 11262-2017, ударную вязкость по Изоду в соответствии с ГОСТ 19109-2017, размер и форму образцов (надрез типа А, копёр РКМ-К-5,5 фирмы ООО «Эталон-Профит», Россия). Перед испытанием образцы кондиционировались при температуре 23°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ.

Результаты и их обсуждение

В первом приближении технологичность термопластов при переработке экструзией и литьём под давлением оценивают по значениям их ПТР. Смеси АБС + ПА-6 представляют собой композиции аморфных и кристаллизующегося полимеров, существенно различающихся по температуре плавления, теплопроводности и реологии расплавов. Логичным представлялась предварительная оценка ПТР смесей в условиях, регламентированных для ПА-6 (230°C , 21,2 Н, 5 мин, капилляр длиной $8,000 \pm 0,025$ мм и внутренним диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм). Оказалось, что в данных условиях АБС-2020 не течёт. Однако введение в него менее вязкого ПА-6 обеспечивает получение смесей с весьма широким диапазоном значений ПТР (рис. 1, кривая 1).

В общем случае смеси промышленных полимеров характеризуются кривой «вязкость – состав» с отрицательным отклонением от аддитивности, что может быть связано с несовместимостью их компонентов [1]. Смеси АБС-2020 + ПА-6, как видно (рис. 1, кривая 1), не входят в «общий случай». Установленный характер изменения ПТР смесей АБС-2020 + ПА-6 при 230°C с содержанием полиамида до 30% обусловлен, на наш взгляд, выведением из сегментального механизма течения макромолекул низкомолекулярных фракций матричного сополимера стирола и нитрила акриловой кислоты (САН), активно участвующих в межмолекулярном взаимодействии с макромолекулами полиамида. Если рассматривать кривую 1 (рис. 1) справа налево, то снижение текучести ПА-6 можно объяснить с позиций влияния содержания дисперсных наполнителей на вязкость расплавов полимеров. В данном случае «наполнителем» являются агломераты макромолекул САН, и особенно неплавкие частицы каучуковой фазы с привитыми цепями САН.

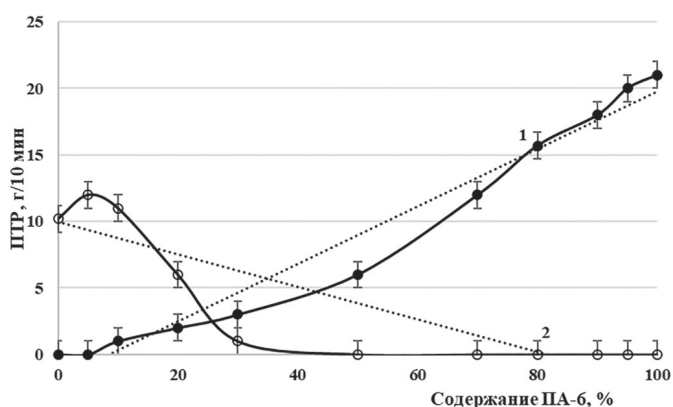


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава АБС-2020 от содержания полиамида ПА-6 (Grodamid 27). Условия: 230°C , 21,2 Н (1) и 220°C , 98 Н (2).

В сравнении с данными [8], в настоящей работе не обнаружен эффект формирования текучести смесей АБС + ПА-6 с положительным отклонением от аддитивных значений при содержании ПА-6 более 40% (до 90%). Причину неоднозначности результатов мы видим в использовании АБС различной химической структуры (АБС в работе [8] – сополимер акрилонитрила со стиролом в присутствии бутылкаучука).

Иные результаты получены при определении ПТР смесей АБС-2020 + ПА-6 в условиях, регламентированных для АБС-пластиков (220°C , 98 Н, 10 мин).

В области содержаний ПА-6 до 10% обнаружено экстремальное повышение ПТР смеси АБС-2020 + ПА-6, а при его количестве более 30% смеси теряют текучесть (рис. 1, кривая 2).

Аналогичный эффект установлен в работе [8] при содержании ПА-6 до 5% и температуре 190°C , что объясняется возникновением в результате микрорасслоений системы дополнительного свободного объема, локализуемого в межфазных областях, гидродинамическим эффектом присутствия твердых частиц ПА-6 и образованием химических связей полимер – полимер на границе раздела фаз.

В нашем случае ПА-6 находится в жидком агрегатном состоянии (температура плавления 216°C), и возможной причиной является разрушение указанных выше областей с пониженной плотностью упаковки макромолекул САН в структуре АБС-пластика в условиях наложения значительных сдвиговых напряжений с последующей реализацией эффекта межструктурной пластификации.

Механические свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 в зависимости от соотношения компонентов представлены на рис. 2 и 3. Как видно, предел текучести при растяжении образцов смесей изменяется почти по аддитивному закону. Небольшое превышение аддитивных значений для случая модификации АБС-2020 мы связываем с его «наполнением» твердыми частицами кристаллизующегося ПА-6. Небольшие отклонения в отрицательную область от аддитивных значений для случая модификации ПА-6 обусловлены его «наполнением» более деформируемым АБС-компонентом.

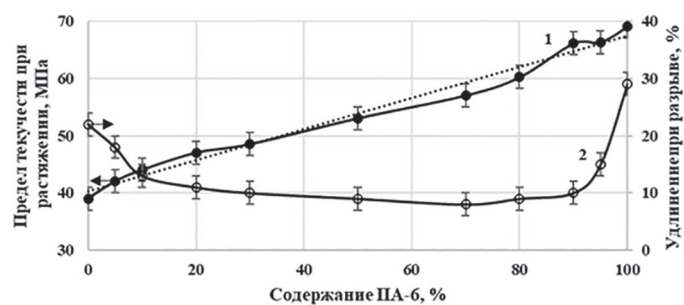


Рис. 2. Влияние содержания ПА-6 (Grodamid 27) в смеси с АБС-2020 на характеристики образцов при растяжении: 1 – предел текучести при растяжении, 2 – относительное удлинение при разрыве.

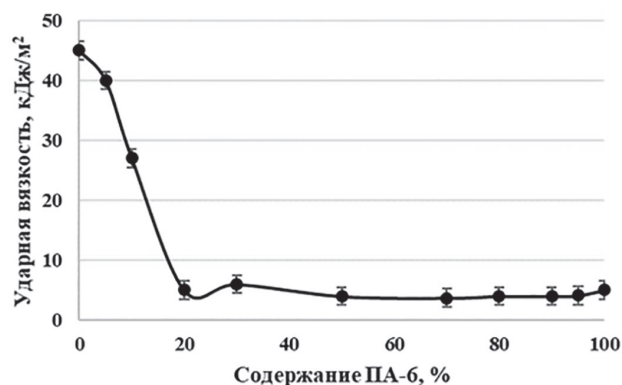


Рис. 3. Влияние состава смеси АБС-2020 + ПА-6 (Grodamid 27) на ударную вязкость образцов по Изоду.

Все апробированные соотношения АБС-2020/ПА-6 генерируют гетерофазные системы с явно пониженной способностью к проявлению вынужденных деформаций, что характерно для наполненных полимеров. А введение до 20% ПА-6 в состав АБС-2020 вообще сопровождается значительным падением ударопрочности композиции (рис. 3).

По результатам проведенных механических испытаний смесей АБС-2020 + ПА-6 (рис. 2 и 3) трудно однозначно указать область инверсии фаз. С учетом вязкостей расплавов исходных компонентов можно предположить наличие обращения фаз при содержании полиамида от 20 до 30% в смеси с АБС-2020.

Выводы

Изучены свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 в широком соотношении между исходными компонентами. Высказаны предположения по поводу неоднозначного характера формирования их показателя текучести расплава при различных температурах и нагрузках и значений предела текучести при растяжении. Введение одного компонента в состав другого сопровождается снижением относительного удлинения и ударопрочности последнего.

Полученные результаты представляют интерес при переработке пластмассовых отходов, содержащих АБС-пластики и полиамид.

Работа выполнена в рамках гранта правительства Тульской области, договор №ДС/169 от 28 декабря 2024 года.

Литература

1. Кулезнёв В.Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с. ISBN: 978-5-91703-033-3.
2. TERBLEND® N & S [Электронный ресурс] // INEOS Styrolution Group GmbH. URL: https://www.ineos-styrolution.com/INTERSHOP/static/WFS/Styrolution-Portal-Site/-/Styrolution-Portal/en_US/News%20and%20media/download/INEOS%20Styrolution%20Terblend%20flyer.pdf (дата обращения 25.02.2025).
3. US 3134746A. IPC C08L 55/02. C08L 77/00. Blends of epsilon caprolactam polymer and graft copolymer alkenyl cyanide and alkenyl substituted aromatic hydrocarbon on polybutadiene / Grahowski T. S. Patent applicant Borg Warner Corp. Appl. 09.06.1961. Publ. 26.05.1964. Assignee Borg Warner Corp. Status expired-lifetime.
4. US 4496690A. IPC C08L 77/00, C08L 51/00. Alloys of styrenic resins and polyamides / Thomas S. Grant, Charles L. Myers. Patent applicant Borg Warner Chemicals Inc. Appl. 03.06.1983. Publ. 29.01.1985. Current Assignee: GE Chemicals Inc, General Electric Co. Status Expired - Fee Related.
5. Алексеев П.А., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Смеси акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров с полиамидом // Успехи в химии и химической технологии, 2004. Том XVIII, 2 (42). С. 46–49. EDN: TPADAX
6. Алексеев П.А., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Смеси акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера с полиамидом // Успехи в химии и химической технологии, 2005. Т. 19, №6 (54). С. 33–35. EDN: TPDUOD.
7. Кахраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Пашаев М.Р., Алыев М.Ю. Исследование совместимости и прочностных свойств полимерных смесей на основе полиамида и АБС-пластика // Азербайджанский химический журнал. 2012. №2. С. 110–115.
8. Липатов Ю.С., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П. Реологические свойства аморфных и кристаллических полимеров на примере смеси полиамида с сополимером акрилонитрила и стирола // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21А, №9. С. 2093–2098.

**Исследование процесса отверждения эпоксидного связующего,
модифицированного эпоксифосфазеновой смолой**
Study on the curing process of epoxy binder modified with epoxyphosphazene resin

*С.С. МАЛАХОВСКИЙ, С.В. ПОЛУНИН, Н.В. КОСТРОМИНА,
Ю.В. ОЛИХОВА, И.Ю. ГОРБУНОВА*

*S.S. MALAKHOVSKY, S.V. POLUNIN, N.V. KOSTROMINA,
YU.V. OLIKHOVA, I.YU. GORBUNOVA*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
malakhovskii.s.s@muctr.ru

На примере эпоксисодержащих связующих рассмотрена кинетика изменения ионной вязкости и тангенса угла диэлектрических потерь в процессе отверждения. Исследованы реологические свойства связующих. Показано, что введение эпоксифосфазена в эпоксидную смолу не снижает технологичность связующего.

Ключевые слова: эпоксидная смола, эпоксифосфазеновая смола, модификация, метод диэлектрического анализа, реологические исследования

The kinetics of changes in ionic viscosity and dielectric loss tangent during curing are considered using epoxy-containing binders as an example. Rheological properties of binders are studied. It is shown that the introduction of epoxyphosphazene into epoxy resin does not reduce the processability of the binder.

Keywords: epoxy resin, epoxyphosphazene resin, modification, dielectric analysis method, rheological studies

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-15-17

Эпоксидные связующие являются незаменимыми в электротехнической, химической промышленности, авиастроении, но имеют существенный недостаток – высокую горючесть. Эта проблема актуальна, кроме того, требуется также и повышение эксплуатационных свойств отвержденных эпоксидных связующих. Поэтому разработка методов направленного регулирования свойств эпоксидных связующих путем их модификации является актуальной задачей. Повышенным интересом при создании полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью пользуются эпоксифосфазеновые смолы, которые не только не снижают механические свойства эпоксидных связующих, но и улучшают их за счет образования трехмерной полимерной сетки, в узлах которой располагаются фосфазеновые циклы [1–7].

В качестве основы связующего использовали олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который модифицировали эпоксифосфазеновой смолой марки PNA-1-50. Смола PNA-1-50 представляет собой равновесную смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Эпоксифосфазеновую смолу синтезировали одностадийным способом, который подразумевает реакцию одновременного взаимодействия хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана и эпихлоргидрина [8]. Содержание эпоксидных групп в PNA-1-50 составляет 17–18%, средняя функциональность фосфазенового компонента – 5.

В качестве отвердителя был использован ароматический диамин 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) производства АО «ХИМЭКС Лимитед» (Россия). Количество необходимого отвердителя для ЭД-20 и PNA-1-50 определяли в расчете на эпоксидные эквивалентные массы.

В ранее проведенных исследованиях установлено, что эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная эпоксифосфазеном, характеризуется пониженной горючестью и повышенной термостойкостью [9–11]. Оптимальное соотношение ЭД-20/PNA-1-50 с точки зрения повышения ударной вязкости и температуры стеклования составляет 100 масс.ч./60 масс.ч. [12, 13].

Эпоксифосфазеновую смолу растворяли в связующем при температуре 70°C при постоянном перемешивании. Отвердитель пред-

варительно измельчали и вводили в систему постепенно при температуре до 70–75°C.

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются оптимальностью режимов отверждения. В связи с этим цель данной работы – исследование процесса отверждения эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновой смолой.

В работе был использован метод диэлектрического анализа, получены кинетические зависимости ионной вязкости и тангенса угла диэлектрических потерь. При проведении измерений на анализаторе NETZSCH DEA 288 Ionic (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) проба находилась в контакте с двумя электродами, на один из которых подавалось синусоидальное напряжение U . Результатом этого процесса активации являлся сигнал по току I , который снимали со второго электрода. Образец вел себя как диэлектрик, причем измеряемый сигнал был сдвинут по фазе к входящему сигналу и имел другую амплитуду:

$$U(t) = U_0 \cdot \cos(\omega t), \quad (1)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi), \quad (2)$$

где U_0 и I_0 – амплитуды $U(t)$ и $I(t)$; ω – угловая частота; φ – фазовый сдвиг.

Это результат необратимого процесса, который происходил благодаря подвижности ионов натрия, присутствующих в качестве низкомолекулярных примесей в эпоксидной смоле и движущихся к электроду с противоположной полярностью. Вследствие обратимой релаксации диполи в материале выравниваются по направлению электрического поля. Ионная вязкость (ν) – обратная величина ионной проводимости (σ), которая определяется по уравнению:

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \omega \cdot \varepsilon_0, \quad (3)$$

где ε'' – фактор диэлектрических потерь – величина полной энергии, потерянной в результате выравнивания диполей и перемещения ионов в материале; ω – угловая частота; ε_0 – диэлектрическая постоянная в вакууме.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) представляет собой отношение мнимой части диэлектрической проницаемости к ее

действительной части [14]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости – это мера потерь энергии или того, насколько сильно материал поглощает энергию внешнего электрического поля. Действительная часть диэлектрической проницаемости является мерой того, сколько энергии внешнего электрического поля запасено в материале. Мера относительных потерь в материале – отношение потерь энергии к запасенной энергии.

При отверждении связующего происходит снижение активности ионов и уменьшение подвижности диполей вследствие затруднения сегментальной подвижности макромолекул. Эти процессы, в свою очередь, снижают ионную проводимость и повышают ионную вязкость. Отверждение характеризуется конверсией функциональных групп и созданием сетчатой структуры, что обуславливает изменение поляризуемости и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [6, 15]. В процессе отверждения связующего уменьшается количество заряженных частиц, что приводит к уменьшению электропроводности и повышению ионной вязкости.

В работе исследован процесс отверждения связующих, как модифицированных, так и немодифицированных эпоксиэфосфазеновой смолой, при температуре 150°C и частоте 10 Гц. На примере эпоксиэфосфазеновых связующих рассмотрена кинетика изменения ионной вязкости (lgv) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в процессе отверждения (рис. 1 и 2). Измерения проводили до постоянных значений $\text{tg}\delta$ и логарифма ионной вязкости (lgv). Это связано с тем, что связующее на ранних стадиях отверждения обладает проводимостью, а с появлением в ходе процесса отверждения гель-структур связующее становится диэлектриком.

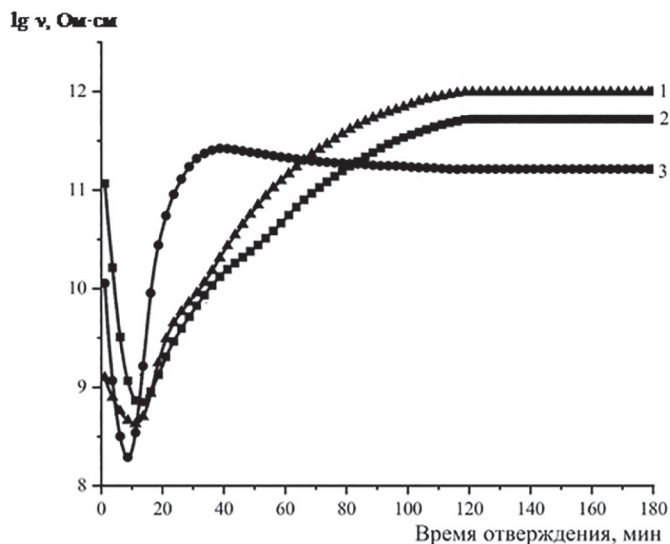


Рис. 1. Зависимость логарифма ионной вязкости от времени отверждения для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Характер зависимостей $\text{lgv}(t)$ показывает, что значения проходят через минимум, который соответствует времени гелеобразования исследуемых систем (рис. 1). При этом снижение показателя на начальном участке связано с изменением вязкости связующего и с процессом иницирования отверждения эпоксидной смолы. Этот участок позволяет определить время пребывания связующего в вязкотекучем состоянии. Резкое возрастание lgv обусловлено увеличением вязкости композиций в результате химического взаимодействия и получением твердого неплавкого полимера.

Из представленных данных (рис. 2) видно, что максимуму $\text{tg}\delta$ соответствует минимум ионной вязкости. В начале процесса отверждения электропроводность достигает максимального значения в результате увеличения интенсивности движения заряженных частиц.

С увеличением электропроводности композиций возрастает значение $\text{tg}\delta$. Близкий к линейному участок снижения lgv характеризует разогрев связующего, и $\text{tg}\delta$ на этом участке достигает максимального значения. Связано это с ростом интенсивности движения электрозаряженных частиц, в результате которого образуется ток сквозной проводимости. Дальнейшее резкое снижение показателя $\text{tg}\delta$ и повышение ионной вязкости связано с уменьшением ак-

тивности электрозаряженных частиц в результате формирования сетчатой структуры при отверждении связующего. Таким образом, образование плотной сетки химических связей соответствует постоянным значениям $\text{tg}\delta$ и логарифма ионной вязкости (lgv) – это выход на плато кривых $\text{tg}\delta$ и lgv на рис. 1 и 2.

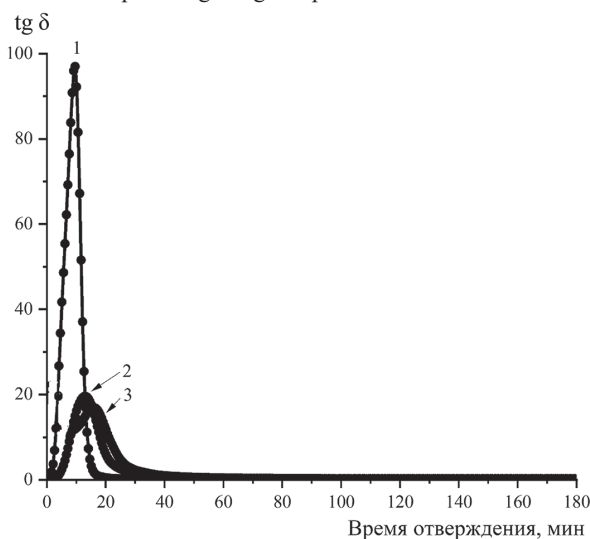


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Следует отметить, что при использовании связующих на основе эпоксиэфосфазена наблюдается снижение электропроводности, что связано с меньшей интенсивностью подвижности заряженных частиц в результате повышения эффективной вязкости систем. Особенности процесса отверждения для всех составов композиций одинаковы, что отражается на ходе кинетических кривых. При этом нарастание ионной вязкости состава на основе эпоксиэфосфазеновой смолы происходит быстрее, чем для немодифицированной смолы ЭД-20, что связано с максимальной скоростью процесса отверждения составов с PNA-1-50. Введение эпоксиэфосфазена в смолу ЭД-20 в количестве 60 масс.ч. незначительно влияет на скорость нарастания ионной вязкости системы, при этом происходит «разбавление» эпоксиэфосфазеновой смолы в эпоксидной матрице.

Существует корреляционная связь между изменением структуры полимера в процессе отверждения, характеризующейся вязкостью системы, определенной методом ротационной вискозиметрии на реометре Kinexus Ultra + Netsch (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), измерительная геометрия плоскость–плоскость в режиме постоянного сдвига с постоянной скоростью сдвига, равной 0,1 с⁻¹, и диэлектрическими характеристиками. Данные реологических исследований представлены на рис. 3.

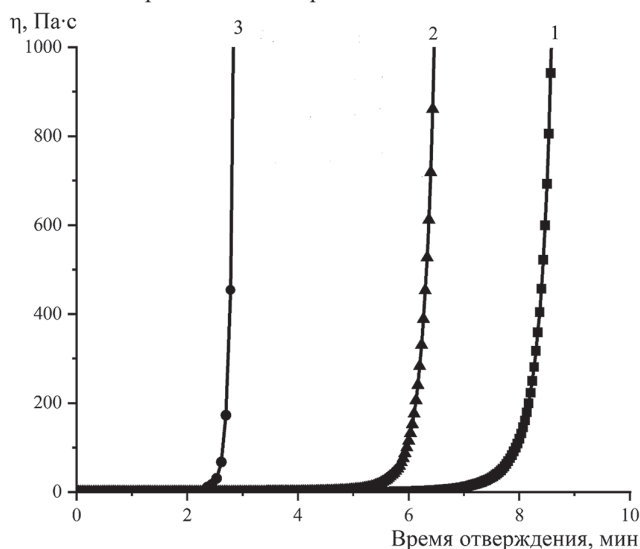


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени отверждения при $T = 150^\circ\text{C}$ для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Наблюдался быстрый рост вязкости (η) при отверждении с последующим гелеобразованием для всех образцов связующего, как модифицированных, так и немодифицированных, которые характеризуются низким значением начальной вязкости.

Истинное время гелеобразования отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$ [16]. Поэтому для определения времени гелеобразования были получены графики зависимости обратной вязкости ($1/\eta$) от времени отверждения [17, с. 54]. На конечном участке отверждения по пересечению линейно аппроксимированных данных с осью абсцисс при вязкости, равной нулю, было получено время гелеобразования ($t_{\text{гел.}}$) (рис. 4).

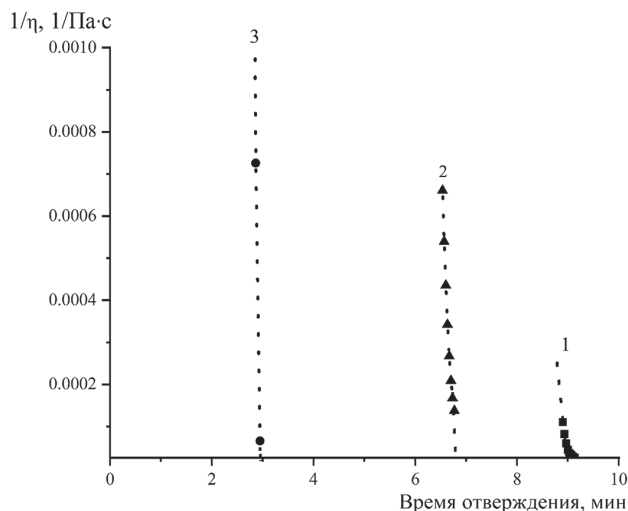


Рис. 4. Зависимость обратной вязкости от времени отверждения при $T = 150^\circ\text{C}$ для композиций: 1 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + ДДМ (24,4 масс.ч.); 2 – ЭД-20 (100 масс.ч.) + PNA-1-50 (60 масс.ч.) + ДДМ (37,8 масс.ч.); 3 – PNA-1-50 (100 масс.ч.) + ДДМ (22,4 масс.ч.).

Время гелеобразования модифицированной системы на основе ЭД-20 составило 6,8 мин, что близко ко времени гелеобразования немодифицированной ЭД-20, равному 9 мин. Отмечено совпадение времен гелеобразования исследуемых связующих на основе ЭД-20, полученных ротационным методом, с временем достижения минимума I_{gv} (метод диэлектрического анализа, рис. 1). Таким образом, введение PNA-1-50 в состав эпоксидной смолы ЭД-20 не снижает технологичность связующего, вязкость всех связующих на основе ЭД-20 практически одинакова в условиях отверждения.

Выводы

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что реакционноспособный эпoxифосфазен PNA-1-50 может служить модификатором эпoxидиановой смолы при производстве армированных волокном конструкционных пластиков.

Корреляция изменений тангенса угла диэлектрических потерь и ионной вязкости в процессе отверждения, вызванных структурными превращениями в материале, с временем гелеобразования затруднена вследствие высокой зашумленности параметров, полученных методом диэлектрического анализа. Тем не менее, тангенс угла диэлектрических потерь и ионную вязкость можно использовать для определения момента начала реакции отверждения.

Литература

- Dagdag O., El Bachiri A., Hamed O., Haldhar R., Verma C., Ebenso E., El Gouri M. Dendrimeric Epoxy Resins Based on Hexachlorocyclotriphosphazene as a Reactive Flame Retardant Polymeric Materials: A Review // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. Vol. 31. P. 3240–3261. DOI: doi.org/10.1007/s10904-021-01900-x.
- Tarasov I.V., Oboishchikova A.V., Borisov R.S., Kireev V.V., Sirotnin I.S. Phosphazene-Containing Epoxy Resins Based on Bisphenol F with Enhanced Heat Resistance and Mechanical Properties: Synthesis and Properties. // *Polymers*. 2022. Vol. 14., Iss. 21. P. 4547. DOI: 10.3390/polym14214547.
- Duyar H., Celebi E.B., Ayar C., Hacivelioglu F. Synthesis and characterisation of epoxy-functional cyclotriphosphazenes and investigation of their thermal behaviour in powder epoxy resin formulations// *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2022. Vol. 59, Iss. 7. P. 456–465. DOI: 10.1080/10601325.2022.2080077.
- Биличенко Ю.В., Шон Ву Суан, Тхуан Фам Ван, Сиротин И.С., Киреев В.В., Чуев В.П., Посохова В.Ф. Синтез фосфазенметакрилатных олигомеров и их использование для модификации стоматологических композиционных материалов // *Пластические массы*. 2022. №3–4. С.30–33. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-30-33.
- Киреев В.В., Симонов-Емельянов И.Д., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Филатов С.Н., Апекумов Н.В., Никитина А.Р. Технологические свойства фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // *Пластические массы*. 2016. №3–4. С. 26–28. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-26-28.
- Кулезнев П.В., Балакин В.М. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов // *Пластические массы*. 2012. №9. С. 8–9.
- Яруллин Р.Р. Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными физико-механическими характеристиками (обзор) // *Пластические массы*. 2024. №5. С. 11–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17.
- Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Борисов Р.С. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56, №4. С. 423–428.
- Tarasov I.V., Oboishchikova A.V., Borisov R.S., Kireev V.V., Sirotnin I.S. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol F with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties // *Polymers*. 2022. T. 14, N21. P. 4547. DOI: 10.3390/polym14214547.
- Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Sirotnin I.S., Filatov S.N. Advances in the synthesis of oligomer epoxyphosphazenes with reduced inflammability // *Polymer Science, Series B*. 2022. Vol. 64, Issue 2. P. 89–108. DOI:10.1134/S1560090422020051.
- Сиротин И.С., Ву Суан Шон, Горбунова Е.А., Борисов Р.С., Биличенко Ю.В., Кузнецова Т.И., Киреев В.В. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. №2. С. 30–37. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-2-30-37.
- Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г.В. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпoxифосфазеновый модификатор // *Химическая промышленность сегодня*. 2023. №2. С. 26–32. DOI: 10.53884/27132854_2023_2_26.
- Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Малышева Г.В. Свойства связующих на основе фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера // *Химическая промышленность сегодня*. 2024. №3. С. 57–62. https://elibrary.ru/download/elibrary_67325135_44260537.pdf.
- Акзигитов В.А., Беляев А.А., Курносков А.О., Паярель С.М. Стандартные измерения диэлектрических свойств твердых композиционных материалов при низких частотах контактным и бесконтактным методами // *Труды ВИАМ*. 2024. №2 (132). С. 116–128. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-2-116-128.
- Плакунова Е.В., Пинкас М.В., Мызникова О.А., Панова Л.Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения // *Пластические массы*. 2009. №1. С. 9–11.
- Осипчик В.С., Смотров С.А., Аристов В.М., Горбунова И.Ю. Реокинетика отверждения модифицированного эпоксидного связующего // *Пластические массы*. 2012. №2. С. 17–19.
- Борносуз Н.В. Реокинетика отверждения эпoxифосфазеновых связующих: дисс. ... кандидата химических наук: 05.17.06. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. 154 с.

Свойства клеев на основе эпоксидного связующего, модифицированного циклофосфазенами

Properties of adhesives based on an epoxy binder modified with cyclophosphazenes

Н.В. ЖИРОНКИНА¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹, Д.В. ОНУЧИН¹,
Ю.А. ГОРБАТКИНА², В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА²

N.V. ZHIRONKINA¹, I.YU. GORBUNOVA¹, D.V. ONUCHIN¹,
YU.A. GORBATKINA², V.G. IVANOVA-MUMZHIEVA²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Federal Research Center of Chemical Physics named after N.N. Semenov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ashatan.94@mail.ru

В работе представлены результаты исследования свойств клеев на основе эпоксидного связующего, модифицированного циклофосфазенами. Подобрано оптимальное количество модификатора, позволяющее увеличить адгезионную прочность разработанных клеев к металлическим подложкам.

Ключевые слова: клей, модификатор, фосфазены, адгезионная прочность, герметизация

The paper presents the results of a study of the properties of adhesives based on an epoxy binder modified with cyclophosphazenes. The optimal amount of modifier has been selected which allows to increase the adhesive strength of the developed adhesives to metal substrates.

Keywords: glue, modifier, phosphazenes, adhesive strength, sealing

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-18-21

В настоящее время склеивание заметно потеснило другие традиционные методы соединения деталей. Производство конструкционных адгезивов и их ассортимент в развитых странах непрерывно возрастают. Широкое применение в различных отраслях промышленности нашли клеи «холодного» отверждения на основе эпоксидных смол. Такие композиции обладают значительными преимуществами, поскольку при их использовании уменьшаются остаточные напряжения, кроме того, отверждение при нагревании не всегда удобно технологически.

В отношении доступности исходных продуктов эпоксидные смолы значительно превосходят все другие смолы. Они весьма универсальны и склеивают различные материалы, но их применение ограничивается рабочими температурами. Эпоксидные клеи, способные сохранять прочность склейки до 230–260°C, имеют в этом отношении преимущества перед многими распространёнными адгезивами: акрилатными, цианакрилатными, полиуретановыми. Они обладают хорошей адгезией к большому числу самых разнообразных материалов, благодаря наличию эфирных и гидроксильных групп, а также отличной химической стойкостью и стойкостью к растворителям; легко и быстро отверждаются практически без выделения летучих веществ. Однако сравнительно высокая хрупкость и горючесть ограничивают области применения клеев на основе эпоксидных олигомеров. С целью регулирования физико-механических свойств данных клеев применяют различные методы модификации: химические, физико-химические и физические.

Химическая модификация проводится путем изменения химического строения олигомера, варьирования типа отвердителя, введения в систему реакционноспособных добавок, вступающих в химическую реакцию с молекулярной сеткой. Изменение химической природы олигомеров и отвердителей позволяет увеличивать длину молекулярной цепи олигомера и отвердителя, варьировать строение межузловых участков отвержденной системы, модифицировать концевые группы макромолекул олигомера, меняя тем самым макроскопические свойства эпоксиполимера. Введение

реакционноспособных добавок, способных вступать в химическую реакцию с полимером, позволяет в широком диапазоне регулировать физико-механические свойства эпоксидов, термостойкость, стойкость к старению и др.

Развитие современной химии фосфорорганических соединений привело к формированию некоторых специфических областей, привлекающих к себе внимание представителей различных научных направлений. Одним из таких направлений являются фосфазены – линейные и циклические соединения.

Ввиду химической универсальности фосфазенов потенциальная сфера их применения чрезвычайно объемна. Она различна для циклофосфазенов и линейных полифосфазенов. Галогенфосфазены – важнейший подкласс фосфазенов – применяются в качестве основы или матрицы для синтеза самых различных олигомеров, полимеров, дендримеров и супрамолекулярных соединений, обладающих комплексом специфических свойств [1–3].

Органофосфазены и полимеры на их основе характеризуются разнообразием специфических свойств, таких как негорючесть и огнестойкость; гибкость и эластичность при сверхнизких температурах; высокая стойкость к видимому и ультрафиолетовому свету; устойчивость к воде, растворителям, углеводородным топливам, маслам; термостойкость при температурах до 200°C и возможность получения полимеров, выдерживающих длительное воздействие и более высоких температур; растворимость некоторых аминфосфазеновых полимеров в воде; биоинертность и др.

Циклофосфазены (ЦФ) со скелетом, составленным из атомов азота и фосфора, обладают необычными термическими свойствами, такими как огнестойкость, способность к самозатуханию [4], а также способствуют повышению механических и диэлектрических характеристик эпоксидных смол [5, 6]. Такой тип модификатора относится к структурным – не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки.

В качестве основного отвердителя использовался полиамид Л-20 (ТУ 6-06-1123-98), который представляет собой низкомолекулярную

полиамидную смолу, получаемую из димеризованных жирных кислот и полиэтиленполиамида. Данный отвердитель придает эпоксидным смолам повышенную адгезию, эластичность, стойкость к циклическим перепадам температур, вибро-, ударостойкость.

Экспериментальная часть

Целью работы являлась разработка клеев с улучшенными физико-механическими свойствами на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя полиамида Л-20 (ТУ 6-06-1123-98) и модификатора (2-метокси-4-глицидилфенокси) циклофосфазена (смесь циклических гомологов).

В работе исследовали свойства клеевых соединений на основе разработанных композиций применительно к стальным пластинкам. Форма и размеры образцов клеевых соединений соответствовали методу испытаний.

Технологический процесс склеивания состоял из следующих стадий: 1 – подготовка поверхности, 2 – нанесение клея, 3 – отверждение клеевой композиции.

1. Субстрат – пластины из стали (марка стали – сталь 3) обрабатывали методом шлифования для придания определенного микрорельефа с известной шероховатостью $Ra = 0,2$ мкм. Склеиваемые поверхности обезжиривали ацетоном.

2. Клеевую композицию наносили на поверхности субстрата (пластин). После этого склеиваемые пластины соединяли друг с другом внахлестку (длина и ширина нахлестки – 15 и 20 мм соответственно). Образцы помещали в специальные кассеты с канцелярскими зажимами и отверждали при комнатной температуре. Склеенные образцы выдерживали до испытания не менее 12 ч.

3. Время отверждения соответствовало времени, при котором переставало изменяться значение модуля упругости образцов, определяемое методом динамического механического анализа.

Сдвиговую адгезионную прочность клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14759–69 с применением универсальной испытательной машины Tinius Olsen 50ST (Великобритания). Скорость движения зажимов – 20 мм/мин, количество образцов – не менее шести, статистическая обработка результатов проводилась в соответствии с ГОСТ 14359–69.

Адгезионную прочность при равномерном отрыве клеевых соединений оценивали по ГОСТ 14760–69 на том же оборудовании, которое применялось для оценки сдвиговой прочности. Форма и размеры образцов указаны в ГОСТе, количество образцов – не менее пяти, статистическая обработка аналогична методу определения сдвиговой прочности.

Адгезионную прочность при вырыве металлической проволоки из образца модифицированной композиции оценивали по методике, разработанной Институтом химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН [7]. Адгезионный образец состоял из:

- подложки – чашечки, изготовленной на специальной пресс-форме из кружков алюминиевой фольги, толщиной 30 мкм и высотой до 5 мм;

- субстрата – высокопрочной стальной проволоки марки ОВС – кроме Fe проволока содержит $C \sim 0,71\%$, $Si \sim 0,27\%$, $Mn \sim 0,65\%$, $Cr \leq 0,25\%$, $Ni \leq 0,25\%$, $S \leq 0,035\%$, $P \leq 0,03\%$; диаметр проволоки $d = 150$ мкм; усилие, необходимое для ее разрушения при растяжении – 50 Н (при скорости нагружения 1 Н/с);

- адгезива – уже отвержденной, модифицированной или немодифицированной клеевой композиции.

Полученные образцы испытывали на усовершенствованной модели адгезиометра МАВ-2ТС (микроразрывная машина, разработанная в ИХФ РАН), с использованием которого определяли усилие F , необходимое для выдергивания субстрата из слоя адгезива, т.е. определялась сдвиговая адгезионная прочность. Измерения проводили при постоянной скорости нагружения, равной 1 Н/с.

Формула для расчёта площади контакта: $S = \pi dl$, где d – диаметр стального волокна, равный 150 мкм. Адгезионную прочность τ для каждого испытанного образца рассчитывают по формуле: $\tau = F/S$. Методика изготовления адгезионных соединений подробно описана в работе [8].

Испытания на статический изгиб по ГОСТ 4648–2014 проводили на универсальной испытательной машине Tinius Olsen 50ST (Великобритания), обеспечивающей равномерную скорость относительного движения нагружающего наконечника (10 мм/мин).

Образцы в виде бруска размером 80×10×4 мм получали заливкой разработанной композиции в специальную форму. Затем образцы устанавливали на опоры широкой стороной. Нагружение образцов проводили в середине между опорами, плавно, без толчков [9].

Определение когезионной прочности клеев проводили по вариации стандарта ASTM C633. Отвержденные образцы (лопатки размером 100×40×2 мм, по 5 штук на каждую композицию), состоящие из ЭД-20 и Л-20 (в соотношении 40 масс.ч. отвердителя на 100 масс.ч. ЭД-20) с различными концентрациями ЦФ, испытывали на той же разрывной машине, на которой проводили испытание на изгиб. Скорость перемещения зажима – 10 мм/мин. В расчетах использовали показания прибора и площадь сечения, в котором произошел разрыв образца [10].

Величину остаточных напряжений определяли методом «консольной балки» [11]. Исследуемую композицию наносили на стеклянную подложку, которую закрепляли в специальном зажиме параллельно железной пластине. Далее измеряли начальное расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Измерения проводили через каждые полчаса до полного отверждения клеевой композиции при температуре 60°C. По величине отклонения пластины определяли внутренние напряжения, возникающие в исследуемой системе.

Величину остаточных напряжений рассчитывали по формуле [12]:

$$\delta_{ост} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2 \times (1 - \mu^2)}, \quad (1)$$

где E – модуль упругости стекла ($73 \cdot 10^3$ МПа), δ_1 – толщина стеклянной подложки, δ_2 – толщина пленки связующего, μ – коэффициент Пуассона (для стекла – 0,2), l – длина свободного конца подложки, h – отклонение свободного конца подложки.

Обсуждение результатов

Сравнение адгезионной прочности при растяжении, сдвиге и равномерном отрыве для клеевых соединений композиций с различным содержанием модификатора представлено на рис. 1.

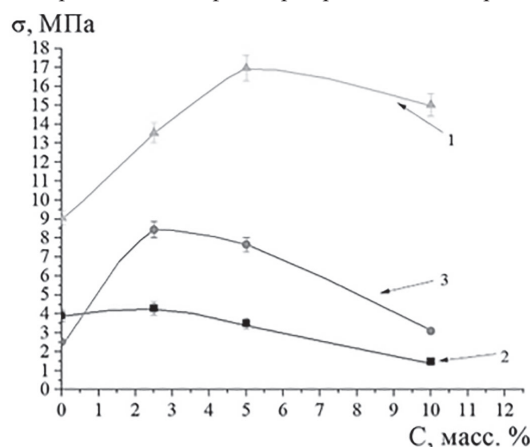


Рис. 1. Зависимости прочности клеевых соединений при растяжении (1), сдвиге (2), отрыве (3) от содержания циклофосфазена в композиции.

Как видно из рис. 1, при введении ЦФ зависимость прочности при растяжении клеевого соединения от количества введенного модификатора носит экстремальный характер с максимумом при его концентрации 5 масс.%. Однако максимум на кривых, соответствующих разным видам испытаний, смещен по оси концентрации. Очевидно, это смещение обусловлено крайними напряжениями.

Введение циклофосфазена приводит к увеличению адгезионной прочности при сдвиге исследуемой композиции (кривая 2). Оптимальное содержание ЦФ составляет 2,5 масс.%, при этом адгезионная прочность возросла на 10% – с 3,89 (ЭД-20 без модификатора) до 4,29 МПа.

По зависимости адгезионной прочности при равномерном отрыве соединения с исследуемой композицией (кривая 3) видно, что более высокие результаты при использовании циклофосфазена наблюдаются при его содержании 2,5 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания ЦФ приводит к монотонному снижению прочности соединения. Адгезионная прочность при отрыве возросла в 3,4 раза – с 2,52 (ЭД-20 без модификатора) до 8,44 МПа.

Тремя ключевыми факторами, влияющими на прочность клеевых соединений, являются: прочность пограничного слоя адгезив-субстрат, когезионная прочность клеевого материала и остаточные напряжения.

По литературным данным, определяющим фактором при равномерном отрыве является когезионная прочность материала [13].

Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие композиции, как правило, не дают высоких значений прочности при сдвиге, хотя прочность при равномерном отрыве у них может быть достаточно велика [14]. Вероятно, введение больших количеств модификатора приводит к существенному снижению эластичности клеевого шва, и за счет этого падает адгезионная прочность при сдвиге. Очевидно, большая разница между максимальной прочностью и прочностью при максимальной концентрации ЦФ в данном случае обусловлена не столько возникновением внутренних напряжений, сколько снижением эластичности системы.

Образцы для испытания адгезионной прочности характеризуются сложным напряженным состоянием при разрушении. Для оценки их поведения в условиях эксплуатации также были получены значения прочности при изгибе разрабатываемых клеевых соединений композиций.

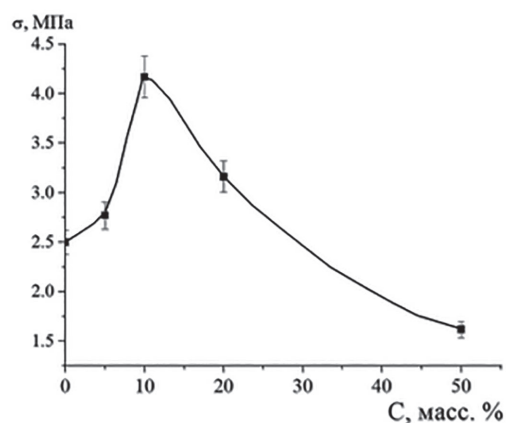


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе отвержденной клеевой композиции от содержания циклофосфазена в клеевой композиции.

На рис. 2 представлена зависимость прочности при изгибе исследуемых клеевых композиций. Как видно, более высокие результаты достигнуты при введении 10 масс.% ЦФ в клеевую композицию, при этом прочность при изгибе образцов, содержащих 10 масс.% ЦФ, больше на 67%, чем у немодифицированных образцов. Дальнейшее увеличение концентрации ЦФ в клеевой композиции приводит к снижению данного показателя.

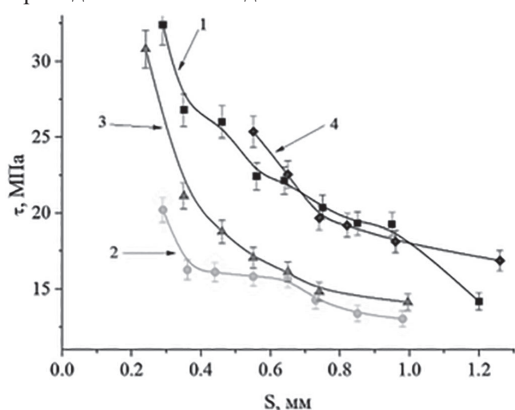


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности клеевой композиции при вырыве стальной проволоки от площади поверхности контакта: 1 – для немодифицированной композиции; 2–4 – для модифицированной циклофосфазеном: 2 – 2,5 масс.%, 3 – 5 масс.%, 4 – 10 масс.%.

В работе была изучена адгезионная прочность композиций методом вырыва стальной проволоки. При приложении внешней нагрузки к проволоке максимальное сдвиговое напряжение развивается в точке его входа в матрицу. Реальное распределение сдвигового напряжения в образце представляет собой суперпозицию упругих напряжений [15]. На рис. 3 представлена зависимость

адгезионной прочности при вырыве волокна для композиций с различным содержанием ЦФ.

Как видно из рис. 3, адгезионная прочность при вырыве возрастает при увеличении содержания модификатора. Снижение адгезионной прочности с ростом площади контакта адгезив-субстрат, как мы предполагаем, объясняется масштабным фактором (увеличение вероятности появления опасного дефекта с увеличением размеров образца), неравномерным распределением сдвиговых напряжений на границе раздела волокно – клеевая композиция при приложении внешней нагрузки, что согласуется с данными работы [16].

Сравнительный график зависимости адгезионной прочности композиции от концентрации модификатора при вырыве, сдвиге и равномерном отрыве приведён на рис. 4.

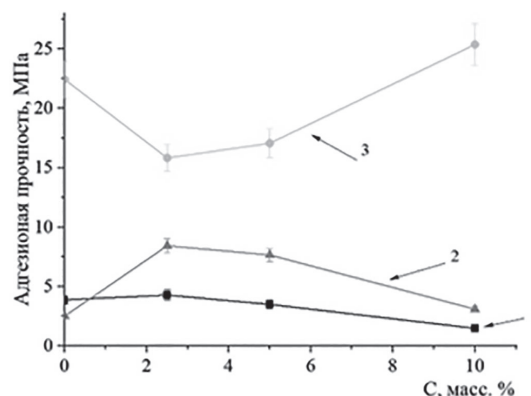


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности клеевого соединения от содержания циклофосфазена в композиции: 1 – при сдвиге; 2 – при равномерном отрыве; 3 – при вырыве.

Из рис. 4 видно, что максимальная адгезионная прочность композиций наблюдается при вырыве стальной проволоки (кривая 3) по сравнению с испытаниями при сдвиге и равномерном отрыве (кривая 1 и 2). Адгезионная прочность при вырыве с увеличением концентрации модификатора в клеевой композиции возрастает почти на 15%. Более низкие значения прочности при сдвиге, возможно, обусловлены масштабным фактором: на микрообразцах, используемых для вырыва стальной проволоки, количество дефектов существенно меньше. Увеличение прочности композиций при вырыве может быть обусловлено также уменьшением остаточных напряжений, что хорошо видно на рис. 5.

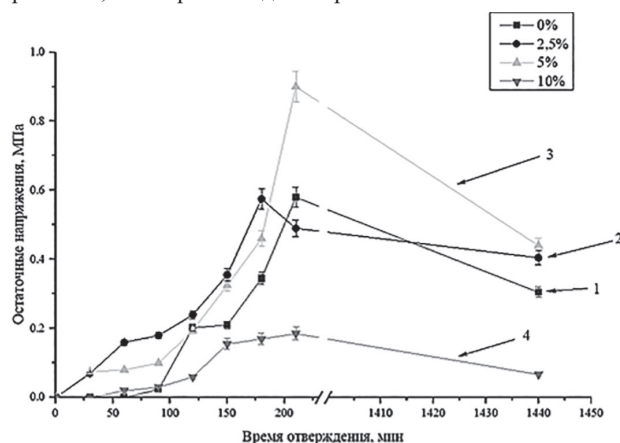


Рис. 5. Зависимость остаточных напряжений в клеевых соединениях от времени отверждения: 1 – для немодифицированной композиции; 2–4 – для модифицированной циклофосфазеном: 2 – 2,5 масс.%; 3 – 5 масс.%; 4 – 10 масс.%.

Из рис. 5 видно, что величина остаточных напряжений в композициях, содержащих 10 масс.% циклофосфазена, меньше, чем при других концентрациях модификатора. Это согласуется с данными испытаний при вырыве проволоки (рис. 4).

В работе установлено, что между конечной прочностью и значениями остаточных напряжений композиций существует корреляция (рис. 4 и рис. 5): чем меньше остаточные напряжения, тем выше конечная прочность композиций. В то же время разница между максимальным и конечным значениями прочности напрямую не связана со значениями остаточных напряжений.

Выводы

Разработаны эпоксидные клеевые композиции холодного отверждения, содержащие циклофосфазен в качестве модификатора. Показано, что наибольшей адгезионной прочностью при сдвиге и равномерном отрыве характеризуется клеевая композиция, содержащая 2,5 масс.% циклофосфазена: сдвиговая адгезионная прочность возрастает на 10%, прочность при равномерном отрыве увеличивается в 3,5 раза. При сравнении адгезионной прочности при сдвиге, равномерном отрыве и вырыве стальной проволоки для исследованных клеевых композиций показано, что наибольшая прочность наблюдается при испытании методом вырыва волокна, что, вероятно, обусловлено особенностями распределения напряжений и масштабным фактором.

Разработанная клеевая композиция может использоваться в различных областях техники, где применяются клеевые композиции на основе эпоксидных олигомеров, в частности, в авиа-, судо- и машиностроении.

Литература

1. Qian L., Ye L., Xu G., Liu J., Guo J. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96, N6. P. 1118–1124. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.001.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения в 2 ч. Часть 2: учебник для вузов / В.В. Киреев. М.: Издательство Юрайт. 2021. 243 с. ISBN 978-5-534-03988-7.
3. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №9. С. 34–42. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-9-34-42.
4. Sun J., Wang X., Wu D. Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. V. 4, N8. P. 4047–4061. DOI: 10.1021/am300843c.
5. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Борисов Р.С., Прудсков Б.М. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4-дигидроксидифенил-2,2-пропана // *Высокомолек. соед. Б*. 2011. Т. 53, №7. С. 1142–1149. EDN NXQOSP.
6. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Kireev V.V., Borisov R.S. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame retardants for epoxy resins // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2017. V. 192, N5. P. 544–554. DOI: 10.1080/10426507.2016.1274752.
7. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. М.: Торус-Пресс, 2018. 211 с. ISBN 978-5-94588-238-6.
8. Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Kuperman A.M. Adhesion of modified epoxy matrices to reinforcing fibers // *Polymer Science A*. 2016. V. 58, N5. P. 659–666. DOI: 10.1134/S0965545X16050060.
9. Brantseva T.V., Antonov S.V., Gorbunova I.Y. Adhesion properties of the nanocomposites filled with aluminosilicates and factors affecting them: a review // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2018. V. 82. P. 263–281. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.01.001.
10. Онуцин Д.В. Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров: дис. канд. хим. наук. 05.17.06. Москва. 2018. 122 с.
11. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с. ISBN 5-7245-0167-8.
12. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями // *Пластические массы*. 2022. №3–4. С. 34–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-34-37.
13. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // *Polymer*. 2011. V. 52, N 24. P. 5486–5493. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.09.053.
14. Кербер М.Л., Коротеев В.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю. Одноупаковочные клеи с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термoplastами // *Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»* Н. Новгород. 2013. С. 49. ISBN 978-5-93530-393-8.
15. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие, клеевые препреги. Учебное пособие. М.: ВИАМ. 2017. 472 с. ISBN 978-5-905217-39-5.
16. Малышева Г.В., Гращенков Д.В., Гузева Т.А. Оценка технологичности использования клеев и клеевых препрегов при изготовлении трехслойных панелей // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №4. С. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.

Изучение возможности повышения физико-механических характеристик смесей вторичных полимеров

Study of the possibility of increasing the physico-mechanical properties of recycled polymers blends

*Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹, Т.П. КРАВЧЕНКО¹,
К.В. КРАСНОВ², О.В. ЖИЛИНА¹, Н.М. ЧАЛАЯ^{1,3}*

*N.G. DAVIDYANTS¹, I.YU. GORBUNOVA¹, T.P. KRAVCHENKO¹,
K.V. KRASNOV², O. V. ZHILINA¹, N.M. CHALAYA^{1,3}*

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² ООО Поликом, Московская область, Россия

³ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»», Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² LLC Polykom, Moscow Region, Russia

³ JSC «MIPP-NPO Plastic», Moscow, Russia

kravchenkopolimer@gmail.com

В работе изучено влияние компатибилизатора – стирол-этилен-бутилен-стирольного термоэластопласта – на совместимость смеси вторичного полистирола и вторичного полиэтилена с целью повышения ее физико-механических характеристик. Показано, что введение 2,5 масс.% компатибилизатора в изученную смесь полимеров в соотношении 50/50 масс.% улучшает комплекс физико-механических и технологических свойств.

Ключевые слова: полистирол, полиэтилен, полимерная смесь, компатибилизация, переработка, термостабильность, физико-механические свойства

The effect of a compatibilizer – styrene-ethylene-butylene-styrene thermoplastic elastomer – on the compatibility of a mixture of recycled polystyrene and recycled polyethylene is studied to improve its physical and mechanical characteristics. It is shown that the introduction of 2.5 wt.% compatibilizer into the studied polymer blend (50/50 wt.%) improves its complex of physical, mechanical and technological properties.

Keywords: polystyrene, polyethylene, polymer blend, compatibilization, processing, thermostability, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-22-26

В последнее время представляет большой интерес совмещение нескольких вторичных полимеров с целью создания нового материала с улучшенным комплексом свойств для применения в некоторых отраслях техники. Особый интерес представляет модификация смесей дешевых коммерческих полимеров [1–3].

Повсеместное использование полимеров приводит к ежегодному значительному росту их отходов, большая часть которых состоит из смесей полимеров, в результате чего после утилизации и переработки таких отходов образуются промышленные смеси из двух или более видов полимеров. В связи с проблемами сортировки и ограниченной совместимостью большинства коммерческих полимеров, технический потенциал полимерных смесей часто остается неиспользованным, а их переработка может представлять особую трудность [4].

Выделяют следующие категории пригодных для вторичной переработки полимерных смесей [5]:

- смеси полимеров с одинаковой химической структурой, которые позволяют получить удовлетворительные физико-механические свойства без обеспечения совместимости или же с ограниченной совместимостью (полистиролы, полиолефины, сложные полиэфиры и пр.);
- смеси полимеров с различной химической структурой, для которых требуется повышение совместимости и ударопрочности;
- смеси полимеров, в которых присутствуют биоразлагаемые полимеры, например, полилактид, который смешивают с другими полимерами для устранения его недостатков – ограниченного удлинения при разрыве и ударопрочности, низкой устойчивости к

термическому разложению при переработке, особенно при повышенной температуре и в присутствии влаги.

Использование новых материалов для производства может быть сокращено за счет переработки вышедших из употребления полимерных изделий, что позволит бороться с экологическим загрязнением нашей планеты и поможет сохранить ее природные ресурсы [6].

Полистирол (ПС) и полиэтилен (ПЭ) являются наиболее распространенными полимерами, изделия из которых используются во многих отраслях промышленности. Основным недостатком полистирола является его хрупкость и низкая ударная вязкость, а полиэтилен, в свою очередь, характеризуется прочностью и высокой ударной вязкостью при низких температурах [7]. Следовательно, за счет синергического эффекта смесь данных полимеров может найти более широкое применение в отдельных отраслях техники. Однако из-за низкой межфазной адгезии между компонентами данная смесь является несовместимой, что выражается в ее низких физико-механических показателях [8].

Для повышения совместимости различных полимерных пар чаще всего прибегают к использованию компатибилизаторов – специальных добавок, которые улучшают межфазную адгезию и комплекс свойств несовместимых смесей [9].

Цель работы состоит в исследовании физико-механических и технологических свойств композиций на основе смесей вторичного полистирола и вторичного полиэтилена с применением стирол-этилен-бутилен-стирольного блок-сополимера (СЭБС) в качестве компатибилизатора для определения области применения разработанного материала.

Отходы полистирола (ПСвт) марки 30FEB от ПАО «Нижнекамскнефтехим» в виде дробленой пленки были получены после термоформования пищевой упаковки на предприятии ЗАО «ИН-ЛАЙН-Р». Вторичный полиэтилен (ПЭвт) был получен измельчением отходов трубной продукции, произведенной из PE HD03490 PE компании СИБУР.

Для выбранной пары полимеров в качестве компатибилизатора был выбран привитый малеиновым ангидридом стирол-этилен-бутилен-стирольный термоэластопласт (мСЭБС) марки Globalprene 9901 компании Lee Chang Yung Chemical Industry Corp., Китай. Прививка малеинового ангидрида к СЭБС способна дополнительно повысить совместимость полимеров за счет реакций с полимерами, которые имеют реакционноспособные группы [10].

Смеси получали следующим образом: компоненты (вторичный полистирол, вторичный полиэтилен и малеинизированный СЭБС) в разных соотношениях сначала перемешивали механическим образом, после чего композиции загружали в двухшнековый экструдер SINO ALLOY MACHINERY INC. PSM 30 (Тайвань) (диаметр шнека 31,2 мм, $L/D = 40$, скорость вращения шнека 250 об/мин). Экструдирование проводилось при температуре 230°C, полученные стренги, выходящие из головки экструдера, охлаждались в ванне с последующей грануляцией и сушкой.

Образцы для физико-механических испытаний (брусочки без надреза для ударной вязкости, лопатки для испытаний на растяжение) были получены на литьевой машине МиниТПА-100 (Россия), температуры по зонам составили 122, 183 и 220°C соответственно.

Определение показателей физико-механических свойств образцов композиций при растяжении проводилось в соответствии с ГОСТ 11262–2017 на разрывной машине 50 ST компании Tinius Olsen (Норвегия) на образцах в форме лопаток типа 2. Скорость испытания составляла 50 мм/мин, расстояние между захватами – 60 мм.

Ударную вязкость образцов по Изоду определяли в соответствии с ГОСТ 19109–2017 с использованием маятникового копра Gotech GT-7045-MDL (Тайвань) на брусках без надреза размерами 63,5×12,7×6,4 мм. Начальная скорость и энергия составляет 3,46 м/с и 5,5 Дж соответственно.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645–2021 на пластометре ИИРТ-М при температурах 190°C (для ПЭ) и 200°C (для ПС и смесей полимеров), нагрузке 5 кг на капилляре длиной $8 \cdot 10^{-3}$ м с диаметром отверстия $2,09 \cdot 10^{-3}$ м. Для сравнения значений ПТР полиэтилена, полученных при нестандартной температуре, рассчитывали коэффициент перерасчета ($K_{пер}$) по формуле (1) [11]:

$$K_{пер} = \frac{F_1}{F_2} \exp \left[\frac{E_H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right], \quad (1)$$

где F , T – нагрузка и температура значений ПТР, E_H – энергия активации вязкого течения ПЭВП (35 кДж/моль).

После чего значения ПТР при других условиях пересчитывали по уравнению (2) [11]:

$$ПТР_{(T_1, F_1)} = K_{пер} \cdot ПТР_{(T_2, F_2)} \quad (2)$$

Термостабильность расплава определяли реологическим методом на пластометре ИИРТ-М при температуре 200°C и нагрузке 5 кг. Испытания проводили при времени выдержки полимеров в камере пластометра 5, 10, 15 и 20 минут. За нормируемый показатель принимали время термостабильности расплава полимера, при котором изменение ПТР или вязкости расплава составляет 15%. Термостабильность расплавов характеризуется продолжительностью нахождения термопласта выше температуры плавления без снижения его свойств [11].

Для исследования морфологии поверхности образцов применялся метод сканирующей электронной микроскопии. Снимки были сделаны в Центре коллективного пользования Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук. Брусочки полимера с сечением 4×6 мм охлаждались в течение 30 мин в жидком азоте. Для стока заряда образцы помещали на углеродный скотч и напыляли на них слой золота толщиной 10 нм (Q150R ES, Quorum Technologies, Великобритания). Морфологию сколов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа Prisma E (Thermo Scientific,

Чехия) в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 2–5 кВ. Образцы закрепляли на Г-образном держателе перпендикулярно оптической оси микроскопа.

Перед введением компатибилизатора в смесь необходимо было выявить оптимальное соотношение полимеров, при котором физико-механические свойства будут более высокими. В работе была рассмотрена смесь ПСвт + ПЭвт при трех соотношениях полимеров: 80/20, 50/50 и 20/80 масс.% соответственно.

Показатель текучести расплава является важной технологической характеристикой, которая позволяет подобрать оптимальный режим переработки материала: необходимую температуру, предпочтительный метод переработки и другие параметры. Значения ПТР композиций без компатибилизатора представлены на рис. 1. Стандартное отклонение значений ПТР составило не более 0,2 г/10 мин.

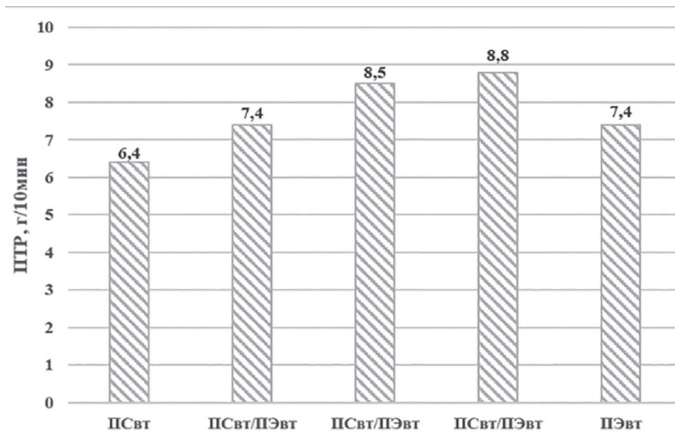


Рис. 1. Значения показателя текучести расплава композиций.

Как видно из полученных данных, введение вторичного полиэтилена во вторичный полистирол приводит к повышению текучести смеси. При увеличении содержания полиэтилена в полистироле наблюдается дальнейшее увеличение ПТР с максимальным его значением при соотношении ПСвт + ПЭвт 20/80 (повышение ПТР с 7,4 до 8,8 г/10 мин). Повышение текучести, вероятно, связано с наличием рыхлого межфазного слоя из-за недостаточной совместимости компонентов, т.е. большей долей свободного объема в смеси, приводящей к снижению вязкости композиций.

Термостабильность, характеризуемая временем термостабильности, оценивалась по коэффициенту термостабильности (K), который равен отношению ПТР при длительной выдержке материала в камере пластометра к значению ПТР при стандартном времени выдержки (за стандартное время было выбрано 5 мин в соответствии с ГОСТ 11645–2021). На рис. 2 представлены значения полученных коэффициентов термостабильности вторичных полимеров и смесей на их основе.

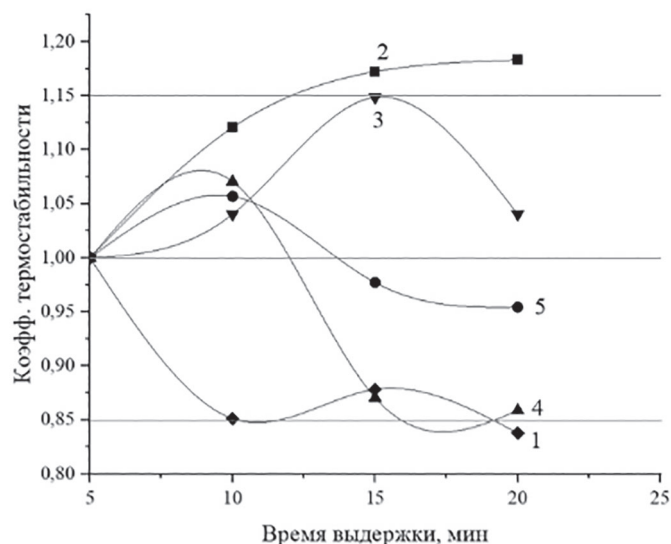


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава смесей от времени выдержки в пластометре: 1 – ПСвт; 2 – ПЭвт; 3 – ПСвт + ПЭвт 80/20; 4 – ПСвт + ПЭвт 50/50; 5 – ПСвт + ПЭвт 20/80.

За время термостабильности (τ_T) композиций принимали время, в течение которого значения ПТР при заданной температуре эксперимента изменялись не более, чем на 15%. Таким образом, композиция, у которой коэффициент термостабильности находится в диапазоне 0,85–1,15, считается термостабильной, согласно универсальной методике оценки термостабильности, подходящей под многие методы переработки полимерных материалов [11]. Исходя из полученных данных, было получено время термостабильности для всех композиций и исходных вторичных полимеров (таблица 1).

Таблица 1. Время термостабильности расплава вторичных полимеров и смесей на их основе.

Композиции	τ_T , мин
ПСвт	10
ПЭвт	11
ПСвт + ПЭвт 80/20	15
ПСвт + ПЭвт 50/50	16,5
ПСвт + ПЭвт 20/80	> 20

Из полученных данных видно, что время термостабильности вторичного полистирола – наименьшее среди всех композиций (10 минут). Введение ПЭвт в ПСвт приводит к повышению времени термостабильности, а у смеси ПСвт + ПЭвт с соотношением компонентов 20/80 время термостабильности составляет более 20 минут, что позволяет использовать более высокую температуру переработки при получении изделий из данной смеси.

Вторичные полимеры и смеси на их основе обладают пониженными физико-механическими свойствами, в связи с чем повышение их прочностных характеристик до удовлетворительного уровня показателей, приближающегося к уровню исходных полимеров, является первостепенной задачей для получения коммерчески востребованных полимеров. В таблицах 2, 3 и на рис. 3 представлены физико-механические характеристики исследованных смесей вторичных термопластов.

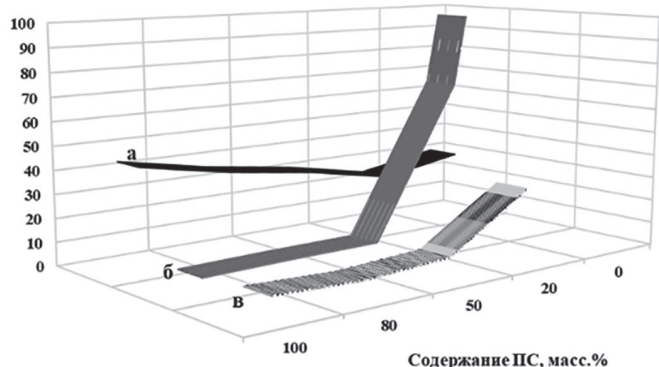


Рис. 3. Зависимости прочности при растяжении (а), относительного удлинения при разрыве (б) и ударной вязкости по Изоду (в) смеси ПСвт + ПЭвт от содержания ПСвт.

Как видно из полученных результатов, при увеличении содержания ПСвт в смеси ПСвт + ПЭвт наблюдается повышение прочности при растяжении, при этом относительное удлинение снижается, а при содержании ПС выше 50 масс.% – выходит на плато. Модуль упругости смесей ПСвт + ПЭвт повышается при увеличении содержания ПСвт.

Широко известно [12], что при смешении хрупкого ПС с пластичным ПЭВП прочность смеси не улучшается, а значения удлинения при разрыве минимальны. Полученные показатели физико-механических свойств вызваны слабой межфазной адгезией между ПС и ПЭ за счет их несовместимости.

Таблица 2. Физико-механические свойства полученных композиций при растяжении.

Композиция	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ПЭвт	30 ($\pm 0,5$)	16,6 (± 1)	269 (± 20)	78 (± 4)
ПСвт + ПЭвт 20/80	24 ($\pm 0,4$)	10,1 ($\pm 1,5$)	70,6 (± 15)	377 (± 10)
ПСвт + ПЭвт 50/50	31 ($\pm 0,4$)	6,8 (± 12)	6,8 (± 12)	738 (± 12)
ПСвт + ПЭвт 80/20	36 ($\pm 0,5$)	6,6 (± 9)	6,6 (± 9)	1301 (± 15)
ПСвт	43 ($\pm 0,2$)	6,0 ($\pm 1,5$)	6,0 ($\pm 1,5$)	1677 (± 25)

Значения прочностных характеристик смеси вторичных полимеров при соотношении 50/50 масс.% близки к характеристикам при соотношении 80/20 масс.%.

Результаты испытания на ударную вязкость образцов композиций по Изоду представлены в таблице 3.

Таблица 3. Ударная вязкость по Изоду композиций.

Композиция	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²
ПЭвт	Без разрушения
ПСвт + ПЭвт 20/80	31 ($\pm 0,5$)
ПСвт + ПЭвт 50/50	8,5 ($\pm 0,4$)
ПСвт + ПЭвт 80/20	8,0 ($\pm 0,2$)
ПСвт	6,5 ($\pm 0,2$)

По данным таблицы мы видим, что образец вторичного полиэтилена не разрушился (тип разрушения N), а при его введении во вторичный полистирол наблюдается повышение ударной вязкости. При этом тип разрушения образца меняется на тип С, а наибольшее значение ударной вязкости наблюдается при введении 80 масс.% ПЭвт – 31 кДж/м².

Исходя из полученных результатов, модификация хрупкого полистирола полиэтиленом без использования compatibilizatora не приводит к образованию материала с лучшей деформируемостью, что также подтвердили полученные результаты определения относительного удлинения образцов при разрыве. Возможно, это может быть связано со слабой адгезией на поверхности раздела и недостаточной дисперсностью компонентов, характерной для смесей несовместимых полимеров.

Полученные результаты позволили нам предположить, что compatibilizator предпочтительнее вводить в смесь ПСвт + ПЭвт при соотношении полимеров 50/50 масс.%. Данное соотношение обеспечивает усредненные физико-механические характеристики и позволяет перерабатывать большее количество полимерных отходов обоих полимеров – как полистирола, так и полиэтилена. В смесь с данным соотношением компонентов вводился мСЭБС в четырех разных концентрациях: 2,5, 5, 7,5 и 10 масс.%, которые были выбраны с целью определения оптимального содержания compatibilizatora для достижения удовлетворительных эксплуатационных свойств без удорожания конечной смеси полимеров.

На рис. 4 приведены данные по ПТР смесей ПСвт + ПЭвт 50/50 с разным содержанием compatibilizatora.

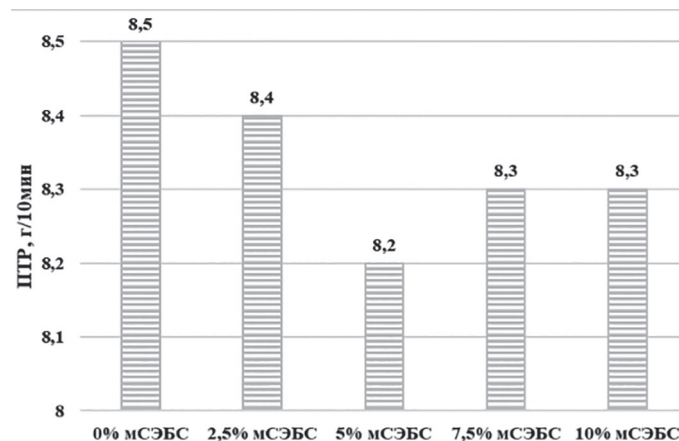


Рис. 4. Значения ПТР смеси ПСвт + ПЭвт 50/50 при введении compatibilizatora.

Обнаружено незначительное изменение текучести композиций при введении compatibilizatora.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициентов термостабильности расплавов компатибилизированных смесей вторичных полимеров от времени выдержки, а в таблице 4 приведено полученное время термостабильности расплава для данных смесей.

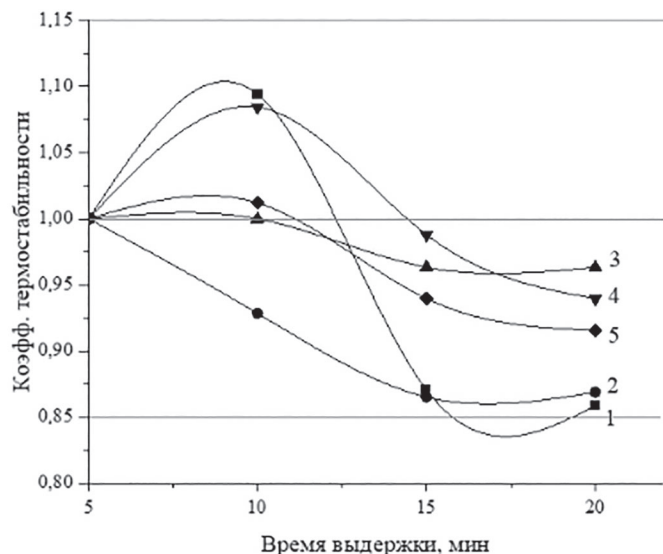


Рис. 5. Зависимость коэффициента термостабильности расплава от времени прогрева смесей ПСвт + ПЭвт 50/50 с содержанием мСЭБС, масс. %: 1 – без мСЭБС; 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 7,5; 5 – 10.

Введение компатибилизатора в смесь вторичных термопластов позволило получить время термостабильности более 20 минут, что говорит о возможности их переработки при более высоких температурах основными методами, такими как экструзия и литье под давлением.

Таблица 4. Время термостабильности композиций, содержащих компатибилизатор.

Композиция	τ_r , мин
ПСвт + ПЭвт 50/50	16,5
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/2,5	> 20
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/5	> 20
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/7,5	> 20
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/10	> 20

Физико-механические свойства компатибилизированных смесей вторичных полимеров представлены на рис. 6 и в таблице 5.

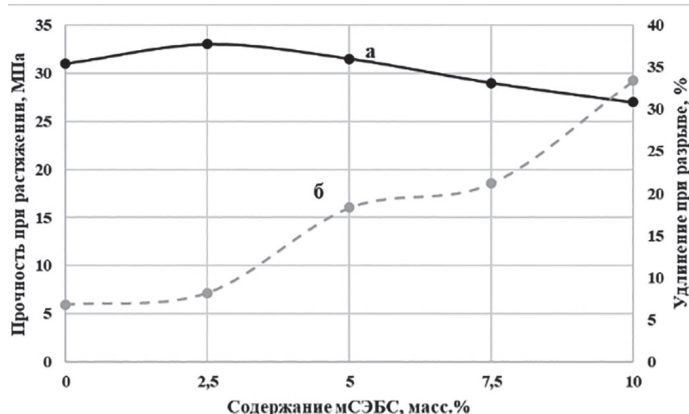


Рис. 6. Зависимости прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) и смеси ПСвт + ПЭвт 50/50 от содержания мСЭБС.

Таблица 5. Физико-механические свойства композиций ПСвт + ПЭвт 50/50, компатибилизированных мСЭБС.

Композиция	Содержание мСЭБС, масс. %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ПСвт + ПЭвт	0	31 ($\pm 0,4$)	6,8 (± 12)	6,8 (± 12)	738 (± 12)
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС	2,5	33 ($\pm 0,4$)	8,2 (± 1)	8,1 (± 1)	926 ($\pm 9,5$)
	5,0	31,5 ($\pm 0,6$)	18,3 (± 3)	7,3 ($\pm 0,3$)	711 (± 10)
	7,5	29 ($\pm 0,5$)	21,2 (± 5)	7,0 ($\pm 0,5$)	591 (± 13)
	10,0	27 ($\pm 0,4$)	33,4 (± 3)	7,0 ($\pm 0,2$)	537 (± 20)

При введении стирольного термоэластопласта в смесь полимеров до 5 масс. % наблюдается небольшое повышение прочности при растяжении. При этом максимальное значение прочности – 33 МПа – достигается при введении всего 2,5 масс. % мСЭБС в смесь ПСвт/ПЭвт. Начиная с 7,5 масс. % мСЭБС, значение прочности уменьшается и становится ниже значения прочности некомпатибилизированной смеси (31 МПа). Относительное удлинение постепенно увеличивается с ростом содержания термоэластопласта в составе смеси. Снижение прочности, вероятно, может быть связано с тем, что получаемая более тонкая морфологическая структура композиции вызывает изменение типа разрушения материала с хрупкого на пластическое.

При введении стирольного термоэластопласта в смесь ПСвт + ПЭвт 50/50 модуль упругости при растяжении достигает своего максимума при 2,5 масс. %, а затем резко снижается. В составе стирольного блок-сополимера присутствует этилен-бутиленовый блок, который приводит к повышению эластичности композиций и, как следствие, к снижению модуля упругости.

С целью изучения влияния компатибилизатора на совместимость смесей вторичных полимеров в работе методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология смесей. На рис. 7 представлены СЭМ снимки смеси ПСвт + ПЭвт 50/50 с разным содержанием компатибилизатора.

На снимке смеси без компатибилизатора (рис. 7а) можно видеть грубое разделение фаз, вызванное, возможно, низкой адгезией компонентов. При этом наблюдается вырыв дисперсных частиц размером 4–6 мкм, произошедший, вероятно, во время криогенного разлома образца. Все это указывает на несовместимость данных полимеров, которая, как считается [13], связана с высоким межфазным натяжением между компонентами во время смешения.

При введении 2,5 масс. % мСЭБС (рис. 7б) заметно снижение размера частиц до 0,7–1,2 мкм, вероятно, за счет снижения межфазного натяжения при взаимодействии мСЭБС с каждым компонентом смеси. Когда мСЭБС располагается в межфазном слое, его стирольные блоки диффундируют в полистирольную фазу, а этилен-бутиленовый блок – в полиэтиленовую.

Дальнейшее увеличение содержания мСЭБС до 5,0 масс. % (рис. 7в) приводит к образованию однородной непрерывной фазы смеси и снижению размеров частиц дисперсной фазы до 0,9 мкм.

Полученные результаты показали, что при модификации мСЭБС смеси ПСвт + ПЭвт улучшается совместимость компонентов в результате того, что маленинизированный термоэластопласт, располагаясь на границе раздела фаз, снижает межфазное натяжение. При этом предотвращается коалесценция частиц, и это, в свою очередь, приводит к образованию более стабильной морфологии смешанного материала.

Ударная вязкость композиций является важнейшей характеристикой при использовании изделий из смесей вторичных полимеров. Результаты испытаний ударной вязкости по Изоду образцов композиций представлены в таблице 6.

Таблица 6. Ударная вязкость по Изоду композиций ПСвт + ПЭвт 50/50, компатибилизированных мСЭБС.

Композиция	Содержание мСЭБС, масс. %	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²
ПСвт + ПЭвт	0	8,5 ($\pm 0,4$)
ПСвт + ПЭвт + мСЭБС	2,5	24 ($\pm 0,3$)
	5,0	29 ($\pm 0,3$)
	7,5	32 ($\pm 0,2$)
	10,0	37 ($\pm 0,3$)

Введение до 5 масс.% мСЭБС в смесь ПСвт + ПЭвт 50/50 не обеспечивает существенного повышения ударостойкости. Она остается ниже 31 кДж/м², что соответствует показателю смеси ПСвт + ПЭвт 20/80. При увеличении содержания мСЭБС от 5 до 10 масс.% ударная вязкость композиции повышается до 37 кДж/м².

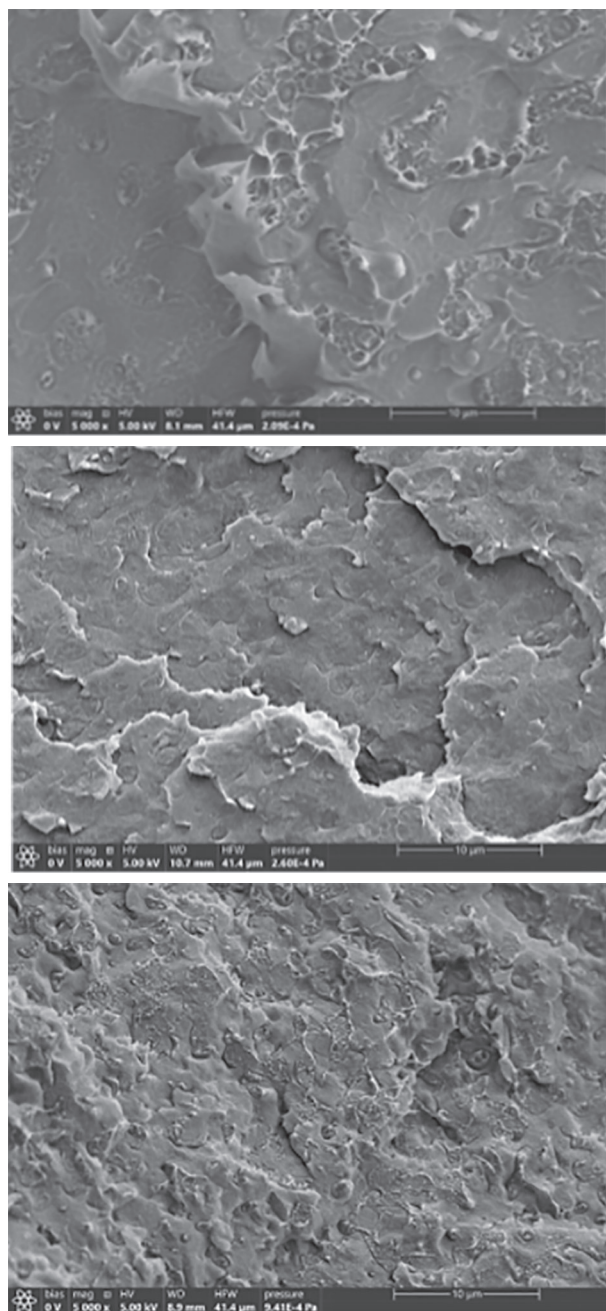


Рис. 7. СЭМ снимки смесей: а – ПСвт + ПЭвт 50/50; б – ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/2,5; в – ПСвт + ПЭвт + мСЭБС 50/50/5. Увеличение $\times 5000$.

В присутствии стирольного compatibilizатора полиэтилен в смеси с полистиролом выступает в качестве пластичного компонента, что ведет к повышению уровня ударной вязкости, и, предположительно, может быть объяснено тем, что присутствие compatibilizатора способно замедлять образование трещин вокруг частиц полистирола в смеси и их распространение вдоль поверхности раздела фаз.

Выводы

В работе был изучен комплекс физико-механических и технологических свойств композиционных материалов на основе модифицированной смеси вторичных полистирола и полиэтилена.

Показано, что введение всего 2,5 масс.% мСЭБС в смесь ПСвт + ПЭвт 50/50 позволяет повысить физико-механические показатели смеси. Маленинизированный СЭБС, выступая в роли compatibilizатора, повышает совместимость компонентов, что подтверждается изменением в морфологии смесей.

Разработанные композиционные материалы могут быть использованы для изготовления неотчетственных бытовых изделий методами экструзии, литья под давлением или прессования.

Литература

- Horak Zdenek, Fortelny Ivan, Kolarik Jan, Hlavata Drahomira, Sikora Antonin. Polymer blends. In book: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, // John Wiley & Sons, Inc. 2005. 59 p.
- Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // Пластические массы. 2023. №5–6. с. 8–11. DOI:10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11.
- Каблов В.Ф., Новопольцева О.М. Смесии полимеров. Термодинамика, получение, применение: учебное пособие. ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волжский, 2018. 142 с.
- Mekhzoum Mohamed El Mehdi, Hanane Benzeid, Rodrigue Denis, Qaiss Abou, Bouhfid Recent Rachid. Advances in Polymer Recycling: A Short Review // Current Organic Synthesis. 2017. N14. PP. 171–185. DOI:10.2174/1570179413666160929095017.
- Andrea Dorigato. Recycling of polymer blends // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2021. N4. PP. 53–60. DOI: 10.1016/j.aiepr.2021.02.005.
- Валиуллина А.М. Загрязнение окружающей среды полимерными отходами. Методы утилизации полимеров // Научно-практические исследования. 2020. №8/7(31). С. 7–9.
- Karrer Mahdi Alghazali. Influence of Polymer Blending on Mechanical and Thermal Properties // Modern Applied Science. 2010. N4(9). PP. 157–161. DOI:10.5539/mas.v4n9p157.
- Shi-Ai Xu, Chi Ming Chan Polystyrene/High Density Polyethylene Blends Compatibilized by a Tri-Block Copolymer I. Properties and Morphology. // Polymer Journal. 1998. N30(7). PP. 552–558. DOI:10.1295/polymj.30.552.
- Utracki L.A. Compatibilization of Polymer Blends // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2002. Vol. 80. PP. 1008–1016. DOI:10.1002/cjce.5450800601.
- Dobrovzsky Karoly, Ronkay Ferenc. Investigation of compatibilization effects of SEBS-g-MA on polystyrene/polyethylene blend with a novel separation method in melted state // Polymer Bulletin. 2016. N73. PP. 2719–2739. DOI:10.1007/s00289-016-1618-2.
- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л.: Химия. 1983. 288 с.
- Shi Ai Xu, Sie Ching Tjong. Effect of Compatibilizer Content on the Tensile Properties and Fracture Toughness of High Density Polyethylene / Polystyrene Blends // Polymer Journal. 2000. Vol. 32. N3. PP. 208–214. DOI:10.1295/polymj.32.208.
- Utracki L.A., Wilkie C.A. Polymer Blends Handbook. Second Edition. // Springer Dordrecht. 2014. 2378 p.

Свойства сэндвич-конструкций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Development and investigation of the properties of sandwich structures based on ultrahigh molecular weight polyethylene

А.Э. КАЗАНЧЯН^{1,2}, В.С. ОСИПЧИК¹, Д.А. ВАРАКИНА³, О.И. КЛАДОВЩИКОВА¹

A.E. KAZANCHYAN¹, V.S. OSIPCHIK¹, D.A. VARAKINA³, O.I. KLADOVSHCHIKOVA¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² ООО «Аккапол», Москва, Россия

³ ООО «ГАММА-ПЛАСТ», Москва, Россия

¹ Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Akkapol LLP, Moscow, Russia

³ GAMMA-PLAST LLC, Moscow, Russia

kladovshchikova.o.i@muctr.ru

Разработан метод, позволяющий создавать сэндвич-конструкционные материалы с оригинальной структурой на основе бинарной смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена и сополимера этилена с пропиленом Vistamaxx с последующим наложением пленки Evolam и ткани из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Исследованы деформационно-прочностные свойства полимерных сэндвич-конструкционных материалов и показано, что разработанные технологичные материалы обладают улучшенной морозостойкостью и способны перерабатываться современными высокоэффективными методами.

Ключевые слова: сэндвич-конструкции, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, этиленпропиленовый сополимер Vistamaxx 6502, полимер-полимерные композиции, ткань СВМПЭ

A method has been developed that allows the creation of sandwich structural materials with an original structure based on a binary mixture of ultra-high molecular weight polyethylene and Vistamaxx ethylene-propylene copolymer, followed by the application of Evolam film and ultra-high molecular weight polyethylene fabric. The deformation and strength properties of polymer sandwich structural materials are investigated and it is shown that the developed advanced materials have improved frost resistance and can be processed using modern highly efficient methods.

Keywords: sandwich constructions, ultra-high molecular weight polyethylene, ethylene-propylene copolymer Vistamaxx 6502, polymer-polymer compositions, UHMWPE fabrics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-27-30

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – уникальный полимер, представляющий собой настоящий прорыв в материаловедении, особенно в областях, требующих сочетания высокой прочности, износостойкости и морозостойкости. Его применение актуально в условиях экстремально низких температур и агрессивных сред, где традиционные материалы быстро выходят из строя. Проблема нехватки таких материалов остра: согласно статистике, около 30% отказов узлов трения в технике происходит именно из-за воздействия экстремальных условий – низких температур, агрессивных химических веществ и интенсивного износа. Это приводит к дорогостоящим простоям оборудования и значительному снижению эффективности производства. СВМПЭ демонстрирует впечатляющую работоспособность при температурах значительно ниже нуля, что подтверждается многочисленными исследованиями [1–3]. Его молекулярная структура, характеризующаяся сверхдлинными цепями полиэтилена, обеспечивает высокую прочность на разрыв, ударную вязкость и низкий коэффициент трения. Однако для достижения максимального потенциала СВМПЭ и продления срока его службы необходимо улучшить его стойкость к окислению и повысить механические характеристики. Этого удастся добиться путем специальной обработки, в частности, радиационного сшивания. Радиационное облучение СВМПЭ вызывает образование сшивок между полимерными цепями, значительно увеличивая его прочность, жесткость и термостойкость [4–5].

Одним из путей создания экструзионного материала на основе СВМПЭ является производство мультимодального полиэтилена, который представляет собой смесь компонента с высокой молеку-

лярной массой и компонента с низкой молекулярной массой. Высокомолекулярный компонент придает системе повышенные механические свойства, в то время как низкомолекулярный компонент обеспечивает возможность переработки материала экструзионным методом [6–8].

Известно [9–10], что введение текучего составляющего в количестве от 20% до 40% позволяет получить полимер-полимерные композиции, обладающие достаточной текучестью для аддитивных методов переработки.

Особое место среди изделий из полимерных композиционных материалов занимают сэндвич-панели. Это многослойные конструкции, состоящие из двух облицовочных слоёв (часто из металла, пластика или композитных материалов) и внутреннего слоя утеплителя (минеральная вата, пенополиуретан, пенополиизоцианурат и др.). Такая конструкция обеспечивает высокую прочность на изгиб и сжатие, отличные теплоизоляционные свойства и относительно низкую стоимость по сравнению с традиционными материалами. Широкий спектр применения сэндвич-панелей включает в себя строительство быстровозводимых зданий различного назначения: от промышленных цехов и складских помещений до торговых комплексов, жилых домов, детских садов и даже медицинских учреждений. Применение полимерных композиционных материалов и сэндвич-панелей на их основе – это современный и эффективный подход к строительству, обеспечивающий высокое качество, долговечность и экономическую выгоду [11].

Для получения материала, пригодного к переработке методом экструзии, был предложен метод совмещения СВМПЭ с низкомолекулярным этиленпропиленовым сополимером Vistamaxx 6502,

имеющим высокую текучесть [12], что позволило обеспечить введение сверхвысокомолекулярного полиэтилена до 85 масс.%, и метод получения полимерных сэндвич-конструкционных материалов на основе порошка СВМПЭ, ткани СВМПЭ и связующего полимерного материала ЭВА.

В качестве объектов исследования в работе использованы СВМПЭ марки UTEC6540, имеющий молекулярную массу $8 \cdot 10^6$ г/моль (Braskem, Бразилия), ПТР (190°C/21,6 кг) не определяется, плотность 0,925 г/см³. В качестве эластомера использовали Vistamaxx 6502 (ExxonMobil Chemical, Техас, США), плотность 0,865 г/см³, ПТР (190°C/2,16 кг) 21 г/10 мин., полученный с применением запатентованной металлоценовой каталитической технологии ExxonMobil Chemical. Для создания сэндвич-конструкций использовали высококачественную пленку на основе этиленвинилацетата марки Evalam 80/120 (EVALAM, Pujol Group, Испания), а также ткань СВМПЭ DRS-160 (Китай), толщина $0,20 \pm 0,02$ мм, плотность 160 ± 5 г/м², твердость по Бриннелю 45 МПа.

Для получения сэндвич-конструкций была использована технология, представляющая собой следующие процессы:

1. Механическое перемешивание порошка СВМПЭ с гранулами эластомера Vistamaxx в смесителе в течение 30 мин. при содержании Vistamaxx от 10 до 40 масс. %.
2. Смешение компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Labtech LTE 16-36 FAC/00, диаметр шнеков – 16 мм, L/D – 32, температура экструзии составляла 220°C, скорость вращения шнеков – 100 об/мин., и последующее гранулирование полученных стренг, предварительно охлажденных с использованием ванны.
3. Прессование образцов из смесей в лабораторном ручном прессе с усиленным смыканием при температуре 230°C в течение 10 минут при 100 МПа и последующем охлаждении до 20°C под давлением.
4. Отпрессованные образцы каждого композита в виде пластин спрессовывались с тканью СВМПЭ и пленкой ЭВА в лабораторном ручном прессе при температуре 80°C в течение 10 минут при давлении прессования 100 МПа и последующем охлаждении до 20°C под давлением.

Структуру образцов экструзионных полимерных двухкомпонентных композиционных материалов СВМПЭ – Vistamaxx изучали в работе методом ДСК (прибор DSC 214 Polyma, NETZSCH, Германия), скорость нагрева и охлаждения – 10 градусов в минуту, данные получены по второму нагреву, навеска образца от 10 мг до 15 мг (в среднем 12,5 мг), температурный диапазон испытания варьировали от 30°C до 250°C. Результаты ДСК представлены на рис. 1. Сравнительный анализ ДСК-термограмм композиций показывает, что совмещение СВМПЭ и сополимера пропилена с этиленом приводит к образованию однофазной системы, дополнительных пиков не обнаружено, что характерно для всего ряда полимерных смесей. Наблюдается уменьшение площади пика, но увеличение его ширины, что может свидетельствовать об уменьшении количества сферолитов и о росте их среднего размера с увеличением содержания низкомолекулярной аморфной части композиции.

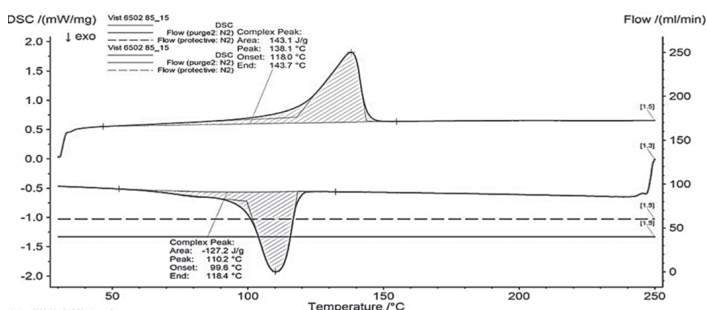


Рис. 1. ДСК-термограмма композиции СВМПЭ – Vistamaxx (15% Vistamaxx).

Поскольку СВМПЭ не обладает текучестью в условиях переработки промышленных термопластов, то нами проводилось исследование технологических свойств полимерных композиций СВМПЭ – Vistamaxx на основе оценки величины показателя текучести расплава полимерных смесей (ГОСТ 11645–2021, метод А). Анализ полученных материалов (таблица 1) показал, что при увеличении содержания сополимера Vistamaxx 6502 показатель

текучести расплава композиции резко растет, очевидно, за счет увеличения низкомолекулярной высокотекучей части смесевоего материала.

Следовательно, модификация СВМПЭ эластомером Vistamaxx позволяет перерабатывать такие полимерные материалы экструзией и литьем под давлением.

Таблица 1. Значения показателей текучести расплава композиций при температуре 220°C и массе груза 21,6 кг.

Состав композиционного материала	ПТР, г/10 мин
СВМПЭ – Vistamaxx (40% Vistamaxx)	22,62
СВМПЭ – Vistamaxx (30% Vistamaxx)	19,53
СВМПЭ – Vistamaxx (25% Vistamaxx)	13,97
СВМПЭ – Vistamaxx (20% Vistamaxx)	10,21
СВМПЭ – Vistamaxx (15% Vistamaxx)	8,61
СВМПЭ – Vistamaxx (10% Vistamaxx)	–

Влияние СВМПЭ на деформационно-прочностные характеристики полимерных экструзионных композиций оценивалось по изменению прочности и модуля упругости при растяжении и изгибе (рис. 2–5) при комнатной (плюс 20°C) и низкой (минус 70°C) температуре.

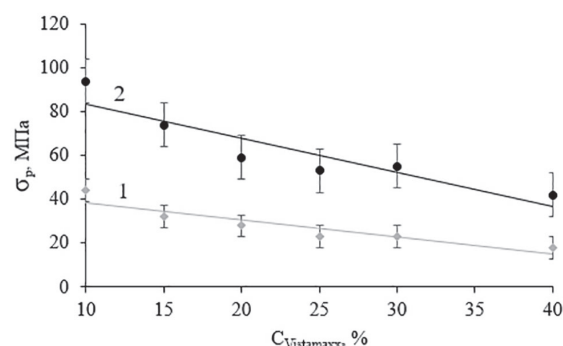


Рис. 2. Зависимость показателя прочности при растяжении композиций от содержания Vistamaxx: 1 – плюс 20°C, 2 – минус 70°C.

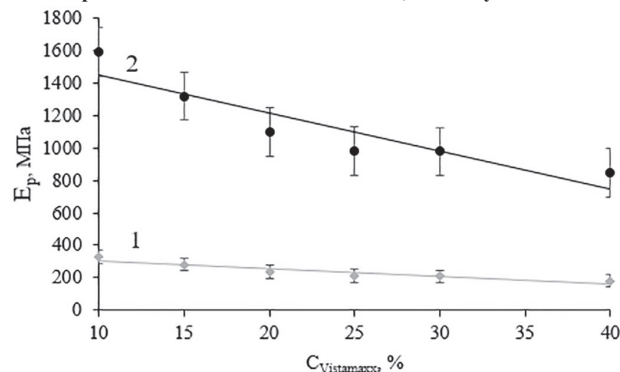


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при растяжении композиций от содержания Vistamaxx: 1 – плюс 20°C, 2 – минус 70°C.

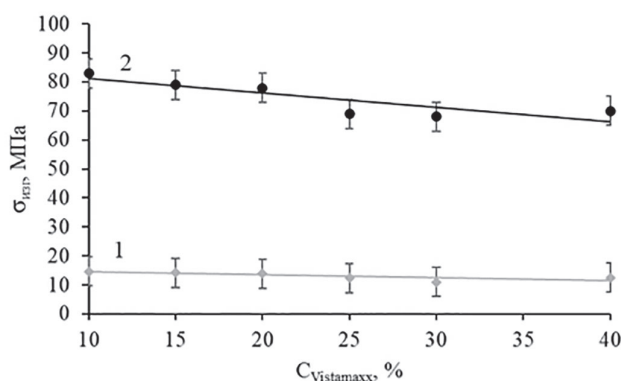


Рис. 4. Зависимость показателя прочности при изгибе композиций от содержания Vistamaxx при: 1 – плюс 20°C, 2 – минус 70°C.

Результаты измерений показывают, что увеличение содержания СВМПЭ в смеси приводит к заметному росту предела текучести при растяжении и изгибе. Это можно связать с тем, что сверхвысо-

коммолекулярный полиэтилен имеет большое количество зацеплений макромолекул в своей структуре и меньшую их подвижность по сравнению с Vistamaxx. Поэтому при увеличении содержания малоподвижной фазы в смеси снижается общий показатель эластичности материала и растут прочностные показатели.

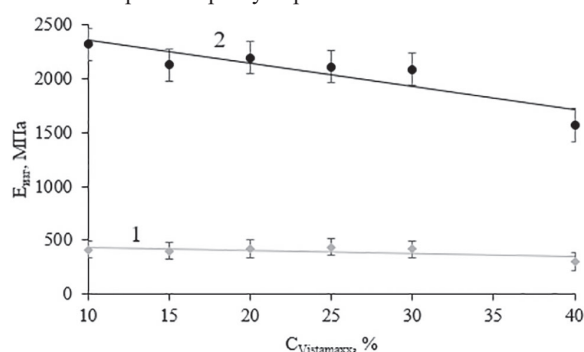


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при изгибе композиций от содержания Vistamaxx при: 1 – плюс 20°C, 2 – минус 70°C.

Однако, как видно, при минус 70°C прочностные характеристики всех композиций увеличиваются в несколько раз по сравнению с данными для плюс 20°C, при этом значения модуля при изгибе несколько снижаются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что СВМПЭ сохраняет высокую механическую прочность и структурную целостность при низких температурах, не становится хрупким и не ломается. Это делает композиционный материал идеальным для использования в экстремальных условиях, таких как арктические и субарктические регионы.

Как было сказано выше, основная задача наших исследований заключалась в разработке технологии производства сэндвич-композиционных полимеров, обладающих улучшенным комплексом свойств в сравнении с исходным материалом.

Термодинамически несовместимые полимерные материалы образуют прочное адгезионное соединение за счёт формирования новых химических связей на границе раздела фаз. Результаты исследований образцов композитов на расслоение приведены в таблице 4. Более высокий результат показал образец на основе СВМПЭ и Vistamaxx, возможно, за счет высокой подвижности системы и того, что данный композиционный материал имеет большое количество пор на поверхности, что позволяет лучше «затекать» в объем образца сложному эфиру ЭВА.

Таблица 4. Значения усилия при расслоении сэндвич-композиционного материала в условиях растяжения.

Структура образца	Предел прочности при расслаивании, Н/см
(СВМПЭ UTEC6540 + Vistamaxx) + Evalam 80/120	2,50
Ткань СВМПЭ DRS160 + Evalam 80/120	0,99

Таблица 5. Прочность и модуль упругости при растяжении сэндвич-композиционных материалов.

Матрица	Прочность при растяжении, МПа		Модуль упругости при растяжении, МПа	
	20°C	-70°C	20°C	-70°C
СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%	328	324	1356	1412
СВМПЭ 85% + Vistamaxx 15%	297	303	1220	1400
СВМПЭ 80% + Vistamaxx 20%	265	280	1215	1403
СВМПЭ 75% + Vistamaxx 25%	256	240	1100	1367
СВМПЭ 70% + Vistamaxx 30%	211	153	1082	1304
СВМПЭ 60% + Vistamaxx 40%	76	78	606,4	1279

Влияние состава сэндвич-конструкций на деформационно-прочностные характеристики полимерных композиционных материалов оценивалось по изменению прочности и модуля упругости при растяжении и изгибе. Результаты представлены в таблицах 5 и 6, испытания также проводились при разных температурах: плюс 20°C и минус 70°C.

Таблица 6. Прочность и модуль упругости при изгибе сэндвич-композиционных материалов.

Матрица	Прочность при изгибе, МПа		Модуль упругости при изгибе, МПа	
	20°C	-70°C	20°C	-70°C
СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%	36,2	91,5	809	1991
СВМПЭ 85% + Vistamaxx 15%	25,4	87,5	760	1748
СВМПЭ 80% + Vistamaxx 20%	20,3	78,4	724	1702
СВМПЭ 75% + Vistamaxx 25%	15,7	74,4	662	1642
СВМПЭ 70% + Vistamaxx 30%	10,0	72,0	644	1632
СВМПЭ 60% + Vistamaxx 40%	8,6	69,0	636	1578

При оценке влияния состава композиционных материалов на деформационно-прочностные характеристики сэндвич-композиционных полимерных материалов на основе СВМПЭ можно сделать вывод, что при армировании композиции тканями СВМПЭ в изделиях не наблюдается существенного изменения свойств.

В результате проведенных исследований разработан состав, который позволяет создавать сэндвич-конструкционные материалы с оригинальной структурой на основе бинарной смеси СВМПЭ, сополимера этилена с пропиленом Vistamaxx, с последующим наложением пленки Evalam и ткани СВМПЭ, обладающие улучшенными свойствами при низких температурах и способные перерабатываться современными высокоэффективными методами.

Литература

- Валуева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) // ТРУДЫ ВИАМ. 2020. Т. 3, В. 87. С. 49–57. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57.
- Шадрин Н.В., Гоголев В.Д. Реологические и физико-механические свойства морозостойких смесевых эластомеров // Материаловедение. – 2022. Т. 9. С. 22–28. DOI: 10.31044/1684-579X-2022-0-9-22-28.
- Bracco P, Bellare A, Bistolfi A, Affatato S. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review // Materials. 2017. Vol. 10, Issue 7. 791. 22 p. DOI: 10.3390/ma10070791.
- Sobieraj M.C., Rimnac C.M. Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2009. V.2 PP. 433–443. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2008.12.006.
- Теряева Т.Н., Костенко О.В., Исмаилов З.Р., Пилин М.О. Свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена // IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». 27–28 ноября 2018, Кемерово. КГТУ им. Т.Ф. Горбачева. С. 313.1–313.5.
- Данилова С.Н., Оконешикова А.В., Охлопкова А.А. Полимерные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: структура и свойства // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2022. Т. 24. №4. С. 631–642. DOI: 10.31242/2618-9712-2022-27-4-631-642.
- Pat. WO 2014/091501 A1 IN, Int. Cl C08L 53/00, C08F 110/02, C08F 14/22. Easily processable ultrahigh molecular weight polyethylene and a process for preparation thereof/ Uma Sankar; Satya Srinivasa Rao; Ajit Behari; Raksh Vir; Krishna Renganath; Assignee Equistar Chemicals, LP, Houston, TX (US). – № 09/401,472; filed: 13.12.2013; published 19.06.2014. 40 p.
- Pat. WO2015121161 A1 IN, Int. Cl C08L 23/04 Cl C08L 23/06. Blend of bimodal polyethylene with unimodal ultrahigh molecular weight polyethylene with improved mechanical properties/ Qizheng Dou, Alexandra Romina ALBUNIA, Yi Liu; Assignee BOREALIS AG [AT/AT]; Wagramer Strasse 17-19, A-1220 Vienna (AT). – № PCT/EP2015/052479; filed: 06.02.2015; published 20.08.2015. 32 p.

9. Панин С.В., Буслович Д.Г., Корниенко Л.А., Донцов Ю.В., Иванова Л.Р. Двухкомпонентные полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для аддитивных производственных технологий // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16, №3. С. 377–386. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2019.03.014.
 10. Mingjin Cao, Li Chen, Rongzheng Xu, Qin Fang. Effect of the temperature on ballistic performance of UHMWPE laminate with limited thickness. // *Composite Structures*. 2021. N277. 114638. 11 p. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.114638.
 11. Голушкова О.В., Комарова С.Л., Янович Д.Д. Сэндвич-панели как альтернатива классическим строительным материалам и оценка их конкурентоспособности // *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2015. №3(48). С. 127–134.
 12. Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Ущеко И.С. Исследование свойств сополимера на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* Том XXXV. – 2021. С. 25.
-

Модификация свойств полиимидных материалов дисперсными наполнителями

Modification of properties of polyimide materials by dispersed fillers

Е.К. БОРОДИН¹, Н.М. ЧАЛАЯ¹, И.Н. ЦАПЕНКО², З.З. КАРАКАШЬЯН², В.В. ШУТОВ¹

Е.К. BORODIN¹, N.M. CHALAYA¹, I.N. TSAPENKO², Z.Z. KARAKASHYAN², V.V. SHUTOV¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс НПО «Пластик», Москва, Россия

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Joint Stock Company "Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic", Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования влияния наполнителей на свойства полиимидных пленочных материалов. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированного композиционного материала: прочность, относительное удлинение при разрыве и короностойкость. Изучена морфология поверхности пленок из модифицированного полиимида. В качестве модификаторов исследуемых материалов использовались аэросил, каолин и кремнезём в разной концентрации, а также раствор кремнезёма.

Ключевые слова: полиимидные материалы, пленки, каолин, аэросил, кремнезём, прочность, короностойкость, морфология поверхности

This paper presents the results of a study of the effect of fillers on the properties of polyimide film materials. The physical, mechanical and operational properties of the modified composite material were investigated: strength, elongation at break and corona resistance. The morphology of the surface of modified polyimide films has been studied. fumed silica, kaolin and silica in different concentrations, as well as silica solution were used as modifiers of the studied materials.

Keywords: polyimide materials, films, kaolin, fumed silica, silica, strength, corrosion resistance, surface morphology

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-31-33

Введение

Полиимиды, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термическая стабильность, химическая и радиационная устойчивость и диэлектрические характеристики (удельное объемное сопротивление $\sim 10^{15}$ Ом·м, электрическая прочность ~ 300 МВ/м, относительная диэлектрическая проницаемость 2,5–3,5), находят широкое применение в электронике, авиационной, космической и нефтедобывающей промышленности [1].

Однако, несмотря на превосходные качества существующих полиимидных материалов, может наблюдаться снижение их прочности при воздействии коронного разряда, что является значительным ограничением для их использования в условиях высоких напряжений.

Есть несколько способов повышения эксплуатационных свойств полиимидов: введение «шарнирных» групп в мономерные звенья, замена ароматических аминных компонентов на алифатические, создание карбовых полимеров для увеличения растворимости полиимидов, применение принципа разноразветвленности. Но улучшение технологических свойств часто сопряжено с понижением температуры эксплуатации полиимидов [2, 3].

Существует множество добавок, которые могут повысить различные характеристики полиимидов и других полимеров с имидными циклами. Введением талька и слюды можно увеличить теплостойкость; сажи и дискретных углеродных волокон – радиационную стойкость; поликарбоната и стеклоткани – прочностные характеристики [4].

В данной работе приведены результаты разработки и исследования композиционных материалов на основе полиимидов, модифицированных различными наполнителями, повышающими их короностойкость.

Экспериментальная часть

Наличие пор или газовых включений между металлическим электродом и диэлектриком, а также между слоями диэлектрических пленок, может приводить к возникновению частичных разрядов (ЧР). Известно [5], что существенными факторами, определяющими эрозию пленок под действием ЧР, являются бомбардировка

их поверхности заряженными частицами газовой плазмы и химическое взаимодействие с продуктами, образующимися в разряде.

Существует три основных механизма возникновения эрозии полимерных пленок: цепная реакция радикалов, образующихся в результате столкновения электронов и ионов; в результате окисления, вызванного озоном, генерируемым коронным разрядом; как следствие термической деструкции, вызванной джоулевым теплом [5].

Накопление тепла на поверхности пленки (по меньшей мере, на одном поверхностном слое пленки) можно ограничить путем повышения теплопроводности материала с помощью введения обладающего высокой теплопроводностью неорганического соединения в лак, из которого получают пленку. Благодаря обеспечению интенсивного теплоотвода с поверхности пленки можно не только предотвратить термическое разрушение, но и замедлить развитие радикальной цепной реакции, а также уменьшить деструкцию полимера, происходящую в результате окисления. Для этого используют оксиды, нитриды, карбиды, силициды металлов, а также соединения кремния. Принципиально важно, чтобы частицы были равномерно распределены по толщине пленки, как показано на рис. 1. Равномерное распределение частиц будет значительно увеличивать короностойкость материала [6–8].

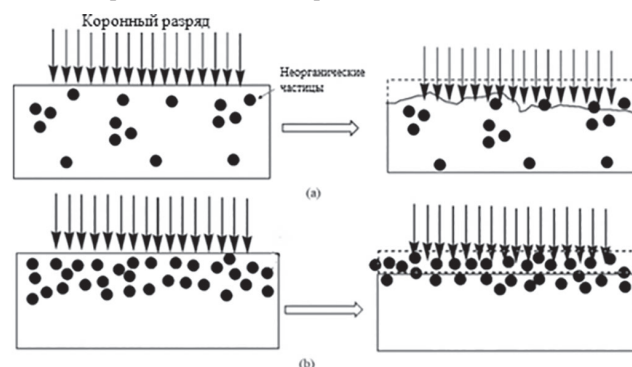


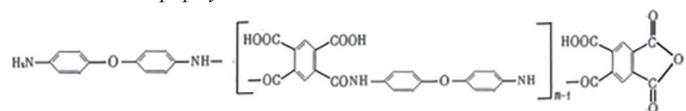
Рис. 1. Принципиальная схема процесса повреждения наполненной пленки коронным разрядом: а – неравномерное распределение частиц в пленке, б – равномерное распределение частиц в пленке.

В случае диспергирования наполнителя в полиимидном материале из-за сложности смены видов наполнителя в процессе производства пленки стоимость продукта увеличивается. Необходимо остановить производственный процесс и промыть все оборудование, прежде чем перейти на новый наполнитель.

Процесс начинается с синтеза лака, являющегося предшественником полиимида, путем подачи сырья для лака в реактор. Синтезированный лак подается в промежуточный резервуар для лака, затем следует этап смешивания лака с отвердителем и наполнителем в смесителе. Поскольку после синтеза и полимеризации лака необходимо выполнить длительные этапы процесса отливки пленки, то при каждом изменении типа добавляемого наполнителя возникают огромные технологические потери из-за промывки оборудования. Это приводит к увеличению стоимости производимой пленки [6, 8].

В качестве связующего в работе использовали полиамидокислотный лак марки АД-9103 (производство МИПП НПО «Пластик» по ТУ 6-19-283-85). Лак представляет собой раствор полиамидокислоты в диметилформамиде.

Химическая формула лака:



В качестве модифицирующих наполнителей использовали аэросил, каолин и раствор коллоидного кремнезема в N,N-диметилацетамиде.

Аэросил производства НПП ООО «Экокремний» по ТУ 2168-002-14344269-09. Средний размер частиц аэросила 6–9 нм, удельная поверхность 350 м²/г, пикнометрическая плотность 2,4 г/см³.

Каолин производства ЗАО «Ронгалит» по ТУ 5729-016-48174985–2003. Средний размер частиц каолина в пределах 1–10 мкм, удельная поверхность 6–24 м²/г, пикнометрическая плотность около 2,6 г/см³.

Коллоидный диоксид кремния представляет собой суспензию мелких аморфных, непористых и обычно сферических частиц диоксида кремния в жидкой фазе. Свойства регламентируются ГОСТ 9428–73. Плотность частиц коллоидного диоксида кремния составляет от 2,1 до 2,3 г/см³. Большинство коллоидных кремнезёмов представляют собой монодисперсные суспензии с размером частиц от 30 до 100 нм в диаметре.

Для получения опытных образцов сначала получали смеси лака ПАК с наполнителями с использованием ультразвукового диспергатора. Вводили наполнители от 2 до 7,4% по объему в пересчете на сухую массу лака. Затем пленки получали методом полива наполненного лака на стекло и последующей термической обработкой. Нагрев проводили последовательно: сначала стекла нагревали до 150°C, а затем до 300°C. Когда температура достигает 300°C, происходит процесс имидизации ПАК пленки. Получали пленки толщиной около 40 мкм.

Данные исследования проводили для определения физико-механических свойств полиимидных пленок, модифицированных аэросилом, каолином и кремнезёмом. В качестве физико-механических свойств исследовались прочностные и деформационные свойства материалов. Определение прочности пленочного материала при растяжении проводили в соответствии с ГОСТ 14236–81. Для испытания применяли образцы в форме прямоугольника шириной от 10 до 25 мм и длиной 150 мм, скорость перемещения зажима составляла 10 мм/мин.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости физико-механических свойств от объемной доли наполнителя.

Как видно из рисунков, при увеличении концентрации наполнителя относительное удлинение и прочность при разрыве уменьшаются при использовании всех наполнителей. При этом каолин и кремнезём в меньшей степени ухудшают физико-механические свойства пленок. При повышении концентрации наполнителей у пленок с соединениями кремния прочность при разрыве выше, чем у остальных пленок, но при этом относительное удлинение при разрыве ниже, чем у пленок, наполненных каолином.

Для исследований морфологии поверхности пленок методом оптической микроскопии был использован оптико-цифровой микроскоп Olympus DSX 1000 от Olympus Corporation (Япония).

Съемку проводили в отраженном свете, используя метод светлого поля. Угол освещения составлял 90°.

Таблица 1. Результаты исследования физико-механических свойств наполненных полиимидных пленок.

Состав пленки	Объемная доля наполнителя, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Чистая полиимидная пленка	0	96,32 ± 6,82	12,29 ± 3,06
Полиимидная пленка с аэросилом	2,1	52,5 ± 2,8	6,52 ± 0,55
	4,4	22,25 ± 5,31	2,27 ± 0,73
	6,8	22,01 ± 2,18	2,694 ± 0,47
Полиимидная пленка с каолином	2	79,98 ± 9,01	8,82 ± 0,85
	4,1	44,22 ± 6,87	7,06 ± 1,41
	6,4	60,53 ± 4,43	6,78 ± 1,16
Полиимидная пленка с кремнезёмом	2,3	57,32 ± 5,99	9,53 ± 1,75
	4,8	59,56 ± 5,26	8,09 ± 2,11
	7,4	37,99 ± 7,88	3,65 ± 1,3

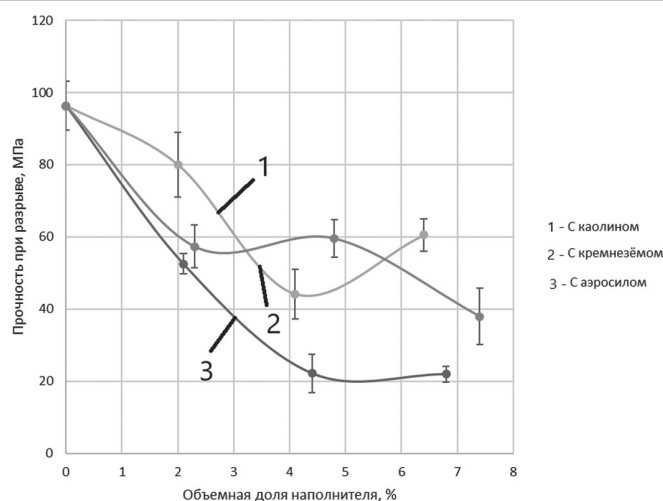


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве пленок от объемной доли наполнителя.

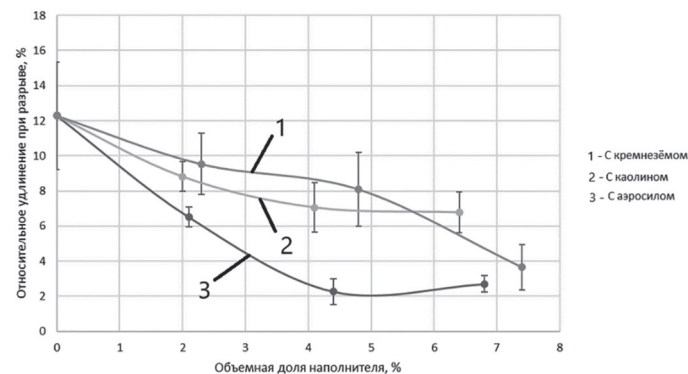


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве пленок от объемной доли наполнителя.

На рис. 4 представлены фотографии морфологической структуры поверхности полиимидной пленки с аэросилом.

При рассмотрении морфологии пленок, наполненных аэросилом, наблюдается агрегация частиц. Размеры агрегатов изменяются в интервале от 20 до 70 мкм, причем с увеличением концентрации наполнителя получаются агрегаты большего размера. Этим можно объяснить ухудшение физико-механических свойств пленок.

У пленок, наполненных каолином (рис. 5), мы можем наблюдать изменение размера частиц в интервале от 50 до 85 мкм. С увеличением доли наполнителя образуются все более крупные агрегаты, что, в свою очередь, влияет на физико-механические свойства.

Мы наблюдаем похожий эффект у пленок, наполненных каолином и аэросилом. По сути, образуются более крупные частицы, из-за чего при нагрузках на растяжение работают не столько химические связи полиимида как матрицы, сколько адгезия между

наполнителем и полиимидом. Это может происходить из-за различных факторов. Возможно, из-за низкой вязкости лака частицы в нем перемещались свободно и, сталкиваясь друг с другом, слипались из-за слабого взаимодействия полимер – наполнитель; форма частиц также может влиять на их агломерацию. Вероятно, стабилизация суспензии неорганического наполнителя в лаке ПАК могла бы значительно уменьшить агломерацию частиц.

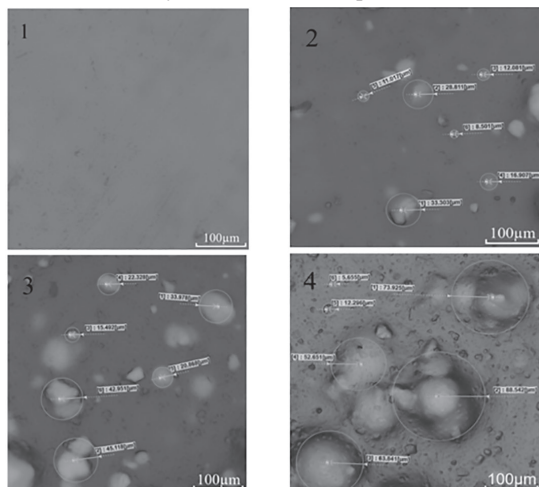


Рис. 4. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с аэросилом: 1 – ненаполненная; 2 – 2,1 об.% аэросила; 3 – 4,4 об.% аэросила; 4 – 6,8 об.% аэросила.

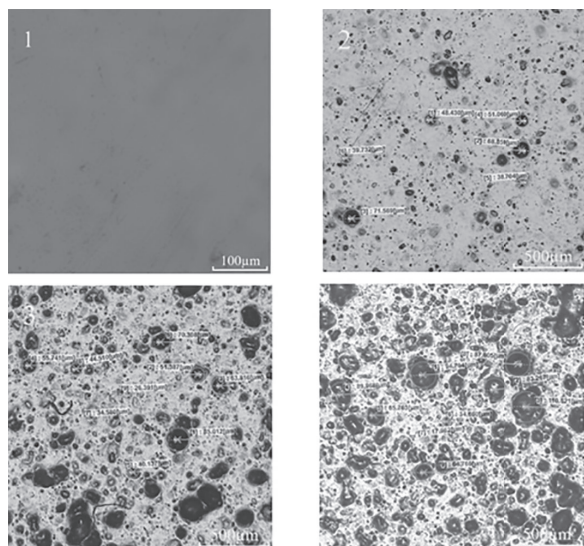


Рис. 5. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с каолином: 1 – ненаполненная; 2 – 2 об.% каолина; 3 – 4,1 об.% каолина; 4 – 6,4 об.% каолина.

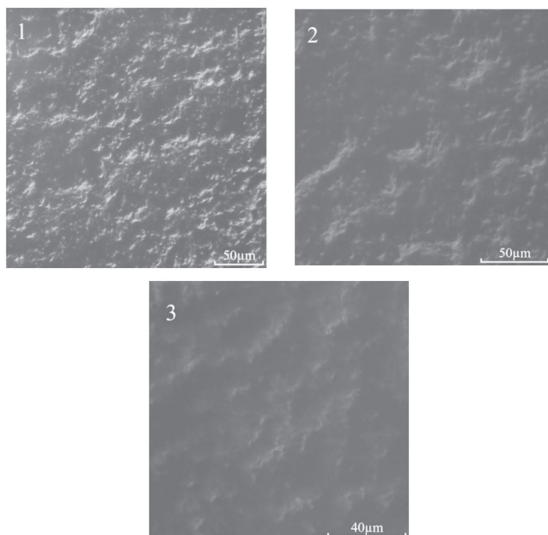


Рис. 6. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с кремнезёмом: 1 – 2,3 об.% кремнезёма; 2 – 4,8 об.% кремнезёма; 3 – 7,4 об.% кремнезёма).

При рассмотрении морфологии поверхности плёнок, наполненных кремнезёмом, через оптико-цифровой микроскоп не удастся определить размер частиц кремнезёма (рис. 5), который, очевидно, меньше микрона, что позволяет предположить, что мы имеем дело с наноразмерными частицами.

Короностойкость модифицированных пленок испытывали при температуре воздуха 25°C и влажности воздуха 15% в соответствии с ГОСТ 27427–87. Использовали 9 электродов, эксперимент заканчивался при пробое всех точек соприкосновения электродов с пленкой. Испытывали пленки при частоте 50 Гц и напряженности электрического поля 50 кВ/мм. Предварительно измеряли толщину пленки не менее чем в пяти точках, распределенных по всей поверхности отрезка пленки. Из полученных значений вычисляли среднее арифметическое значение толщины.

Для сравнения испытывали образцы ненаполненных пленок. Их короностойкость составила 3 ч 15 мин.

В результате экспериментов выявлено, что при введении каолина от 2 до 7 об.% образец не выдерживает испытаний. Теплопроводность полиимидной пленки без наполнителя составляет 0,17 Вт/(м·К), тогда как у каолина – 0,575 Вт/(м·К). Видно, что из-за образования агломератов образуются пространства, где частицы отсутствуют, из-за чего тепло отводится куда менее эффективно. Это может привести к деградации и, следовательно, уменьшению короностойкости.

При введении 2 об.% аэросила наблюдается небольшое повышение короностойкости, до 3 ч 42 мин.

Введение кремнезёма до 7 об.% привело к увеличению короностойкости полиимидной плёнки до 36 ч.

Заключение

Выявлено, что введение коллоидного кремнезёма существенно увеличивает короностойкость, благодаря наличию равномерно распределённых частиц размером 1–3 мкм. Коронный разряд приводит к возникновению ионов кислорода. Ионы кислорода, в свою очередь, могут приводить к деградации пленок, однако при столкновении этих ионов с частицами SiO₂ реакции не происходит [4], что, вероятно, способствует увеличению короностойкости.

При анализе морфологии поверхности пленок, наполненных аэросилом и каолином, мы можем наблюдать агломерацию частиц. Причем с увеличением концентрации наполнителя образуются агломераты большего размера, из-за этого ухудшаются эксплуатационные свойства.

Достаточно перспективна возможность усовершенствования стабилизации суспензии, в котором диспергированы частицы наполнителя, с целью снижения агломерации этих частиц. Это может оказать значительное влияние на улучшение свойств получаемых пленок.

Литература

- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
- Крамарев Д.В., Композиционные материалы на основе термопластичного полиимиды и полиарамидной ткани: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. Москва. 2018. 139 с.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с.
- Галичин Н.А. Влияние барьерного разряда на электрофизические свойства полиимидных пленок: автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.09.02. СПб. 2008. 16 с.
- Patent EP 0760282 B1 A film with higher resistance to corona, as well as an insulated electric wire, coil and motor, the use of this film as an insulating material. Nishida Keigo, Onari Yoshida. Declared 05.03.1997. Published 20.07.2005.
- Corona-resistance polyimide film and manufacturing method thereof. CN №102161828 A. Application filed by TIANJIN TIANYUAN ELECTRONIC MATERIAL CO Ltd. Publication of CN102161828B 2014-07-09.
- Lang F. et al. Preparation and properties of ODPA-ODA-SDA polyimide film and its application in corona resistance // Progress in Organic Coatings. 2022. T. 166. C. 106777.
- Corona-resistant polyimide film and process for preparing same. № CN 102732032 A. Zhou Tianxing, Zhou Bingjia. Priority to CN201210242123.7A. 2012-07-13. Publication of CN102732032B. 2014-07-23.

Разработка технологичных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Development of processable materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene

О.И. КЛАДОВЩИКОВА, Н.Н. ТИХОНОВ, Е.А. КОМАРОВА, В.В. ОСИПЧИК

O.I. KLADOVSHCHIKOVA, N.N. TIKHONOV, E.A. KOMAROVA, V.V. OSIPCHIK

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kladovshchikova.o.i@muctr.ru

Исследованы свойства полимер-полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и этиленпропиленового сополимера Vistamaxx 6202. Изучена структура полимер-полимерных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показана возможность получения принципиально нового технологичного полимерного материала с уникальным комплексом свойств.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, этиленпропиленовый сополимер Vistamaxx 6202, полимер-полимерная композиция, модификация, интерферограмма, реология, пластометрия, физико-механические свойства

The properties of polymer-polymer composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and ethylene-propylene copolymer Vistamaxx 6202 have been investigated. The structure of polymer-polymer materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene has been studied. The possibility of obtaining a fundamentally new technological polymer material with a unique set of properties is shown.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, ethylene propylene copolymer Vistamaxx 6202, polymer-polymer composition, modification, interferogram, rheology, plastometry, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-34-36

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), благодаря своей молекулярной массе, обладает уникальным комплексом свойств – высокой морозостойкостью, отличными трибологическими характеристиками. Изделия из СВМПЭ могут эксплуатироваться в широком интервале температур практически без потери своих свойств – все это делает его незаменимым в ряде отраслей техники и промышленности. Однако неспособность этого полимера переходить в вязкотекучее состояние до процесса деструкции серьезно влияет на его технологичность, делая невозможной его переработку традиционными методами, такими как шнековая экструзия или литье под давлением. Это значительно ограничивает возможные области применения СВМПЭ. Поэтому поиск путей и разработка методов получения на его основе технологичных материалов, максимально сохраняющих его уникальные свойства, является сегодня крайне необходимым и актуальным направлением в создании инновационных специальных материалов целевого назначения с возможностью их использования в различных областях современной техники и промышленности.

Одним из перспективных путей создания экструзионных материалов на основе СВМПЭ является метод получения смесевых материалов, представляющий собой комбинирование компонентов со сверхвысокой и низкой молекулярными массами. Подобные исследования проведены учеными Jaggi H.S., Eagan J.M. [1–2]. Стоит отметить, что при смешении СВМПЭ с низковязкими полимер-аналогами возникают серьезные технологические проблемы, которые могут быть частично решены при использовании современного компаундирующего оборудования [3]. Целью данной работы является изучение проблемы получения на основе СВМПЭ материалов с улучшенной технологичностью и создания композиционных материалов на основе СВМПЭ и низковязких полимеров.

Методическая часть

В качестве модификатора СВМПЭ GUR 4120 (Celanese, Германия, молекулярная масса $4,5 \cdot 10^6$ г/моль, ПТР (190°C/21,6 кг) менее 0,10 г/10 мин., плотность 0,930 г/см³) в настоящей работе

был использован этиленпропиленовый сополимер Vistamaxx 6202 (ExxonMobil Chemical, Техас, США, плотность 0,862 г/см³, ПТР (190°C /2,16 кг) 9,1 г/10 мин). Vistamaxx 6202 вводили в СВМПЭ в концентрациях от 10 до 25 масс. %.

Из литературы известно [4–8], что существует возможность сополимеризации СВМПЭ с низкомолекулярными сополимерами полиолефинов. Однако данный способ получения материалов является достаточно сложным и низкопроизводительным, поэтому в работе был выбран метод механического получения смесей на основе СВМПЭ. Компоненты смеси были смешаны в расплаве с использованием двухшнекового экструдера Labtech LTE 16-36 FAC/00 (Labtech Engineering, Тайланд). Диаметр шнеков 16 мм, $l/d = 32$. Температура экструзионной головки составляла 220°C, скорость вращения шнеков – 100 об/мин. Грануляция стреновая.

Взаимную совместимость компонентов в системе СВМПЭ GUR 4120 – Vistamaxx 6202 исследовали методом оптической интерферометрии при использовании оптического интерферометра на базе ультрафиолетового микроскопа МБИ-15У4.2 (ОАО «ЛМО», Россия) в диапазоне температур от 22°C до 180°C.

Структуру полимерных композиционных материалов СВМПЭ + Vistamaxx в работе изучали методом ДСК. Исследования проводили на приборе DSC 214 Polyma (NETZSCH, Германия), скорость нагрева и охлаждения составляла 10 градусов в минуту, навеска образца от 10 мг до 15 мг (в среднем 12,5 мг), температурный диапазон испытания варьировали от 30°C до 250°C. Образец был сначала нагрет до 250 градусов, затем охлажден до 30 градусов и снова нагрет. По уравнению (1) была рассчитана степень кристалличности полученных полимерных смесей:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot W_x} 100\% \quad (1)$$

где X_c – степень кристалличности, ΔH_m – удельная теплота плавления, полученная методом ДСК, ΔH_m^0 – удельная теплота плавления полностью закristаллизованного сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в данной работе она принята равной 291 Дж/г [7], W_x – массовая доля СВМПЭ в смеси.

Полученные композиции были исследованы методом динамического механического анализа на приборе DMA EPLEXOR 25N

(фирма NETZSCH GABO Instruments GmbH, Германия) с номинальной частотой 1 Гц при нагреве со скоростью 2°C/мин в диапазоне температур от минус 160°C до минус 230°C.

Измерение ПТР смесей проводили на приборе ИИРТ (JJ-TEST, Китай) с использованием капилляра длиной 8,000±0,025 мм (диаметр отверстия капилляра 2,090 мм), при температуре 220°C и массе груза 21,6 кг.

Реологические свойства исследуемых смесей полимеров СВМПЭ – Vistamaxx были изучены в работе методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре постоянных расходов с использованием капиллярного реометра переменных напряжений сдвига Rosand RH7 (Malvern, США).

Технологические характеристики полученных композиций были определены методом пластометрии на приборе Plastograph EC (Brabender, Германия) при температуре 220°C в течение 30 минут при скорости вращения роторов 100 об./мин, объем камеры 80 см³.

Для изучения физико-механических свойств композиций из отпрессованных пластин вырубали лопатки типа 1, соответствующие ГОСТ 11262–2017. Для прессования пластин использовали лабораторный гидравлический пресс, форму нагревали до температуры 220°C, затем помещали материал в пресс-форму и выдерживали 8 минут при заданной температуре и давлении прессования 140 МПа. После чего начинали процесс охлаждения под давлением с использованием водопроводной воды до температуры 20°C со скоростью 3°C/мин.

Влияние введения в СВМПЭ Vistamaxx на деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций оценивали по изменению предела текучести при растяжении по ГОСТ 11262–2017 на разрывной машине Tinius Olsen 50ST (Tinius Olsen, США). Скорость раздвижения зажимов 50 мм/мин.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлены интерферограммы зон взаимодиффузии системы порошкообразного СВМПЭ GUR 4120 и гранулированного Vistamaxx 6202 при указанных температурах и временах термостатирования не менее 30 минут, полученные в режиме ступенчатого нагрева – охлаждения (СВМПЭ GUR 4120 слева). Подготовку ячейки проводили следующим образом: между полупрозрачными стеклами помещали порошок СВМПЭ и гранулы Vistamaxx, стекла закрепляли металлическими зажимами. Собранную таким образом ячейку нагревали при 250°C для размягчения пленки и плотного заполнения зазора.

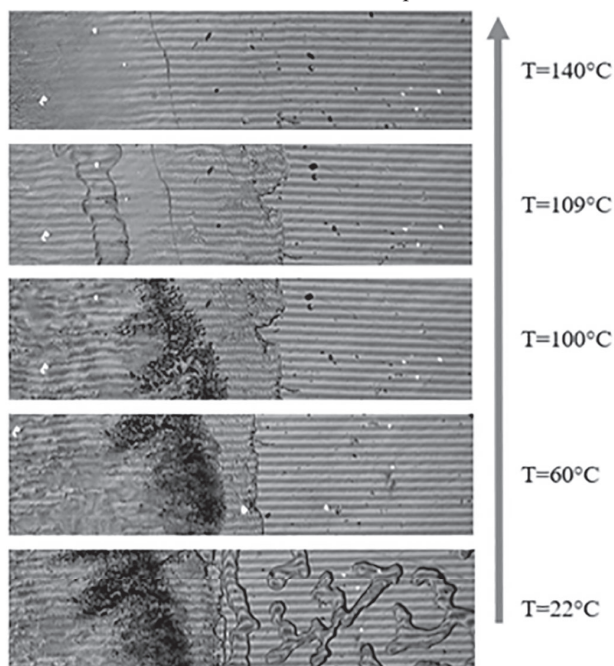


Рис. 1. Интерферограммы диффузионных зон системы СВМПЭ – Vistamaxx при разных температурах.

Установлено, что при температурах выше температуры плавления СВМПЭ в диффузионной зоне отсутствует фазовая граница, что соответствует взаимной сегментальной растворимости компонентов при данных условиях во всем концентрационном диапазоне.

Поскольку показатели преломления компонентов системы близки по своим значениям [8], определить распределение концентраций в диффузионной зоне не представлялось возможным.

При понижении температуры ниже температуры кристаллизации СВМПЭ в системе возникает фазовая граница, разделяющая области растворения СВМПЭ в полипропилене (ПП) и ПП в полиэтилене (ПЭ). Дальнейшее снижение температуры сопровождается кристаллизацией СВМПЭ, растворенного в ПП-составляющей сополимера.

Структуру полимерных композиционных материалов СВМПЭ – Vistamaxx в работе изучали методом ДСК, результаты которой представлены на рис. 2 и в таблице 1.

Таблица 1. Значения температур и тепловых эффектов кристаллизации исследуемых материалов.

Композиция	Температура, °C			ΔH_m , Дж/г	X_c , %
	начала плавления	плавления	конца плавления		
СВМПЭ 100%	121,8	130,0	133,8	161,7	55,6
СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%	100,6	110,5	119,6	142,5	49,0
СВМПЭ 85% + Vistamaxx 15%	100,3	110,9	119,2	128,8	44,3
СВМПЭ 80% + Vistamaxx 20%	102,2	112,1	119,5	124,4	42,7
СВМПЭ 75% + Vistamaxx 25%	101,8	120,5	119,3	120,5	41,4

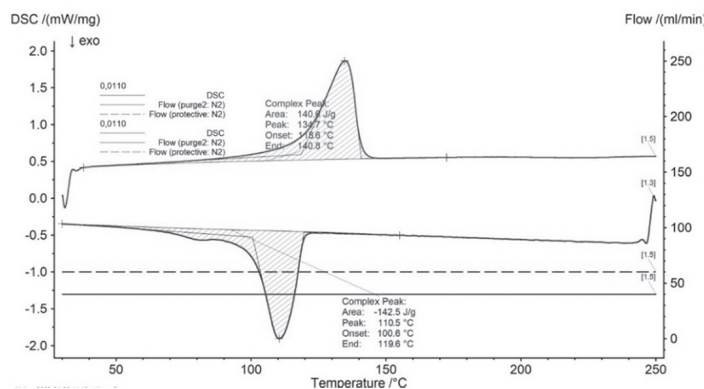


Рис. 2. Кривая ДСК композиционного материала СВМПЭ 90% + Vistamaxx 10%.

Сравнительный анализ диаграмм ДСК композиций показывает, что совмещение СВМПЭ с эластичным сополимером Vistamaxx приводит к образованию однофазной системы, дополнительные пики на термограммах образцов с различным составом не наблюдаются. При увеличении содержания СВМПЭ в смеси происходит рост доли упорядоченных кристаллических областей, наиболее значительное повышение наблюдается при введении СВМПЭ более 85 масс. %.

При анализе результатов, полученных методом ДМА, установлено (рис. 3), что с увеличением содержания СВМПЭ растет отношение модуля накопления к модулю упругости, т.е. $\tan \delta$. При этом температура стеклования изменяется незначительно, в пределах погрешности (от минус 21,7°C до минус 21,18°C).

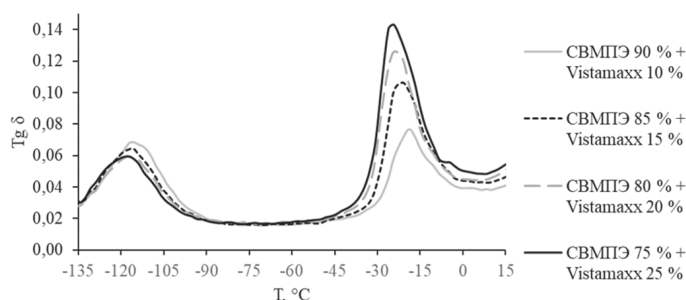


Рис. 3. Зависимость $\tan \delta$ композиционных материалов СВМПЭ + Vistamaxx от температуры.

Результаты измерения показателя текучести расплава представлены на рис. 4. Сравнительный анализ показывает, что с увеличе-

нием количества Vistamaxx в смеси показатель текучести расплава (ПТР) композиционного материала резко возрастает за счет увеличения низкомолекулярной высокотекучей фазы смесового материала.

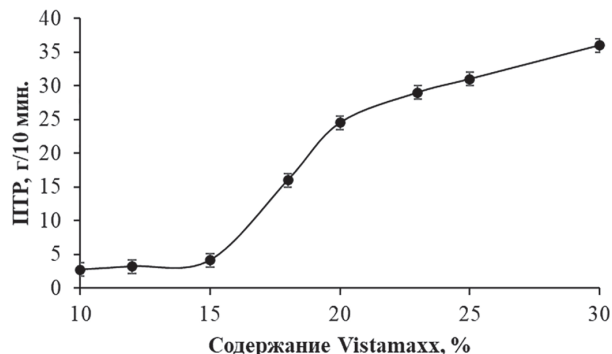


Рис. 4. Зависимость ПТР композиций от содержания Vistamaxx в смеси СВМПЭ + Vistamaxx при температуре 220°C и массе груза 21,6 кг.

Исследования реологических свойств проводили в интервале скоростей от 0 до 2,6 с⁻¹. Предварительный анализ результатов показал (рис. 5), что с увеличением содержания Vistamaxx снижается вязкость расплава материалов в исследуемом интервале напряжений сдвига, при этом полученные результаты справедливы во всем интервале изученных температур (от 200°C до 230°C).

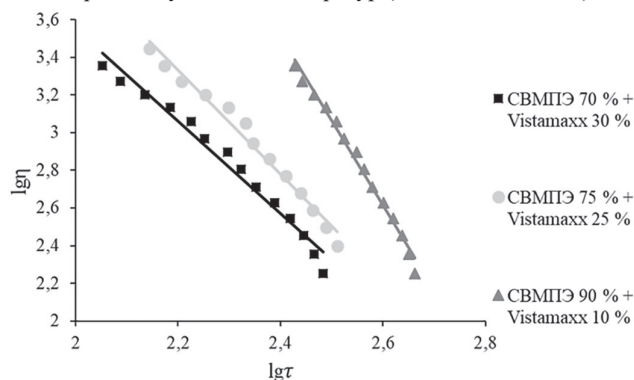


Рис. 5. Кривые течения композиций при температуре 220°C.

Однако реологические исследования на вискозиметре не позволяют оценить однозначно особенности поведения полимеров при переработке в экструдере, поэтому для исследования технологических свойств был использован метод пластометрии. Полученные результаты (рис. 6) показали, что модификация СВМПЭ сополимером Vistamaxx позволяет значительно уменьшить величину установившегося крутящего момента на роторах пластографа. Это хорошо коррелирует с данными по ПТР, полученными на капиллярном вискозиметре.

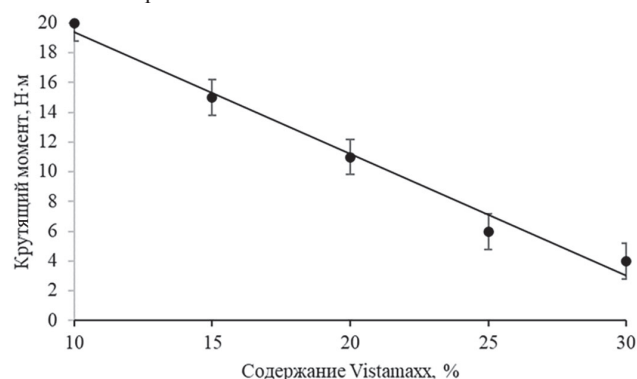


Рис. 6. Зависимость величины установившегося крутящего момента при пластикации полимерной смеси от содержания Vistamaxx (при температуре 220°C и 20 мин. пластикации).

Результаты определения предела текучести при растяжении показали, что увеличение содержания Vistamaxx в смеси приводит к некоторому его снижению.

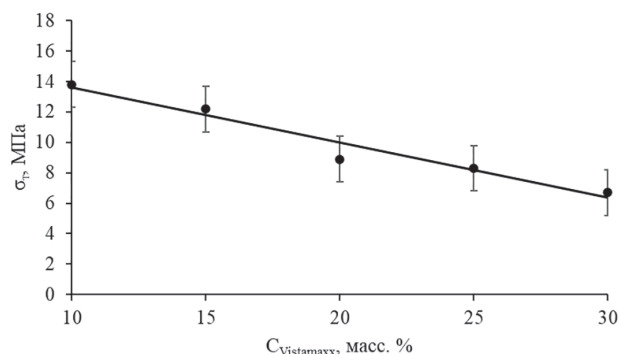


Рис. 7. Зависимость предела текучести при растяжении образцов исследуемых материалов от содержания Vistamaxx.

Влияние сополимера на деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций можно объяснить тем, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет большое количество зацеплений макромолекул в своей структуре [9] и меньшую подвижность по сравнению с Vistamaxx. При увеличении содержания фракции с меньшей молекулярной массой, чем у СВМПЭ, число этих зацеплений уменьшается, что, по-видимому, является одной из причин снижения прочности полимерного материала. Таким образом, в работе изучены свойства смесей СВМПЭ + Vistamaxx в интервале концентраций от 10 до 25 масс.% Vistamaxx. Установлено, что совмещение с сополимером Vistamaxx позволяет значительно улучшить технологические свойства СВМПЭ и получить на его основе технологичные материалы, способные перерабатываться высокоэффективным методом шнековой экструзии.

Литература

- Eagan, J.M., Xu, J., Di Girolamo, R., Thurber, C.M., Macosko, C.W., LaPointe, A.M., Coates, G.W. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/i PP multiblock polymers // Science. 2017. V. 355, N6327. P. 814–816. DOI:10.1126/science.aah5744.
- Jaggi, H.S., Satapathy, B.K., Ray, A.R. Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of HDPE/UHMWPE blends // Journal of Polymer Research. 2014. V. 21, N8. C. 1–13. DOI:10.1007/s10965-014-0482-8.
- Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение. СПб.: ЦОП Профессия. 2016. 362 с.
- Патент №2609029С2 Российская Федерация, МПК C08L 23/06 (2006.01), C08L 23/08 (2006.01), F16L 9/12 (2006.01). Способ: N 2014117926: заявл. 24.10.2012: опубл. 30.01.2017 / Цоф Э., Ареллано П.И.А., Тяги С., Тюнюс А., Браун Ю., Лю Й., Галайтнер М., Хейрандиш С., Христов В., Камински Г.
- Patent N EP 2743305 B1 European Patent Office, C1 C08L 23/04 (2006.01), C08L 23/10 (2006.01), F16L 9/12 (2006.01), F16L 1/00 (2006.01). Process for the preparation of a high density polyethylene blend: N 12197601.3: register 17.12.2012: published 22.07.2015 / Velichko H., Yi L., Sandeep T.
- Lucas A.D.A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A. AbrasivewearofHDPE/UHMWPEblends//Wear.2011.V.270.N9–10. P. 576–583. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.011.
- Kurtz S.M. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Elsevier. 2004. 379 p.
- Серова В.Н. Химическая структура и показатель преломления полимеров //Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №7. С. 91–94. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17680922>.
- Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review. // Materials. 2017. V.10. N7. P. 791. DOI: 10.3390/ma10070791.

Воздействие УФ-облучения на полимер-битумные вяжущие

Effect of UV irradiation on polymer-bitumen binders

Н.В. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, В.Н. ИВАШКИНА, Т.П. КРАВЧЕНКО, И.Ю. ГОРБУНОВА

N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, V.N. IVASHKINA, T.P. KRAVCHENKO, I.YU. GORBUNOVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kostromina.n.v@muctr.ru

Рассмотрены особенности изменения свойств полимер-битумных вяжущих при воздействии УФ-облучения. Показано влияние на их стабильность сополимера бутадиен-стирола и продолжительности УФ-облучения. Выявлено, что битумные вяжущие, модифицированные сополимером бутадиен-стирола, чувствительны к УФ-облучению и требуют дополнительной стабилизации.

Ключевые слова: УФ-облучение, полимер-битумные вяжущие, модификация, сополимер бутадиен-стирола

The peculiarities of changes in the properties of polymer-bitumen binders under the influence of UV radiation are considered. The effect of butadiene-styrene copolymer and the duration of UV radiation on the stability of these binders is shown. It is shown that bitumen binders modified with butadiene-styrene copolymer are sensitive to UV radiation and require additional stabilization.

Keywords: UV-radiation, polymer-bitumen binders, modification, butadiene-styrene copolymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-37-39

Строительные материалы на основе битумов весьма разнообразны по областям своего применения. При этом присущие им недостатки, как правило, схожи и связаны с узким интервалом пластичности битумного вяжущего, а также с его подверженностью атмосферному старению. Улучшения свойств битумов можно достичь введением полимерных модификаторов, что уже сегодня широко используется в производстве кровельных материалов и все чаще в дорожном строительстве – двух основных областях применения битумов. Основной модифицирующий эффект от применения полимеров заключается в расширении температурного интервала эксплуатации вяжущих за счет того, что модификатор обладает деформативностью в более широком диапазоне температур [1–7]. Эффект повышения стойкости к атмосферному старению битумов с добавками минеральных наполнителей традиционно объясняется адсорбцией соединений битума, содержащих активные функциональные группы на поверхности наполнителей, и, как следствие, понижением запаса их химической энергии [8–10]. Однако очевидно, что долговечность различных по составу битумных вяжущих отличается.

Битумные вяжущие, модифицированные сополимером бутадиен-стирола (СБС), получили широкое применение в дорожных и кровельных покрытиях при эксплуатации в условиях высоких и низких температур и циклических деформаций. Битумные покрытия неизбежно подвергаются воздействию УФ-излучения в процессе строительства и в течение срока службы. Однако учет влияния УФ-излучения на старение по-прежнему ограничен в современных системах проектирования и оценки стойкости дорожных покрытий и кровель.

Для оценки влияния УФ-излучения на изменение свойств при старении вяжущих, модифицированных СБС, были проведены испытания на УФ-старение образцов в виде пленок толщиной до 200 мкм, которые получали поливом на фторпластовую подложку. Пленки выдерживали в климатической камере с постоянной интенсивностью УФ-излучения при повышенной температуре. Облучение образцов УФ проводили на приборе УИС-1 с длиной волны 310 нм при температуре 60°C. Время облучения составляло до 160 ч. Расстояние от источника света до образцов было 25 см. Были проведены сравнительные испытания характеристик модифицированных СБС вяжущих и стандартных материалов: кровель-

ного (ГОСТ 9548–2023) и дорожного битумов (ГОСТ 22245–90), а также дистиллированного битума производства «Ярославль-нефтеоргсинтез», который являлся исходным сырьем для дальнейшей модификации. Для кровельных материалов содержание СБС в битуме составляет от 12 до 14 масс.%. Для других материалов применяют более низкое содержание СБС: от 5 до 8 масс.%. Для оценки изменения свойств полимер-битумных вяжущих в условиях УФ-облучения были проведены испытания: определение гибкости на полосках размером 2×6 см, которые выдерживали при отрицательных температурах и оборачивали вокруг цилиндрического стержня [11, с. 74], температуры размягчения по кольцу и шару (КИШ) по ГОСТ 11506–73, стойкости к пенетрации по ГОСТ 11501–78. Деформационно-прочностные испытания проводили на образцах длиной 115 мм на разрывной машине TIRATEST 2150 (VEB Werkstoffprüfmaschinen, Германия) с точностью измерения нагрузки 0,1 Н и деформации 0,1 мм при скорости нагружения 50 мм/мин (ГОСТ 26589-94). Для сравнительного анализа модифицированных и немодифицированных битумов эластичность определяли на образцах в форме лопаток с использованием разрывной машины.

В таблице 1 представлены результаты определения температуры потери гибкости битумного вяжущего от времени старения. Как видно, образцы чистого дистиллированного битума после УФ-облучения обладают значительно большей гибкостью при отрицательных температурах, чем модифицированные. При этом среди всех изучаемых вяжущих кровельный битум имеет после старения наименьшую гибкость при отрицательных температурах. Повышенная гибкость чистого битума может объясняться низкой начальной твердостью. Поэтому при отрицательной температуре гибкость чистого УФ-облученного битума сохраняется в течение более длительного времени.

УФ-облучение приводит к снижению гибкости образцов битумных вяжущих. При этом характер кривых изменения температуры размягчения от времени воздействия УФ-облучения, представленных на рис. 1, одинаковый – возрастающий для всех образцов.

Температура размягчения является важным показателем битума и характеризует его устойчивость к повышенным температурам. Она повышается с увеличением содержания полимерного модификатора в битуме [12].

Таблица 1. Зависимость температуры потери гибкости на цилиндре битумных вяжущих от времени УФ-воздействия при $T = 60^\circ\text{C}$.

Время УФ воздейст- вия, ч	Температура, при которой определяли гибкость образцов битумного вяжущего методом изгибания на цилиндре диаметром 50 мм					
	дистилли- рованный битум		модифициро- ванный СБС кровельный битум		модифицированный СБС дорожный битум	
	0°C	-15°C	0°C	-15°C	0°C	-15°C
0	+	+	+	+	+	+
40	+	+	разру- шение	+	разрушение	
80	+	разру- шение	разру- шение	+	разрушение	
120	разрушение		разрушение		разрушение	

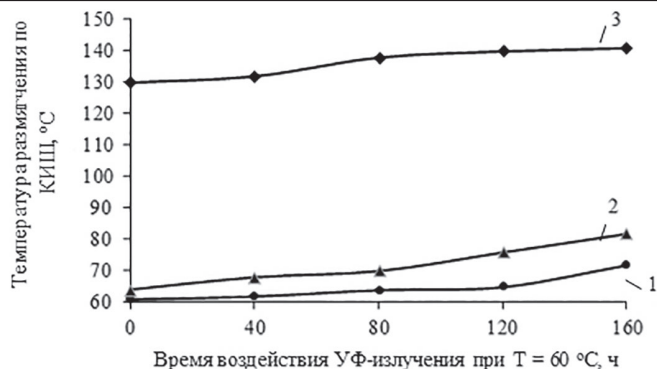


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

Эластичность битума зависит от химического состава и от температуры. Носителями эластичности битумов являются смолы в его составе. Эластичность битумных вяжущих (\mathcal{E}) определяли непосредственно после испытания образцов на разрыв и оценивали по доле полностью обратимой деформации образца. Разорванные образцы снимали с зажимов разрывной машины и помещали в емкость, температура воды в которой была 35°C , с целью ускорения сокращения образцов. Затем проводили измерения (с точностью до 0,1 см) обеих частей образца до момента изменения длины не более, чем на 0,1 см за 15 минут.

Показатель эластичности вычисляли по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{(\varepsilon_p + l) - L}{\varepsilon_p} 100 \%, \quad (1)$$

где ε_p – деформация при разрыве, см; l – длина образца до его растяжения, равная 3 см; L – сумма длин двух частей образца после их восстановления (по последнему измерению), см.

На рисунках 2, 3 и 4 представлены данные по изменению деформационно-прочностных свойств битумных вяжущих в результате воздействия УФ-излучения и расчетная эластичность.

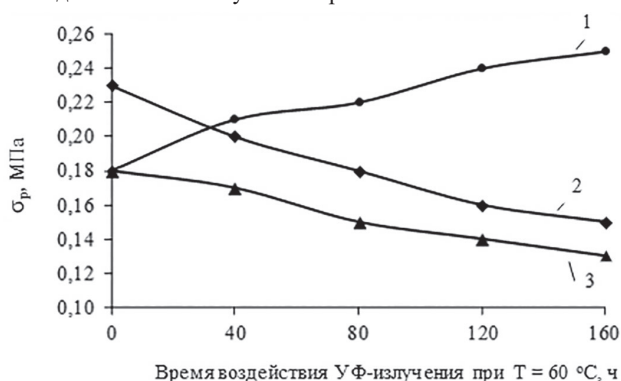


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

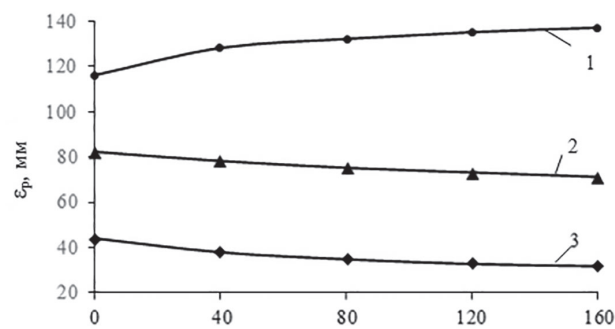


Рис. 3. Зависимость деформации при разрыве образцов битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

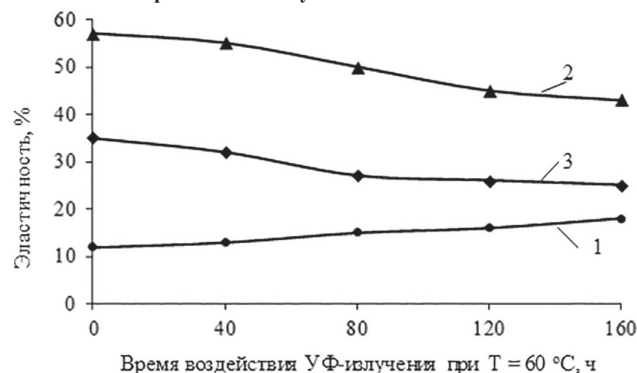


Рис. 4. Зависимость эластичности битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

В результате УФ-облучения было обнаружено незначительное увеличение эластичности дистиллированного битума. Для СБС-модифицированного битума (кровельного и дорожного) снижение эластичности после 160 ч УФ-облучения составило соответственно 28% и 24%.

Была сделана попытка объяснить повышение эластичности дистиллированного битума нарушением межмолекулярных связей. Однако при этом было установлено, что одновременно с увеличением эластичности наблюдалось повышение твердости вяжущего, что можно связать с деструкцией макроцепей и образованием поперечных связей.

Для однородных битумов (по источнику сырья и технологии переработки) существует определенная зависимость между вязкостью и деформативной способностью: чем больше вязкость, тем меньше деформация. Недостаточная деформативная способность приводит к быстрому разрушению битумного вяжущего, в дорожных и кровельных покрытиях появляются трещины.

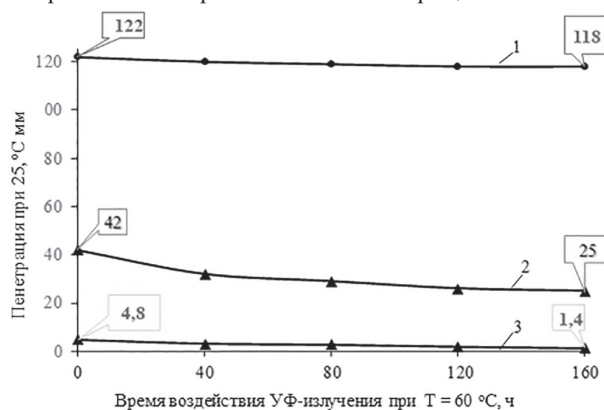


Рис. 5. Зависимость пенетрации битумных вяжущих при $T = 25^\circ\text{C}$ от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – СБС-модифицированный дорожный битум; 3 – СБС-модифицированный кровельный битум.

Для характеристики вязкости, точнее, величины обратной вязкости, то есть текучести битумов, принимается условный показатель – глубина проникания иглы в битум (пенетрация). Изме-

ние пенетрации при воздействии УФ-облучения представлено на рис. 5. Чем больше вязкость, тем меньше проникание иглы в битум.

УФ-облучение приводит к существенному увеличению твердости вяжущих. При этом пенетрация дистиллированного битума снижается на 3%, СБС-модифицированного (кровельного и дорожного) соответственно на 70% и 44%.

Для перехода от глубины проникания иглы к динамической вязкости можно пользоваться формулой Заала [13, с. 56]:

$$\eta = \frac{1,58 \cdot 10^9}{P_{25}^{2,16}}, \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость битума, кПа·с; P – пенетрация при $T = 25^\circ\text{C}$, мм.

Динамическая вязкость битума характеризует реологическое свойство битума – отношение напряжения сдвига к скорости сдвига. Для кровельного битума вязкость не определяли, т.к. при 25°C он не обладал текучестью.

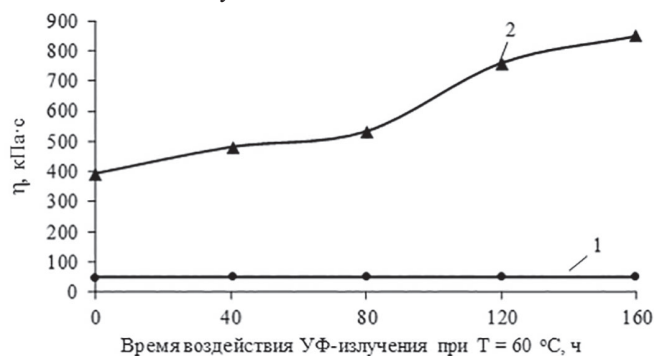


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости битумных вяжущих, рассчитанной по пенетрации при $T = 25^\circ\text{C}$, от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – СБС-модифицированный дорожный битум.

Результаты показали, что УФ-излучение существенно разрушает структуру, образованную в битумных вяжущих, модифицированных СБС, что усугубляет деструкцию СБС и приводит к значительному изменению вязкости после УФ-старения. Природа старения модифицированного СБС вяжущего обусловлена разложением СБС и изменениями базового состава вяжущего, которые приводят к изменению его коллоидной структуры и ухудшению характеристик: повышению вязкости и снижению эластичности.

Испытания также показали, что непрерывное ультрафиолетовое излучение может увеличивать усадочные напряжения на поверхности вяжущего и приводить к поверхностному растрескиванию, что представлено на фото образцов после УФ-облучения (рис. 7). Сочетание высокой температуры и УФ-излучения ускоряет скорость улетучивания и окисления легких компонентов.

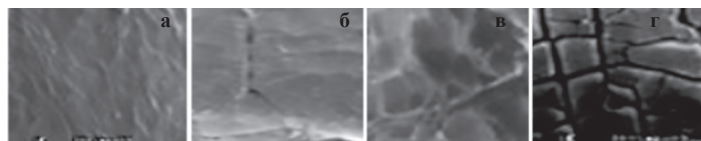


Рис. 7. Фото поверхности битумного вяжущего (кровельный битум), модифицированного СБС, от времени воздействия УФ-излучения при $T = 60^\circ\text{C}$: а – 40 ч; б – 80 ч; в – 120 ч; г – 160 ч; $\times 300$.

После 40 часов воздействия ультрафиолетового излучения на поверхности появились заломы и начали появляться микротрещины. Когда время ультрафиолетового излучения достигло 160 ч, микротрещины на поверхностях срослись и расширились, а поверхность вяжущего полностью разрушилась.

Выводы

Механизм старения битум-полимерных систем более сложен, чем битумных, поскольку УФ по-разному воздействуют на битум-

ный и полимерный компоненты. Химические превращения в битуме при старении приводят к изменению его коллоидной структуры. Все же, видимо, влияние УФ-облучения на битум-полимерные композиции обусловлено не только его воздействием на битум или полимер в отдельности, а, скорее всего, на структурные образования «битум – полимер», и во многом определяется совместностью компонентов, химической природой как полимера, так и битума. С этой точки зрения применение для модификации битумов блок-сополимеров бутадиена и стирола (СБС-модификаторов), на 70% состоящих из ненасыщенных бутадиеновых звеньев, позволяет получить высокий уровень изученных характеристик полимер-битумных вяжущих сразу после приготовления образцов, однако в результате УФ-облучения эти характеристики заметно снижаются во времени. Битумы, модифицированные СБС, более чувствительны к УФ-облучению, чем исходные продукты, и требуют дополнительной стабилизации.

Литература

1. Котенко Н.П., Щерба Ю.С., Евфорицкий А.С. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Пластические массы. 2019. №11–12. С. 47–49. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-47-49.
2. Шихалиев К.С., Абдуллаева М.Я. Исследование влияния минерального наполнителя на свойства дорожно-строительного битума // Пластические массы. 2017. №9–10. С. 35–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-9-10-35-37.
3. Мусаева А.Ю. Разработка композиций на основе смеси полимер – битум // Пластические массы. 2013. №10. С. 56–58. EDN: RRTIFN.
4. Сербин С.А., Кутукова Е.К., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С., Аристов В.М. Модифицированное резино-битумное связующее для дорожных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11 (192). С. 108–110. EDN: ZTXGKV.
5. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Сербин С.А., Сакина А.И. Полимерные модификаторы для гидроизоляционных битумных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №6. С. 20–23. EDN: YSOZZX.
6. Костромина Н.В., Сербин С.А., Сабинин В.А. Исследование процессов старения резинонаполненных битумных вяжущих // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, №10 (179). С. 40–42. EDN: XEBGNH.
7. Иваньски М. Влияние полимера СБС 1101СМ и извести-пушонки на процесс старения битума // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. №2 (29). С. 34–36. EDN: PXTRZZ.
8. Загородняя А.В. О показателях качества битумов, комплексно-модифицированных полимерами // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении: Науч. журнал. №4 (41) 2022. Луганск: Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022. С. 105–112. EDN: POPLGD.
9. Золотарев В.А., Галкин А.В., Кишинский С.В. Оценка стабильности при хранении модифицированных полимерами битумов // Наука и техника в дорожной отрасли. 2006. №2 (37). С. 18–21. EDN: PYCZPD.
10. Колесникова Л.Г., Мокрова М.В., Иванова Т.А. Органические вяжущие вещества и материалы на основе битумов: учебное пособие для вузов. Казань: Бук. 2022. 78 с. EDN: WPRNXM.
11. Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Марков В.Ю., Усманов Т.К. Изучение влияния полимерных добавок на свойства битума // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 5. №9. С. 199–201. EDN: OYMDIX.
12. Турчанинов В.И. Технология кровельных и гидроизоляционных материалов: учебное пособие Оренбургский гос. ун-т. Оренбург: ОГУ, 2012. 284 с. EDN: QNQERX.

**Композиционные материалы на основе армированного сплава АБС-пластик/
поликарбонат с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами**

**Composite materials based on reinforced ABS-plastic/polycarbonate alloy
with improved technological and performance properties**

А.А. РЕДЬКИНА, И.Ю. ГОРБУНОВА, Т.П. КРАВЧЕНКО, Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ

A.A. REDKINA, I.YU. GORBUNOVA, T.P. KRAVCHENKO, N.G. DAVIDYANTS

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

redkina_aleksandra@mail.ru

В работе изучены реологические свойства различных марок акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика. Показано, что марка ER400 обладает более высокой термостабильностью по сравнению с другими исследованными марками, так как практически не подвергается изменениям при воздействии температуры и механических нагрузок. Разработаны композиционные материалы на основе армированного базальтовым волокном сплава акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика с поликарбонатом.

Ключевые слова: акрилонитрил-бутадиен-стирольные пластики, термостабильность, ультрафиолетовое излучение, базальтовое волокно, поликарбонат, физико-механические свойства

The rheological properties of various grades of acrylonitrile-butadiene-styrene plastic have been studied. It is shown that the ER400 grade has a higher thermal stability compared to other grades studied, as it is practically not subject to changes when exposed to temperature and mechanical loads. Composite materials based on a basalt fiber reinforced alloy of acrylonitrile butadiene styrene plastic with polycarbonate have been developed.

Keywords: acrylonitrile-butadiene-styrene plastics, thermal stability, ultraviolet radiation, basalt fiber, polycarbonate, physico-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-40-43

За последние десятилетия значительно возрос интерес к конструкционным пластикам, а именно к полиэтиленерефталату, полибутиленерефталату, акрилонитрил-бутадиен-стиролу (АБС).

АБС обладает высокими механическими характеристиками, стойкостью к нагреванию, и легко перерабатывается.

АБС – продукт привитой полимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым или бутадиенстирольным каучуком, термопластичный сополимер, обладающий низкой термической стабильностью и недостаточной стойкостью к действию ультрафиолетового (УФ) излучения, что существенно ограничивает его применение в некоторых областях техники [1].

При проведении исследований использовали акрилонитрил-бутадиен-стирол марки ER400 компании LG Chem Ltd. (Южная Корея), применяемый для литьевых и экструзионных изделий, а также АБС производства АО «Пластик» (г. Узловая, Тульская обл.) марок 2020-31 и 2035. В работе использовали литьевой поликарбонат Дифлон марки ПК-М-2 (фирма «Альтаир», Россия). В качестве наполнителя применяли рубленое аппретированное базальтовое волокно марки БС 13-3,2 (производства ООО «Каменный век», Россия) с диаметром элементарной нити 9 мкм, длиной отрезков 3,2 мм. Предварительно АБС-пластик подвергали сушке при температуре 80–90°C в течение 1–2 часов, ПК – при температуре 120°C в течение 4–6 часов. Смешение компонентов АБС и ПК осуществляли предварительно механически в специальном перемешивающем устройстве при скорости вращения насадки 620 об/мин, затем в одношнековом экструдере при температуре 225–250°C. Изготовление стандартных образцов проводили на литьевой машине KuASy 105/32-I (усилие смякания 320 кН, номинальный объем впрыска 52 см³, давление впрыска 204 МПа, температура формы 60°C) при температуре 190–255°C для композиций на основе АБС-пластика и сплава АБС/ПК.

Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводили по стандартным методикам, согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-2021 на капиллярном вискозиметре постоянного давления ИИРТ-М (ОКБ «Химвтоматика», Тула) с применением стандартного капилляра длиной 8,000±0,025 мм и внутренним диаметром 2,095±0,005 мм. Условия испытаний: температура 220°C, нагрузка 10 кг.

Термостабильность расплавов оценивали по значению коэффициента термостабильности K , равному отношению ПТР при длительной выдержке материала в экструзионной камере ИИРТ (выдержка в течение 5, 10, 20, 30 и 60 мин) к ПТР при выдержке в течение стандартного времени (5 минут). Материал считается термостабильным в случае, когда изменение ПТР при длительной выдержке не превышает 15% (значение K находится в диапазоне $0,85 < K < 1,15$) [2].

Реологические свойства определяли с использованием капиллярного вискозиметра ИИРТ-М при температурах 220, 235 и 250°C. Обработку данных проводили путем построения зависимости логарифма напряжения от логарифма скорости сдвига с последующим определением эффективной вязкости расплава. Энергию активации вязкого течения определяли по полученным линейным зависимостям логарифма вязкости от обратной температуры как тангенс угла наклона, используя уравнение Эйринга [3].

Определение ударной вязкости по Шарпи проводили в соответствии с ГОСТ 4647-2015 на образцах типа 3, тип надреза В на маятниковом копре КМ-0,5 (ООО «Точприбор», г. Иваново).

Значения изгибающего напряжения при максимальной нагрузке определяли по ГОСТ 4648-2014 по методу А на стандартных образцах размером 80×10×4 мм с использованием универсальной испытательной машины Tinius Olsen 50ST (Великобритания). Скорость испытания 2 мм/мин.

Прочность при разрыве определяли по ГОСТ 11262-2017 на образцах типа 1А с применением того же оборудования, что и для определения прочности при изгибе. Скорость испытания – 20 мм/мин, рабочая длина образца – 50 мм.

Испытания устойчивости полимерных материалов к действию УФ-излучения проводили в камере ORMALAB (Италия), снабженной лампой, излучающей в диапазоне длин волн от 290 до 320 нм.

Технологическая усадка литьевых образцов вдоль направления литья проводилась по ГОСТ 18616–80 на образцах типа 2. Разброс показателей – 5%.

Стойкость к действию химических сред определяли по ГОСТ 12020–2018 на образцах в форме диска диаметром 50 ± 1 мм и толщиной $3,0 \pm 0,2$ мм. Условия испытания: температура – $23 \pm 2^\circ\text{C}$, время выдержки образцов в испытательной среде – 7 суток.

Несмотря на существенное улучшение физико-механических свойств полимерных материалов при армировании, характерное возрастание вязкости расплавов делает затруднительной или невозможной их переработку. Определяющим фактором выбора матрицы является вязкость расплавов, что особенно важно при переработке наполненных полимеров [4].

На рис. 1 представлены значения показателя текучести расплава трех марок АБС, по результатам которых были рассчитаны коэффициенты термостабильности (рис. 2).

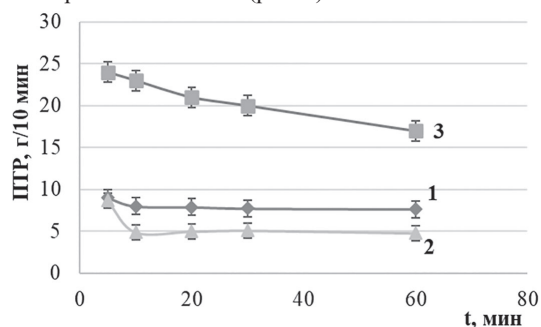


Рис. 1. Показатель текучести расплава различных марок АБС-пластика: 1 – ER 400, 2 – АБС 2020-31, 3 – АБС 2035.

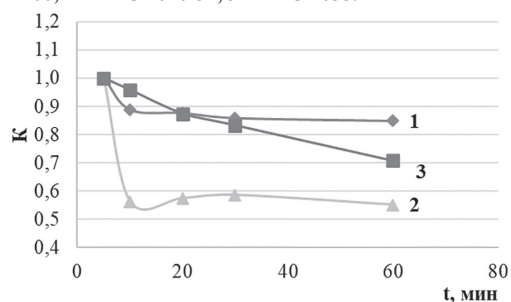


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава различных марок АБС-пластика от времени выдержки материала в экструзионной камере ИИРТа при 220°C : 1 – ER400, 2 – АБС 2020-31, 3 – АБС 2035.

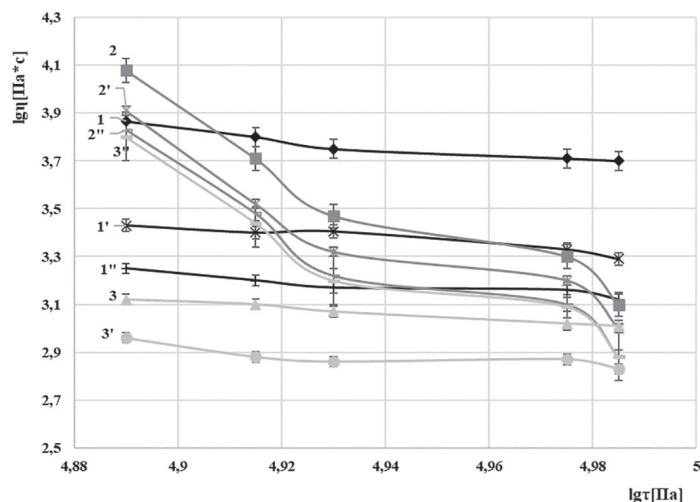


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости расплава АБС ER400 (1, 1', 1''), АБС 2020-31 (2, 2', 2''), АБС 2035 (3, 3', 3'') от напряжения сдвига при различных температурах переработки (220°C , 235°C , 250°C соответственно).

В работе показано, что АБС марки ER400 обладает более высокой термостабильностью по сравнению с другими исследованными марками АБС.

На рис. 3 представлена температурная зависимость эффективной вязкости расплавов АБС.

Как видно из рисунка, при переработке АБС до 235°C вязкость расплавов всех исследуемых марок снижается, однако при повышении температуры до 250°C наблюдается её повышение для образца АБС 2035. АБС марки ER 400 в меньшей степени подвержен действию роста напряжения сдвига при всех температурах (линии практически параллельны оси абсцисс), чем АБС 2020-31 и АБС 2035. Полученные результаты коррелируют с данными кажущейся энергии активации (рис. 4). Вероятно, параллельно происходят процессы деструкции полимера и сшивания, что наиболее выражено для АБС 2035. Показано, что в интервале изменения сдвиговых напряжений в представленном диапазоне энергии активации АБС марок ER400 и 2035 близки, рекомендуемый температурный интервал переработки – $230\text{--}240^\circ\text{C}$.

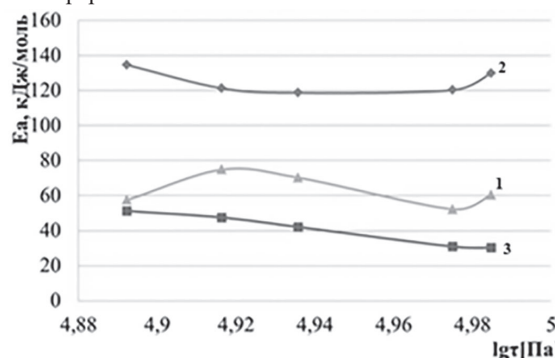


Рис. 4. Зависимость кажущейся энергии активации от напряжения сдвига различных марок АБС при температуре 235°C : 1 – ER400, 2 – АБС 2020-31, 3 – АБС 2035.

Энергия активации вязкого течения определяет ту энергию, которую сегмент должен получить в результате флуктуации тепловой энергии, и которая необходима для отрыва сегмента от окружающих его соседей. Следовательно, чем меньше значение энергии активации, тем меньше требуется усилий для деформации материала, ниже вязкость его расплава, что облегчает перерабатываемость.

Полученные результаты свидетельствуют о большей производительности экструзии для марок ER400 и 2035 в изученном температурном интервале.

Установлено, что показатели физико-механических свойств (рис. 5) АБС ER-400 плавно снижаются с ростом кратности переработки из-за возможного уменьшения молекулярной массы, что, очевидно, является следствием термомеханохимической деструкции, исключая окислительную.

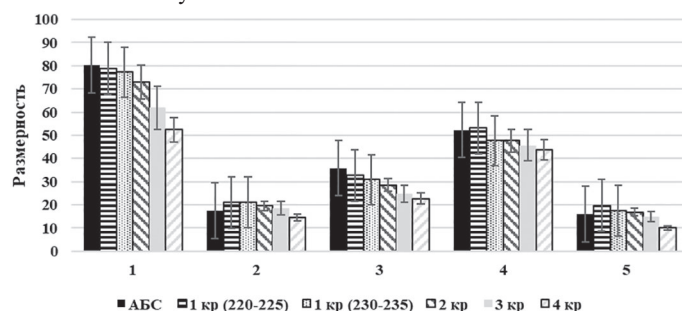


Рис. 5. Зависимость показателей физико-механических свойств АБС ER400 от кратности (кр) переработки: 1 – ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (кДж/м^2), 2 – прочность при изгибе (МПа), 3 – прочность при разрыве (МПа), 4 – ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом (кДж/м^2), 5 – относительное удлинение при разрыве (%).

Как известно [5], одним из факторов, лимитирующих время эксплуатации композиционных материалов (КМ) на основе АБС, является низкая устойчивость матрицы к действию УФ излучения и, как следствие, повышение ее хрупкости. Изменение свойств АБС в процессе фотоокисления показано на рис. 6.

При УФ-облучении на поверхности полимера образуется окисленный слой, при этом транс-1,4-звенья полибутадиена исчезают и образуются карбоксильные и гидроксильные группы [6]. Деструкция происходит в поверхностном слое, изделие отличается желтизной поверхности и повышенной хрупкостью.

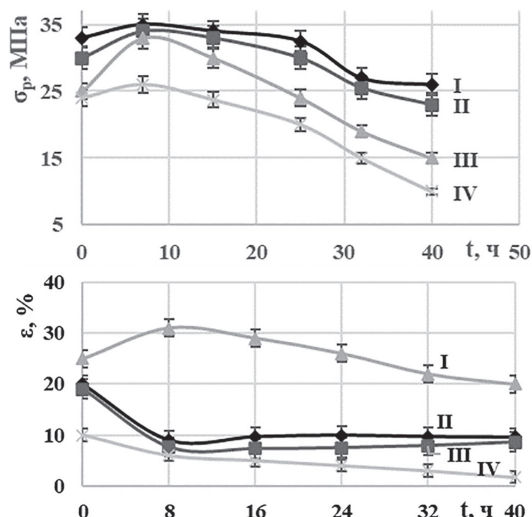


Рис. 6. Влияние времени выдержки при воздействии УФ излучения в диапазоне 290–320 нм и кратности переработки на прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве (I, II, III, IV – количество циклов переработки литьем под давлением) образцов АБС марки ER400.

Таким образом, физико-механические свойства АБС марки ER400 – прочность при разрыве и изгибе, ударная вязкость с надразом – после многократной переработки и воздействия УФ излучения изменяются в пределах 5–10%. Установленная тенденция позволяет рекомендовать марку АБС ER400 для разработки армированных композиционных материалов на ее основе.

Одним из перспективных путей улучшения свойств АБС-пластиков является совмещение его с термостойкими термопластами, в частности, с поликарбонатом [7]. Применение термопластов в качестве связующих при производстве армированных пластиков имеет важные преимущества, т.к. при их использовании практически не выделяются в рабочую зону токсичные газообразные продукты, как это имеет место при использовании олигомерных связующих.

Сохранение физико-механических свойств АБС сополимеров в изделиях достигается введением стеклянных волокон (СВ). Однако стеклонаполненные АБС пластики обладают низкой ударной вязкостью (7–10 кДж/м²) и невысоким показателем текучести расплава (3–5 г/10 мин., 220°C, 10 кг) [8].

Альтернативой для стеклянного волокна является базальтовое волокно (БВ), сочетающее высокую прочность и низкую стоимость. В работе были исследованы АБС-пластики, армированные короткими базальтовыми волокнами (в количестве от 10 до 30 масс.%). Оценку влияния наполнителя осуществляли по уровню физико-механических характеристик. Подробно свойства композиционных материалов на основе АБС-пластика, армированного аппретированным базальтовым волокном, описаны в статье [9], где было показано, что модификация стирол-этилен-бутилен-стирольным термоэластопластом повышает ударную вязкость базальтопластика на основе ER400 на 20%, увеличивает относительное удлинение при разрыве на 10%, чему, очевидно, способствует увеличение количества эластичных блоков в полимерной матрице.

В результате работ, проведенных на кафедре, было установлено, что концентрация ПК в матрице АБС, благоприятно влияющая на комплекс упруго-прочностных характеристик сплава, составляет 25 масс.% [10].

Адгезионную прочность сплава АБС/ПК с базальтовым волокном исследовали методом *pull-out* – путем вырыва стальной проволоки из матрицы.

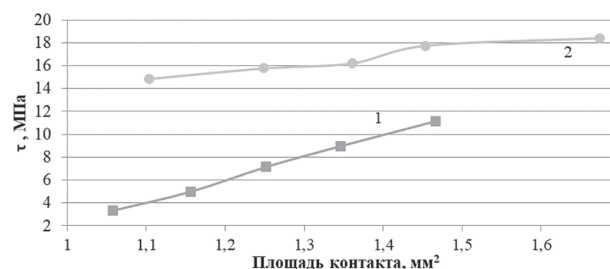
Таблица 1. Свойства базальтопластиков на основе сплава АБС/ПК*.

Композиция	a, кДж/м ²		σ _p , МПа	ε, %	σ _и , МПа	U _T , %	ПТР, г/10 мин
	без надреза	с надразом					
АБС + 25 масс.% ПК	20	16	73	10	82	0,91	13
АБС + 25 масс.% ПК + 10 масс.% БВ	15/21	7/10	78/80	8/12	89/91	0,4/0,31	9/11
АБС + 25 масс.% ПК + 20 масс.% БВ	11/18	7/8	80/87,5	7/10,5	92/95	0,31/0,25	8/9
АБС + 25 масс.% ПК + 30 масс.% БВ	8/11	2/4	82/86	6/9,5	95/99	0,25/0,18	4/5

*a – ударная вязкость, σ_p – прочность при разрыве, ε – относительное удлинение при разрыве, σ_и – прочность при изгибе, U_T – технологическая усадка, ПТР – показатель текучести расплава.

а

волокна толщиной 150 мкм (в качестве модели) из полимерной матрицы [11]. Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что адгезионная прочность образцов исходного ПК с волокном ниже, чем у сплава АБС/ПК, в 1,6–4 раза.



б

Рис. 7. Зависимость адгезионной прочности термопластичного связующего со стальной проволокой от площади контакта: 1 – ПК, 2 – АБС/ПК.

Полученные значения адгезионной прочности указывают на целесообразность армирования аппретированным базальтовым волокном сплава данных полимеров.

В процессе армирования АБС пластика базальтовым волокном было установлено, что между матрицей и наполнителем наблюдается недостаточная адгезия. Такой вывод был сделан по ряду причин: визуально было отмечено, что при смешении в экструдере не все волокна равномерно распределялись в матрице, наблюдалась агрегация волокон, что, очевидно, и привело к образованию дефектов в матрице АБС за счет плохого смачивания волокон расплавом. Для улучшения адгезии волокна к термопластичному связующему при армировании АБС-пластика в работе [9] был применен силановый аппрет – винилтриметоксисилан (VTMC), и подобрана его концентрация (3 масс.% по отношению к композиции). В табл. 1 приведены физико-механические показатели базальтопластиков на основе сплава АБС/ПК с исходным базальтовым волокном (числитель) и с аппретированным (знаменатель).

Из данных табл. 1 видно, что введение волокна в количестве более 30 масс.% нецелесообразно, оптимальным содержанием БВ в сплаве является концентрация до 20 масс.%, при этом наблюдается заметное увеличение прочности при разрыве и изгибе, снижение усадки, особенно для аппретированного базальтового волокна.

Известно [12], что с добавлением поликарбоната в АБС увеличивается не только стойкость композиции к ударным разрушениям, но и термостабильность и химическая стойкость.

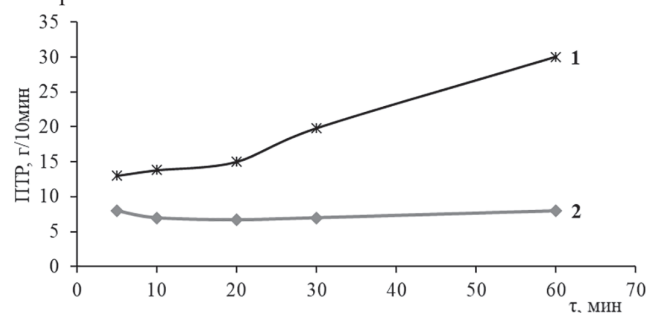


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава от времени выдержки при температуре 220°C: 1 – АБС/ПК; 2 – АБС/ПК + 20% БВ.

Введение базальтового волокна благоприятно влияет на термостабильность сплава: с увеличением времени выдержки в экструзионной камере ИИРТа при температуре 220°C ПТР армированного аппретированным БВ сплава практически не изменяется (рис. 8), а изменение значения коэффициента термостабильности

K не превышает 15% (рис. 9), т.е., очевидно, вязкость расплава АБС/ПК, армированного БВ, меняться практически не будет.

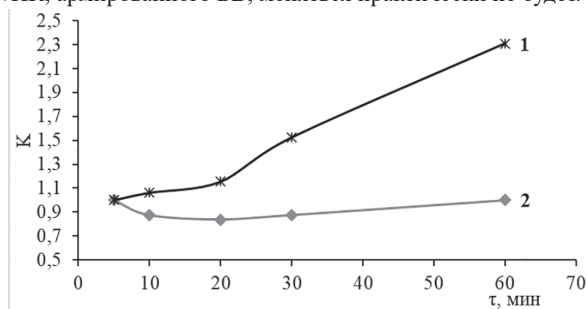


Рис. 9. Зависимость коэффициента термостабильности от времени выдержки при температуре 220°C: 1 – АБС/ПК; 2 – АБС/ПК + 20% БВ.

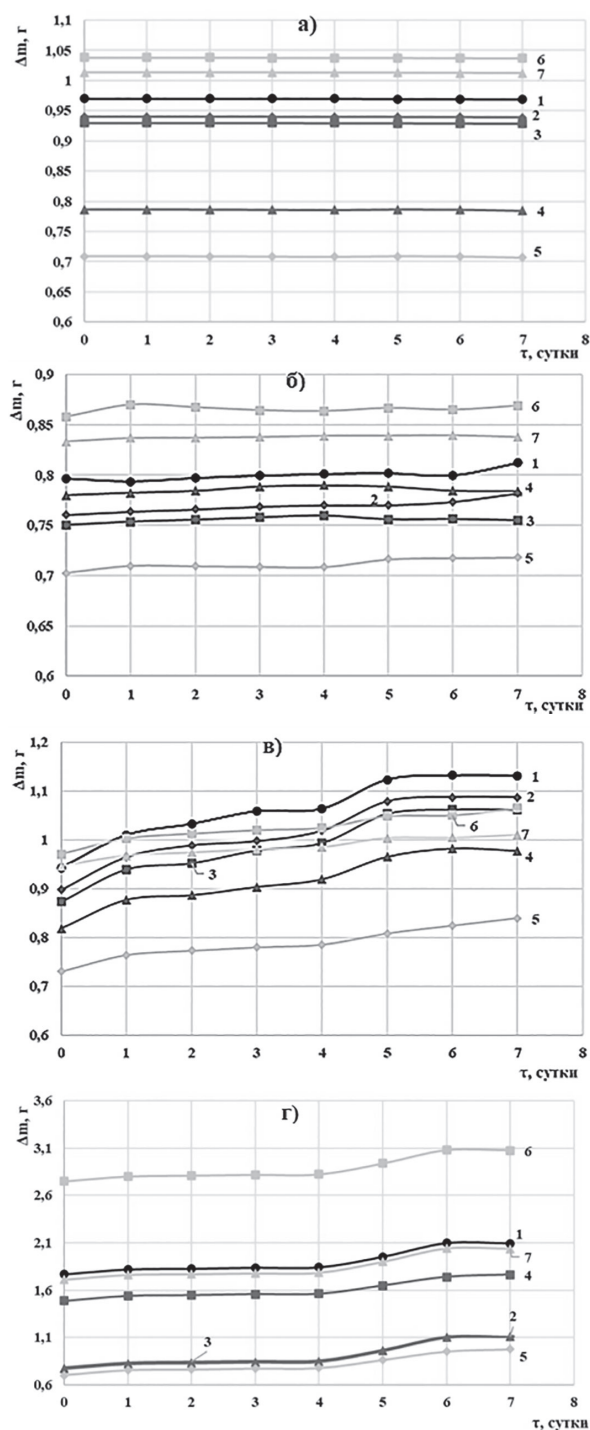


Рис. 10. Химическая стойкость композитов на основе сплава АБС/ПК к воздействию кислот (а), смазочных масел (б), щелочей (в) и бензина (г): 1 – АБС + 25% ПК, 2 – АБС + 25% ПК + 10% БВ, 3 – АБС + 25% ПК + 20% БВ, 4 – АБС + 25% ПК + 30% БВ, 5 – АБС + 25% ПК + 10% БВ (3% ВТМС), 6 – АБС + 25% ПК + 20% БВ (3% ВТМС), 7 – АБС + 25% ПК + 30% БВ (3% ВТМС).

В данной работе было также показано, что при изучении химической стойкости (постоянство массы и размеров образцов) композиций в среде кислоты и смазочных масел (рис. 10 а, б) масса всех образцов изменялась на одну и ту же величину в течение семи суток. Однако в среде щелочи и бензина (рис. 10 в, г) по истечении четырех суток на кривых зависимости изменения массы образцов Δm от времени выдержки наблюдалось их набухание (в среднем на 20–40%).

Таким образом, показано, что использование аппретированного базальтового волокна (композиции 5 и 7 на рис. 10) способствует повышению стойкости композита на основе сплава АБС/ПК к агрессивным средам.

Выводы

Исследованы реологические свойства нескольких марок АБС-пластика с различной вязкостью, подобрана марка, обладающая наибольшей термостабильностью. Разработаны армированные аппретированным базальтовым волокном полимерные композиционные материалы на основе АБС-пластика и сплава АБС/ПК, обладающие стойкостью к агрессивным средам и повышенными прочностными характеристиками. Разработанные полимерные композиционные материалы обладают уникальными свойствами, которые не присущи исходным материалам, что делает их незаменимыми при использовании для широкого ассортимента изделий практически во всех отраслях промышленности.

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойств, технология. СПб: Профессия. 2014. 557 с. ISBN 978-5-91884-056-6.
2. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия. 1983 г.
3. Porter R.S., Johnson J.F. Temperature Dependence of Polymer Viscosity. The Influence of Polymer Composition // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 2007. N15. P. 373–380. DOI:10.1002/polc.5070150133.
4. Кулик В.И., Нилов А.С. Технология композитов на основе термопластичных связующих: учебное пособие. СПб.: издательство Балт. гос. техн. ун-та. 2020. 57 с. ISBN 978-5-906920-77-5.
5. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия. 1979. 344 с.
6. Oliveira M.J., Brito A.M., Costa M.C., Costa M.F. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters // Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46, N10. P. 1394–1401. DOI:10.1002/pen.20607.
7. Ягрушкина И.Н., Дюльдина М.В., Ногаев А.Г., Якунин К.П. Разработка состава ударопрочной полимерной композиции АБС/ПК для автомобильной промышленности // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. №2. С. 80–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-2-80-88.
8. АБС-пластики, особенности производства и потребления [Электронный ресурс]: URL: <https://aelita-plast.ru/upload/abs-plastiki-osobennosti-proizvodstva-i-potrebleniya.pdf> (дата обращения 30.01.2025).
9. Редькина А.А., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Яковлева К.А., Аристов В.М. Модифицированные АБС-пластики с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками // Химическая промышленность сегодня. 2019. №2. С. 26–29. EDN: OFOFXP.
10. Запорожников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А. Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства поликарбоната // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №4. С. 65–67. EDN: SEZGUL.
11. Горбаткина Ю.А., Журавлева О.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Чеботарев В.П. Влияние молекулярной массы полисульфона на адгезию эпоксиполисульфоновых связующих к волокнам // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 14–17. EDN: ZCQAZV.
12. R. Krache, Debbah Ismahane Some Mechanical and Thermal Properties of PC/ABS Blends // Materials Sciences and Applications. 2011. N2. P. 404–410. DOI:10.4236/msa.2011.25052.

Механические свойства градиентных композиционных материалов

Mechanical properties of gradient composite materials

*В.А. ШИШКИНСКАЯ^{1,2}, А.В. МАЦЕЕВИЧ¹, И.Ю. ГОРБУНОВА²,
Н.И. ЛУКАШОВ², Т.П. КРАВЧЕНКО², К.Ю. КОЛЫБАНОВ³*

*V.A. SHISHKINSKAYA^{1,2}, A.V. MATSEEVICH¹, I.YU. GORBUNOVA²,
N.I. LUCKASHOV, T.P. KRAVCHENKO², K.YU. KOLIBANOV³*

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³ Российский государственный гуманитарный университет, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 6

¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ Russian State University for the Humanities, Moscow, Russia

dia-diaa@bk.ru

В работе исследованы физико-механические свойства градиентного полимерного композиционного материала, полученного на основе полиэпоксизоциануратов в роли связующего и синтепона в качестве наполнителя. Установлено наличие градиента свойств в пределах одного образца, определено влияние модифицирующей добавки судан синий Г на эксплуатационные характеристики исследуемого композита.

Ключевые слова: композиционные материалы, градиентные полимерные материалы, полиэпоксизоцианураты, физико-механические свойства

The physical and mechanical properties of a gradient polymer composite material obtained using polyepoxyisocyanurates as a binder and polyester batting as a filler. The presence of a gradient of properties within a single sample has been established, and the effect of the modifying additive sudan blue G on the performance characteristics of the composite under study has been determined.

Keywords: composite materials, gradient polymer materials, polyepoxyisocyanurates, physico-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-44-46

Принимая во внимание постоянный прогресс в науке и технике, потребители устанавливают все более строгие требования к материалам, используемым в производстве изделий для бытовой, медицинской, производственно-технической и прочих сфер промышленности. Разработка новых полимерных материалов предоставляет возможность создавать изделия с принципиально новыми характеристиками и решать все более сложные технические и технологические задачи. На сегодняшний день одним из наиболее важных направлений исследований в данной области является создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), среди которых можно выделить градиентные материалы (ГМ).

Формирование градиента в ПКМ открывает возможности для плавного регулирования ряда характеристик изделия (твердости, жесткости, релаксационных и оптических свойств и пр.) в заданном направлении [1–3]. Для получения материалов такого типа могут быть использованы различные исходные компоненты, например, эпоксидные смолы, полиуретаны, полиметилметакрилат, полистирол и др.

Лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН была разработана методика получения полимеров градиентного типа на основе полиуретаноциануратов [4]. Градиент в таких материалах реализуется за счет формирования сетчатой структуры, состоящей из жестких объемистых узлов, соединяемых гибкими межузловыми фрагментами. Определено, что модуль упругости данных ГМ изменяется практически линейно в широком диапазоне (от 3 до 3000 МПа) при сохранении интервала рабочих температур от минус 50°C до плюс 160°C. В работе [5] исследована возможность модификации вышеупомянутых градиентных полимеров введением эпоксидных смол на стадии синтеза, и в результате представлена методика получения ГМ на основе полиэпоксизоциануратов.

Одной из отличительных особенностей полимерных материалов, полученных из полиэпоксизоциануратов, является сохранение упругих свойств при значительных изменениях значений модуля упругости в пределах одного изделия. Этим обусловлена возможность создавать монолитные бесшовные конструкции с резким или плавным градиентом модуля упругости без использования механических методов соединения (сварки, склеивания и др.). Материалы такого типа могут найти применение в различных областях промышленности, например, в автомобилестроении, в бытовой технике, при создании виброамортизирующих конструкций, деталей машин и т.д. [6–8].

В то же время расширение диапазона сфер применения ГМ возможно не только за счет изменения состава связующего и механизма образования сетчатой структуры, но и за счет использования наполнителей и модифицирующих добавок. Поэтому перспективным направлением для исследований является получение композиционных градиентных материалов на основе полиэпоксизоциануратов.

Очевидно, что стандартные методы получения препрегов не могут быть применены для изготовления армированного ГМ с градиентом свойств по длине. Для решения этой проблемы предлагается технология дискретной пропитки.

Данная работа направлена на изучение свойств композиционного ГМ, в котором связующее изготовлено на основе полиэпоксизоциануратных систем с различной концентрацией исходных компонентов, в качестве наполнителя использовали синтепон (ГОСТ Р 57632–2017), в качестве модифицирующей добавки – судан синий Г (ГОСТ Р 57029–2016), который может служить катализатором процесса полициклотримеризации диизоцианатов из-за наличия вторичных аминогрупп в своей структуре. Выбор

синтепона в качестве наполнителя обусловлен легкостью его пропитки и его экономической доступностью.

Получение образца градиентного ПКМ представляет собой многостадийный процесс. Сначала смешивали 2,4-толуилеандиизоцианат (ТДИ, ГОСТ 32535–2013) с политетрагидрофураном (ГОСТ 17477–86), далее вводили ЭД-20 (ГОСТ 10587–84) и дополнительное количество ТДИ, а затем вакуумировали полученную смесь. На следующем этапе в композицию вводили судан синий Г, равномерно диспергируя его по объему с использованием ультразвука. По такой технологии было получено 7 составов с различным содержанием исходных компонентов, которыми в дальнейшем пропитывали синтепон. Непосредственно перед пропиткой в каждый из составов вводился диметилбензиламин в качестве отвердителя.

На рис. 1 представлена схема получаемого образца с градиентом свойств по длине. Для совмещения связующего с синтепоном в подготовленные композиции дозатором вводили связующее в условно намеченные зоны синтепона. На зону, отмеченную на рисунке цифрой 1, наносилась композиция с наименьшей концентрацией ТДИ в составе (соответствует наиболее эластичной части ГМ), на зону n – с наибольшей концентрацией (жесткая зона ГМ). После пропитки заготовка выдерживалась в термощкафу при 40°C для инициации процесса отверждения, после чего проводили прессование образца в течение двух часов при температуре 110°C под нагрузкой 2,5 т.

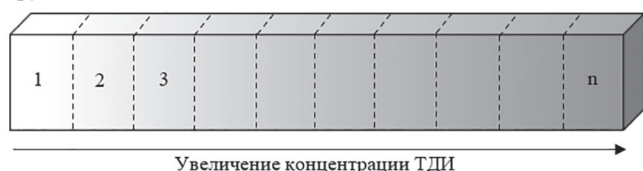


Рис. 1. Схема градиентного материала.

С целью установления наличия градиента свойств в исследуемом материале из нескольких зон по всей длине образца ГМ были вырезаны микрообразцы в соответствии с ГОСТами, соответствующими проводимым испытаниям.

Испытания на релаксацию напряжений и модуль упругости при сжатии проводились на приборе Дубова–Регеля на микрообразцах размером 4×4×6 мм со скоростью задания деформации 0,187 мм/мин (ГОСТ 4651–2014). Значения ударной вязкости (ОСТ 1 90382–88) и прочности при изгибе определяли на маятниковом копре типа «Динстат» на микрообразцах без надреза с размерами 10×15×3,5 мм. Методика проведения испытаний [9] выбрана для удобства сопоставления полученных результатов с ранее опубликованными данными.

Твердость градиентного материала определяли методом вдавливания стального шарика диаметром 4,95 мм под нагрузкой 5 кг с использованием твердомера ТП-1 (Точмашприбор, г. Иваново) в соответствии с ГОСТ 4670–2015.

Испытания на сжатие (ГОСТ 4651–2014) проводили на микрообразцах, вырезанных из каждой из пятнадцати зон образца ГМ. На рис. 2 представлена зависимость модуля упругости при сжатии E от условного содержания толуилеандиизоцианата в исходных композициях. Значение модуля упругости для каждого микрообразца рассчитывалось по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к кривой «нагрузка – относительная деформация».

По данным, представленным на рис. 2, видно, что по длине образца ГМ с увеличением содержания ТДИ возрастает модуль упругости при сжатии, что подтверждает наличие градиента свойств в полученном образце ГМ. При этом интенсивный рост значений модуля упругости начинается при концентрации ТДИ в исходной смеси, превышающей 40 масс.%. Для области ГМ, соответствующей наименьшему содержанию ТДИ, характерно минимальное значение модуля упругости – 29,3 МПа, в то же время для микрообразца с максимальной концентрацией ТДИ модуль упругости достигает 2335 МПа. Таким образом установлено, что по длине полученного композиционного ГМ происходит рост значений модуля упругости практически в 80 раз без резкого их скачка.

Испытания на релаксацию напряжений сжатия проводили на семи микрообразцах ГМ, соответствующих различному содержанию ТДИ в исходных пропитывающих составах. Испытания

проведены на приборе Дубова–Регеля при температуре 20°C со скоростью задания деформации 0,187 мм/мин. На рис. 3 представлены кривые релаксации напряжений, соответствующие низкомолекулярной (1), высокомолекулярной (7) и нескольким переходным (2–6) областям градиентного композита.

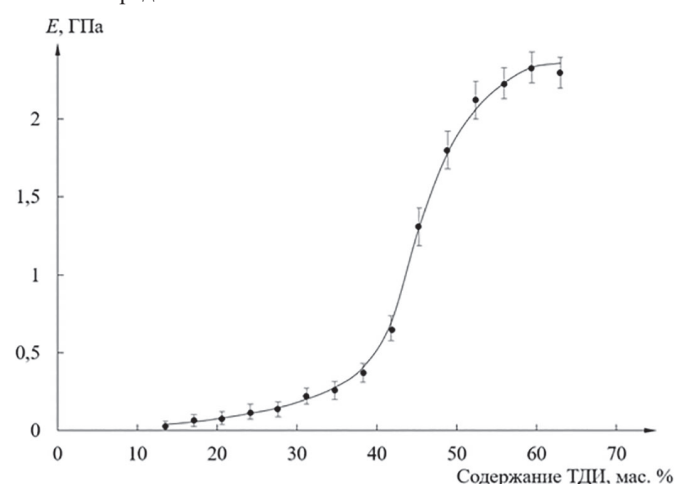


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от содержания ТДИ в составе градиентного полимерного материала.

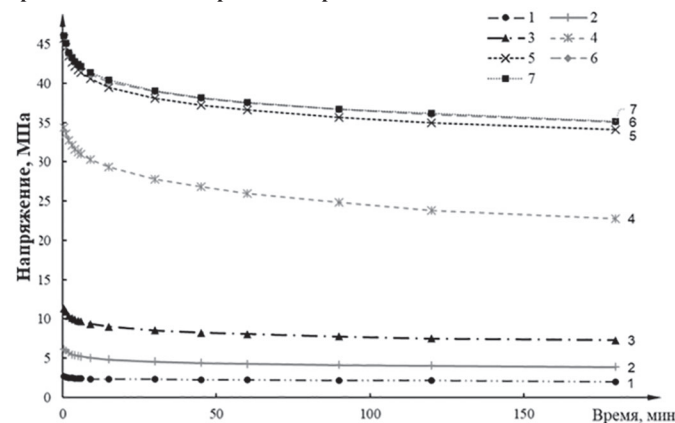


Рис. 3. Кривые релаксации напряжений сжатия микрообразцов ГМ (увеличение концентрации ТДИ в направлении от 1 к 7).

Анализ представленных кривых (рис. 3) позволяет утверждать, что релаксационное поведение в условиях сжатия микрообразцов 6 и 7, соответствующих наибольшей концентрации ТДИ, практически одинаково. При этом полученные значения напряжений в данной области соответствуют поведению стеклообразных полимеров. В то же время для микрообразцов, соответствующих эластичной части ГМ (1, 2 и 3), значение начального напряжения не превышает 12 МПа. Полученные данные подтверждают, что при увеличении содержания ТДИ наблюдается рост релаксирующих напряжений в образце ГМ. Так, при поддержании деформации, составляющей 3%, в эластичной части ГМ создаются напряжения в десятки раз ниже, чем в жесткой части образца.

Результаты определения ударной вязкости (a) и прочности при изгибе (σ) приведены в табл. 1. Испытания на изгиб проводили на маятниковом копре типа «Динстат» на брусках размером 10×15×3,5 мм без надреза. Изгибающее напряжение при разрушении рассчитывалось как частное между значением изгибающего момента (M), фиксируемым по шкале прибора, и моментом сопротивления (W), рассчитываемым с учетом геометрических размеров образцов. Содержание ТДИ возрастает в направлении от зоны 1 к зоне 5.

Таблица 1. Результаты испытаний микрообразцов ГМ на сопротивление ударным и изгибающим нагрузкам.

Зона в образце ГМ	Ударная вязкость, a , кДж/м ²	Изгибающее напряжение при разрушении, σ , МПа
1	52 ± 0,7	11 ± 0,3
2	50 ± 1,0	14 ± 0,4
3	26 ± 0,8	32 ± 0,4
4	15 ± 0,7	73 ± 0,5
5	11 ± 0,8	70 ± 0,4

С ростом содержания ТДИ в исходной композиции ударная вязкость снижается практически в 5 раз (от 52 до 11 кДж/м²), а значения изгибающего напряжения возрастают практически в 7 раз (от 11 до 70 МПа). Полученные результаты подтверждают изменения в строении сетчатой структуры по длине исследуемого композиционного ГМ.

На гистограмме (рис. 4) представлены значения твердости по Бринеллю, полученные в десяти точках по длине градиентного композита.

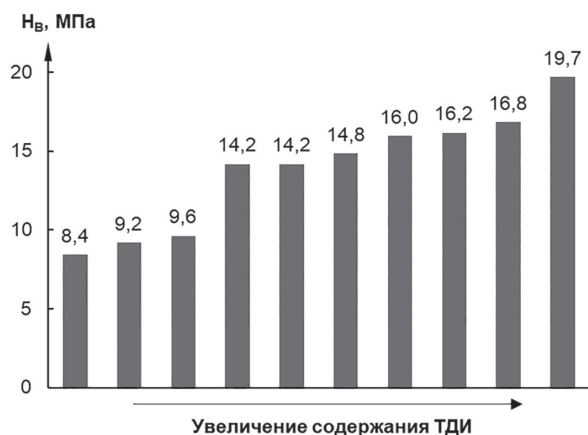


Рис. 4. Значения твердости при вдавлении шарика, измеренные по длине образца ГМ.

Как видно, с увеличением содержания ТДИ происходит плавный рост значений твердости от 8,4 до 19,7 МПа. Так, при изменении структуры ГМ от редкосетчатой к густосетчатой твердость возрастает в 2,3 раза.

Выводы

Вышеописанные результаты подтверждают сохранение градиента свойств в материалах, наполненных синтепоном и содержащих судан синий Г в качестве модифицирующей добавки. Показано, что увеличение концентрации ТДИ в составе пропитывающих смесей сказывается на увеличении твердости, прочности при ударе и изгибе, а также модуля упругости градиентного материала на основе полиэпоксидоциануратов.

Установлено изменение значений модуля упругости по длине образцов исследуемого ГМ, минимальное значение – 29,3 МПа, максимальное значение – 2335 МПа.

При сравнении полученных значений с ранее изученными немодифицированными полиэпоксидоциануратами определено, что введение судана синего Г не имеет негативного влияния на физико-механические свойства ГМ, но не оправдано с точки зрения его

использования в качестве катализатора процесса полициклотримеризации диизоцианатов, то есть, в данной системе судан синий Г рационально применять только в качестве красителя ГМ.

Показано, что выбор синтепона в качестве наполнителя оправдан с экономической точки зрения, так как позволяет уйти от дорогостоящего оборудования для поэтапной заливки и достигать градиента свойств путем пропитки наполнителя и дальнейшего прессования материала.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д. Градиентные полимерные материалы // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2, №2. С. 1–50. EDN: OWFCIN.
2. Daniele Nuvoli, Valeria Alzari, John A. Pojman, Vanna Sanna, Andrea Rui et. al. Synthesis and Characterization of Functionally Graded Materials Obtained by Frontal Polymerization // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7. Issue 6. pp. 3600–3606. DOI: 10.1021/am507725k.
3. Andrianova K.A., Sidorov I.N., Amirova L.M. Modeling and study of properties distribution in graded polymer materials // Results in Engineering. 2023. Vol. 19. pp. 101299. DOI:10.1016/j.rineng.2023.101299.
4. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д. Градиентные полимерные материалы: часть 2. Структура и свойства. // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. №4. С. 263–314. EDN: PCNJTL.
5. Петунова М.Д., Аскадский А.А., Езерницкая М.Г., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Коврига О.В. Кинетические закономерности формирования полиэпоксидоциануратных сеток // Высокомол. соед. А. 2012. Т. 54. С. 1178–1192. EDN: OYIQWF.
6. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Никифорова Г.Г., Коврига О.В. Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы // Пластические массы. 2007. №4. С. 30–33. EDN: NBNWKF.
7. Shikha Singh, Umesh K. Dwivedi, Satish Chandra Shukla Recent advances in polymer based functionally graded Composites // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 47, Part 11. pp. 3001–3005. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.05.324.
8. A. Askadskii, L. Goleneva, E. Afanas'ev, M. Petunova, O. Serenko S. Jiang Gradient-modulus materials: Preparation, physical properties and application // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1839, Issue 1. pp. 020064. DOI: 10.1063/1.4982429.
9. Мухин Н.М., Бурындин В.Г. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов: метод. указания. Екатеринбург: УГЛТУ. 2011. 33 с.

Исследование процесса отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина методом ДСК

Investigation of the curing process of benzoxazine based on bisphenol A and aniline by the DSC method

В.В. ШУТОВ, И.Ю. ГОРБУНОВА

V.V. SHUTOV, I.YU. GORBUNOVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

shutov.v.v@muctr.ru

В работе исследован процесс отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При помощи подхода, предложенного Вязовкиным, в рабочей среде MATLAB® были рассчитаны зависимости эффективной энергии активации (E_a) от степени отверждения (α). Форма зависимостей E_a от α позволила выявить сложный характер процесса отверждения.

Ключевые слова: бензоксазины, кинетика отверждения, метод Вязовкина, безмодельная кинетика

The curing process of benzoxazine based on bisphenol A and aniline was studied using differential scanning calorimetry. Using the approach proposed by Vyazovkin, the dependences of the effective activation energy (E_a) on the degree of curing (α) were calculated in the MATLAB® working environment. The shape of the dependences of E_a on α revealed the complex character of the curing process.

Keywords: benzoxazines, curing kinetics, Vyazovkin approach, model-free kinetics

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-47-49

Бензоксазины – термореактивные мономеры, которые в процессе полимеризации образуют трехмерную полимерную сетку [1]. Процесс полимеризации низкомолекулярных мономеров с образованием трехмерной полимерной сетки обычно называют «отверждением». Процесс отверждения бензоксазинов сопровождается выделением тепла, что, в свою очередь, позволяет исследовать его с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В кинетическом анализе процесса отверждения предполагается, что измеряемый тепловой поток dQ/dt прямо пропорционален скорости реакции da/dt [2]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_{total}} \frac{dQ}{dt}, \quad (1)$$

где α – калориметрическая степень отверждения, da/dt – скорость реакции, Q_{total} – полная теплота реакции, которую обычно определяют на основании неизо термических экспериментов.

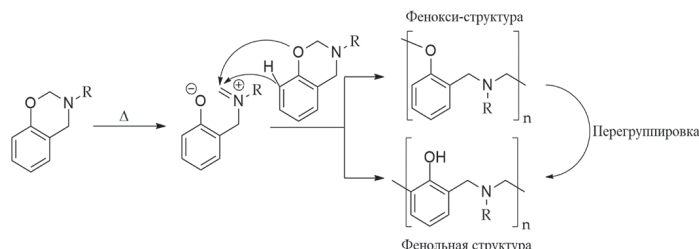


Рис. 1. Схема процесса отверждения бензоксазинов.

Процесс отверждения бензоксазинов характеризуется достаточно сложным механизмом (рис. 1) и включает в себя термически индуцированное раскрытие оксазинового кольца, которое затем может приводить к образованию как фенокси-, так и фенольных структур [3, 4].

Целью данной работы было исследование процесса отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина в неизо термических условиях с использованием усовершенствованного изоконверсионного метода, предложенного Вязовкиным [5, 6].

В работе использовался бензоксазин на основе бисфенола-А и анилина (ВА-а) Araldite® MT 35600 фирмы Huntsman (США).

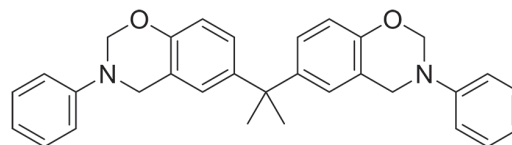


Рис. 2. Структура мономера ВА-а.

Исследование процесса отверждения проводили на калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в диапазоне от 50°C до 350°C при постоянных скоростях нагрева 1, 2,5, 5, 10 и 20 К/мин. Измерения проводили в атмосфере азота. Масса образцов составляла 6–7 мг. Для обработки данных использовали программное обеспечение Proteus Thermal Analysis версии 8.0.2 (Netzsch, Германия).

Экспериментальные данные ДСК приведены на рис. 3. Общая теплота отверждения Q_{total} , которая была получена после интегрирования площадей, ограниченных пиками, оказалась одинаковой для всех скоростей нагрева и составила 328 ± 3 Дж/г, что близко к значениям 316 Дж/г [7] и 322 Дж/г [8]. Несколько меньшее значение (309 Дж/г) было получено в работе [9].

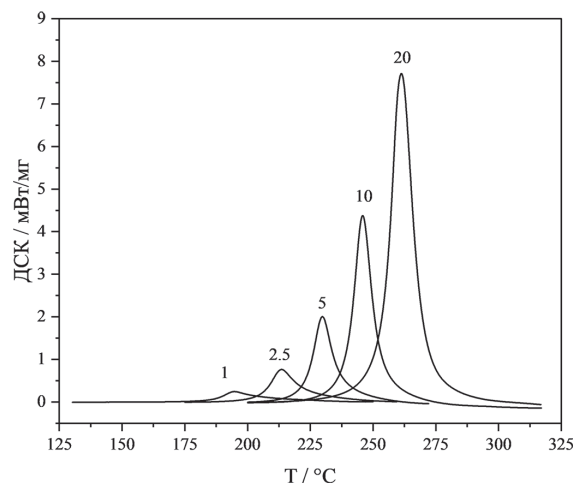


Рис. 3. Данные ДСК для процесса отверждения бензоксазина ВА-а при различных скоростях нагрева.

Для расчета зависимостей эффективной энергии активации E_α от степени отверждения α был использован усовершенствованный изоконверсионный подход, предложенный Вязовкиным [5, 6]. Оценка значения E_α при каждом значении α основана на минимизации функции $\Phi(E_\alpha)$:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \left\{ \frac{J[E_\alpha, T_i(t)]}{J[E_\alpha, T_j(t)]} \right\}, \quad (2)$$

где нижние индексы i и j обозначают номер измерения, а n – общее число проведенных измерений. Минимизация выражения повторяется для каждого значения α .

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp \left[-\frac{E_\alpha}{RT(t)} \right] dt \quad (3)$$

Интеграл J вычисляется численно. Так как интегрирование осуществляется на маленьком участке $\Delta\alpha$, усовершенствованный метод Вязовкина позволяет уменьшить ошибку в значениях E_α в случае сильной зависимости E_α от α . В настоящей работе для вычислений был написан код в рабочей среде MATLAB®. Расчеты зависимостей E_α от α проводили в диапазоне α от 0,02 до 0,98 с шагом $\Delta\alpha = 0,01$. Интерполяция экспериментальных данных была выполнена при помощи кубического сплайна. Интегрирование выполнено при помощи адаптивной квадратуры, а процедура минимизации выполнялась по алгоритму Нелдера–Мида.

Степень превращения α определяли как отношение теплоты $Q(t)$, выделяющейся в ходе реакции, к полной теплоте процесса (Q_{total}):

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\text{total}}} \quad (4)$$

Рассчитанные E_α -зависимости представлены на рис. 4. Из приведенных данных видно, что исследуемый процесс может включать в себя несколько стадий. Переход от одной стадии к другой зачастую приводит к изменению энергии активации.

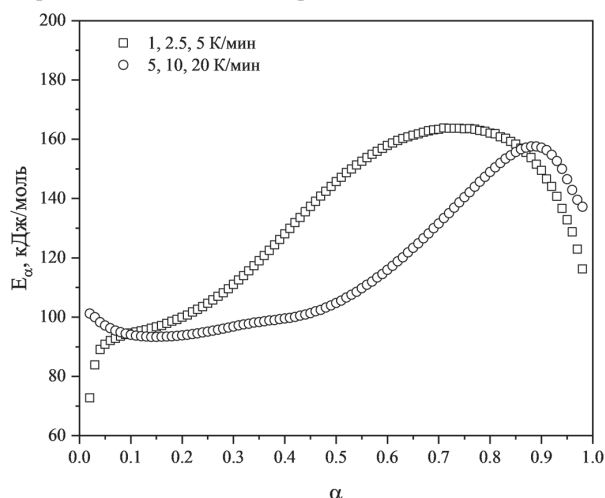


Рис. 4. Зависимости E_α от α , полученные для различных диапазонов скоростей нагрева.

Сигмоидальный характер E_α -зависимостей отражает сложность процесса отверждения бензоксазина. Так, можно выделить несколько характерных областей на кривых. Первая область соответствует практически постоянному значению эффективной энергии активации $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль, затем значения энергии активации возрастают до $E_\alpha \approx 160$ кДж/моль. Увеличение E_α наблюдается в диапазоне α от 0,3 до 0,6 при отверждении с низкими скоростями нагрева (1, 2,5 и 5 К/мин) и от 0,5 до 0,9 при отверждении с высокими скоростями нагрева (5, 10 и 20 К/мин).

Дополнительно не известно, является ли наблюдаемое снижение E_α , начиная с $\alpha \approx 0,8-0,9$, отражением изменений в механизме реакции, поскольку значения энергии активации, оцененные для $\alpha > 0,9$, могут быть недостаточно надежными.

Было предложено несколько возможных схем, описывающих процесс полимеризации бензоксазина [10, 11, 12]. На первом этапе происходит термическое раскрытие оксазинового цикла. После этого возможно образование фенольной и феноксиполибензоксазиновой структур (рис. 1). Последняя способна подвергаться

перегруппировке, приводящей к образованию фенольной структуры. Образование фенокси-структуры предпочтительнее фенольной при $T < 150^\circ\text{C}$ [11]. В работе [13] также было показано, что фенокси-структура менее термодинамически стабильна по сравнению с фенольной.

Представляется разумным предположить, что начальные значения $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль могут соответствовать стадии раскрытия оксазинового цикла, за которым затем следует образование фенокси- и фенольных структур. Это значение близко к ранее приведенным в литературе данным: 105 кДж/моль [14], от 107 до 116 кДж/моль [7] и 114 кДж/моль [15].

Увеличение энергии активации до 160 кДж/моль сравнимо со значениями, полученными в работе [15] для второй стадии процесса отверждения бензоксазина на основе гваякола, и было отнесено авторами к перегруппировке ранее образовавшейся фенокси-структуры в фенольную. Однако подтверждение этого требует дополнительных исследований. Следует также отметить, что увеличение энергии активации в процессе отверждения в редких случаях может быть вызвано процессом гелеобразования. Достаточно высокие значения энергии активации могут соответствовать процессу диффузии крупных молекул или сегментов полимерной сетки [2].

Также стоит отметить, что довольно часто зависимости E_α от α для процесса отверждения бензоксазинов рассчитывают для широкого диапазона скоростей нагрева, например, в [16, 17]. Возможно, это не имеет особого смысла, поскольку в этом случае может быть получена лишь несколько усредненная оценка значений энергии активации. Таким образом, единственная кривая E_α для широкого диапазона скоростей нагрева от 1 до 20 К/мин не выявила бы изменений в процессе отверждения, вызванных изменениями в условиях отверждения.

Выводы

Методом ДСК был исследован процесс отверждения бензоксазина на основе бисфенола А и анилина в неизотермических условиях. Для расчета зависимостей энергии активации от степени отверждения на основе полученных термоаналитических данных был использован изоконверсионный подход. Форма зависимостей E_α от α позволила выявить сложный характер процесса отверждения. Начальные значения $E_\alpha \approx 90$ кДж/моль были соотнесены со стадией раскрытия оксазинового цикла. Дальнейшее увеличение энергии активации до $E_\alpha \approx 160$ кДж/моль может произойти как за счет изменения механизма, так и за счет перехода от кинетического к диффузионному режиму отверждения. Возможные ограничения диффузии могут возникнуть после гелеобразования. Однако это требует дальнейшего изучения.

Литература

- Ishida H. Overview and historical background of polybenzoxazine research // Handbook of Benzoxazine Resins. 2011. P. 3–81. DOI: 10.1016/B978-0-444-53790-4.00046-1.
- Vyazovkin S., Achillas D., Fernandez-Francos X., Galukhin A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics // Thermochimica Acta. 2022. Vol. 714. P. 179243. DOI:10.1016/j.tca.2022.179243.
- Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1994. Vol. 32, N6. P. 1121–1129. DOI: 10.1002/pola.1994.080320614.
- Wang M.W., Jeng R.J., Lin C.H. Study on the Ring-Opening Polymerization of Benzoxazine through Multisubstituted Polybenzoxazine Precursors // Macromolecules. 2015. Vol. 48, N3. P. 530–535. DOI: 10.1021/ma502336j.
- Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy // Journal of Computational Chemistry. 2001. Vol. 22, N2. P. 178–183. DOI 10.1002/1096-987X(20010130)22:2<178::AID-JCC5>3.0.CO;2-CO;2-%23.
- Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // Journal of Computational Chemistry. 1997. Vol. 18, N3. P. 393–402. DOI 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.

7. Ishida H., Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry // *Polymer*. 1995. Vol. 36, N16. P. 3151–3158. DOI: 10.1016/0032-3861(95)97878-J.
8. Hassan W. A., Liu J., Howlin B. J., Ishida H., Hamerton I. Examining the influence of bisphenol A on the polymerisation and network properties of an aromatic benzoxazine // *Polymer*. 2016. Vol. 88. P. 52–62. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.041.
9. Sun J., Wei W., Xu Y., Qu J., Liu X et al. A curing system of benzoxazine with amine: reactivity, reaction mechanism and material properties // *RSC Advances*. – 2015. Vol. 5, N25. P. 19048–19057. DOI: 10.1039/C4RA16582A.
10. Hamerton I., McNamara L. T., Howlin B. J., Smith P.A., Cross P. et al. Examining the Initiation of the Polymerization Mechanism and Network Development in Aromatic Polybenzoxazines // *Macromolecules*. 2013. Vol. 46, N13. P. 5117–5132. DOI: 10.1021/ma401014h.
11. Liu C., Shen D., Sebastián R. M., Marquet J., Schönfeld R. Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Based Catalyst Design // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, N12. – P. 4616–4622. DOI: 10.1021/ma2007893.
12. Chutayothin P., Ishida H. Cationic Ring-Opening Polymerization of 1,3-Benzoxazines: Mechanistic Study Using Model Compounds // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, N10. P. 4562–4572. DOI: 10.1021/ma901743h.
13. Furuncuoğlu Özeltin T., Catak S., Kiskan B., Yagci Y., Aviyente V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines // *European Polymer Journal*. 2018. Vol. 105. P. 61–67. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.05.024.
14. Fan M.J., Zhou Y., Luan Y.H., Zang Q., Zhang D.X. et. al. Non-Isothermal Curing Kinetics of a Modified Benzoxazine Resin System Suitable for Hot-Melt Prepreg Preparation // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 266. P. 128–134. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.266.128.
15. Ručigaj A., Gradišar Š., Krajnc M. Kinetic investigation of a complex curing of the guaiacol bio-based benzoxazine system // *e-Polymers*. 2016. Vol. 16, N3. P. 199–206. DOI: 10.1515/epoly-2015-0250.
16. Barjasteh E., Gouni S., Sutanto C., Narongdej P. Bisphenol-A benzoxazine and cycloaliphatic epoxy copolymer for composite processing by resin infusion // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol.53, N13. P. 1777–1790. DOI: 10.1177/0021998318810841.
17. Bai Y., Yang P., Zhang S., Li Y., Gu Y. Curing kinetics of phenolphthalein–aniline-based benzoxazine investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 120, N3. P. 1755–1764. DOI: 10.1007/s10973-015-4544-x.

Изучение газопроницаемости комбинированных материалов на основе полимерных плёнок

Study of gas permeability of combined materials based on polymer films

А.А. ЩЕПЕЛЕВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ^{1,2}, Т.А. ИВАНЕНКО², И.Н. ЦАПЕНКО², З.З. КАРАКАШЬЯН²
A.A. SHCHEPELEV¹, N.M. CHALAYA^{1,2}, T.A. IVANENKO², I.N. TSAPENKO², Z.Z. KARAKASHYAN²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

¹ Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Joint Stock Company Interindustry Institute for Plastics Processing – NPO Plastik, Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования газопроницаемости по гелию полимерных моноплёнок, зависимости скорости и коэффициента газопроницаемости от толщин и химической природы плёнок, влияние поверхностного напыления на скорость газопроницаемости. На основе данных по газопроницаемости плёнок разработаны комбинированные тканеплёночные материалы для воздухоплавательной техники. Изучены барьерные и физико-механические свойства комбинированных тканеплёночных материалов.

Ключевые слова: комбинированные материалы, газопроницаемость по гелию, полимерные плёнки, барьерные свойства, физико-механические, эксплуатационные свойства

The paper presents the results of a study of the gas permeability of polymer monofilms for helium, the dependence of the rate and coefficient of gas permeability on the thickness and chemical nature of the films, and the effect of surface spraying on the rate of gas permeability. Based on the data on the gas permeability of films, combined fabric-film materials for aeronautical engineering have been developed. The barrier and physical-mechanical properties of combined fabric-film materials have been studied.

Keywords: combined materials, helium gas permeability, films, barrier properties, physico-mechanical, operational properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-50-53

Введение

Газопроницаемость является ключевой характеристикой для многих материалов, начиная от упаковки пищевых продуктов и заканчивая сложными в производстве и высокотехнологичными материалами для авиакосмической техники. Надутые конструкции для воздухоплавательной техники, применяемые в аэрокосмической отрасли, нуждаются в материалах, сочетающих высокую прочность с минимальной газопроницаемостью, а также высокой стойкостью к действию факторов окружающей среды, таких как повышенная температура и агрессивные среды [1].

При проектировании аэростатных оболочек инженеры сталкиваются с проблемой невозможности сочетания всех характеристик в одном материале. Решение данной проблемы состоит в комбинации различных материалов, отличающихся химической природой. Развитие современной полимерной промышленности позволяет гибко подобрать конкретный полимер или материал на его основе под конкретную задачу [2]. В список данных материалов могут входить: полимерные плёнки, в том числе с наполнителем, покрытые слоем напылённого металла или оксида иного элемента; синтетические ткани, придающие комбинированному материалу повышенные физико-механические свойства; различные адгезивы, скрепляющие между собой слои [3].

Целью работы является изучение газопроницаемости по гелию полимерных термостойких плёнок различной химической природы и толщины, в том числе металлизированных, для создания комбинированных тканеплёночных материалов с улучшенными барьерными свойствами.

Объекты и методы исследования

В представленной работе в качестве объектов исследования использовали следующие материалы.

Полимерные плёнки:

- плёнки из полиэтилентерефталата (ПЭТ) – марки КЭ, изготовленные по ГОСТ 24234-80, толщиной 3, 12, 20 и 50 мкм;

- плёнки из полиимида (ПИ), изготовленные по ТУ-6-19-121-85, толщиной 12, 20, 40, 60 и 100 мкм;

- плёнки из полифениленсульфида (ПФС) – опытная партия толщиной 10 мкм;

- плёнки из полисульфона (ПСФ) – опытная партия, полученная в АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», толщиной 30 мкм;

- плёнки из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) – опытная партия, полученная в АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», толщиной 10 мкм;

- плёнки из фторопласта Ф-4МБ-Б марки Nevaflon, изготовленные АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» по ТУ 22.21.30-010-04806898–2019. Толщина плёнок 25, 50 и 100 мкм;

Полимерные плёнки с напылённым покрытием:

- плёнки из полиэтилентерефталата с напылённым слоем из алюминия (750 Å и 750/400 Å), изготовленные по ТУ 6-49-04719662-119-93, толщиной 12, 20 и 50 мкм;

- плёнки из полиимида с напылённым слоем из алюминия (750 Å и 750/400 Å) и смешанного оксида индия (750 Å), изготовленные по ТУ 6-49-04719662-118-93, толщиной 12 и 20 мкм;

- плёнки из полифениленсульфида с напылённым слоем из алюминия (300 Å) – опытные образцы, полученные АО «МИПП-НПО «Пластик», толщиной 10 мкм;

- плёнки из полиэфирэфиркетона с напылённым слоем (300 Å) из алюминия – опытные образцы, полученные АО «МИПП-НПО «Пластик», толщиной 10 мкм.

Синтетические ткани:

- для исследования комбинированных материалов была выбрана ткань арамидная, артикул 5494-17, произведённая ООО «Текс-центр» по ТУ 13.20.31-208-35227510-2017.

Клеи и адгезивы: клей на основе полиуретанов и мочевины марки «Аквапол 15», изготовленный ООО НПП «Макромер».

Барьерные свойства материалов зависят от множества факторов: от их химической природы и структуры, величины диффундирую-

щего атома газа и температуры окружающей среды. Большое влияние на газопроницаемость оказывает микроструктура полимера, определяемая формой, строением, пространственным расположением и взаимодействием цепных молекул. Наличие полярных групп в основной цепи макромолекулы или в её боковых ответвлениях способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия и уменьшению газопроницаемости. Симметричность и характер разветвлённости макромолекул, отсутствие двойных связей в основной цепи молекулы также способствуют уменьшению газопроницаемости [4].

Если материал представляет собой однородный материал, не имеющий каких-либо дефектов в виде сквозных пор, то процесс газопроницаемости обусловлен диффузией атомов или молекул газа. Данный многостадийный процесс состоит из адсорбции газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимере и десорбции газа с обратной стороны [4].

Барьерные свойства исходных плёнок и комбинированных материалов исследовали по отношению к газу гелию. Образцы из плёнок для исследования вырезали с помощью специального устройства, идущего в комплекте с испытательной установкой. Образцы имеют форму диска радиусом 40 мм, но поверхностью для испытания считается круг радиусом 30 мм и площадью 28,27 см². Для каждого замера было испытано по три образца для усреднения результатов. Толщину измеряли многооборотным индикатором типа 1МИГ с точностью до 1 мкм по ГОСТ 17035-86.

Поэтому для проведения испытаний была выбрана установка VAC-VBS LabthinkInstruments и стандарт испытания ISO 15105-1–2007 (Differential-pressure methods, метод разного давления). Схема испытательной установки представлена на рис. 1.

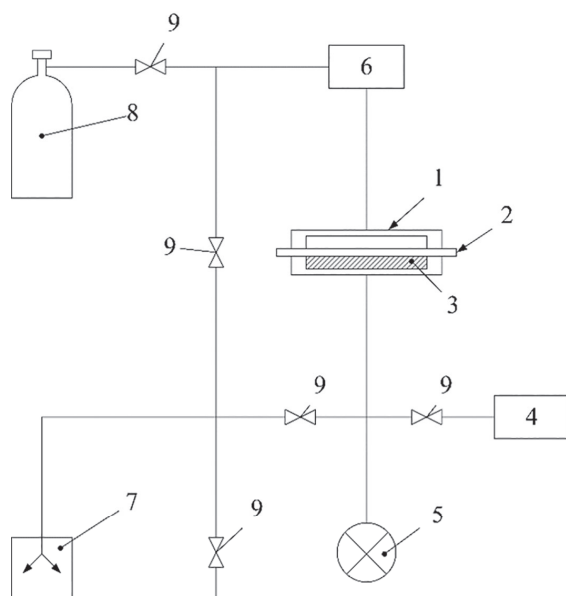


Рис. 1. Схема устройства для измерения газопроницаемости: 1 – диффузионная ячейка; 2 – образец; 3 – фильтровальная бумага; 4 – расходомер; 5 – датчик давления; 6 – газовый питатель; 7 – вакуумный насос; 8 – источник газа; 9 – запорный вентиль.

Экспериментальная часть

В данном исследовании были определены скорости газопроницаемости и коэффициенты газопроницаемости различных исследуемых пленок и установлены их зависимости от толщины образцов.

На рис. 2 представлена зависимость скорости газопроницаемости плёнок из ПЭТ от толщины, а на рис. 3 – зависимость скорости газопроницаемости плёнок из ПИ от толщины.

Из представленных графиков видно, что скорость газопроницаемости уменьшается с увеличением толщины плёнок. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что скорость газопроницаемости обратно пропорциональна толщине плёнки, и формула для ее расчета может иметь общий вид:

$$v = P \cdot \delta^{-1}, \quad (1)$$

где v – скорость газопроницаемости; P – коэффициент газопроницаемости, δ – толщина плёнки.

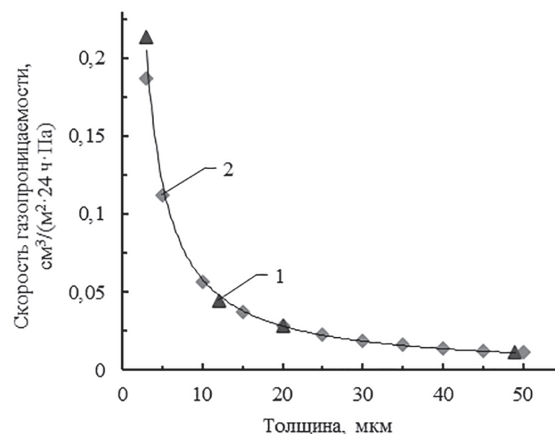


Рис. 2. Зависимость скорости газопроницаемости ПЭТ-плёнок от толщины. 1 – результаты, полученные экспериментальным путём (▲); 2 – расчетные данные по уравнению (1) (◆) (на основании экспериментально полученного коэффициента газопроницаемости).

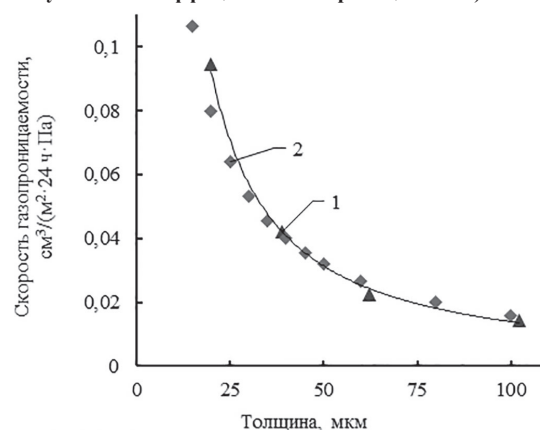


Рис. 3. Зависимость скорости газопроницаемости ПИ-плёнок от толщины. 1 – результаты, полученные экспериментальным путём (▲); 2 – расчетные данные по уравнению (1) (◆) (на основании экспериментально полученного коэффициента газопроницаемости).

У плёнок на основе ПИ показатель степени равен 1,16, что может говорить о более сильной зависимости коэффициента газопроницаемости от технологии их получения.

Имея экспериментальные данные по скорости газопроницаемости плёнки одной толщины, можно оценочно определить эту величину для других толщин по формуле (1).

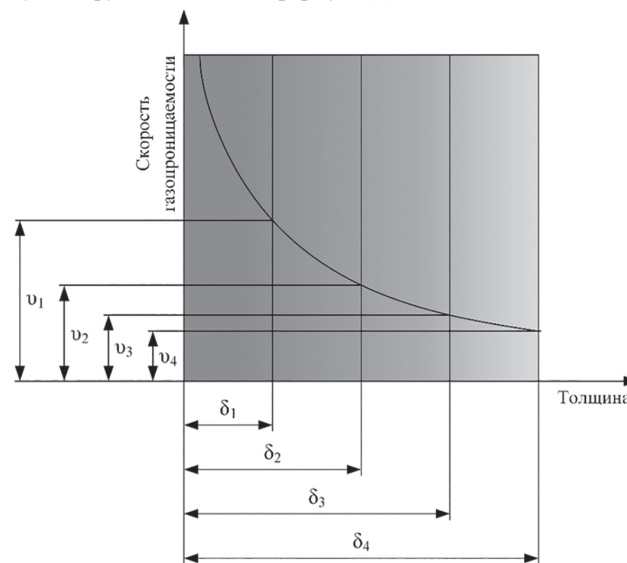


Рис. 4. Изменение скорости газопроницаемости от толщины.

Полученные результаты хорошо сходятся с теорией и повторяют уравнение первого закона Фика, имеющего вид [4]:

$$Q = -D \frac{\Delta c}{\Delta \delta} S \cdot t, \quad (2)$$

где Q – количество вещества, прошедшего через образец толщиной δ и площадью S за время t при градиенте концентрации $\Delta c / \Delta \delta$; D – коэффициент диффузии.

В данной работе были проведены исследования газопроницаемости широкого спектра плёнок. В таблице 1 представлены результаты определения скорости и коэффициента газопроницаемости.

Таблица 1. Газопроницаемость моноплёнок из различных полимеров.

Толщина, мкм	Скорость газопроницаемости, v , $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{Па})$	Коэффициент газопроницаемости, $\zeta \cdot 10^{14}$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$
ПЭТ		
3	$0,214 \pm 0,015$	$7,42 \pm 0,81$
12	$0,045 \pm 0,006$	$6,20 \pm 0,86$
20	$0,028 \pm 0,004$	$6,50 \pm 0,89$
50	$0,011 \pm 0,001$	$6,52 \pm 0,79$
ПИ		
20	$0,094 \pm 0,009$	$21,85 \pm 2,15$
40	$0,042 \pm 0,003$	$18,98 \pm 1,41$
60	$0,022 \pm 0,002$	$16,13 \pm 1,14$
100	$0,014 \pm 0,001$	$16,99 \pm 1,67$
ПЭЭК		
10	$0,196 \pm 0,015$	$25,01 \pm 1,89$
ПФС		
10	$0,057 \pm 0,003$	$7,28 \pm 0,38$
ПСФ		
32	$0,110 \pm 0,015$	$40,80 \pm 5,48$

Исходя из определения коэффициента газопроницаемости по ГОСТ Р 53656.2-2009, данная величина является характеристикой материала и зависит от природы газа и условий испытания. Однако изменения в технологии получения плёнки (степень вытяжки, время испарения растворителя, скорость охлаждения и т.д.) могут влиять на структуру плёнки. Это, в свою очередь, приводит к изменению коэффициента газопроницаемости, что видно на рис. 5 для ПИ плёнки.

Из полученных данных видно, что зависимость (1) сохраняется практически для всех плёнок, у которых были различные толщины.

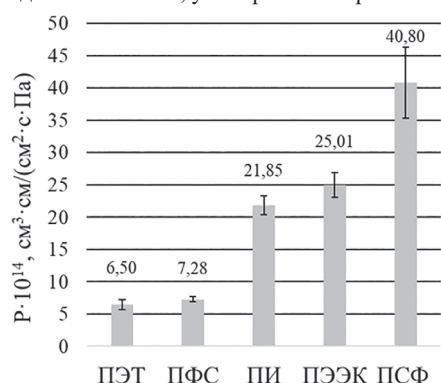


Рис. 5. Сравнение коэффициентов газопроницаемости плёнок из различных полимеров.

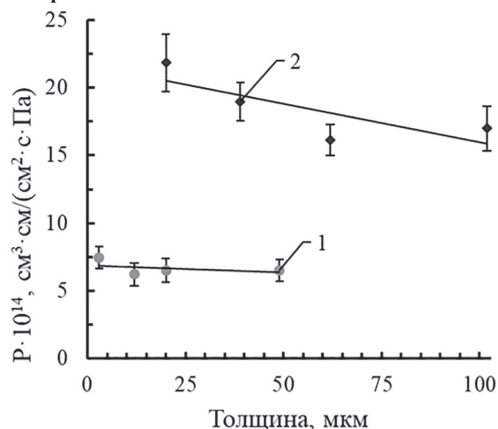


Рис. 6. Зависимость коэффициента газопроницаемости плёнок из ПЭТ (1) и ПИ (2) от толщины.

Из данных рис. 6 видно, что коэффициент газопроницаемости практически не зависит от толщины. Таким образом, на основании результатов исследований можно предположить, что коэффициент

газопроницаемости от толщины зависит незначительно, и поэтому данная величина может выступать в качестве критерия сравнения между собой плёнок из различных полимерных материалов.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что для обеспечения улучшенных барьерных свойств подходят плёнки из ПЭТ, ПИ и ПФС.

Обладая хорошей газонепроницаемостью, ПФС также имеет высокие прочностные свойства, повышенные термостойкость и химическую стойкость [3]. Данный комплекс свойств делает ПФС наиболее перспективным материалом в качестве как внешнего, так и барьерного слоёв плёнок.

Для существенного снижения газопроницаемости интерес представляют плёнки с покрытием, в частности, из алюминия. В данной работе исследовано влияние поверхностного напыления на плёнки из ПЭТ, ПИ, ПЭЭК и ПФС на скорость газопроницаемости. Результаты определения скорости газопроницаемости плёнок с покрытием и коэффициентов их газопроницаемости представлены на рисунках 7 и 8.

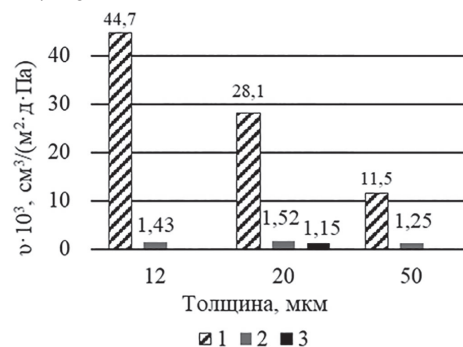


Рис. 7. Влияние напыления алюминия на скорость газопроницаемости ПЭТ-плёнок различной толщины. 1 – исходная плёнка; 2 – плёнка с односторонним напылением; 3 – плёнка с двухсторонним напылением.



Рис. 8. Влияние одностороннего напыления алюминия на скорость газопроницаемости ПФС- и ПЭЭК-плёнок.

Из полученных данных видно, что напылённый слой алюминия значительно снижает скорость газопроницаемости по сравнению с исходной плёнкой. Для ПЭТ-плёнок снижение составило от 30 до 9 раз в зависимости от толщины плёнки-основы. Плёнкам из ПИ, ПФС и ПЭЭК свойственна такая же тенденция. Для ПИ-плёнки уменьшение газопроницаемости составило от 23 до 28 раз, для ПФС – 2,3 раза, а для ПЭЭК – 6,4 раза по сравнению с исходными плёнками.

Альтернативой для ПЭТ-плёнок может быть использование плёнок из современных материалов, таких как ПФС и ПЭЭК, с одинаковым по толщине алюминиевым покрытием. Данные плёнки не уступают по газопроницаемости плёнкам из ПЭТ и ПИ, но при этом обладают более высокой теплостойкостью, радиационной стойкостью, а ПФС – ещё и отличной химической стойкостью. Таким образом, плёнки ПФС и ПЭЭК с алюминиевым покрытием являются хорошими претендентами на роль барьерного слоя в КППМ.

При сравнении плёнок с покрытием из алюминия с одной и с двух сторон можно заметить, что скорость газопроницаемости практически не изменяется.

Одной из альтернатив в обеспечении высоких барьерных свойств плёнок может служить напыление слоя оксида индия, обеспечивающего ещё и высокую электропроводность для снятия статического электричества с поверхности плёнки или более эф-

фактивное отражение ИК-излучения. Данный слой обеспечивает снижение скорости газопроницаемости в 2,6 раза по сравнению с алюминиевым.

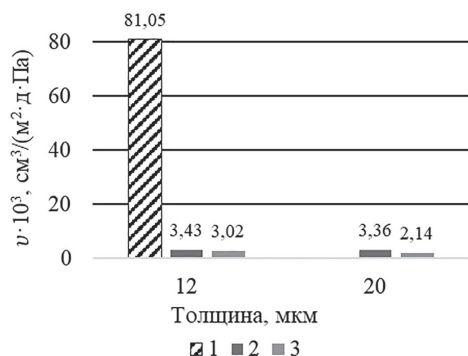


Рис. 9. Сравнение скоростей газопроницаемости исходных ПИ плёнок и плёнок с алюминиевым покрытием. 1 – исходная плёнка; 2 – плёнка с односторонним напылением; 3 – плёнка с двухсторонним напылением.

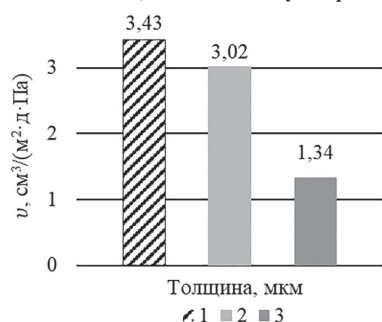


Рис. 10. Сравнение скоростей газопроницаемости ПИ-плёнок толщиной 12 мкм с различным типом напыления. 1 – плёнка с односторонним напылением алюминия; 2 – плёнка с двухсторонним напылением алюминия; 3 – плёнка с односторонним напылением смешанного оксида индия.

При сравнении газопроницаемости металлизированных и исходных плёнок между собой можно заметить, что барьерные свойства определяются только наличием напылённого слоя металла и практически не зависят от толщины самой плёнки. Из представленных данных можно сделать вывод, что использование более одного напылённого слоя на поверхности плёнки нецелесообразно, так как изменение газопроницаемости небольшое, а взаимосвязь между слоями резко ухудшается из-за относительно малой адгезии напылённого слоя к полимерной плёнке.

Таким образом, из исследованных образцов можно выделить ряд плёнок, обладающих высокой термостойкостью, прочностью и низкой газопроницаемостью, а именно – плёнки из ПФС и ПИ. Для кратного уменьшения газопроницаемости необходимо рассматривать плёнки с напыленным покрытием.

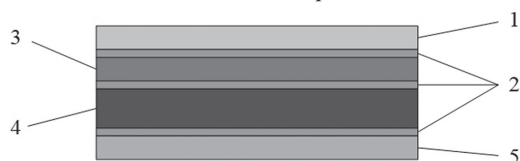


Рис. 11. Принципиальная схема конструкции рекомендуемого комбинированного материала. 1, 5 – фторопластовые пленки Ф-4МБ-Б, поверхность которых для увеличения адгезии обработана плазмой; 2 – клеевые слои; 3 – газодержащая пленка (возможно, с напылением металла); 4 – армирующая ткань (арамидная или полиэфирная).

Для достижения высоких эксплуатационных свойств комбинированный материал должен состоять из различных слоёв. Высокая прочность обеспечивается использованием синтетических тканей, для получения низкой газопроницаемости необходимы плёнки с минимальной газопроницаемостью, но имеющие достаточно хорошую межслойную адгезию. Чтобы скрепить все слои между собой, необходим клей, способный взаимодействовать с широким спектром материалов. Конечный комбинированный материал должен сохранять свои свойства при повышенных температурах и обладать внешним химически стойким слоем.

Исходя из данных, полученных в ходе исследований, можно рекомендовать композиционный материал, состоящий из нескольких функциональных слоев полимеров разной природы. Рекомендуемая схема конструкции комбинированного материала представлена на рис. 11.

Внешний слой из термостойкой фторопластовой пленки Ф-4МБ-Б должен обеспечивать свариваемость друг с другом полотен готового материала при создании воздухоплавательных аппаратов, так как газодержащая плёнка (металлизированная плёнка из ПЭТ или ПИ) неспособна обеспечить надёжное сварное соединение полотен готового материала.

В качестве барьерного слоя были выбраны металлизированные плёнки из ПЭТ и ПИ, выпускаемые в широком ассортименте отечественной промышленностью.

Конструкции опытных образцов комбинированного материала:

Образец №1. Слои 1 и 5 – плёнка фторопластовая Ф-4МБ-Б толщиной 25 мкм; слой 2 – адгезив; слой 3 – плёнки из ПИ с напылённым слоем из алюминия 12 мкм, 4 – ткань арамидная.

Образец №2. Слои 1 и 5 – плёнка фторопластовая Ф-4МБ-Б толщиной 25 мкм; слой 2 – адгезив; слой 3 – плёнки из ПЭТ с напылённым слоем из алюминия толщиной 12 мкм, слой 4 – ткань арамидная.

Таблица 2. Результаты испытаний опытных образцов.

Характеристика	Стандарты	Номер образца	
		1	2
Поверхностная плотность, г/м²	ГОСТ Р 50277-92	289	211
Разрывная нагрузка на 50 мм, Н вдоль поперек	ГОСТ ISO 1421-2021	2980 2680	2860 2700
Относительное удлинение при разрыве, % вдоль поперек		9 10	8 9
Проницаемость по гелию, см³/(м²·24 ч·Па)	ISO 15105-1 2007	0,005	0,007

Заключение

Показано, что коэффициент газопроницаемости не зависит от толщины и может являться сравнительной характеристикой плёнок различной химической природы и толщины.

Установлено, что металлизация поверхности пленок значительно улучшает их барьерные свойства.

Выявлено, что при использовании металлизированных плёнок толщина плёнки-основы слабо влияет на газопроницаемость, то есть, барьерные свойства определяются в первую очередь напылённым слоем.

Показано, что для получения высокопрочного комбинированного материала с улучшенными барьерными свойствами возможно применение в качестве слоя, удерживающего газ, таких полимерных пленок, как ПЭТ, ПФС и ПИ. При необходимости обеспечения низкой газопроницаемости целесообразно использовать плёнки с односторонним напылением слоя алюминия или смешанного оксида индия.

Литература

- Ухарцева И.Ю. Современные тенденции применения высокомолекулярных соединений в создании упаковочных материалов для пищевых продуктов (обзор) // Пластические массы. 2014. №9–10. С. 57–62.
- Гараев Р.Р., Софьяна С.Ю., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе EVOH // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, №14. С. 155–158.
- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.

Влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно». Создание методики измерений

The effect of an electric field on the adhesive strength of polymer-fiber joints. Creating a measurement methodology

А.Я. ГОРЕНБЕРГ¹, Ю.А. ГОРБАТКИНА¹, И.Ю. ГОРБУНОВА²,
В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА¹, Р.А. КОРОХИН¹, Н.В. ЧЕРНОГИЛЬ²
A.YA. GORENBERG¹, YU.A. GORBATKINA¹, I.YU. GORBUNOVA²,
V.G. IVANOVA-MUMZHIEVA¹, R.A. KOROKHIN¹, N.V. CHERNOGIL²

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН),
Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS (FRCCP RAS), Moscow, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

viva@chph.ras.ru

kravchenkopolimer@gmail.com

Создана методика, позволяющая изучать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно». Предложены конструкции необходимых образцов и методика проведения процесса их «горячего» и «холодного» отверждения в присутствии электрического поля. На примере соединений «стальное волокно – эпоксидное связующее, наполненное нанотрубками» показана высокая чувствительность созданной методики.

Ключевые слова: соединения «полимер – волокно», электрическое поле, адгезионная прочность, изготовление и отверждение образцов, эпоксидное связующее, углеродные нанотрубки, стальные волокна, метод *pull-out*

A technique has been developed to study the effect of an electric field on the adhesive strength of polymer-fiber compounds. The designs of the necessary samples and the procedure of carrying out the process of their “hot” and “cold” curing in the presence of an electric field are proposed. Using the example of “steel fiber – epoxy binder filled with nanotubes” compounds, the high sensitivity of the developed method is shown.

Keywords: polymer-fiber compounds, electric field, adhesive strength, sample fabrication and curing, epoxy binder, carbon nanotubes, steel fibers, *pull-out* method

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-54-57

В 90-х годах прошлого века в связи с появлением различного вида наноразмерных токопроводящих углеродных наполнителей (в первую очередь, различного вида нанотрубок и графена), а также с бурным развитием их промышленного производства, возник особый интерес к изучению влияния этих наполнителей на свойства волокнистых композиционных материалов, прежде всего углепластиков [1–9]. Большие надежды возлагались на то, что модифицирование этими наполнителями эпоксидных связующих, широко используемых в качестве матриц в композитах конструкционного назначения, позволит расширить диапазон физико-механических характеристик армированных пластиков.

Действительно, наноразмерные частицы – весьма удобный наполнитель для матриц пластиков, армированных волокнами. Толщина слоёв связующего, которое при изготовлении материалов и изделий заполняет межволоконное пространство в жгутах, нитях и тканях, измеряется микронами. Поэтому частицы наполнителя могут располагаться в слоях связующего, не нарушая положения армирующих волокон.

Однако в первых работах, использующих нанотрубки в качестве модификаторов эпоксидных матриц, ожидаемого заметного улучшения свойств композитов не наблюдалось. И только в работе [10] в 2018 году, когда было предложено использовать для ориентации токопроводящих наполнителей электрическое поле, была создана методика, позволяющая отверждать композиты в присутствии поля и ориентировать углеродные нанотрубки (УНТ) в направлении, перпендикулярном армирующим волокнам. При использовании нанотрубок различных типов было достигнуто значительное

улучшение механических характеристик однонаправленных стеклопластиков: рост прочности при сдвиге достигал 35%, рост трещиностойкости – 40%. Окончательно выяснить механизм действия электрического поля на свойства композитов и процессы их разрушения в цитируемой работе не удалось. В значительной степени потому, что оставалось неясным, как влияет электрическое поле на прочность сцепления армирующих волокон со связующим. Несмотря на то, что адгезионная прочность соединений «полимер – волокно» измерялась уже в течение пятидесяти лет, методики, позволяющей оценить, как влияет присутствие электрического поля в процессе отверждения соединений на прочность их границы раздела, не существовало. Создание такой методики является целью данной работы.

Анализ структуры адгезионных образцов и возможности их отверждения при действии электрического поля

Прочность границы раздела «армирующее волокно – полимерное связующее» (её также называют адгезионной прочностью, прочностью сцепления, межфазной прочностью) чаще всего измеряют с помощью различных вариантов метода *pull-out* (вытягивание волокна из слоя адгезива) [11–19]. При этом используются образцы, моделирующие элементарную ячейку волокнистого композита. Вид образцов зависит от прочности и жёсткости волокон и агрегатного состояния связующего (жидкость, порошок, гранулы и т.п.). На рис. 1 показаны три вида наиболее широко используемых образцов: «классический» – волокно вытягивается из блока отверждённого адгезива; *microbond* – волокно вытягивается из нанесённой на него и отверждённой капли связующего; «метод трёх

волокон» – волокно вытягивается из слоя полимера, нанесённого на два волокна значительно большего диаметра. Для жёстких волокон с диаметром $d \geq 80$ мкм в большинстве случаев используются образцы классического варианта [11, 19, 20].

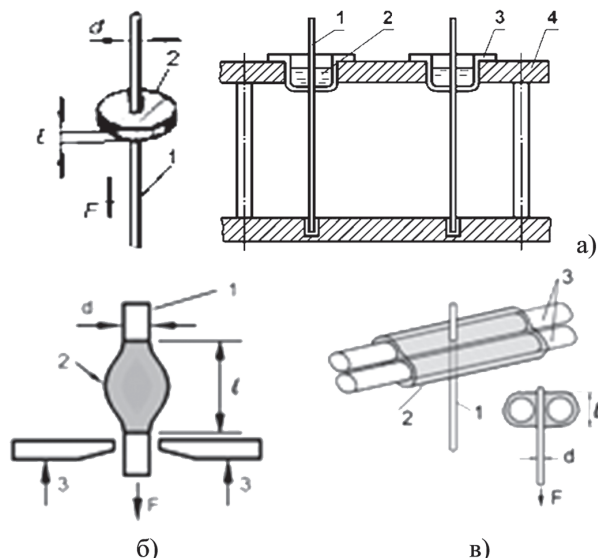


Рис. 1. Схемы образцов, используемых в различных вариантах метода *pull-out* для определения адгезионной прочности соединений полимер – волокно: а – «классический метод», отдельный образец и образцы в форме: 1 – волокно, 2 – связующее, 3 – алюминиевая чашечка, 4 – форма для изготовления и отверждения образцов; б – *microbond*: 1 – волокно, 2 – связующее, 3 – лезвия бритвы; в – метод «трёх волокон»: 1 – волокно, адгезия к которому определяется, 2 – связующее, 3 – волокна большего диаметра, носители смолы.

На рис. 1а видно, что каждый из них состоит из отрезка волокна, адгезия к которому определяется, вставленного в центр алюминиевой чашечки, в которую заливается связующее.

Так как адгезионная прочность – величина статистическая, то для её определения следует испытывать несколько десятков образцов. Поэтому при изготовлении образцы вставляются в гнезда формы, позволяющей подготавливать и отверждать сразу целую партию (требуемое количество) склеек (рис. 2).

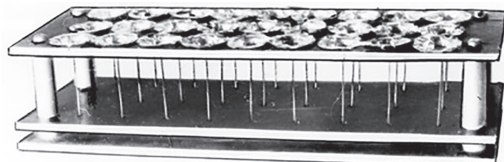


Рис. 2. Форма с отверждёнными образцами.

Формы обычно делают из алюминия. В отверстия верхней пластины формы вставляются чашечки, в углубления нижней пластины – концы волокон. Фиксация волокон в центрах чашечек и на нижней пластине обеспечивает их строго вертикальное положение. Описанный способ изготовления образцов использован при изучении адгезионной прочности весьма широкого круга адгезионных пар, сформированных как при «горячем», так и при «холодном» отверждении. Именно на таких образцах получены наиболее полные данные о влиянии на прочность границы раздела природы и состава волокон и адгезивов, а также ряда эксплуатационных факторов (температуры испытания, скорости нагружения, влияния жидких сред и т.д.). Однако для изучения влияния электрического поля на адгезионную прочность соединений волокно – связующее они непригодны.

Электрическое поле (электрофорез) может служить своеобразным модификатором и изменять структуру связующего в тех адгезионных парах, где субстратом служит токопроводящее волокно (металлическое, углеродное и др.), а адгезивом – полимер, наполненный токопроводящими частицами (углеродными нанотрубками, сажей, шунгитом, частицами металлов, графеном и т.п.). При этом электрическое поле, как и любой модификатор, может эффективно действовать на адгезив, если он находится в вязко-текучем состоянии, т.е. до окончания процесса отверждения.

Уже из анализа структуры образцов, показанных на рис. 1, следует, что изучать влияние электрического поля на прочность сцеп-

ления полимеров с волокнами наиболее удобно на образцах, изготовленных по классическому варианту.

В них адгезив окажется под действием электрического напряжения, если оно будет приложено между токопроводящим волокном и стенкой алюминиевой чашечки (рис. 1а). Для этого нужно изолировать волокно от чашечки (иначе у них всегда будет единый потенциал). Волокна касаются чашечки только в одной точке – середине её дна. Если это касание исключить, то силовые линии поля будут направлены от края адгезива к центру (к волокну). Поле может быть приложено к верхней и нижней пластине формы. Верхней пластины касаются стенки чашечки, нижней – концы волокон. Соответственно, верхняя и нижняя пластины должны быть изолированы друг от друга. Таким образом, для изучения влияния электрического поля на адгезионную прочность соединений волокно – полимер должны быть созданы:

1. Методика изготовления соответствующих чашечек и форм.
2. Стенд, позволяющий проводить «горячее» отверждение связующих в присутствии электрического поля и выполнять все необходимые при этом измерения.

Изготовление образцов

Образец, пригодный для изучения влияния электрического поля (назовём его «универсальный»), отличается от используемого до сих пор «стандартного» образца, изображённого на рис. 1а, прежде всего конструкцией своей чашечки.

Стандартные алюминиевые чашечки получали с помощью пуансона и матрицы (рис. 3а) из дисков диаметром 20 мм, вырезанных из алюминиевой фольги толщиной 30–40 мкм (рис. 3б, в). Глубина готовой чашечки – 3 мм, диаметр доньшка – 8 мм. Эта стандартная чашечка была взята за основу при изготовлении новой, «универсальной» чашечки. В центре её доньшка вырезали отверстие диаметром 3 мм, на доньшко наклеивали диск диаметром 8 мм из токопроводящего материала и ещё раз штамповали чашечку (рис. 3 г, д). В результате получалась чашечка, в которой нет прямого контакта боковой стенки с волокном (рис. 3 г, д).

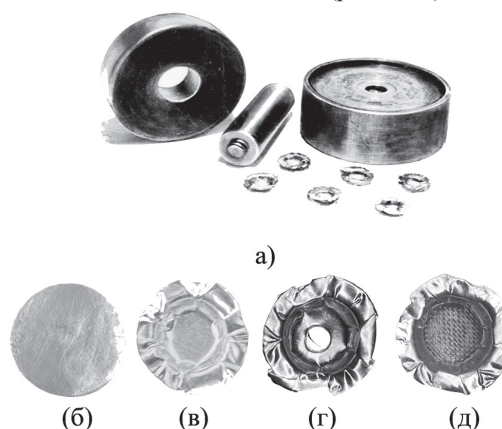


Рис. 3. Изготовление чашечек: а) пуансон и матрица для формования чашечек; б) диск из алюминиевой фольги толщиной 30–40 мкм; в) стандартная алюминиевая чашечка диаметром 8 мм; г) та же чашечка с центральным отверстием диаметром 3 мм; д) универсальная чашечка с наклеенным на доньшко тефлоновым скотчем.

Так как в качестве связующих для волокнистых композиционных материалов конструкционного назначения большей частью используются композиции горячего отверждения, то в качестве изоляционного материала для доньшка чашечки были выбраны две термостойкие ленты (два скотча) на основе полиимида и тефлона. Предварительные опыты показали, что эти материалы должны обладать не только высокой термостойкостью, но и высокой пластической деформацией (это важно при формовании чашечек при комнатной температуре). В противном случае в процессе «горячего» отверждения термоскотч отслаивается от фольги, возникают микротрещины, и часть связующего вытекает из чашечки. По этой причине опыты с полиимидным скотчем к успеху при «горячем» отверждении не привели. В дальнейших опытах в качестве изоляционного материала с успехом использовали односторонний тефлоновый скотч, свободный от всех недостатков полиимидного скотча. Ширина универсальной чашечки остаётся такой же, что и у стандартной – 8 мм, глубина несколько уменьшается (на толщину скотча).

Для изоляции верхней пластины формы, в которой находятся образцы, её стойки нужно сделать из любого непроводящего материала (текстолит, фарфор, дерево, эбонит и т.д.); мы использовали стойки из дерева. Во время отверждения форму с универсальными чашечками ставили на подставку из фанеры, чтобы исключить любые контакты с термошкафом.

Использование новых универсальных чашечек и форм позволяет изучать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно» при отверждении в самых разных температурно-временных условиях.

Измерение адгезионной прочности

Чтобы выяснить, не сказывается ли на прочности границы раздела изменённая конструкция чашечки, была исследована межфазная прочность адгезионных пар, состоящих из стальных волокон $d = 150$ мкм и эпоксидиановых связующих. Образцы изготавливали в двух одинаковых формах, в одну из которых были вставлены стандартные алюминиевые, в другую – универсальные чашечки с тефлоновым скотчем. Формы одновременно проходили термообработку в термошкафу без приложения поля.

Сдвиговая адгезионная прочность (τ) всех образцов определялась и рассчитывалась по стандартным методикам, разработанным и описанным ранее [11, 19, 20]: $\tau = F/S$, где F – сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя связующего, $S = \pi dl$, l – длина адгезионного соединения (длина участка волокна, погружённого в связующее, высота слоя связующего в чашечке).

Как всегда, в опытах *pull-out* непосредственно измерялись две величины – F и l . Для оценки силы F использовалась усовершенствованная модель одногнездового адгезиометра (микроразрывной машины), разработанного в ИХФ РАН [19]. Длина склейки l определялась микрометром с конусными вставками. Полученные величины F и τ представлялись как функции размеров образцов (площади соединений, S): $F - S$ и $\tau - S$.

Результаты одного из опытов представлены на рис. 4.

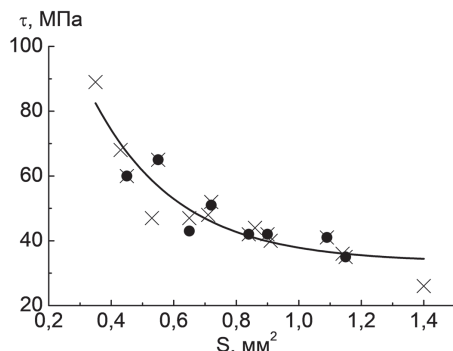


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности системы «эпоксидная смола ЭД-20 + ТЭАТ – стальное волокно $d = 150$ мкм» от площади соединения S . При изготовлении образцов использовались: \times – стандартные алюминиевые чашечки; \bullet – универсальные чашечки (с тефлоновой вставкой). На кривой приведены результаты измерения 83 образцов.

Видно, что значения τ у образцов любых размеров, изготовленных в стандартных и универсальных чашечках, практически совпадают: их зависимости $\tau - S$ описываются единой кривой. Приведённые результаты типичны. Таким образом, чашечки новой конструкции не изменяют результатов измерения адгезионной прочности, и их можно использовать при изучении влияния электрического поля.

Стенд для подключения тока к форме

и измерения во время эксперимента необходимых параметров

На рис. 5 схематично показано, как приложено электрическое поле к образцам в процессе отверждения. В опытах использовали напряжение переменного тока частотой 50 Гц. Напряжение подаётся на верхнюю и нижнюю пластины формы, т.е. на боковые поверхности чашечек и на концы волокон, силовые линии электрического поля проходят радиально по связующему, мультиметр измеряет суммарный ток, проходящий по всем образцам формы. Возможна запись величины тока во времени. Для этого на ноутбук была установлена специально написанная программа.

При «горячем» отверждении связующее может длительное время находиться при высокой температуре. Поэтому для подключе-

ния тока к форме использовались провода, предназначенные для длительной работы при высоких температурах.

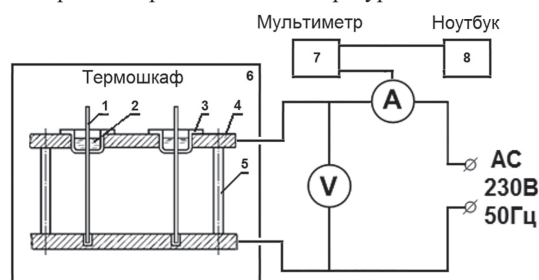


Рис. 5. Электрическая схема, используемая при отверждении адгезионных соединений «полимер – волокно» в электрическом поле: 1) волокно; 2) связующее; 3) универсальная чашечка; 4) верхняя пластина формы; 5) стойки формы из изоляционного материала; 6) термошкаф; 7) мультиметр; 8) ноутбук.

Применение предложенной методики

Для оценки работоспособности и чувствительности созданной методики было исследовано, как влияет электрическое поле на адгезионную прочность эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), отверждённой триэтаноламинтитанатом (ТЭАТ) (ГОСТ Р 50096–2015) и модифицированной нанотрубками (Китай). Их параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики наномодификаторов (много-слойных углеродных нанотрубок производства китайской компании Shenzhen Nanotechnologies Port Co., Ltd. марки S-MWNT-4060).

Основной диапазон диаметров	40–60 нм
Длина	2–3 мкм
Чистота	> 95%
Пепел	< 0,2 масс.%
Удельная площадь поверхности	40–300 м ² /г
Аморфный углерод	< 3%

Приготовление связующего

В эпоксидную смолу ЭД-20 добавляли заданное количество (от 0,1 до 1% от массы смолы) нанотрубок МУНТ. Смесь тщательно перемешивали, 10 минут прогревали в вакуумном шкафу при 70°C и, чтобы добиться однородного распределения МУНТ, 10 минут обрабатывали ультразвуком с применением гомогенизатора Bandelin SONOPULS (Германия) мощностью 40 Вт с частотой 20 кГц. Затем в неё добавляли отвердитель ТЭАТ (10% от массы смолы) и снова 2 минуты обрабатывали ультразвуком. После этого её использовали при изготовлении образцов для определения адгезионной прочности.

В каждом опыте одновременно термообработывали две формы: в одной отверждались образцы, залитые в стандартные, в другой – в универсальные чашечки. Ток подключали только к форме с универсальными чашечками.

В проводимых опытах на эпоксидное связующее действуют и могут изменять его структуру два фактора (модификатора): многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и электрическое поле. Одновременная термообработка двух форм позволяет наиболее отчётливо показать влияние поля.

На рис. 6 приведены результаты измерения адгезионной прочности соединений, эпоксидная смола в которых была модифицирована 0,3% и 1% нанотрубок. Видно, что прочность границы раздела соединений, отверждённых в присутствии поля, выше, чем при его отсутствии. При концентрации МУНТ от 0,3% до 1% упрочнение границы раздела «полимер – волокно» от действия электрического поля составляет от 16 до 20% (для соединений с площадью $S = 0,8$ мм²; $l/d \approx 11$).

По-видимому, токопроводящие частицы МУНТ ориентируются вдоль силовых линий поля и перемещаются в направлении от края отверждённой смолы к волокну. Возможно, что увеличение количества частиц в прилегающих к волокну слоях (изменение структуры связующего в приповерхностных слоях) в дальнейшем ведёт к изменению механизма разрушения и к росту сдвиговой адгезионной прочности.

Результаты на рис. 6 показывают, что созданная методика обладает достаточно высокой чувствительностью. Они с уверенностью

позволяют утверждать, что в исследованных системах отверждение в присутствии поля увеличивает прочность сцепления волокон с матрицей, т.е. позволяет в большей степени использовать прочность армирующих волокон. Это, в свою очередь, помогает лучше понять механизм разрушения волокнистых композитов при нагружении.

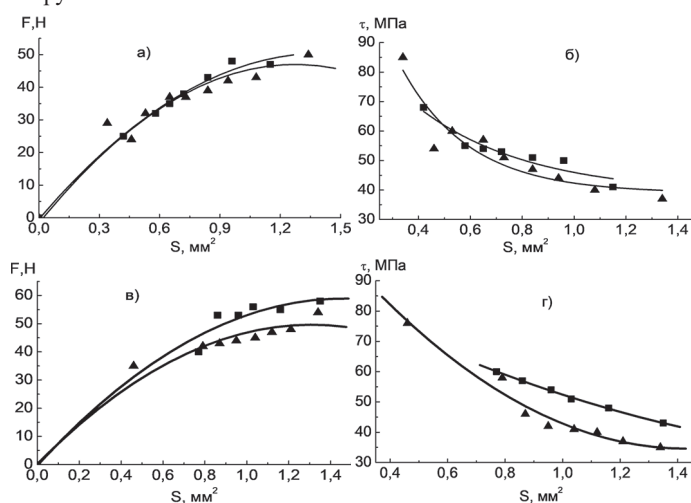


Рис. 6. Зависимость разрушающей нагрузки (F) и адгезионной прочности (τ) от площади соединения S системы «эпоксидная смола ЭД-20 + ТЭАТ + МУНТ – стальное волокно $d = 150$ мкм» при отверждении: ■ – в присутствии электрического поля (универсальные чашечки); ▲ – без электрического поля (стандартные чашечки); концентрация нанотрубок: а, б – 0,3%, в, г – 1% относительно массы эпоксидной смолы. Каждая кривая построена по результатам измерения не менее 40 образцов.

Характер зависимостей $F = f(S)$ и $\tau = f(S)$ исследуемых адгезионных пар ничем не отличается от таковых, наблюдаемых у самых разных адгезионных соединений, если их межфазная прочность измерялась при температурах, когда адгезив находится в отвержденном (стеклообразном) состоянии [19, 20]. Значение разрушающей нагрузки монотонно и нелинейно увеличивается с увеличением размеров образцов (их площади) по кривой, стремящейся к насыщению, а адгезионная прочность монотонно и нелинейно снижается.

Выводы

1. Создана методика, позволяющая исследовать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно».
2. Методика предназначена для измерения методом *pull-out* прочности адгезионных пар «жесткое волокно ($d > 80$ мкм) – токопроводящее связующее», отверждаемых в присутствии электрического поля.
3. Предложена конструкция адгезионных образцов и стенда, обеспечивающих проведение «горячего» и «холодного» отверждения соединений в присутствии электрического поля.
4. Исследование соединений «эпоксидное связующее, модифицированное углеродными нанотрубками – стальное волокно» показало, что присутствие электрического поля увеличивает прочность границы раздела, и продемонстрировало высокую чувствительность созданной методики.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 125012200641-2)

Литература

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 28–46. EDN: PXWTLJ.
2. Kunitoshi Yamamoto, Seiji Akita and Yoshikazu Nakayama. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. L34–L36. DOI: 10.1088/0022-3727/31/8/002.
3. Martina C.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Schwarz M.-K., Bauhofer W., Schulte K., Shaffer M.S.P. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites // Polymer. 2005. V. 46. P. 877–886. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.081.
4. Cheol Park, John Wilkinson, Sumanth Banda, Zoubeida Ounaies, Kristopher E. Wise, Godfrey Sauti, Peter T. Lillehei, Joycelyn S. Harrison. Aligned Single-Wall Carbon Nanotube Polymer Composites Using an Electric Field // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2006. Vol. 44. P. 1751–1762. DOI: 10.1002/polb.20823.
5. Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Отегов А.В. Влияние ультразвуковой обработки наномодифицированных связующих на вязкость разрушения отвержденных композиций // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. №4. С. 527–538. EDN: OOBXJ.
6. Латыпов З.З. Анизотропное усиление свойств нанокompозитов методами электромагнитной ориентации наночастиц в матрице // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, №1. С. 50–52. EDN: NDAKMV.
7. Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Использование углеродных нанотрубок в качестве модификаторов эпоксиполисульфоновых матриц намоточных органоластиков // Механика композитных материалов. 2013. Т. 49, №1. С. 77–86.
8. Sheka E.F., Natkaniec I., Mel'nikov V., Druzicki K. Neutron scattering from graphene oxide paper and thermally exfoliated reduced graphene oxide // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. 6 (3). P. 378–393. DOI: 10.17586/2220-8054-2015-6-3-378-393.
9. Большаков В.А., Солодилов В.И., Корохин Р.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П. Исследование трещиностойкости полимерных композиционных материалов, изготовленных методом инфузии с использованием различных концентратов на основе модифицированных УНТ // Труды ВИАМ, 2017. №7(55). С. 9. EDN: YZLTOL.
10. D.A. Bulgakov, A.Ya. Gorenberg, and A.M. Kuperman. Orientation of Anisotropic Carbon Particles in the Matrix of Reinforced Plastics by an AC Electric Field. Mechanics of Composite Materials. 2018. Vol. 54, N5. P. 941–952. DOI: 10.1007/s11029-018-9772-2.
11. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с. ISBN: 978-5-91844-136-5.
12. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Шуль Г.С. Адгезия термопластичных матриц к углеродным волокнам // Химические волокна. 1995. №4. С. 33–37.
13. Drzal L.T., Rich M.J., Lloyd P.F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrix: 1. The role of fiber surface treatment // J. Adhesion. 1983. Vol. 16. N1. P. 1–30. DOI: 10.1080/00218468308074901.
14. Narkis M., Chen E.J.H., Pipes R.B. Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix polymer composites // Polym. Composites. 1988. Vol. 9, N 4. P. 254–261. DOI: 10.1002/pc.750090402.
15. Miller B., Gaur U., Hirt D. E. Measurement and mechanical aspects of the microbond pull-out technique for obtaining fiber/resin interfacial shear strength // Compos. Sci. Technol. 1991. Vol. 42. N3. P. 207–219. DOI: 10.1016/0266-3538(91)90018-k.
16. Herrera-Franco P.J., Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // Composites. 1992. Vol. 23, N6. P. 2–27. DOI: 0010-4361/92/010002-26.
17. Chua P.S., Dai S.R., Piggott M.R. The glass fibre-polymer interface. II. Work of fracture and shear stresses // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27. P. 913–918.
18. Zhandarov S.F., and Pisanova E.V. The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests // Compos. Sci. Technol. 1997. Vol. 57. P. 957–964. DOI: 10.1016/s0266-3538(97)00037-7.
19. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер – волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
20. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам // М.: ТОРУС ПРЕСС. 2018. 216 с. EDN: VSLZAO.

Углепластики на основе модифицированных эпоксидных связующих Carbon fiber reinforced plastics based on the modified epoxy resins

К.А. АТАМАС¹, С.В. ПОЛУНИН¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹,
М.Л. КЕРБЕР¹, Р.А. КОРОХИН², В.В. ШАПОШНИКОВА³

К.А. ATAMAS¹, S.V. POLUNIN¹, I.YU. GORBUNOVA¹,
M.L. KERBER¹, R.A. KOROKHIN², V.V. SHAPOSHNIKOVA³

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, Москва, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ A.N. Nesmeyanov Institute of Organometallic Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

mcnion@gmail.com

Разработаны углепластики на основе эпоксидных связующих, модифицированных кардовым фталидсодержащим полиариленэфиркетон. Полученные методом мокрой намотки материалы обладают прочностью при сдвиге 40–45 МПа. Модификация связующего термопластом приводит к уменьшению остаточных напряжений в углепластике на 65%. С увеличением содержания термопласта в связующем модуль упругости армированного пластика незначительно снижается.

Ключевые слова: углепластик, кардовый полиариленэфиркетон, прочность при сдвиге, намотка

Carbon fiber reinforced plastics based on epoxy binders modified with card type phthalide-containing polyarylene ether ketone have been developed. The materials obtained by wet winding have a shear strength of 40–45 MPa. Modification of the binder with thermoplastic leads to a 65% reduction in residual stresses in carbon fiber reinforced plastics. With an increase in the thermoplastic content in the binder, the modulus of elasticity of reinforced plastic decreases slightly.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, cardo polyaryleneetherketone, shear strength, winding

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-58-60

В настоящее время одним из перспективных способов повышения физико-механических свойств эпоксидных полимеров является модификация термопластами. В процессе отверждения в модифицированном связующем происходит фазовый распад ввиду увеличения молекулярной массы эпоксидного олигомера и ухудшения совместимости с термопластичным модификатором. Это приводит к тому, что полимерная матрица армированных пластиков становится гетерогенной. Такая структура способствует повышению трещиностойкости как самого эпоксидного полимера, так и композиционного материала на его основе [1].

В работе [2] при модификации эпоксидного связующего блок-сополимером метилметакрилата и полифениленоксидом (ПФО) получены гетерогенные структуры типа «матрица – дисперсия», согласно данным сканирующей электронной микроскопии. Модификация двадцатью массовыми частями (м.ч.) ПФО приводит к увеличению прочности при растяжении и при изгибе примерно на 40%. Добавление 20 м.ч. блок-сополимера метилметакрилата приводит к повышению ударной вязкости приблизительно в 2 раза по сравнению с немодифицированной системой.

В исследовании [3] установлено, что при разработке углепластиков добавление 10 масс.% полифениленсульфона в эпоксидное связующее приводит к двухфазной структуре «матрица – дисперсия» и к некоторому снижению прочности при растяжении (на 25%), при изгибе (на 10%) образцов эпоксидных полимеров, при этом трещиностойкость углепластика на основе модифицированной матрицы увеличилась на 15%.

В работе [4] исследовали свойства эпоксидного связующего с различным содержанием полисульфона. При концентрации 15 м.ч. термопласта ударная вязкость увеличилась на 20%, а модуль упругости при изгибе – на 45% по сравнению с немодифицированной смесью. Методом динамического механического анализа показано, что модуль накопления и температура стеклования модифици-

рованных образцов при любом количестве термопласта ниже, чем немодифицированного, что можно объяснить снижением степени отверждения эпоксидного олигомера при введении термопласта.

Целью данной работы является разработка углепластиков на основе эпоксидных связующих, модифицированных кардовым фталидсодержащим полиариленэфиркетон.

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), термопластичный модификатор кардовый полиариленэфиркетон, содержащий фталидную группу (ПАЭК), специально синтезированный в лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН. Структурная формула ПАЭК приведена на рис. 1. В работе применяли изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГА) (ТУ 2418-399-05842324-2024 ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод») в качестве отвердителя, ускоритель полимеризации 2-метилимидазол (2-МИ, Acros Organics BVBA, Бельгия) и непрерывное углеродное волокно марки UMT49-12K-EP с эпоксисовместимым аппретом на поверхности (АО «ЮМАТЕКС»).

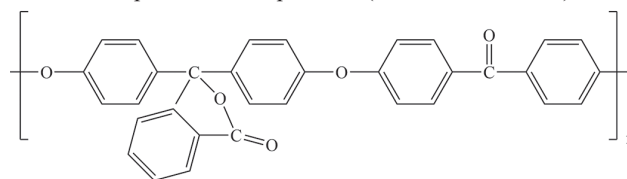


Рис. 1. Структурная формула ПАЭК.

ПАЭК в количестве от 5 до 20 м.ч. смешивали с ЭД-20 (100 м.ч.) в течение 4 часов при температуре 175°C. Затем снижали температуру до 60°C и добавляли изо-МТГА (90 м.ч.) и 2-МИ (0,2 м.ч.). Углепластики получали методом мокрой намотки на кольцевые оправки по схеме, описанной в [5], при температуре 80–90°C. Отверждение проводили в термошкафу по ступенчатому режиму: 90°C – 3 ч, 120°C – 12 ч.

На образцах полученных углепластиков диаметром 160 мм определяли динамический модуль упругости E_d при 25°C на приборе ZFG-2000 (ZORN ZFG, Германия) и рассчитывали по формуле (1) [6]:

$$E_d = \frac{V^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)}{(1 - \mu)}, \quad (1)$$

где E_d – динамический модуль упругости, ГПа; V – скорость распространения волны, Гц; ρ – плотность углепластика, кг/м³; μ – коэффициент Пуассона, принятый равным 0,2. Плотность углепластиков определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ Р 57713-2017 при температуре 25°C на аналитических весах Sartorius Secura 225D (Sartorius Group, Германия).

После единичного пропила кольца углепластиков отклонялись от формы окружности, по величине этой деформации определяли остаточные напряжения в композиционных материалах.

Кольца разрезали также на бруски для определения предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки, основываясь на ГОСТ Р 57745-2017, при температуре 25°C, со скоростью движения подвижной траверсы 100 мм/мин на испытательной машине Instron 3365 (Instron, США). После испытания на сдвиг разрушенные образцы исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus DSX 1000 (Olympus Corporation, Япония).

На рис. 2 представлена зависимость E_d углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

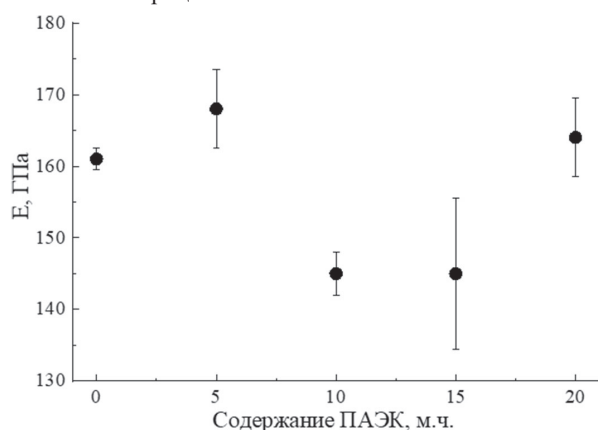


Рис. 2. Зависимость динамического модуля упругости углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

Снижение модуля в образцах, содержащих 10 и 15 м.ч. ПАЭК, на 10% по сравнению с композитом на основе немодифицированной смолы, вероятно, связано со снижением предельной степени отверждения эпоксидангидридной матрицы в присутствии термопластичного модификатора и повышением пористости самого армированного пластика. Дальнейший рост модуля при увеличении содержания ПАЭК до 20 м.ч. можно объяснить более высоким значением модуля упругости самого модификатора по сравнению с немодифицированным эпоксидангидридным полимером.

Далее, зная модуль упругости и плотность образца, определяли остаточные напряжения по величине деформации колец углепластиков после пропила по формуле (2) [7]:

$$\sigma_{окр} = \frac{E \cdot (r - r_0) \cdot \Delta h}{2 \cdot \pi \cdot r_0^2}, \quad (2)$$

где $\sigma_{окр}$ – остаточные напряжения, МПа; E – модуль упругости, ГПа; r – текущий радиус кольца, мм; r_0 – средний радиус кольца, мм; Δh – величина деформации колец, мм.

На рис. 3 представлена зависимость остаточных напряжений в углепластиках от содержания ПАЭК в матрице.

Как видно из графика, остаточные напряжения в углепластиках снижаются с увеличением содержания ПАЭК в эпоксидной матрице. Вероятно, это связано с увеличением доли неотвержденного эпоксидного олигомера в образцах при увеличении содержания термопласта [8]. Для образца, содержащего в матрице ПАЭК в количестве 20 м.ч., остаточные напряжения снижаются на 50% по сравнению с углепластиком на основе немодифицированного связующего. Снижение остаточных напряжений является несомненным преимуществом, поскольку в этом случае следует ожидать повышения долговечности материала.

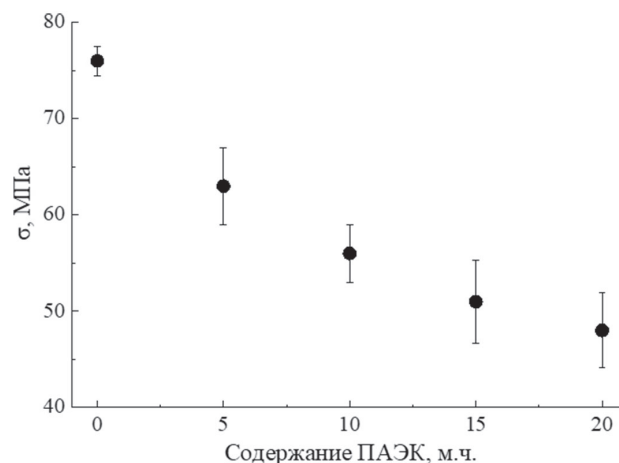


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений в углепластиках от содержания ПАЭК в матрице.

На рис. 4 представлена зависимость прочности при сдвиге углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

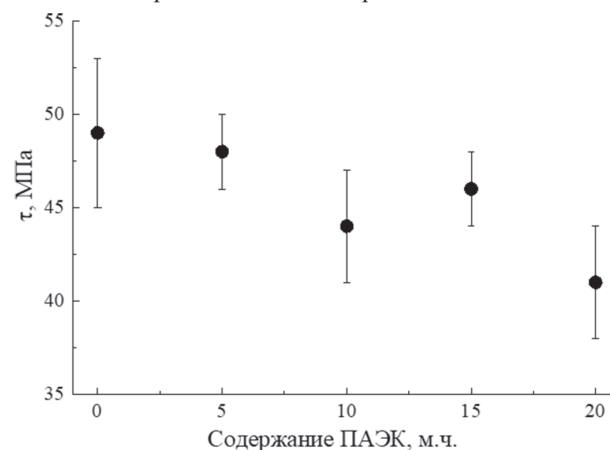


Рис. 4. Зависимость прочности при сдвиге углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

Уменьшение прочности при сдвиге при увеличении содержания ПАЭК в матрице вызвано, вероятно, большей вязкостью модифицированных связующих, т.к. это может ухудшать пропитку волокна, снижать адгезию на границе раздела матрица – волокно и увеличивать пористость углепластика. Именно эта область является уязвимой в слоистых армированных пластиках при механическом воздействии. Наибольшее снижение прочности при сдвиге на 15% по сравнению с углепластиком на основе немодифицированного связующего обнаружено для образца, содержащего 20 м.ч. ПАЭК.

На рис. 5 представлены микрофотографии углепластиков после испытания на сдвиг с полимерными матрицами различного состава.

На микрофотографиях (рис. 5) видны трещины в композиционных материалах после разрушения. Также с увеличением содержания ПАЭК в матрице в углепластиках наблюдается всё больше дискретных волокон, что свидетельствует о вырыве волокна из полимерной матрицы в процессе межслоевого сдвига. Вырыв волокна является одним из механизмов разрушения армированных пластиков. Вероятно, в модифицированных образцах этот механизм наблюдается из-за снижения адгезионной прочности на границе волокно – матрица, т.к. с увеличением содержания модификатора изменяется физическая структура эпоксидного полимера на границе раздела, а адгезия термопластов к углеродному волокну ниже, чем у эпоксидных полимеров [9].

Выводы

Впервые были разработаны углепластики на основе эпоксидной смолы, модифицированной кардовым фталидсодержащим полиариленаэфиркетонном. Показано, что введение термопласта приводит к снижению остаточных напряжений в углепластиках до 65%. Показано, что при содержании ПАЭК в количестве от 5 до 10 массовых частей углепластики характеризуются прочностью при сдвиге около 45 МПа. Методом оптической микроскопии установлено,

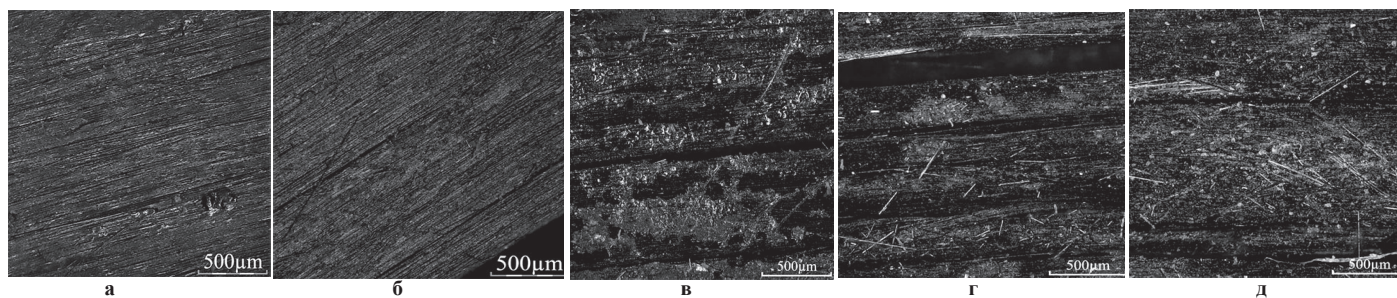


Рис. 5. Микрофотографии углепластиков с различным содержанием ПАЭК: а – 0 м. ч.; б – 5 м. ч.; в – 10 м. ч.; г – 15 м. ч.; д – 20 м. ч.

что углепластики на основе модифицированного эпоксидного связующего разрушаются посредством вырыва армирующего волокна из полимерной матрицы.

Синтез кардового полиарилэнэфиркетона осуществлен в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Изготовление углепластиков и определение физико-механических характеристик осуществлены в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. №125012200641-2).

Литература

1. Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. Handbook of Epoxy Blends. Cham.: Springer. 2017. 1121 p. DOI: 10.1007/978-3-319-18158-5 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18158-5>.
2. Li H., Zhao L., Su K., Feng H., Wang D. et al. A comparative study on the rheological, thermal, and mechanical performance of epoxy resin modified with thermoplastics // Journal of Adhesion Science and Technology. 2020. Vol. 35. N13. PP. 1393–1403. DOI: 10.1080/01694243.2020.1849982.
3. Кутовая И.В., Алексанова А.А., Эрдни-Горяев Э.М., Липатов Я.В., Афанасьева Е.С. и др. Повышение трещиностойкости углепластиков введением термопластичной фазы в эпоксидную матрицу // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. №4. С. 403–412. DOI: 10.31857/S0044461823040114.
4. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R. et al. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // Polymers. 2019. Vol. 11. N3. PP. 461–478. DOI: 10.3390/polym11030461.
5. Solodilov V.I., Bazhenov S.L., Gorbatkina Yu.A., Kuperman A.M. Determination of the interlaminar fracture toughness of glass-fiber-reinforced plastics on ring segments // Mechanics of composite materials. 2003. Vol. 39. PP. 407–414. DOI:10.1023/B:MOCM.0000003291.33589.df.
6. De Araujo Thomaz W., Miyaji D. Y., Possan E. Comparative study of dynamic and static Young's modulus of concrete containing basaltic aggregates // Case Studies in Construction Materials. 2021. Vol. 15. P. e00645. DOI: 10.1016/J.CSCM.2021.E00645.
7. Бабаевский П. Г. и др. Термопласты конструкционного назначения /под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1975. 240 с.
8. Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Атамас К.А., Константинова Д.А., Алешина В.Х. и др. Вязкоупругие свойства модифицированных эпоксидных полимеров и углепластиков на их основе // Химическая промышленность сегодня. 2024. №5. С. 74 – 80. EDN: DRGRLV.
9. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. 6-е изд. / под ред. академика А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2024. 712 с. ISBN: 978-5-91844-136-5.

Анализ свойств отходов композиций непластифицированного ПВХ

Analysis of waste properties of unplasticized PVC composites

Я.А. ТИМАНЦЕВ, К.О. ТРЕТЬЯКОВА, Н.Н. ТИХОНОВ, В.С. ВЛАСОВ, А.А. КОЗАЕВА

Y.A. TIMANTSEV, K.O. TRETYAKOVA, N.N. TIKHONOV, V.S. VLASOV, A.A. KOZAEVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

yaroslav023@mail.ru

На сегодняшний день отходы изделий из непластифицированного поливинилхлорида из всех крупнотоннажных пластиков менее всего пригодны для вторичной переработки ввиду различных деградиционных процессов, протекающих при повторной переработке. В работе были изучены доступность отходов поливинилхлорида в РФ, а также механические и технологические свойства основной фракции отходов композиций непластифицированного поливинилхлорида. Установлено, что процесс рециклинга отходов данного полимера может быть затруднён без дополнительного введения стабилизирующего химического комплекса.

Ключевые слова: поливинилхлорид, рециклинг, полимерные отходы, вторсырьё

To date, waste products from unplasticized polyvinyl chloride of all basic plastics are the least suitable for recycling due to various degradation processes occurring during recycling. The availability of waste polyvinyl chloride in the Russian Federation, as well as mechanical and technological properties of the main fraction of waste compositions of unplasticized polyvinyl chloride were studied in this work. It was found that the process of recycling of this polymer waste can be difficult without additional introduction of stabilizing chemical complex.

Keywords: polyvinyl chloride, recycling, polymer waste, recyclable materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-61-64

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из старейших термопластичных полимеров. С начала промышленного синтеза ПВХ в середине XX столетия объем его производства постоянно увеличивался, и в 2019 г., по данным Организации экономического сотрудничества и развития OECD, достиг показателя в 51,4 млн тонн [1], при этом, по данным отечественных исследований, в минувшем десятилетии средний темп роста спроса на ПВХ в мире составил порядка 3% в год [2]. На сегодняшний день ПВХ продолжает удерживать одну из лидирующих позиций среди крупнотоннажных полимеров, занимая третье место в мире (после полипропилена и полиэтилена низкого давления) по объемам производства и потребления, которые, по разным оценкам экспертов, превысили 60 млн тонн в год [3].

ПВХ в основном применяется при производстве строительных материалов и изделий. По данным исследования IHS Markit, проведенного в 2021 г. [4], наибольшая доля (порядка 80%) изделий производилась из непластифицированного ПВХ (ПВХ-Н): трубы и фитинги занимали 45% от общей доли изделий ПВХ, листы и жесткие пленки – 18%, жесткие профили технического назначения (такие как оконная рама) – 16%. При этом в секторе профилей и труб из жесткого ПВХ в последнее время наблюдается тенденция к расширению ассортимента продукции с применением вторично переработанных сырьевых компонентов. Однако, согласно оценкам Министерства природных ресурсов и экологии РФ, доля переработки отходов поливинилхлорида в РФ находится на текущий момент на низком уровне и составляет лишь 10% [5].

Столь существенная разница между объемами производства ПВХ и количеством образующихся его отходов главным образом обусловлена длительным сроком эксплуатации изделий из ПВХ. Из них примерно от 70% до 80% – это изделия длительного пользования, которые попадают в поток отходов лишь спустя несколько лет или десятилетий, и, таким образом, становятся доступными для переработки только через достаточно длительное время. Исходя из этого, можно заключить, что в ближайшее десятилетие стоит ожидать увеличения доли отходов ПВХ, поскольку срок службы многих изделий из ПВХ подходит к концу.

В связи с этим перед переработчиками пластмасс окончательно формируется задача по разработке новых методик вторичной переработки отходов ПВХ. На сегодняшний день вторичной переработке подвергаются в основном однородные производственные

отходы ПВХ – производители включают отходы собственного производства в состав композиций, но в данном случае ПВХ-фракция в составе твердых коммунальных отходов (ТКО) остаётся практически постоянной.

Для разработки рекомендаций по переработке отходов ПВХ авторами статьи был проведен анализ доступных отходов ПВХ на рынке вторичных полимерных материалов в РФ на базе предприятия ООО «ПромПласт», находящегося во Владимирской области в пос. Суромна Суздальского района. Основной деятельностью этого предприятия является производство композиций ПВХ и выпуск рециклата непластифицированных и пластифицированных отходов ПВХ от 250 до 300 тонн в месяц суммарно. В ходе работы был организован сбор данных по отходам ПВХ, поступившим на производство ООО «ПромПласт» за период с 01.03.2020 по 20.11.2021, и проведен их анализ по типу и количеству основных фракций отходов ПВХ, доступных на рынке вторичных полимерных материалов в РФ. Поскольку региональные источники и количество отходов ПВХ различны, то достаточно трудно спрогнозировать место и время закупки предприятием различных типов отходов ПВХ в неограниченных объемах по всей территории РФ. На основе этого авторы статьи допускают, что данные анализа можно экстраполировать и считать верными для масштабов всей страны.

На рис. 1 показана структура распределения отходов ПВХ по типу материалов, доставленных на предприятие за рассматриваемый период.

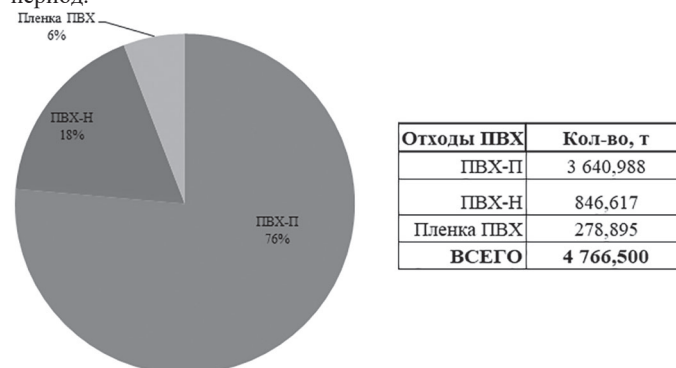


Рис. 1. Структура распределения отходов ПВХ по типу материалов, доставленных на предприятие за период 01.03.2020 г. по 20.11.2021 г.

За указанный период всего на предприятие поступило 4766,50 т отходов ПВХ, из которых наибольшую долю (79%) составляют пластифицированные отходы ПВХ (ПВХ-П) в количестве 3640,99 т. Композиции ПВХ-П в основном представляют собой отходы кабельной продукции в виде фрагментов оболочки и изоляции проводов и кабелей, произведенных из пластиков ПВХ различных марок. На производстве также ведётся разделение отходов ПВХ-П на следующие фракции:

- отходы оболочки ПВХ (производятся в основном из пластика марки О-40 по ГОСТ 5960);
- отходы изоляции ПВХ (производятся в основном из пластика марки И-40-13 по ГОСТ 5960);
- отходы ПВХ трудногорючие (производятся в основном из марок пластика пониженной пожарной опасности для кабельных изделий по ГОСТ 59707).

Поскольку приведенные выше марки пластиков в основном характеризуются различным соотношением ПВХ / карбонат кальция, дальнейшее фракционирование в рамках текущего исследования было признано нецелесообразным.

Стоит отметить, что отходы пластифицированных композиций ПВХ могут без особых усилий быть подвергнуты вторичной переработке ввиду присутствия в композиции пластификаторов, которые облегчают процесс переработки, выполняя роль внутренних смазок и частично со-стабилизатора композиции [6] без значительной потери уровня физико-механических характеристик. Для материалов данного типа сложность вторичной переработки в основном представляется в отделении целевых компонентов от прочих полимерных (отходы полиэтилена, термопластичного и сшитого, и безгалогенных композиций, активно применяемых на текущий момент в кабельной промышленности) и различных механических примесей, к которым относятся примеси металлов (нержавеющая сталь, медь, фехраль, нихром и прочие сплавы), которые могут оставаться в отходах кабеля в случае некачественного процесса сепарации металла из отходов, грязь, песок, инородные предметы. В связи с этим вопрос вторичной переработки отходов ПВХ-П может быть решён посредством разработки единой методики механической сепарации целевой фракции материала из состава ТКО и их дальнейшей очистки.

Однако изложенный выше подход не может быть применим к отходам непластифицированных композиций ПВХ (ПВХ-Н), поскольку при их вторичной переработке наблюдается активная деструкция материала по сравнению с отходами ПВХ-П, из-за чего необходима их дополнительная стабилизация и модификация.

Доля непластифицированных отходов ПВХ, поступивших на ООО «ПромПласт» в рассматриваемый временной период, составляет 16% (846,62 тонны в массовом выражении) и представляет собой смесь жестких профилей ПВХ различного назначения (рис. 2).

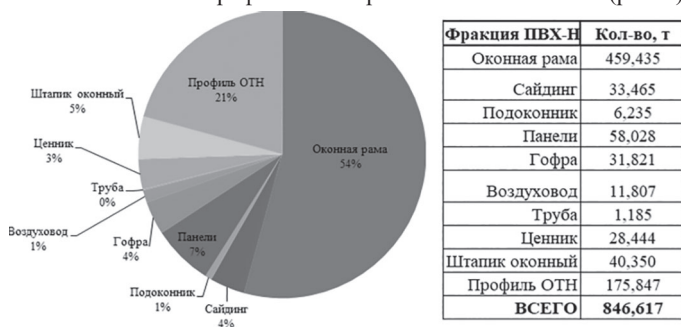


Рис. 2. Структура распределения отходов Н-ПВХ за рассматриваемый период.

Оконная рама – 54% (459,44 т) – представляет собой основные отходы при демонтаже окон ПВХ, характеризуется относительно низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,5 г/см³), высокими показателями УФ-стойкости, морозостойкости и ударопрочности, содержит примеси металла и каучука;

Панели – 7% (58,03 т) – представляют собой отходы декоративного профиля, применяемого в основном внутри зданий и сооружений, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), довольно высокими показателями ударопрочности, могут содержать декоративный рисунок с защитным ламинированным слоем;

Штапик оконный – 5% (40,35 т) – представляет собой дополнительный отход оконных ПВХ-рам, характеризуется высоким содержанием карбоната кальция (плотность не менее 1,8 г/см³) и низкими показателями ударопрочности;

Гофрированная труба – 4% (31,82 т) – представляет собой отходы гофрированных труб ПВХ серого и белого цветов, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), могут содержать примеси металла и иных полимеров (например, полиэтилена низкого давления – ПЭНД);

Цепник – 3% (28,44 т) – представляет собой отходы прозрачного профиля для крепления цепника, характеризуются низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,4 г/см³) и высоким показателем ударопрочности, может содержать примеси скотча и бумаги;

Воздуховоды – 1% (11,81 т) – представляют собой отходы профиля, предназначенного для транспортировки воздуха, применяются в системах кондиционирования, характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³), достаточно объёмные, что затрудняет их транспортировку и дальнейшую переработку;

Подоконник – 1% (6,24 т) – представляет собой дополнительный отход при демонтаже окон ПВХ, характеризуется высоким содержанием карбоната кальция (плотность не менее 1,8 г/см³) и низкими показателями ударопрочности; внутренние перегородки изделия могут быть выполнены из вторичных материалов;

Труба – менее 1% (1,19 т) – представляет собой отходы канализационных труб ПВХ, применяемых в основном внутри зданий и сооружений; характеризуются относительно невысоким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,6 г/см³) и высокими показателями механических свойств, достаточно объёмные, что осложняет транспортировку и дальнейшую переработку;

Различные профили общего технического назначения (ОТН) – 21% (175,85 т) – представляют собой прочие профили технического назначения из ПВХ (к примеру, багет для систем крепления натяжного потолка), выделение которых в отдельные самостоятельные категории нецелесообразно из-за незначительных объемов поставок.

Ввиду сложности химизма процесса вторичной переработки отходов ПВХ-Н и отсутствия каких-либо рекомендаций к переработке, как в отечественных, так и в зарубежных источниках, авторами статьи было принято решение о дальнейшем детальном изучении физико-механических свойств отходов вторичной композиции на примере материала для оконной рамы в целях разработки единых подходов и рекомендаций к переработке отходов ПВХ-Н.

Объектом исследования в данной работе являются ранее экструдированные оконные профили ПВХ, демонтированные после эксплуатации в естественных климатических условиях в различных регионах РФ. Профили имеют неизвестный состав. Отбор образцов профилей производился в хаотичной последовательности в различное время.

Для подготовки образцов отобранные профили были сначала вручную очищены от механических загрязнений в виде монтажной пены, резинового уплотнителя и металлических элементов конструкций. Далее перебранные и очищенные профили были измельчены на шредере до размера фракции не более 40 мм с последующим измельчением на однороторной дробилке с шириной вала 800 мм до размера фракции не более 10 мм.

Затем измельченные отходы оконного профиля были отгранулированы на линии грануляции композиций ПВХ на базе двухшнекового конического экструдера марки SJZ-65/132 (Китай), оснащенного узлом фильтрации расплава, при температурах переработки от 140°C в первой зоне экструдера и до 150°C в зоне экструзионной фильеры и нагрузке на привод экструдера 37 А. Размер ячейки фильтрующих металлических сеток составил 0,30 мм.

Далее из полученных гранул были экструдированы образцы профилей различной геометрии для определения физико-механических характеристик материала.

Элементный состав образцов исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на универсальном рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре БРА-135F (Россия) выборочно на четырех образцах.

Измерение плотности образцов композиций ПВХ-Н осуществляли по ГОСТ 15139 методом гидростатического взвешивания в водной среде выборочно на 10 образцах профиля, экструдированного из отходов.

Механические свойства определяли на универсальной испытательной машине (прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262 на образцах типа 5А и скорости испытания 25 мм/мин, модуль упругости при растяжении – как отношение прочности при растяжении к деформации при растяжении) Tinius Olsen 50 ST (Китай) для всех 20 исследуемых образцов. Образцы для исследования были вырублены из лицевой стенки профилей в направлении его продольной оси.

Исследование термостабильности ПВХ-композиций проводили по ГОСТ 14041 с применением индикатора «Конго красный» при температуре 200°C на образцах профилей, экструдированных из переработанной композиции отходов ПВХ.

Состав непластифицированной композиции ПВХ может состоять более чем из 10 химических компонентов [7] и определяется рецептурой, утверждённой для каждой группы изделий при производстве определенным переработчиком (производителем). В связи с этим была предпринята попытка унификации состава исследуемых композиций методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Результаты исследования элементного состава приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты РФА для образцов отходов профилей оконных рам.

Элемент	Количественный результат, %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Ca	9,015	13,800	14,547	8,716
Cl	85,183	81,881	82,306	85,190
Pb	1,359	1,292	0,024	1,374
Zn	0,024	0,083	0,149	0,023
Ti	4,392	2,916	2,944	4,670
Cu	0,027	0,028	0,029	0,027

Основными элементами, присутствующими в составе исследуемых композиций, являются (перечислены в порядке уменьшения концентрации):

Cl – один из основных элементов винилхлорида. В экструзии профилей оконной рамы в основном применяется суспензионный поливинилхлорид с константой Финкентчера порядка 66–68 [8]; Ca – присутствует в составе композиции в составе измельченного микроальцита (CaCO_3) и выполняет функцию наполнителя;

Ti – присутствует в составе композиции в виде диоксида титана (TiO_2) и выполняет функцию белого пигмента и дополнительного УФ-стабилизатора;

Pb – присутствует в составе композиции в виде различных солей свинца (двух- и трехосновные сульфаты свинца, нейтральный стеарат свинца и пр.), выполняющих функцию стабилизатора композиций ПВХ;

Zn – вероятнее всего, присутствует в составе композиции в виде оксида цинка (ZnO) и выполняет функцию отбеливателя. Также Zn может присутствовать в составе бессвинцового стабилизирующего комплекса на основе солей Ca/Zn для снижения токсикологического воздействия на организм человека тяжелых металлов, но авторы исследования считают это маловероятным, поскольку в составе исследуемых образцов были обнаружены следы свинца, что делает применение бессвинцовых стабилизаторов нецелесообразным; Cu – вероятнее всего, присутствует в составе композиции в виде солей меди и выполняет функцию синего пигмента для придания более холодного оттенка профилю.

Исходя из полученных данных, можно составить ориентировочную усредненную рецептуру непластифицированной ПВХ композиции из отходов оконной рамы ПВХ в РФ на текущий момент (таблица 2).

Для дополнительного подтверждения степени наполнения композиций мелом были выборочно произведены проведены замеры плотности нескольких образцов. Данные замеров приведены на рис. 3.

Плотность образцов из новых оконных рам составила 1,45 г/см³, что соответствует соотношению ПВХ/ CaCO_3 = 100/15 [7]. Это

частично подтверждает установленный ранее состав рецептур. Однако результаты отдельных измерений плотности образцов, полученных из отходов оконных рам, свидетельствуют о наличии профилей с уровнем наполнения мелом ПВХ/ CaCO_3 = 100/0 (поскольку плотность ненаполненной суспензионной смолы ПВХ равна 1,40 г/см³, плотность микроамора 2,74 г/см³). Можно предположить, что в исследуемых образцах присутствуют микропоры, которые способны оказывать влияние на результаты анализа. Возникновение пор может быть связано с протеканием деструкционных процессов в профилях ПВХ-Н при естественном старении и, как следствие, вымыванием частиц микропластика или отдельных компонентов композиции с поверхности профиля. Данную гипотезу подтверждают полученные значения плотностей для образцов 3 и 8, которые ниже теоретически допустимых.

Таблица 2. Усредненный состав отходов оконной рамы ПВХ в РФ.

Компонент	Фактический состав, м.ч.	Состав, рекомендуемый для европейского региона, м.ч.
Смола суспензионного ПВХ К = 66–68	100,0	100,0
Наполнитель CaCO_3	10,6–17,1	5,0–10,0
Свинцовый стабилизатор	1,5–1,6	4,1
Пигмент белый TiO_2	3,4–5,5	4,0–7,0
Отбеливатель ZnO	0,3–0,18 (обратно пропорционально концентрации TiO_2)	1,00
Пигмент синий	0,3	–

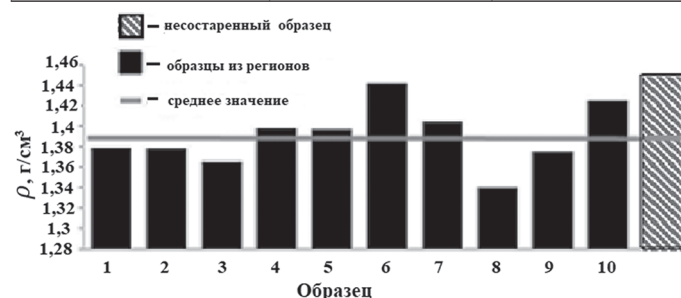


Рис. 3. Статистика значений плотности образцов исследуемых экструдированных отходов рам.

Из сравнительного анализа составов (фактического и рекомендуемого для европейского региона России [9]) видно, что фактически доля наполнителя в исследуемых композициях превышает рекомендуемые нормы в 2–3 раза, содержание свинцового стабилизатора – меньше в 2,5 раза, что может объясняться расходом стабилизатора в течение всего времени эксплуатации [8], а содержание TiO_2 – почти на нижнем уровне. Экономии компонентов и более высокое содержание мела в усредненной композиции ПВХ для оконной рамы ПВХ в РФ можно объяснить экономией компонентов (добавок), ввозимых в РФ из стран Евросоюза порядка 20–25 лет назад, а также тенденцией к удешевлению композиции за счёт дополнительного введения мела. Стоит также отметить, что для образца 3 наблюдается остаточное содержание свинцового стабилизатора значительно меньше рекомендуемых 2–3 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ [6], следовательно, последующая переработка такого материала без добавления стабилизирующего комплекса является затруднительной.

Данные о механических характеристиках исследуемых образцов приведены на рисунках 4 и 5. При анализе показателей механических свойств двадцати образцов профилей на основе вторичного непластифицированного ПВХ, изготовленного из отходов оконных рам, наблюдается следующая картина: прочность при растяжении в среднем составляет 40 МПа, что выше минимального значения требований ГОСТ 30673 (не менее 37 МПа), а также не столь значительно отличается от прочности образцов первичной не составленной композиции для оконной рамы, которая составляет порядка 45 МПа.

Относительное удлинение изменяется в пределах от 4,1% до 9,6% и в среднем составляет 7%, что значительно ниже, чем у об-

разцов, изготовленных из несостаренной рамы, для которых относительное удлинение при растяжении равняется 12,4% (рис. 5).

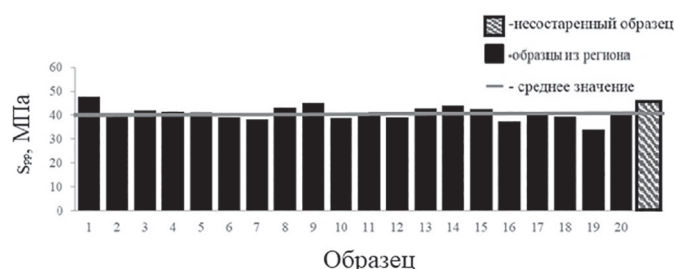


Рис. 4. Статистика значений прочности при растяжении образцов из экструдированных отходов рам.

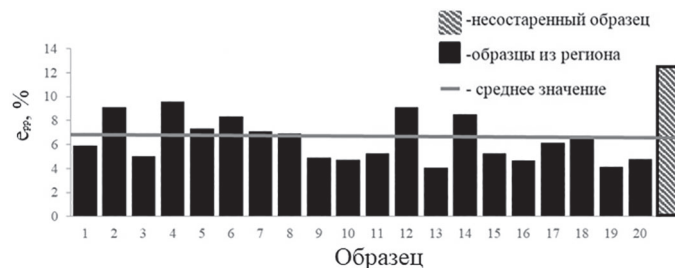


Рис. 5. Статистика значений относительного удлинения при растяжении образцов из экструдированных отходов рам.

Причиной ухудшения механических свойств является естественное старение материала в ходе эксплуатации. Снижение прочности объясняется появлением (в ходе деструкции) гидрофильных соединений: альдегидов и кетонов, из-за которых в изделии образуются микротрещины и начинается эрозия материала. Естественное УФ-излучение вызывает образование свободных радикалов в ПВХ, что может приводить к разрыву связей в молекулярной цепи ПВХ, выделению газообразного хлористого водорода и образованию новых двойных связей. Затем происходит фотоокисление, в ходе которого образуются сшивки за счёт кислородных мостиков [10].

Поскольку прочность при растяжении – величина менее «чувствительная» к параметрам макроструктуры образцов, она изменяется в незначительной степени, в то время как относительное удлинение является определяющей величиной: данная характеристика более полно отображает изменение макроструктуры образцов и деформационных свойств материала [11]. Таким образом, композиции ПВХ-Н под влиянием атмосферных воздействий становятся более хрупкими, что подтверждается заметным снижением значений относительного удлинения при растяжении.

Определяющую роль играет термостабильность ПВХ-Н при температуре переработки, поскольку он крайне подвержен деструктирующему воздействию нагрева. Результаты исследования статической термостабильности по методу «Конго красный» (ГОСТ 14041) образцов отходов оконной рамы ПВХ-Н представлены в таблице 3.

Таблица 3. Данные термостабильности экструдированных отходов ПВХ-рам по методу «Конго красный».

Образец	Термостабильность, мин
Первичный	16,23
1	8,56
4	7,03
5	9,21

Как и следовало ожидать, термостабильность исследуемых экструдированных образцов отходов оконной рамы примерно в 2 раза ниже, чем для несостаренного образца. Это связано с расходом стабилизатора в период эксплуатации изделия. Различия по времени термостабильности между образцами вторичных продуктов не столь существенны и объясняются различной степенью деструкции материалов.

Заключение

В ходе работы был проведен анализ литературных данных по доступности отходов пластифицированных и непластифицированных композиций на основе ПВХ в РФ и объемам их переработки во вторичные материалы. Основную долю (79%) отходов ПВХ составляют отходы кабельного производства (ПВХ-П), более пригодные к дальнейшей повторной переработке, чем отходы жестких профилей ПВХ.

Наибольший исследовательский интерес представляют отходы непластифицированного ПВХ (ПВХ-Н) ввиду сложности дальнейшей переработки и отсутствию на текущий момент рекомендаций по технологии их рециклинга.

Основную долю (54%) отходов ПВХ-Н занимают отходы оконной рамы, образующиеся в результате демонтажа окон ПВХ, характеризующиеся относительно низким содержанием карбоната кальция (плотность не более 1,45 г/см³) и наличием солей свинца в составе композиции.

Прочность при растяжении экструдированных образцов из рам на основе отходов ПВХ в среднем составляет 40 МПа и соответствует требованиям ГОСТ 30673, однако относительное удлинение при растяжении в среднем составляет 7%, что значительно ниже, чем у образцов, изготовленных из несостаренной рамы, что связано с деструкционными процессами, протекающими в период эксплуатации изделий. Содержание стабилизатора в исследуемых образцах отходов рамы ПВХ в среднем за период эксплуатации сократилось вдвое и является достаточным для последующей переработки. Однако существует вероятность попадания образцов с остаточным содержанием стабилизатора на критическом уровне, для которых последующая переработка может оказаться затруднительной без введения стабилизирующего комплекса. В связи с этим разработка комплекса добавок, улучшающих физико-механические, а также технологические свойства композиций на основе вторичного ПВХ-Н, является актуальной задачей.

Литература

1. OECD Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options // OECD Publishing. 2022. Paris.
2. Волкова А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров. 2020. М.: НИИ ВШЭ. Центр развития. 74 с.
3. Андреева В.К. Мировой рынок поливинилхлорида // Полимерные материалы. 2023. №3. С 38–43.
4. Global Plastics and Polymers [Электронный ресурс] // IHS Markit: официальный сайт компании. URL: <http://www.ihs.com> (дата обращения 14.04.2021).
5. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. 2018. М.: НИИ ВШЭ. Центр развития. 87 с.
6. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Ричарда Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. 2-е изд. СПб: Научные основы и технологии. 2009. 606 с. ISBN 978-5-91703-008-1.
7. Уилки Ч., Саммерс Дж., Дэниэлс Ч. Поливинилхлорид: Справочник / перевод с английского под ред. Заикова Г.Е. СПб: Профессия, 2012. 728 с. ISBN: 978-5-93913-153-7.
8. Поливинилхлорид суспензионный [Электронный ресурс] ТД Башхим: официальный сайт компании. URL: <http://www.td-bkh.ru/products/36> (дата обращения 14.04.2021).
9. Wypych G. PVC Formulary. 3rd Edition. ChemTec Publishing. 2020. 410 p. ISBN: 978-1-927885-63-5.
10. Rabinovitch E.B., Summers J.W., Northcott W.E. Changes in properties of rigid PVC during weathering // Journal of Vinyl and Additive Technology. 1995. Vol. 15, Issue 4. PP. 214–218. DOI: 10.1002/vnl.730150407.
11. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие 3-е изд., испр. СПб: Лань. 2021. 368 с. ISBN 978-5-8114-1779.