

2025 №6

декабрь

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ
МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства

- ◇ Изменение физико-механических свойств интумесцентных полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида при введении твердофазных антипиренов.
А.А. Галигузов, А.А. Сердан (младш.), Н.В. Яшин, В.В. Авдеев

3

- ◇ Сорбционно-диффузионные свойства смесей некоторых полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта.
К.Б. Вернигоров, В.И. Машуков, Б.Н. Юсупов, С.Н. Русанова, Н.Е. Темникова, Р.Р. Салахутдинов, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов

9

- ◇ Стеклонаполненные ПКМ на основе смесей ПФС с алифатическими полиамидами.
А.Т. Эргашев, А.В. Саморядов, Е.В. Калугина

14

- ◇ Определение оптимального значения коэффициента потока для повышения качества изделий из АБС-пластика, получаемых методом FDM-печати.
А.З. Саитгалиева, Ю.А. Савицкая, А.А. Юркин, К.И. Харламова

18

- ◇ Полиуретановые гель-электролиты на основе фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов.
Р.С. Давлетбаев, А.А. Низамов, О.В. Ярмоленко, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева

21

Синтез и технология

- ◇ Термостойкая эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.
Э.Т. Асланова, А.А. Гараева, С.Я. Гейдарова, В.О. Атакишиева

24

- ◇ Влияние бисфенолов при синтезе суперконструкционных термопластов различного строения.
Т.И. Андреева, Т.Н. Прудскова, В.М. Гуреньков, В.А. Сагомонова, Л.В. Чурсова, И.Д. Симонов-Емельянов

27

- ◇ Растворимые полиариленэфиримиды на основе бис(п-аминофенокси) ариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов).
Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, Э.А. Азоева

32

Сырье и вспомогательные материалы

- ◇ Влияние добавки цианурата меламина на горючесть и физико-механические свойства ПА-6.
Т.А. Борукаев, А.Х. Саламов

37

- ◇ Бензоксазиновое связующее для создания трудногорючих и пожаробезопасных стеклопластиков, полученных по технологии VaRTM.
Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, И.Ю. Кутергина, Д.И. Воробьева, Л.А. Соболева, А.М. Арутюнова

41

- ◇ Влияние силанизации диоксида титана на свойства полимерных концентратов.

Д.А. Капличенко, Д.А. де Векки

45

Переработка

- ◇ Влияние молекулярной массы олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата на свойства конструкционных смол для стереолитографии.

Л.Д. Болотова, А.А. Муравский, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров

49

- ◇ Научно-техническая разработка ресурсоэнергосберегающей технологии с роторно-центробежным агрегатом комбинированного действия.
В.С. Севостьянов, Н.Т. Шеин, В.В. Оболонский, П.Ю. Горягин, А.П. Гаевой

52

Анализ и методы расчёта

- ◇ Определение и прогнозирование адгезионных свойств клеев на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов, модифицированных поверхностно-активными веществами.
М.Д. Козорез, В.А. Кузнецов, С.В. Котова, Л.Р. Люсова, Ю.А. Наумова

57

Применение

- ◇ Высокотехнологичные легкие литевые полимерные композиционные материалы с полыми стеклянными микросферами на основе термопластов.
И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Трофимов, Д.А. Ермалаев, Д.А. Трофимов, С.И. Шалгунов, А.А. Юркин, А.А. Пыхтин, К.И. Харламова, Ю.А. Савицкая, С.С. Зайцев

61

Экология

- ◇ Сравнительный анализ рыночных образцов компостируемых термопластичных пленок.
Л.Н. Студеникина, А.В. Протасов, А.А. Мельников, Ю.М. Нечёсова, Н.Ю. Санникова

67

Памяти товарища

- ◇ **Эрик Леонидович Калинин.** 1932–2025

72

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

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

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

д.т.н., проф. В.П. Луконин

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Подписано в печать 17.12.2025 г.

Формат 60х90/8

Печать цифровая

Уч.-изд. листов 10

Тираж 500 экз.

Заказ 1245

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

тел.: +7 495 478-10-78

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Возрастное ограничение **16+**

Цена свободная

Изменение физико-механических свойств интумесцентных полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида при введении твердофазных антипиренов

The influence of solid-phase fire retardants on the physical and mechanical properties of intumescent polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride

А.А. ГАЛИГУЗОВ, А.А. СЕРДАН (МЛАДШ.), Н.В. ЯШИН, В.В. АВДЕЕВ

A.A. GALIGUZOV, A.A. SERDAN (JR.), N.V. YASHIN, V.V. AVDEEV

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
agaliguzov@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования изменения физико-механических свойств полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида различного состава при введении твердофазных антипиренов в процессе переработки экструзией. В качестве комплексного антипирена была использована смесь окисленного графита и ультрадисперсного гидроксида алюминия. Установлено влияние нескольких факторов на изменение физико-механических свойств: молекулярной массы полимера, содержания низко- и высокомолекулярного пластификатора, гранулометрического состава окисленного графита в составе комплексного антипирена.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор, антипирен, окисленный графит, прочность при растяжении, твердость, плотность, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, интумесцентные материалы

The paper presents the results of a study of changes in the physical and mechanical properties of polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride of various compositions with the introduction of solid-phase flame retardants during extrusion processing. A mixture of oxidized graphite and ultrafine aluminum hydroxide was used as a complex flame retardant. Several key factors influencing the changes in physical and mechanical properties have been identified: the molecular weight of the polymer, the content of low and high molecular weight plasticizer, and the granulometric composition of oxidized graphite in a complex flame retardant.

Keywords: polyvinyl chloride, plasticizer, fire retardant, expandable graphite, tensile strength, hardness, density, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, intumescent materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-3-8

Введение

В настоящее время огнезащитные материалы (ОЗМ) на основе поливинилхлорида (ПВХ) нашли широкое применение при создании изделий для пассивной огнезащиты промышленных и жилых зданий и сооружений [1–3]. ПВХ является негорючим полимером с высоким кислородным индексом (до 49%) [4], однако это достаточно жесткий полимер, и при создании изделий на его основе, в особенности, рулонных материалов и эластичных профилей, необходимо введение низкомолекулярных горючих пластификаторов, которые приводят к снижению кислородного индекса до 19–22% [5]. Для создания ОЗМ на основе пластифицированного ПВХ необходимо введение твердофазных антипиренов и интумесцентных материалов: окисленного графита, способного к резкому расширению при термическом ударе, гидроксидов металлов, разлагающихся при термоллизе, триоксида сурьмы, соединений цинка, веществ, снижающих дымообразующую способность, и других [1–3, 6]. В таких материалах интумесцентный графит выполняет двойную функцию: он является как интумесцентным компонентом, способным к многократному вспениванию, так и эффективным антипиреном, при разложении которого образуются негорючие газы, вода, а также углекислый газ, содержание которых в продуктах разложения окисленного графита достигает 60 масс.% [1, 2, 7]. Применительно к рулонным ОЗМ, для определения их эффективности как средства пассивной огнезащиты используют несколько характеристик: степень вспенивания, воспламеняемость, прочность пенококкса, физико-механические свойства материала и/или произведенного из него огнезащитного изделия. Последние, как правило, характеризуются эластичностью, которая важна при создании гибких рулонных материалов. Изменение физико-механических свойств материала при введении наполнителей является мерой их совместимости с полимерной матрицей [8–10].

Использование наполнителей в различных полимерных материалах обусловлено необходимостью изменения свойств, требуемых при создании конечных изделий. При модификации свойств полимерных материалов на основе ПВХ широко используются различные наполнители – инертные и активные. Первые снижают массу горючего компонента, вторые – влияют на химизм разложения полимера [11]. При выборе наполнителя руководствуются его физико-химической совместимостью с полимером, в обеспечении которой большую роль играет адгезия на границе раздела фаз полимер – наполнитель [12].

ПВХ – это полярный полимер, который имеет высокое содержание хлора (от 56,7 до 74,0 масс.% [13]) и хорошо совмещается со многими минеральными наполнителями. Для высокого наполнения полимера требуется использование компатибилизаторов и/или обработка аппретами [14, 15]. Способ повышения прочности межфазной границы основан на увеличении количества гидроксильных групп на поверхности наполнителя [16–18], для этого используются различные модификаторы с их высоким содержанием: β -циклодекстрин [16], Ca(OH)_2 , осажденный на поверхность наполнителя [17], хитозан [18]. Модификация приводит к увеличению межфазной адгезии и, как следствие, улучшению физико-механических свойств материала. ПВХ обладает слабыми кислотными свойствами, при этом его α -водородные атомы могут формировать связь с протон-акцепторными веществами [19]. На поверхности раздела фаз ПВХ взаимодействует с наполнителями, имеющими основные свойства поверхности (CaCO_3 , гидроксидами металлов). В частности, гидроксиды металлов (Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 и Mg(OH)_2) являются примерами наполнителей, которые содержат реакционноспособные –ОН-группы, благодаря которым при совмещении с ПВХ образуется прочная связь на границе раздела фаз. Напротив, наполнители, поверхность которых обладает явно

Таблица 1. Фракционный состав (масс.%) частиц бисульфатного окисленного графита марки EG-250 (мм) (по данным ситового анализа, ГОСТ 18318 – 94).

+1,0	–1,0...+0,63	–0,63...+0,4	–0,4...+0,315	–0,315...+0,2	–0,2...+0,16	–0,16...+0,1	–0,1...+0,05	–0,05
0	0	0,5	1,7	54,8	27,4	0,1	13,9	1,5

выраженными кислотными свойствами, показывают плохую совместимость с ПВХ [14].

Для создания негорючих гибких материалов на основе ПВХ используется широкий ряд антипиренов различной природы и состава, которые обладают как кислотными (полифосфат меламина, фосфат и полифосфат аммония, цианурат меламина), так и основными свойствами (Sb_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3). Бисульфатный окисленный графит (ОГ) широко применяется для интумесцентных ОЗМ. В зависимости от природы, содержания остаточного интеркалята и наличия функциональных групп его показатель кислотности может изменяться в широком интервале.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния комплексного антипирена, содержащего бисульфатный окисленный графит и ультрадисперсный гидроксид алюминия, на физико-механические свойства огнезащитных материалов на основе пластифицированного ПВХ различного состава.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных огнезащитных материалов были использованы следующие компоненты:

- 1) суспензионный ПВХ по ТУ 20.16.30-001-83385954–2018 с различной молекулярной массой марок 257RF (КФ = 57), 263RB (КФ = 63) и 271PC (КФ = 71);
- 2) пластификатор диоктилфталат (ДОФ) высшего сорта (ГОСТ 8728–88);
- 3) комплексный стабилизатор на основе свинца марки РИТ-МИКС-2040/2 (ТУ 20.59.56-020-21996423–2020);
- 4) стеариновая кислота марки SA1860 (Китай), температура плавления – 52°C;
- 5) бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 (ТУ 38.30328-2008), содержание связанного акрилонитрила 31–35% (ПБНК);
- 6) ультрадисперсный гидроксид алюминия марки TS 303 (ТУ 20.13.25.117-001-23374430–2022), размер частиц D90 – 15 мкм, pH водной суспензии – 9,2;
- 7) бисульфатный окисленный графит (ОГ) марки EG–250 (Китай), степень расщирения – 250 см³/г, выход пенографита – 65%, pH водной вытяжки – 2,9, фракционный состав – см. табл. 1.
- 8) ОГ марки EG–250, фракция (–0,315 +0,2) мм;
- 9) ОГ марки EG–250, фракция (–0,2 +0,16) мм;
- 10) ОГ марки EG–250, фракция (–0,16) мм.

Компоненты 8, 9 и 10 были получены в результате фракционирования компонента 7 на грохотах с ячейкой квадратного сечения соответствующего размера.

В зависимости от рецептуры варьировали несколько параметров: – молекулярную массу ПВХ;

- содержание низкомолекулярного пластификатора – ДОФ;
- содержание высокомолекулярного пластификатора – ПБНК;
- гранулометрический состав ОГ.

Во всех случаях содержание комплексного антипирена составляло 40 масс.% (30% ОГ и 10% гидроксида алюминия), тогда как содержание полимерного материала – 60 масс.%. Содержание ДОФ варьировали в ряду 30–70–110 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Содержание ПБНК в ОЗМ варьировали в ряду от 0 до 20 масс.% с шагом 5%.

Для оценки влияния введения комплексного антипирена на свойства полимерных материалов были получены композиции полимерных (ПМ) и огнезащитных материалов (ОЗМ) смешением в расплаве. Для получения материалов был использован трехстадийный процесс. На первой стадии был получен пластикат ПВХ в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech, Тайвань) при конечной температуре смешения 105–110°C с последующим охлаждением и кондиционированием при комнатной температуре в течение 24 часов. На второй стадии компоненты в виде порошков были смешаны в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS при комнатной температуре при скорости вращения мешалки 1200–1400 об./мин. до получения премиксов. На третьей стадии премиксы ПМ и ОЗМ

были компаундированы и экструдированы на двухшнековом экструдере LTE20-44 (LabTech, Тайвань) ($D_{\text{ш}} = 20$ мм, $L/D = 44$) при температуре 160–165°C с использованием Т-образной плоскощелевой фильеры для получения полотна шириной 48–52 мм и толщиной 1,5–1,6 мм. Для всех составов при экструзии фиксировалась нагрузка на привод шнековой пары. Таким образом были наработаны материалы, указанные в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ПБНК в ОЗМ 5,0 масс.%.

Марка ПВХ	Содержание ДОФ, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ		
	30	70	110
257RF	–	257-70-5	–
263RB	–	263-70-5	–
271PC	271-30-5	271-70-5	271-110-5

Таблица 3. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ДОФ 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

Марка ПВХ	Содержание ПБНК в ОЗМ, масс. %				
	0	5	10	15	20
257RF	–	–	–	–	–
263RB	–	–	–	–	–
271PC	271-70-0	271-70-5	271-70-10	271-70-15	271-70-20

Для полимерных материалов обозначение имеет префикс ПМ, для огнезащитных – префикс ОЗМ (гранулометрический состав ОГ в их составе – см. табл. 1).

Для оценки влияния гранулометрического состава ОГ на физико-механические свойства ОЗМ было получено три материала, в которых компонент 7 был заменен на компоненты 8, 9 или 10 (базовый состав – ОЗМ 271-70-5).

Для антипиренов были определены pH водной суспензии (для $\text{Al}(\text{OH})_3$ – по ГОСТ 21119.3–91) и водной вытяжки (для ОГ – по ГОСТ 17818.6–90).

Исследование состава антипиренов было проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker TENSOR 27 с детектором DLaTGS (Bruker, США) в диапазоне 4000–400 см^{–1} с разрешением 4 см^{–1}. Состав прессованных таблеток с галогенидами щелочных металлов (KBr): соотношение TS-303:KBr = 1:500, соотношение EG-250:KBr = 1:850.

Для образцов полимерных и огнезащитных материалов были определены прочность (σ_t) и относительное удлинение (ϵ_t) при растяжении согласно ГОСТ 270–75. Испытание было проведено при комнатной температуре на образцах типа II с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификация H5K-S, при скорости перемещения 500 ± 50 мм/мин.

Плотность (D) и твердость по Шору А (H_A) экструдированных лент определяли по ГОСТ 15139–69 и ГОСТ 24621–2015 соответственно.

Исследование морфологии частиц антипиренов и полимерных и огнезащитных материалов было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU (TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 В.

Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ образцов ОГ и ультрадисперсного $\text{Al}(\text{OH})_3$, представлены на рис. 1 и 2. Использованные наполнители имеют различные размеры и морфологию частиц: для ОГ характерна чешуйчатая форма с высокой анизотропией формы ($r \approx 20$), в то время как для частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ – высокая изотропия формы ($r < 2$). Частицы обоих наполнителей имеют низкую шероховатость поверхности. Эти наполнители имеют различные показатели кислотности: 2,9 – для ОГ и 9,2 – для $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Оценку химической структуры поверхности частиц наполнителей проводили по ИК-спектрам (рис. 3 и 4).

Согласно ИК-спектру (рис. 3), бисульфатный окисленный графит марки EG-250 характеризуется наличием ряда функциональных групп: О–Н (3438 см^{–1}), карбоксильной –COOH (1388 см^{–1}), карбонильной –C=O (1700 см^{–1}, ароматической C=C группы (1633 см^{–1}).

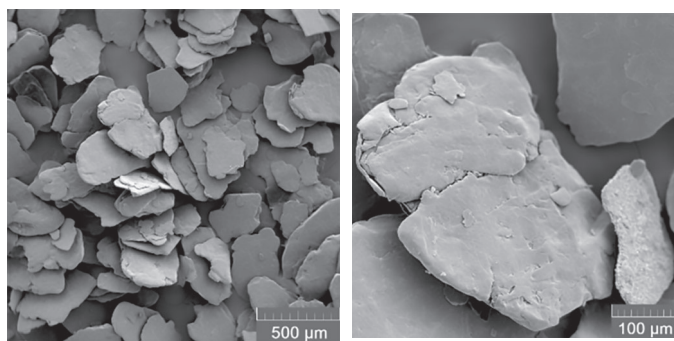


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250.

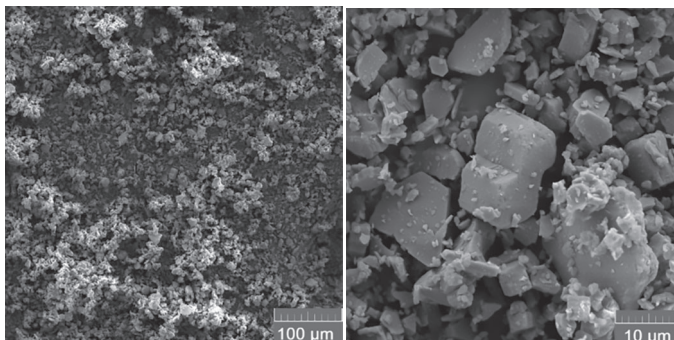
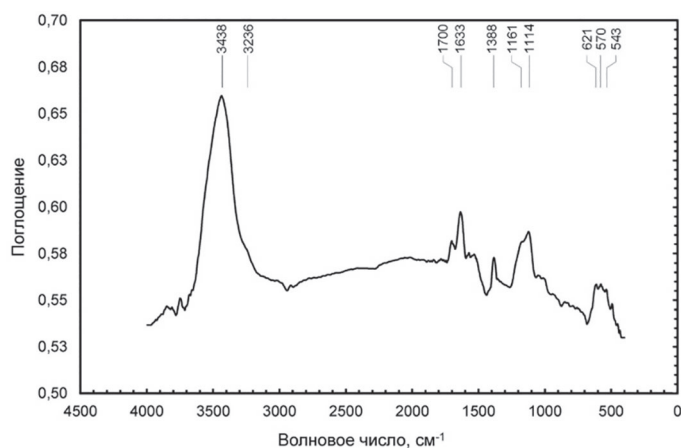
Рис. 2. СЭМ-изображения частиц Al(OH)₃ марки TS 303.

Рис. 3. ИК-спектр поглощения бисульфатного окисленного графита марки EG-250.

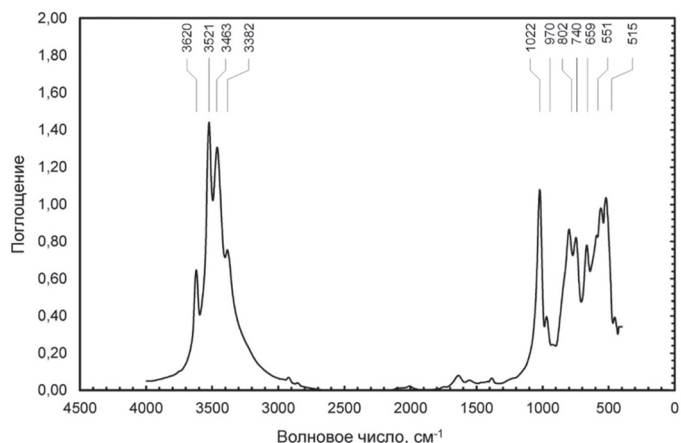


Рис. 4. ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303.

Несколько полос в области 1050–950 см⁻¹ могут соответствовать колебаниям группы S=O, их низкая интенсивность связана с низкой концентрацией этих групп в составе ОГ. Полоса 1114 см⁻¹ может соответствовать как кислородсодержащей группе C–O, так и асимметричным колебаниям SO₄⁻² [20–22]. Гидроксильные группы находятся на поверхности базальных слоев. Судя по высокой интенсивности пика 3438 см⁻¹, их содержание велико.

ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303 характеризуется наличием, главным образом,

полос валентных (в диапазоне от 3620 до 3382 см⁻¹) и деформационных колебаний (1022 и 970 см⁻¹) HO–группы. Полосы в диапазоне от 650 до 515 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям HO–группы и колебаниям Al–O–группы [23].

При получении полимерных и огнезащитных материалов были использованы два компонента – пластикат ПВХ и бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук (рис. 5). Последний рассматривается как высокомолекулярный пластификатор [24].

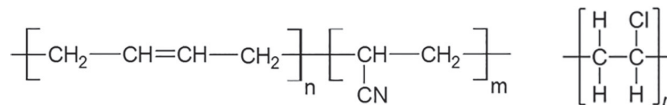


Рис. 5. Структурная формула ПБНК (слева) и ПВХ (справа).

Оба компонента являются полярными полимерами вследствие содержания полярных групп (–Cl и –CN) и обладают высокой взаимной совместимостью [24, 25].

Таблица 4. Свойства полимерных и огнезащитных материалов в зависимости от их состава.

Материал		Плотность, D, г/см ³	Твердость по Шору А, H _A , у. е.	Прочность при растяжении, σ _т , МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении, ε _т , %
257-70-5	ПМ	1,234	55	7,2	225,0
	ОЗМ	1,458	78	4,2	81,3
263-70-5	ПМ	1,242	58	9,0	275,3
	ОЗМ	1,447	78	5,1	121,6
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-30-5	ПМ	1,312	80	19,3	300,0
	ОЗМ	1,393	86	9,1	87,1
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-110-5	ПМ	1,195	44	6,5	436,8
	ОЗМ	1,414	70	4,1	266,9
271-70-0	ПМ	1,236	61	10,9	249,7
	ОЗМ	1,382	77	6,2	152,4
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-70-10	ПМ	1,219	55	10,8	386,1
	ОЗМ	1,405	75	5,8	254,8
271-70-15	ПМ	1,175	49	10,6	421,9
	ОЗМ	1,367	73	5,1	314,2
271-70-20	ПМ	1,085	41	9,5	465,6
	ОЗМ	1,350	69	4,6	384,6
271-70-5 (базовый)	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-70-5 ОГ –0,315...+0,2 мм	ОЗМ	1,383	73	4,7	109,2
271-70-5 ОГ –0,2...+0,16 мм	ОЗМ	1,392	74	5,7	149,1
271-70-5 ОГ –0,1 мм	ОЗМ	1,433	74	6,8	217,6

Далее было изучено влияние состава материалов на их плотность, прочность и твердость.

1. Плотность.

При изменении молекулярной массы ПВХ значение плотности ПМ практически не изменяется, тогда как для ОЗМ происходит снижение плотности на 2,5%, что может быть связано с образованием более пористой и дефектной структуры в случае состава с ПВХ с большей молекулярной массой, который имеет высокую вязкость расплава при переработке [2] (рис. 6).

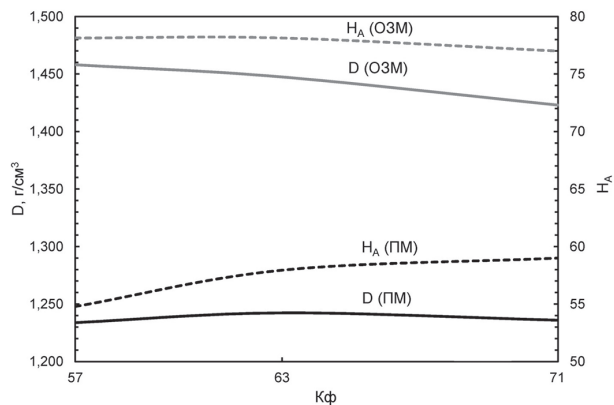


Рис. 6. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

Введение комплексного наполнителя приводит к росту плотности полимерного материала, в среднем, на 16–18%.

Введение пластификаторов по-разному влияет на свойства ПМ и ОЗМ. При увеличении содержания низкомолекулярного пластификатора (ДОФ) в ПМ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение плотности на 9%, тогда как увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) приводит к снижению плотности на 12%. Для ОЗМ плотность незначительно возрастает (на 1,5%) и снижается на 2% соответственно (рис. 7 и 8).

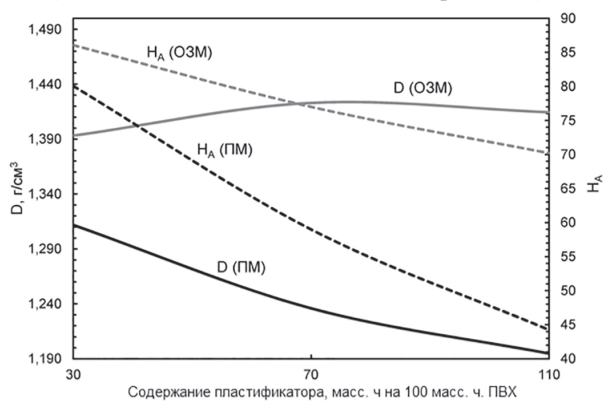


Рис. 7. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

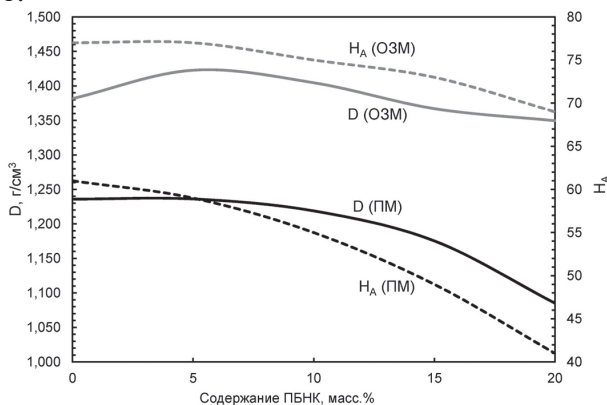


Рис. 8. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБКН.

В первом случае введение комплексного антипирина в ПМ приводит к увеличению плотности, в среднем, на 6–18%, во втором – в среднем, на 12–24%. Такая разница объясняется тем, что при введении большей доли ДОФ межмолекулярные связи между макромолекулами ПВХ ослабевают и снижается вязкость полимерного материала. При снижении содержания ДОФ вязкость, напротив, возрастает, и в процессе экструзии степень механического воздействия на расплав снижается, что приводит к недостаточной степени деагломерации наполнителя и образованию дефектов (рис. 9) [28].

Введение наполнителя в пластикат ПВХ сопровождается миграцией части пластификатора из глобул полимера и смачиванием поверхности наполнителя. Увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН), напротив, сопровождается рос-

том вязкости полимерного материала, что приводит к образованию более дефектной структуры наполненного полимерного материала (рис. 10).

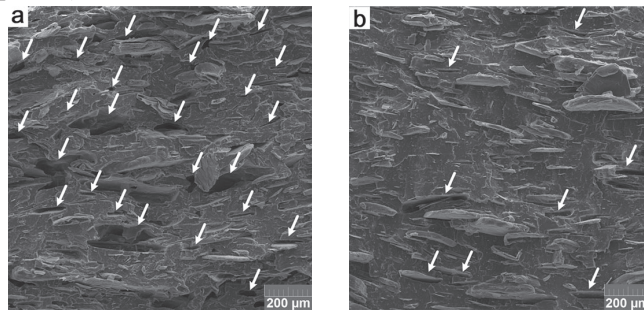


Рис. 9. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-30-5 (а) и ОЗМ 271-100-5 (б).

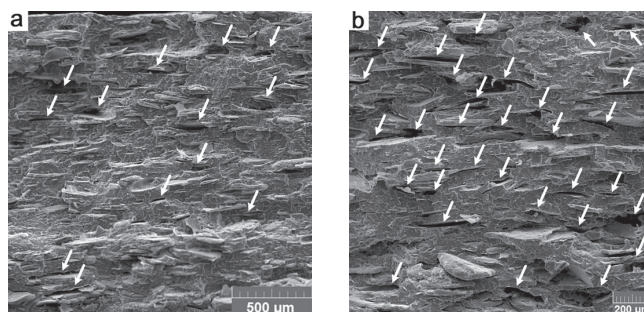


Рис. 10. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-70-0 (а) и ОЗМ 271-70-20 (б).

2. Твердость.

При увеличении молекулярной массы ПВХ значение H_A незначительно возрастает (с 55 до 59 у.е.), что связано с ростом длины макромолекулы. В случае ОЗМ значение H_A не изменяется (рис. 6). Введение антипиринов в ПМ приводит к увеличению твердости, в среднем, в 1,3–1,4 раза. При увеличении содержания ДОФ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение твердости ПМ с 80 до 44 у.е. (в 1,8 раза), что является типичным при получении пластификатов ПВХ (рис. 7). Снижение этого показателя лежит в основе методики определения эффективности пластификатора [29]. Твердость для ОЗМ снижается в 1,2 раза. Такая разница связана с тем, что наполнители усиливают связь между макромолекулами полимера, затрудняя их скольжение относительно друг друга [27]. Увеличение содержания ПБКН приводит к снижению твердости ПМ и ОЗМ в 1,5 и 1,1 раза для ПМ и ОЗМ соответственно (рис. 8). Характер этого изменения обусловлен твердостью ПБНК (49 у.е) [29]. Введение наполнителей приводит к увеличению твердости в 1,3–1,7 раза.

Согласно полученным результатам, ОЗМ 271-110-5 и ОЗМ 271-70-20 имеют приблизительно равные значения твердости – 70 и 69 у.е. При сравнении этих составов важно понимать, что ДОФ является низкомолекулярным пластификатором, склонным к миграции и выпотеванию. Составы с таким количеством ДОФ со временем становятся более жесткими и менее эластичными [24]. В случае высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) миграции не происходит, но введение большого количества каучука приводит к значительной нагрузке на привод шнековой пары. Для сравнения, для материалов ОЗМ 271-70-0 и ОЗМ 271-70-20 этот показатель составляет 15 и 47%, соответственно.

3. Прочность (σ_t) и относительное удлинение (ϵ_t) при растяжении. При увеличении молекулярной массы ПВХ происходит существенное увеличение значений σ_t (51% для ПМ и 42% для ОЗМ) и ϵ_t (58% для ПМ и 160% для ОЗМ), что связано с увеличением длины макромолекул ПВХ. При введении наполнителей с суммарной долей 40 масс.% происходит снижение значений σ_t (в среднем на 41–45%) и ϵ_t (в 1,7–2,8 раза) (рис. 11).

При увеличении содержания ДОФ значение σ_t снижается в 3,0 раза для ПМ и 2,2 раза для ОЗМ, в то время как значение ϵ_t увеличивается в 1,5 раза для ПМ и в 3,1 раза для ОЗМ. Введение наполнителей приводит к снижению значений σ_t и ϵ_t в 1,6–2,1 раза и 1,6–3,4 раза, соответственно (рис. 12).

При увеличении содержания ПБКН показатель σ_t меняется незначительно для ПМ и снижается на 25% для ОЗМ, для ϵ_t характерно увеличение: 1,86-кратное для ПМ и 2,52-кратное для ОЗМ.

Введение наполнителей приводит к снижению σ_t и ε_t : в 1,8–2,1 и 1,2–1,7 раза, соответственно (рис. 13).

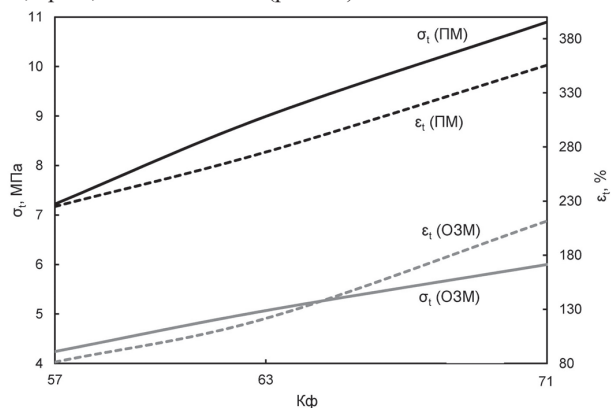


Рис. 11. Изменение σ_t и ε_t для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

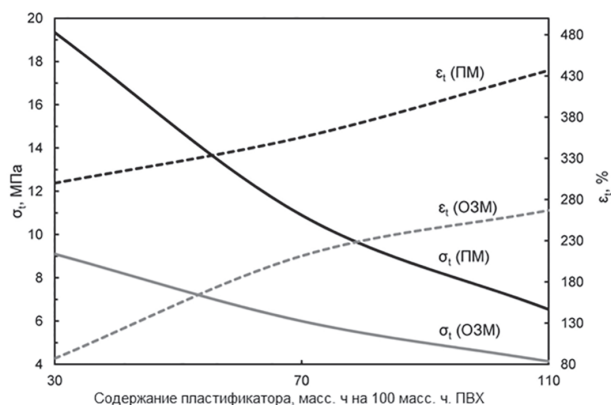


Рис. 12. Изменение σ_t и ε_t для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

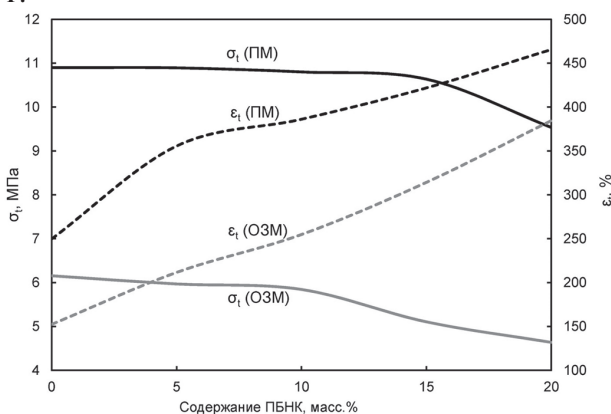


Рис. 13. Изменение σ_t и ε_t при растяжении для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБНК.

Для получения ОЗМ была использована смесь наполнителей ОГ: $\text{Al}(\text{OH})_3$ в соотношении 3:1 масс.ч. В целом, ее введение во всех случаях приводит к заметному снижению прочности при растяжении — до 3,4 раз. Это связано с тем, что основным наполнителем в смеси антипиренов является ОГ: он обладает явно выраженными кислотными свойствами (рН 2,9). Несмотря на высокое содержание гидроксильных групп, вероятно, их наличие не играет определяющей роли в формировании прочной связи на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Очевидно, падение прочностных свойств связано с кислотными свойствами ОГ [14] и, в особенности, с анизотропией формы.

Для оценки влияния размера частиц на физико-механические свойства ОЗМ были использованы материалы, полученные с ОГ различного гранулометрического состава: фракции $-0,315...+0,2$, $-0,2...+0,16$ и $-0,16$ мм. С уменьшением размера частиц их анизотропия формы снижается с 25 до 7,5 (рис. 14).

Уменьшение размера частиц ОГ приводит к незначительному росту плотности (на 3,6%), твердость ОЗМ практически не изменяется. Значения σ_t и ε_t возрастают в 1,45 и 2,0 раза, соответственно (рис. 15).

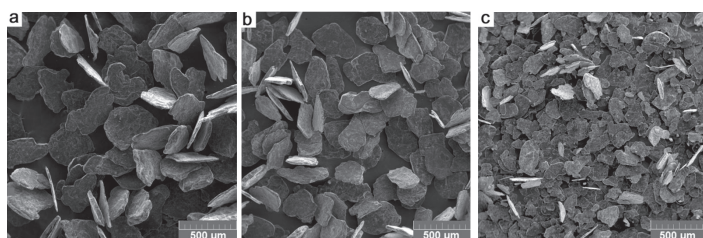


Рис. 14. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250: а) $-0,315+0,2$ мм, б) $-0,2+0,16$ мм, в) $-0,16$ мм.

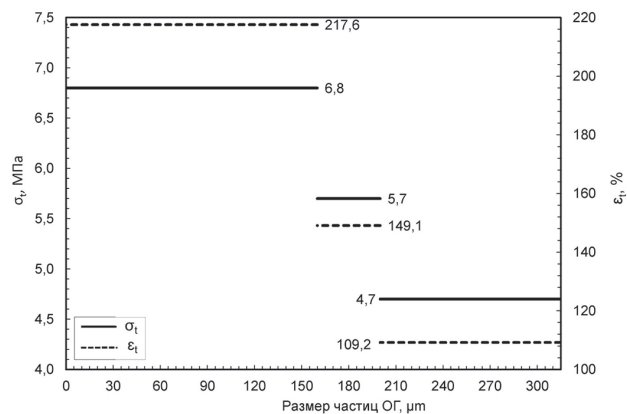


Рис. 15. Изменение σ_t и ε_t для ОЗМ в зависимости от гранулометрического состава ОГ.

Согласно [26, 27], размер частиц наполнителя определяет формирование дефектов на поверхности раздела фаз матрица–наполнитель в форме либо овальной, либо ромбовидной. Первые образуются при размере частиц наполнителя до 100 мкм, их наличие не снижает механические свойства, вторые — при размере частиц наполнителя более 100 мкм. В этом случае возникают дефекты, которые вначале растут как овальные поры, а затем трансформируются в поры ромбовидной формы. Они являются микро-трещинами, растущими поперек направления вытяжки. Это приводит к раннему разрушению полимерного материала. При растяжении отслаивание матрицы происходит по ромбовидным дефектам, что сказывается на характерном снижении прочности [28]. Также в случае частиц меньшего размера возрастает однородность смешения [31].

Заключение

В результате исследования было установлено:

1. Введение комплексного антипирена, содержащего окисленный графит и гидроксид алюминия, приводит к значительному снижению прочностных свойств полимерных материалов — падение прочности при растяжении достигает 3,4 раза. Характер такого изменения существенно зависит от гранулометрического состава окисленного графита: для более мелких фракций окисленного графита снижение прочности ПВХ-материалов с его участием менее выражено.

2. Увеличение молекулярной массы полимера приводит к росту прочности и при этом образованию более дефектной структуры ОЗМ.

3. Введение низко- и высокомолекулярного пластификатора схожим образом влияет на изменение свойств полимерных материалов: при увеличении содержания пластификатора происходит снижение прочности и рост относительного удлинения при растяжении.

4. При введении комплексного антипирена увеличивается плотность, однако в случае более вязких составов (с низким и высоким содержанием низко- и высокомолекулярного пластификатора, соответственно) образуется более дефектная структура полимерного материала.

5. При изменении молекулярной массы полимера твердость материалов на его основе практически не меняется, тогда как, введение пластификатора приводит к существенному снижению этого показателя.

6. Полученные зависимости физико-механических свойств интумесцентных ПВХ-материалов от состава наполнителя и молеку-

лярной массы полимерного связующего следует принимать во внимание при оценке влияния на данные наполненные полимерные (огнезащитные) материалы внешних механических, а также атмосферных воздействий.

7. Проведенные исследования позволяют спрогнозировать физико-механические свойства гибких огнезащитных полимерных материалов при введении твердофазных антипиренов, в состав которых входит окисленный графит.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590086-0.

Литература

1. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава // Пластические массы. 2023. №11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25.
2. Галигузов А.А., Сердан (младш.) А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластика на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // Пожаровзрывобезопасность. 2023. Т. 32, №5. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39.
3. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. 2014. N100. P. 63–69. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2013.12.024.
4. Lagreve C., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M. Flame Retardant Polymer Materials Design for Wire and Cable Applications. In: Flame Retardant Polymeric Materials. A Handbook. Ed. by Hu Y., Wang X. Boca Raton: Taylor and Francis Group. 2020. P. 294. DOI: 10.1201/b22345-14.
5. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride) // Polymer. 1992. V. 33, N5. P. 1110–1111. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90033-S.
6. Levchik S.V., Weil E.D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC // Polymers for Advanced Technologies. 2005. V.16, N10. P. 707–716. DOI: 10.1002/pat.645.
7. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29, №5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81.
8. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.-Y., Park S.-J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. V. 175. P. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775.
9. Park S.-J., Seo M.-K. Element and Processing. In: Interface Science and Technology. Ed. by Ma M., Ji X.-X. 2011. V. 18. P. 431–499. DOI: 10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2.
10. Verma R., Rathod M.J., Goyal R.K. A review on the effect of processing techniques and functionalization of filler on mechanical properties of polymer nanocomposites // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2020. V. 798, N1. P. 012031. DOI: 10.1088/1757-899X/798/1/012031.
11. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия. 1989. 184 с. ISBN 5-7245-0304-2.
12. Glazkov S.S. A model of thermodynamic compatibility of the filler with the polymeric matrix in a composite // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80, P. 1594–1597. DOI: 10.1134/S1070427207090297.
13. Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2003. V. 9, N3. P. 108–115. DOI: 10.1002/vnl.10072.
14. Guler S.H., Simsek T., Guler O., Dikici B. Possible Interaction of PVC with Micro- and Nano-fillers. In: Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites. Ed. by Akhina H., Sabu T. Cham: Springer. 2024. P. 335–360. DOI: 10.1007/978-3-031-45375-5_16.
15. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 254.
16. Bi Q., Lu Y., Zhao C., Ma X., Khanal S., Xu S. A facile approach to prepare anhydrous MgCO₃ and its effect on the mechanical and flame retardant property of PVC composites // Journal of Applied Polymer Science. 2021. V. 138, N45. P. 51349. DOI: 10.1002/app.51349.
17. Lu Y., Jiang N., Li X., Xu S. Effect of inorganic–organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites // RSC Advances. 2017. N7. P. 46486–46498. DOI: 10.1039/C7RA09193A.
18. Gong J., Guo W., Wang K., Xiong J. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers and its toughness and reinforcement for polyvinyl chloride // Polymer Composites. 2017. V. 39, N 10. P. 3676–3685. DOI: 10.1002/pc.24396.
19. Huang X.D., Goh S.H. Miscibility of C60-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride) // Polymer. 2002. V. 43, N4. P. 1417–1421. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00705-4.
20. Pan N., Guan D., He T., Wang R., Wyman I., Jin Y., Xia C. Removal of Th⁴⁺ ions from aqueous solutions by graphene oxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. V. 298, P. 1999–2008. DOI: 10.1007/s10967-013-2660-2.
21. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogio V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12, P. 167. DOI: 10.1186/s11671-017-1930-2.
22. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid // Crystals. 2022. V. 12, N3. P. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
23. Madejova J., Gates W.P., Petit S. IR-Spectra of Clay Minerals. In: Developments in Clay Science. Ed. by Zhuang G., Yuan P. 2017. V. 8. P. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.
24. Лавров Н.А., Белухин Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 55–59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59.
25. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In: Developments in Plastics Technology-4. Ed. by Whelan A., Goff J. P. Dordrecht: Springer. 1989. P. 99–137. DOI: 10.1007/978-94-009-1101-7_3.
26. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. Деформационные свойства полиэтилена средней плотности, наполненного частицами резины // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №5. С. 759–766.
27. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно-наполненном композите // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, №1. С. 64–72. EDN: HSAFLN.
28. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. С. 95–130. ISBN 978-5-91703-024-1.
29. Краускопф Л.Г., Годвин А. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка. Под ред. Саммерс Д., Уилки Ч., Даниэлс Ч. СПб.: Профессия, 2007. С. 218–220. ISBN 978-5-93913-153-7.
30. Manohar D.M., Chakraborty B.C., Begum S.S. Hardness–Elastic Modulus Relationship for Nitrile Rubber and Nitrile Rubber–Polyvinyl Chloride Blends. In: Advances in Design and Thermal Systems. Select Proceedings of ETDMMT 2020. Ed. by Ganippa L., Karthikeyan R., Muralidharan V. Singapore: Singapore Pte Ltd. 2021. P. 301–314. DOI: 10.1007/978-981-33-6428-8_24.
31. Liu J., Pang X., Shi X., Xu J. Expandable Graphite in Polyethylene: The Effect of Modification, Particle Size and the Synergistic Effect with Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy, Thermal Stability and Mechanical Properties // Combustion Science and Technology. 2020. V. 192. P. 575–591. DOI: 10.1080/00102202.2019.1584797.

Сорбционно-диффузионные свойства смесей некоторых полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта

Sorption and diffusion properties of mixtures of some polyolefins and copolymer of ethylene and vinyl alcohol

К.Б. ВЕРНИГОРОВ¹, В.И. МАШУКОВ¹, Б.Н. ЮСУПОВ², С.Н. РУСАНОВА²,
Н.Е. ТЕМНИКОВА², Р.Р. САЛАХУТДИНОВ², Ю.М. КАЗАКОВ², О.В. СТОЯНОВ²

K.B. VERNIGOROV¹, V.I. MASHUKOV¹, B.N. YUSUPOV², S.N. RUSANOVA²,
N.E. TEMNIKOVA², R.R. SALAKHTDINOV², YU.M. KAZAKOV², O.V. STOYANOV²

¹ ООО «СИБУР ПолиЛаб», Москва, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Республика Татарстан, Россия

¹ SIBUR PolyLab LLC, Moscow, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Republic of Tatarstan, Russia

ov_stoyanov@mail.ru

Изучена возможность разработки композиций, предназначенных для хранения растворителей и позволяющих утилизировать отходы полимерных многослойных пленок, содержащих в качестве барьерного слоя сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВС). Исследовано влияние концентрации СЭВС на плотность, растворимость, сорбционную ёмкость, коэффициенты диффузии и проницаемости полиэтиленов высокого и низкого давления, а также сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА). Установлено, что введение СЭВС в полиолефины приводит к снижению диффузионно-сорбционных характеристик смесей до уровня, который существенно ниже аддитивных значений практически во всем интервале концентраций. Установлено, что за счет образования непрерывной фазы СЭВС в смесях на основе полиэтиленов (ПЭ) наблюдается резкое снижение растворимости композиций. За счет межмолекулярных взаимодействий СЭВС с СЭВА плотность и растворимость смесей с небольшим (до 20 об.%) количеством СЭВС превышают аддитивные.

Ключевые слова: сополимер этилена с виниловым спиртом, полиолефины, полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом, растворимость, плотность, диффузия, сорбция, проницаемость

The possibility of developing compositions intended for storing solvents and allowing the recycling of waste polymer multilayer films containing ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVOH) as a barrier layer has been studied. The effect of the EVOH concentration on the density, solubility, sorption capacity, diffusion coefficients, and permeability of high- and low-pressure polyethylene, as well as ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers has been studied. It has been established that due to the formation of a continuous phase of EVOH in mixtures based on polyethylene (PE), there is a sharp decrease in the solubility of the compositions. Due to the intermolecular interactions of EVOH with EVA, the density and solubility of mixtures with a small (up to 20 vol.%) amount of EVOH exceed the additive values.

Keywords: ethylene copolymer with vinyl alcohol, polyolefins, polyethylene, ethylene copolymer with vinyl acetate, solubility, density, diffusion, sorption, permeability

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-9-13

Введение

Одним из самых ярких примеров успешного использования сополимеров в полимерных композиционных материалах является сополимер этилена с виниловым спиртом (СЭВС), который, благодаря своей уникальной химической структуре, включающей гидроксильные группы, обладает отличными барьерными свойствами, особенно в отношении кислорода и других газов [1].

Этот сополимер представляет собой формальный сополимер этилена и винилового спирта. Поскольку последний мономер существует только в виде его таутомера ацетальдегида, сополимер получают полимеризацией этилена и винилацетата при высоком давлении с последующим гидролизом. Эксплуатационные характеристики СЭВС, как и любого сополимера, определяются соотношением сомономерных звеньев. Высокое содержание винилового спирта обеспечивает максимальные барьерные свойства, но повышает температуру переработки, увеличение же концентрации этилена приводит к снижению температуры экструзии и облегчению проникновения газов сквозь полимер [2–5].

Благодаря своим уникальным барьерным характеристикам, наибольшее распространение СЭВС нашел в производстве многослойных полимерных пленок [2, 3, 6–12], где его комбинируют с другими полимерами, защищающими от негативного воздействия влаги. Кроме того, СЭВС используется для создания многослойных топливных баков и воздухопроводов, где барьерные свойства играют важную роль в предотвращении утечек топлива и улучшении эколого-экономических характеристик транспортных средств. Однако утилизация таких материалов крайне затруднена [13–20].

Поэтому целью данной работы явилось исследование влияния СЭВС на процессы набухания и растворения, а также сорбционно-диффузионные характеристики композиций на основе некоторых полиолефинов, так как эта информация полезна для разработки композиций с низкими значениями указанных характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы смеси, состоящие из следующих пар компонентов: ПЭВД – СЭВС38, ПЭНД – СЭВС38, ПП – СЭВС38, СЭВА7 – СЭВС38, СЭВА14 – СЭВС38.

Для получения смесей использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003 (ГОСТ 16337-77, изм. 1–3), полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83 (ТУ 2243-104-00203335–2005, сополимеры этилена с винилацетатом марок 11104-030 (СЭВА7) и 11306-075 (СЭВА14) (ТУ 2211-211-00203335–2013) производства ПАО «Казаньоргсинтез», сополимер этилена с виниловым спиртом марки Soarnol E3808 производства Mitsubishi Chemical (Япония). Характеристики полимеров приведены в табл. 1.

Полимерные композиции с содержанием СЭВС от 8 до 88% об. получали смешением в расплаве в лабораторном двухроторном смесителе закрытого типа периодического действия фирмы Brabender GmbH & Co. в течение 10 минут после загрузки предварительно механически смешанных полимеров. Температура смешения 180°C. Скорость вращения роторов 150 об/мин.

Образцы исследуемых композиций для испытаний получали прямым прессованием в ограничительных рамках на гидравлическом прессе ДВ 2428 (Оренбург) в соответствии с ГОСТ 12019–66. Режим прессования: температура 180°C, удельное давление 15 МПа, время предварительного нагрева, выдержки под давлением – 1 мин на каждый 1 мм толщины образца. Охлаждение образцов проводили в форме под давлением в течение трех минут до температуры 50°C. Для снятия остаточных напряжений после прессования все образцы подвергали кондиционированию согласно ГОСТ 12423–2013.

Для получения информации о коллоидной структуре смесей использовали метод селективной растворимости компонентов [21] композиций в о-ксилоле непрерывной экстракцией в аппарате Сокслета в течение 8 и 24 часов. Определяли интегральную растворимость и растворимость по отношению к общему содержанию растворимого компонента.

Плотность композиций определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте в соответствии с ГОСТ 15139–69.

Сорбционно-диффузионные свойства определялись в соответствии с методикой, приведенной в [22] и ГОСТ 12020–2018.

Результаты и их обсуждение

Ранее проведенные исследования взаимной растворимости полиэтиленов и сополимеров этилена и винилацетата с сополимером этилена и винилового спирта показали, что все исследованные пары являются термодинамически несовместимыми во всем интервале температур и концентраций [23]. Однако при температурах выше плавления в случае приложения внешней силы возможно сегментальное проникновение полимеров друг в друга в приповерхностных слоях [24]. Поскольку смешение композиций проводится при температурах существенно выше температур плавления обоих компонентов под воздействием интенсивного сдвигового воздействия, морфология смесей исследованных полимеров представляет собой сложную взаимопроникающую структуру [25–28]. Коллоидную структуру смесей полимеров можно оценить методом селективной растворимости. В качестве селективного растворителя был выбран орто-ксилол, так как сополимеры этилена с виниловым спиртом, в отличие от полиэтиленов и СЭВА, в нем не растворяются. Ранее при изучении смесей, содержащих 10 масс.% СЭВС [29], было установлено, что наблюдается значительное снижение растворимости смесей на основе ПЭВД и ПЭНД. Растворимость же смесей СЭВА, содержащих 10 масс.% СЭВС, возрастает, так как нерастворимый в ксилоле СЭВС вымывается совместно с основным полимером, вероятно, за счет межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами СЭВС и кислородом сложноэфирных звеньев СЭВА.

Таблица 1. Характеристики исследуемых полимеров.

Характеристики	СЭВС Soarnol E3808	ПЭВД 153-003	ПЭНД 273-83	СЭВА 11104-030	СЭВА 11306-075
Условное обозначение	СЭВС	ПЭВД	ПЭНД	СЭВА7	СЭВА14
Содержание винилацетата, масс. %	не норм.	не норм.	не норм.	6–8	10–14
Содержание этилена, мол. %	38	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.
Показатель текучести расплава, г/10 мин (2,16 кг)	7,5 (210°C)	0,3 (190°C) 1,7 (210°C)	0,4 (190°C) 1,6 (210°C)	1,2 (190°C) 2,3 (210°C)	6,1 (190°C) 9,9 (210°C)
Температура плавления, °C	174	117	128	109	102
Плотность, г/см ³	1,139	0,920	0,941	0,926	0,931
Коэффициент диффузии гексана	2,73·10 ⁻¹¹	5,68·10 ⁻⁷	7,85·10 ⁻⁸	1,04·10 ⁻⁶	2,27·10 ⁻⁶
Коэффициент диффузии толуола	2,68·10 ⁻¹¹	3,33·10 ⁻⁷	4,91·10 ⁻⁸	1,29·10 ⁻⁶	1,42·10 ⁻⁵

Исследование растворимости смесей полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта в широком интервале концентраций показало (рис. 1–4), что на характер зависимостей существенным образом влияет наличие и содержание в основном полимере винилацетатных звеньев.

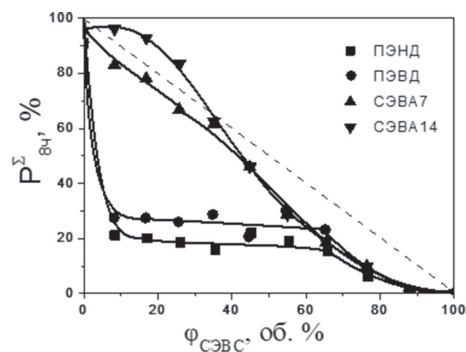


Рис. 1. Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций после 8 часов экстрагирования. Пунктир – линии аддитивности.

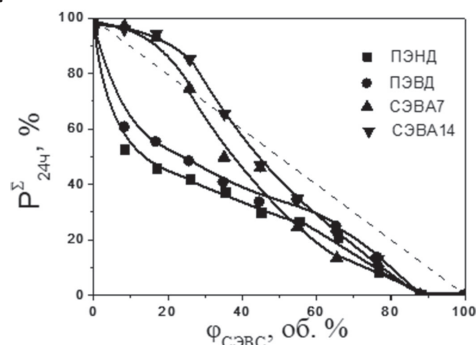


Рис. 2. Влияние концентрации СЭВС на интегральную растворимость композиций после 24 часов экстрагирования. Пунктир – линии аддитивности.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, при экстрагировании в течение 8 часов для смесей на основе полиэтиленов (ПЭВД и ПЭНД) при введении около 8 об.% СЭВС наблюдается резкое снижение интегральной растворимости композиций, величина которой мало изменяется вплоть до содержания СЭВС примерно 65 об.%. Это, вероятно, связано с тем, что даже при незначительном содержании СЭВС в системе за счет низкой вязкости он способен в процессе смешения полимеров в расплаве образовать непрерывную фазу, препятствуя растворению полиэтилена даже через 24 часа экстракции кипящим о-ксилолом. Кроме того, большое количество меж- и внутримолекулярных взаимодействий алифатических гидроксильных групп, способствующих самоассоциации полимера, также благоприятствует образованию непрерывной фазы СЭВС в матрице ПЭВД. Увеличение времени экстрагирования до 24 часов (рис. 2) приводит к возрастанию количества вымываемого полимера, но оно остается существенно меньше аддитивных значений. При этом растворимость, рассчитанная относительно содержания растворимого полимера (рис. 3, 4), остается практически постоянной даже при длительном экстрагировании.

Исследование селективной растворимости смесей СЭВА–СЭВС подтверждает несколько большую совместимость этих сополимеров, повышению которой, несомненно, способствует возможность образования водородных связей между гидроксильными группами

СЭВС и карбонилем винилацетатных звеньев СЭВА. Как видно из данных, представленных на рис. 1–4 для смесей СЭВА–СЭВС, высказанное выше предположение подтверждает высокая растворимость композиций СЭВА–СЭВС, содержащих до 30–40 об.% СЭВС, близкая к аддитивным значениям (СЭВА7) или превышающая их (СЭВА14). Зависимости интегральной растворимости и растворимости относительно растворимого компонента имеют обычный для бинарных систем вид с областью инверсии фаз. Несмотря на то, что СЭВС нерастворим в о-ксилоле, он вымывается совместно с растворимым СЭВА.

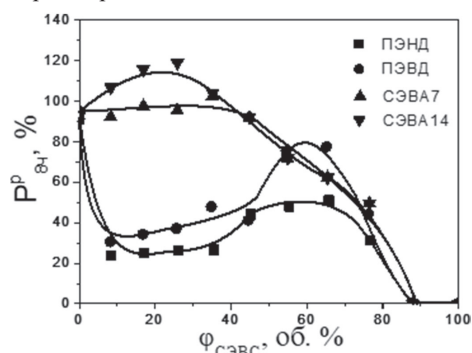


Рис. 3. Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций, относительно содержания растворимого компонента после 8 часов экстрагирования.

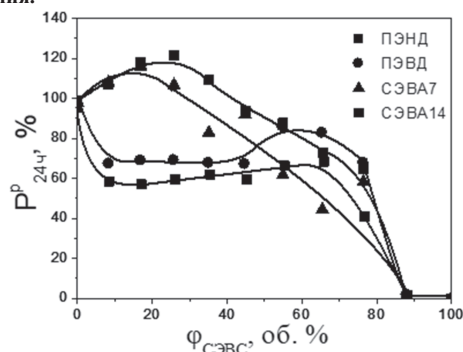


Рис. 4. Влияние концентрации СЭВС на растворимость композиций, относительно содержания растворимого компонента после 24 часов экстрагирования.

Инверсия фаз для смесей СЭВА–СЭВС наблюдается в области концентраций СЭВС 30–50 об.%. Увеличение времени экстрагирования с 8 до 24 часов позволило лишь увеличить количество вымываемого полимера, не смещая область инверсии фаз.

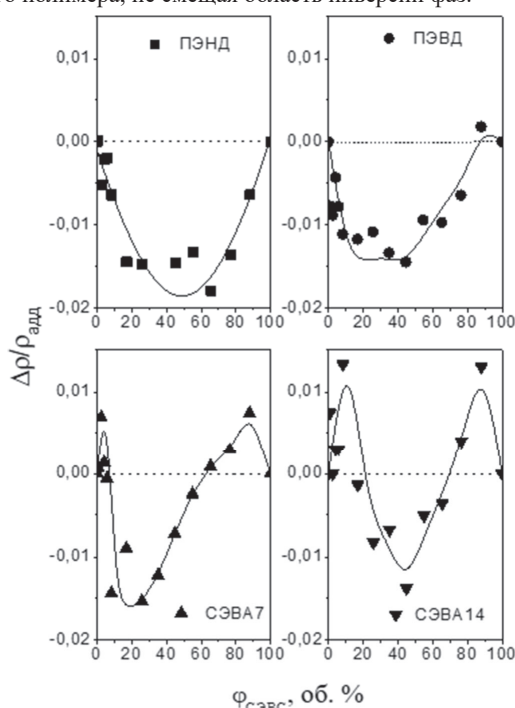


Рис. 5. Влияние концентрации СЭВС на отклонение плотности композиций от аддитивных значений. Пунктир – линии аддитивности.

При достижении количества СЭВС во всех смесях примерно 90 об.% прекращается вымывание растворимого компонента из композиции из-за препятствия этому процессу нерастворимой непрерывной фазы.

Хотя в работах [14, 19] было предложено использование селективного растворения для разделения многослойных пленок, по результатам проведенных исследований можно считать, что полностью разделить смеси полиолефинов с СЭВС методом селективной экстракции не представляется возможным.

Поскольку исследованные полимеры и их смеси являются аморфно-кристаллическими, косвенно о возможном уплотнении или разрыхлении аморфной фазы полимерного материала можно судить по изменению плотности материала. Следует учитывать, что именно в аморфную фазу диффундируют растворители при набухании. В ходе проведенных исследований установлен неоднозначный характер влияния состава композиций на их плотность. Следует отметить, что плотность СЭВС более чем в 1,2 раза больше плотности остальных компонентов, так что увеличение его содержания в композиции неизбежно приводит к пропорциональному увеличению интегральной плотности смеси. Однако при общей тенденции к возрастанию плотности наблюдаются различные по своему характеру отклонения от аддитивных значений (рис. 5).

Так, для смесей ПЭНД–СЭВС и ПЭВД–СЭВС на всем концентрационном интервале имеет место отрицательное отклонение от аддитивности. Это обусловлено тем, что для смесей с полиэтиленами за счет термодинамической несовместимости [23] формируются две изолированные фазы полимеров, кристаллические элементы которых обладают меньшим размером и большей полидисперсностью, чем у индивидуальных полимеров (снижается температура и энтальпия плавления). Это и увеличивает долю аморфной фазы и, соответственно, снижает плотность смеси. При этом на ДСК-термограммах смесей [23] наблюдается незначительное сближение пиков плавления и уменьшение их площади, что говорит о некоторой незначительной сегментальной растворимости компонентов друг в друге и, возможно, образовании межмолекулярных взаимодействий между неподеленной электронной парой кислорода гидроксильной группы СЭВС и водородом боковых разветвлений ПЭ. Наличие разветвлений в ПЭВД (более 15 на 1000 атомов углерода), представляющих собой метильные, бутильные и этильные группы, обусловлено радикальным механизмом его синтеза, а в ПЭНД – присутствием в составе полимера некоторого количества α-бутена в качестве сомономера.

Положительное отклонение плотности, наблюдаемое для смесей СЭВА и СЭВС в интервале небольших концентраций одного из компонентов, по-видимому, обусловлено их незначительной сегментальной взаимной растворимостью и межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп СЭВС с винилацетатными группами СЭВА на границе раздела фаз смеси, как показано в работе [23]. Полученные результаты по отклонению плотности композиций от аддитивности хорошо согласуются с данными, полученными методами ДСК, лазерной интерферометрии, и результатами исследования сегментальной диффузии по расслаиванию дублированных в различных температурно-временных режимах пленок [23].

Изменение в надмолекулярной структуре полимеров, упорядочивание аморфной фазы, увеличение или снижение степени кристалличности – все это отражается на способности полимеров набухать в растворителях, приводит к изменению их диффузионно-сорбционных характеристик, являющихся структурно чувствительными [22, 24, 30]. Многочисленные эксперименты по изучению диффузии растворителей в полиолефины показали, что со снижением степени кристалличности происходит заметное увеличение коэффициента диффузии и возрастание сорбционной емкости в результате того, что диффузانت проникает при температурах ниже температуры плавления в аморфную фазу полиолефина. При исследовании смесей СЭВС необходимо учитывать, что этот полимер практически нерастворим в большинстве органических растворителей, за исключением диметилсульфоксида, диметилформамида и муравьиной кислоты при достаточно высоких температурах [31]. Именно этим обусловлено использование СЭВС в качестве внутреннего барьерного слоя топливных баков автомобилей.

Так как в производстве тары для хранения многих растворителей часто используют полипропилен (ПП), именно он был выбран в качестве материала сравнения при исследовании диффузионно-сорбционных характеристик смесей полиэтилены–СЭВС и СЭВА–СЭВС.

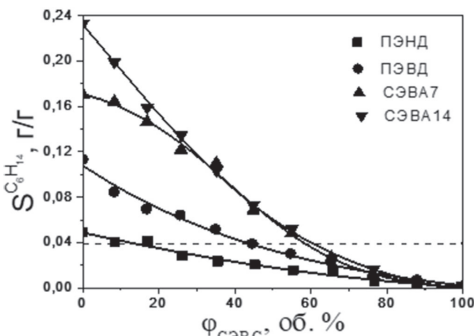


Рис. 6. Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

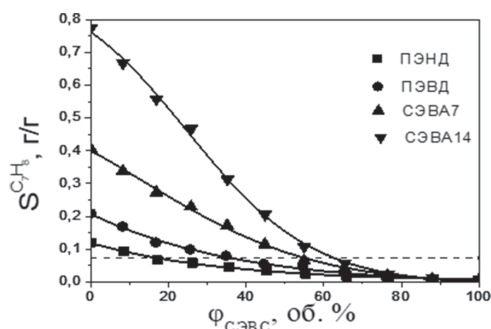


Рис. 7. Влияние концентрации СЭВС на сорбционную ёмкость композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Исследование процессов сорбции и диффузии исследуемых композиций показало, что введение СЭВС в полиэтилен и СЭВА, несмотря на общее снижение степени кристалличности смесей, значительно снижает их способность поглощать гексан и толуол (рис. 6, 7), что обусловлено низкой проницаемостью СЭВС. При этом при введении более 15–20 об.% СЭВС в ПЭНД сорбционная ёмкость смесей становится ниже аналогичного показателя полипропилена.

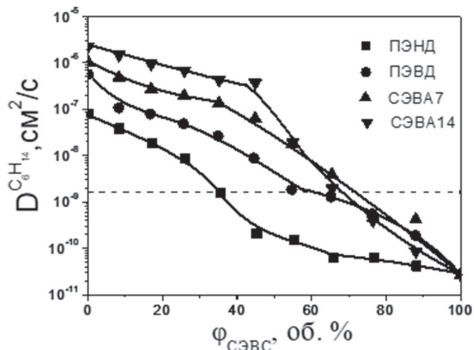


Рис. 8. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

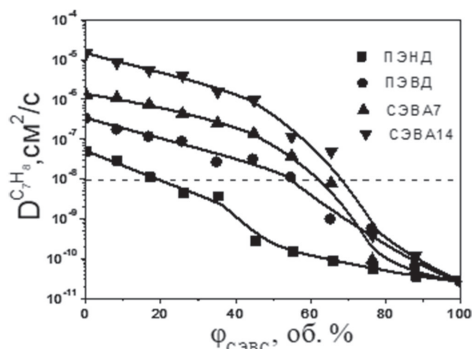


Рис. 9. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент диффузии композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Для всех исследованных смесей полиолефинов с СЭВС наблюдается значительное снижение коэффициентов диффузии и проницаемости при контакте с гексаном и толуолом с увеличением содержания в них СЭВС (рис. 8–11). При этом значения всех диффузионно-сорбционных показателей существенно ниже их аддитивных значений. Следует отметить, что проникновение толуола в объём исследованных смесей ожидаемо протекает существенно легче, чем гексана, так как исследованные полимеры, несмотря на химическое родство с гексаном, гораздо лучше растворяются в толуоле. Сравнение полученных данных с диффузионными характеристиками ПП показало, что для достижения аналогичных результатов при смешении СЭВС и ПЭНД необходимо вводить не менее 20–40 об.% СЭВС.

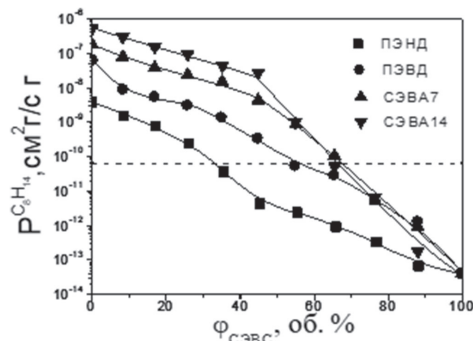


Рис. 10. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент проницаемости композиций. Растворитель – гексан. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

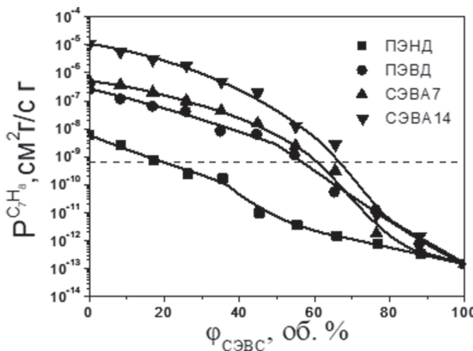


Рис. 11. Влияние концентрации СЭВС на коэффициент проницаемости композиций. Растворитель – толуол. Пунктир – соответствующая характеристика полипропилена.

Как видно из представленных результатов, происходит существенное снижение диффузионно-сорбционных характеристик уже при введении 10 об.% СЭВС, что представляет несомненный интерес для разработки композиций, которые могут быть использованы для изготовления емкостей для хранения топлива. Значительное снижение коэффициента диффузии при введении уже небольших количеств СЭВС свидетельствует об образовании непрерывной фазы этого сополимера, препятствующей проникновению растворителя в объём композиции, которое согласуется с данными, полученными методом селективной растворимости. Сравнивая сорбционную ёмкость, коэффициенты диффузии и проницаемости исследованных смесей с диффузионно-сорбционными показателями полипропилена (пунктирная линия на рис. 6–11), достаточно широко используемого для изготовления полимерной тары для растворителей, можно предположить возможность использования композиций на основе полиэтилена низкого давления для аналогичных целей. В качестве одного из компонентов при разработке таких композиционных материалов могут быть использованы отходы многослойных пленок, содержащих СЭВС в качестве барьерного слоя. Разработка конкретных рецептов композиционного материала требует проведения дальнейших исследований.

Заключение

Проведенные исследования показали, что введение СЭВС, практически нерастворимого в большинстве органических растворителей, в ПЭВД, ПЭНД и СЭВА приводит к снижению растворимости композиций и их диффузионно-сорбционных характеристик ниже аддитивных значений. Однако введение небольших количеств

СЭВС в СЭВА, за счет межмолекулярных взаимодействий, не оказывает влияния на стойкость композиций к действию о-ксилола: СЭВС экстрагируется совместно с основным компонентом. Наблюдаемое значительное снижение диффузионно-сорбционных показателей смесей при введении СЭВС при одновременном уменьшении плотности ниже аддитивных значений обусловлено образованием непрерывной фазы СЭВС, препятствующей проникновению растворителя в объём композиции, что согласуется с результатами анализа селективной растворимости. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование отходов многослойных пленок, содержащих полиолефины и СЭВС, для разработки композиционных материалов на основе полиэтиленов с низкими диффузионными характеристиками, предназначенными, например, для хранения органических растворителей.

Литература

1. Product First Stories: <Eval> // Kuraray. URL: <https://www.kuraray.com/global-en/company/history/eval>. (дата обращения: 23.08.2025).
2. Maes C. Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): a review/ Caroline Maes, Wout Luyten, Geert Herremans, Roos Peeters, Robert Carleer, Mieke Buntinx// Polymer Reviews 2018. V. 58, N2. P. 209–246. DOI: 10.1080/15583724.2017.1394323.
3. Mokwena K.K., Tang J. Ethylene vinyl alcohol: a review of barrier properties for packaging shelf stable foods // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2012. V. 52, I. 7. P. 640–650. DOI: 10.1080/10408398.2010.504903.
4. Cerrada M.L., Peña J.M., Benavente R., Peréz E. Mechanical properties of vinyl alcohol-ethylene copolymers // Polymer Engineering and Science – 2000. V. 40, N4. P. 1036–1045. DOI: 10.1002/pen.11231.
5. Isella F., Canellas E., Bosetti O., Nerin C. Migration of non-intentionally added substances from adhesives by UPLC-Q-TOF/MS and the role of EVOH to avoid migration in multilayer packing materials // J. Mass Spectrom. 2013. V. 48, N4. P. 430–437. DOI: 10.1002/jms.3165 J.
6. Барьерные многослойные пленки. /Спецвыпуск «Все о пленках». Отраслевой сервер Unipack.Ru. Москва, 2004 г. [Электронный ресурс] <https://www.unipack.ru/pdf/films.pdf>. С. 8–17. (дата обращения: 25.08.2025).
7. Загидуллин А.И., Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Софьяна С.Ю., Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Гаделшина А.И., Слесарева Р.Р., Гараев Р.Р., Демев П.Ю. Влияние толщины барьерного слоя на газопроницаемость и физико-механические характеристики многослойных полимерных пленочных материалов // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, №16. С. 176–180. EDN: UNGTND.
8. Alias A.R., Khairul Wan M., Sarbon N.M. Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review // Food Control. 2022. V. 136 App. 108875. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108875.
9. Загидуллин А.И. Гарипов Р.М., Хасанов А.И., Гаделшина А.И. Влияние толщины слоя EVOH на барьерные и физико-механические характеристики многослойных барьерных пленок // Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №13. С. 110–113.
10. Серова В.Н., Загидуллин А.И., Гарипов Р.М. Стойкость многослойных пленок к УФ-радиации // Наследие В.И. Вернадского и современные проблемы экологии. 2023. Т. 1, №1. С. 143–150.
11. Coles R., Kirwan M. J. Food and Beverage Packaging Technology. Blackwell Publishing Ltd., 2011. 344 p. ISBN 1-84127-221-3/0-8493-9788-X.
12. Blanchard A., Gouanvé F., Espuche E. Effect of humidity on mechanical, thermal and barrier properties of EVOH films // Journal of Membrane Science. 2017. V. 540. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.031.
13. Mousania Z, Atkinson J.D. A cradle-to-grave life cycle assessment of multilayer plastic film food packaging materials, comparing to a paper-based alternative // Waste Manag. 2025. V. 200. App. 114747. DOI: 10.1016/j.wasman.2025.114747.
14. Walker T.W., Frelka N., Shen Z., Chew A.K., Banick J., Grey S., Kim M.S., Dumesic J.A., Van Lehn R.C., Huber G.W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation // Science advances. 2020. V. 6. I. 47. eaba 7599. DOI: 10.1126/sciadv.aba7599.
15. Horodytska O., Valdés F. J., Fullana A. Plastic flexible films waste management – A state of art review // Waste Management. 2018. V. 77. P. 413–425. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.04.023.
16. Kheradmandkeysomi M., Salehi A., Omranpour H., Rahmati R., Jalali A., Park C.B. Simultaneous Improvement of Oxygen Barrier and Stiffness in High-Density Polyethylene via Effective Integration of Interface Engineering with in Situ Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer Nanofibrillation // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. V. 17, I. 1. P. 2200–2214. DOI: 10.1021/acsami.4c16994.
17. Zhan K., Meadows D., Levy L., Hou R., Rahman T., Davis V., Davis E., Beckingham B. S., Via B., Elder T., Peng Y. Impact of thermomechanical reprocessing on multilayer plastic packaging blend // Polymer Degradation and Stability. 2024. V. 222. App. 110710. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110710.
18. Carlsson D.J., Chmela S., Wiles D.M. The oxidative degradation of ethylene/vinyl alcohol copolymers // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 31, I. 3. P. 255–267. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90037-R.
19. Meadows D.A., Kumar H.K.S., Davis E.W., Beckingham B.S., Davis V.A. Selective Recovery of Ethylene Vinyl Alcohol from K-Cups // ACS Macro Letters. 2025. V. 14, I. 5. P. 658–663. DOI: 10.1021/acsmacrolett.5c00150.
20. Яруллин А.Ф., Юсупов Б.Н., Русанова С.Н., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Вторичная переработка многослойной полимерной упаковки (обзор) // Вестник Технологического университета. 2024. Т. 27, №2. С. 29–42. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_2_29.
21. Хузаханов Р.М. Адгезионные материалы на основе смесей сополимеров этилена: дис. док. техн.: 05.17.06 / Р.М. Хузаханов, Казань, 2013. – 260с.
22. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
23. Будылин Н.Ю., Вернигоров К.Б., Юсупов Б.Н., Хасбиуллин Р.Р., Никулова У.В., Шапагин А.В., Русанова С.Н., Машуков В.И., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. Совместимость компонентов в системах полиолефины – сополимер этилена и винилового спирта // Вестник Технологического университета. 2025. Т. 28, №2. С. 5–11. DOI: 10.55421/1998-7072_2025_28_2_5.
24. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. М.: Химия. 1980. 304 с.
25. Сечко Е.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Старостина И.А., Стоянов О.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 1. // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. N1. С. 12–16. EDN: NTCESN.
26. Сечко Е.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Старостина И.А., Стоянов О.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 2. // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №2. С. 14–19. EDN: NTCFDR.
27. Хузаханов Р. М., Стоянов О. В., Капицкая Я. В., Мухамедзянова Э.Р. Структурные особенности бинарных смесей сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных звеньев. // XI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» «Яльчик 2004»: Сборник статей. Вып. XI. Часть 2. Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ. 2004. С. 292. EDN: UTCPHM.
28. Стоянов О.В., Хузаханов Р.М., Стоянова Л.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Вокаль М.В. Структура бинарных смесей этилен-винилацетатных сополимеров. // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №11. С. 15–17 EDN: MWLDID.
29. Русанова С.Н., Юсупов Б.Н., Бородин А.С., Темникова Н.Е., Зиганшина А.С., Стоянов О.В. Исследование смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2024. №2. С. 36–42. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-2-36-42.
30. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 272 с.
31. Matsumoto T., Nakamae K., Ocjiumi T., Shioyama T. The Solubility and the Wet Spinning of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. 1974. V. 52, I.2. P. 403–415.

Стеклонаполненные ПКМ на основе смесей ПФС с алифатическими полиамидами Glass filled PCM based on mixtures of PPS with aliphatic polyamides

A.T. ЭРГАШЕВ¹, A.B. САМОЯДОВ², E.B. КАЛУГИНА³

A.T. ERGASHEV¹, A.V. SAMORYADOV², E.V. KALUGINA³

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия

³ Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

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

² Federal State Budgetary Institution of Science Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology under the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ POLYPLASTIC Group LLC, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В статье исследованы стеклонаполненные полимерные композиционные материалы на основе смесей полифениленсульфида с алифатическими полиамидами и добавкой СЭГМА. Установлено, что частичная замена ПФС на доступные полиамиды позволяет значительно снизить стоимость композитов при сохранении высокой термостойкости, хорошей технологичности и возможности регулирования прочностных свойств.

Ключевые слова: полифениленсульфид, стеклонаполненные ПКМ, полиамид, динамический ТГА, термостойкость

Glass-filled polymer composite materials based on mixtures of polyphenylene sulfide with aliphatic polyamides and the addition of ethylene-glycidyl methacrylate copolymer have been studied. It has been found that partial replacement of PPS with affordable polyamides allows for a significant reduction in the cost of composites while maintaining high heat resistance, good processability, and the ability to regulate strength properties.

Keywords: polyphenylene sulfide, glass filled PCM, polyamide, dynamic TGA, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-14-17

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности (авиационной, космической, автомобильной и др.) традиционно инициирует разработку новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с определенными эксплуатационными характеристиками, а также расширение марочного ассортимента материалов. Требования к ПКМ для изделий спецтехники включают высокую механическую прочность, термостойкость, химическую инертность, устойчивость к радиационному и термическому старению, а также возможность переработки и формования сложных конструкций [1–7]. В этом контексте перспективными являются ПКМ на основе термопластичных матриц, в частности, полифениленсульфида (ПФС) и полиамидов (ПА).

Полифениленсульфид (ПФС) характеризуется уникальным комплексом свойств: при высокой термостойкости (доказана работоспособность изделий вплоть до 260°C) и химической стойкости, низком влагопоглощении [8, 9] полимер и ПКМ на его основе отличаются прекрасной технологичностью, что позволяет формировать тонкостенные изделия сложной конфигурации методом литья под давлением, а также трубы методом экструзии [36]. Пожалуй, единственный значимый недостаток этого полимера – отсутствие отечественного промышленного синтеза и, как следствие, высокая стоимость готового продукта. Необходимость отечественного промышленного производства ПФС регулярно обсуждается на научно-практических конференциях и в интернет-пространстве [37, 38], где приводятся реальные примеры применения ПФС в трубопроводных системах для нефтепроводов, включая соединительные элементы (фитинги, отводы и др. фасонные изделия). Поэтому целесообразно было исследовать возможность модификации ПФС различными доступными конструкционными термопластами, например, полиалкилентерефталатами и/или поли-

амидами, для снижения стоимости изделия с учетом сохранения необходимого уровня свойств.

Анализ научно-технической и патентной информации показал возможность модификации ПФС добавками указанных полимеров. Ранее мы публиковали результаты исследования стеклонаполненных ПКМ на основе смесевых матриц ПФС с ПЭТФ или ПБТ [10]. В данной статье представим результаты исследования стеклонаполненных ПКМ на основе смесей ПФС с ПА-6 и ПА-66.

Среди конструкционных пластмасс алифатические полиамиды (ПА-6, ПА-66) – наиболее доступное сырье на отечественном рынке. Они характеризуются высокой ударной прочностью, стойкостью к истиранию и отличной адгезией к наполнителям [11–13]. Авторами показано [14–16], что комбинирование ПФС с ПА в составе гибридной термопластичной матрицы позволяет улучшить механические свойства материала, сохраняя термическую и химическую стойкость [14–16].

Создание ПКМ на основе ПФС и ПА актуально для решения задач, связанных с разработкой новых материалов для авиационных и космических конструкций [17–19], а также для изготовления компонентов электротехнических устройств [20, 21]. В исследованиях [22, 23] рассматриваются тенденции развития рынка ПФС и его применение в различных отраслях промышленности, что подтверждает высокий интерес к данному материалу.

В ряде работ [24–26] отмечается, что традиционные методы переработки ПКМ, такие как экструзия и литье под давлением, позволяют получать изделия сложной геометрии, но требуют подбора оптимальных составов материалов для обеспечения их стабильности в процессе переработки. Исследования отечественных и зарубежных авторов [30–32] свидетельствуют о том, что композиционные материалы на основе ПФС обладают высокой

устойчивостью к фото- и термодеструкции, что делает их перспективными для работы в экстремальных условиях. В работах [33–35] подробно рассматриваются механизмы совместимости полимерных смесей, что позволяет прогнозировать свойства гибридных матриц.

Методом компаундирования были изготовлены ПКМ на гибридных полимерных матрицах: смесях ПФС с ПА-66 и ПА-6 в немодифицированном варианте с добавкой сополимера этилена с глицидилметакрилатом (СЭГМА), содержащие 40% (по массе) стекловолокна, следующих составов:

- 55% ПФС + 5% ПА-66;
- 35% ПФС + 15% ПА-66 + 10% СЭГМА;
- 50% ПФС + 10% ПА-6;
- 35% ПФС + 15% ПА-6 + 10% СЭГМА;
- 37,5% ПФС + 17,5% ПА-6 + 5% СЭГМА;
- 40% ПФС + 20% ПА-6.

Для изготовления композиций использовали следующие ингредиенты: ПФС линейного строения с показателем текучести расплава 480 г/10 мин (температура 320°C, нагрузка 50 Н); ПА-66 и ПА-6; рубленое стекловолокно диаметром 10 мкм. Выбор полиамидов ПА-66 и ПА-6 литьевых марок для получения смесевых полимерных матриц обусловлен их доступностью и низкой стоимостью (в 3–5 раз дешевле ПФС), а также близостью температур плавления ПА-66 (260°C) и ПА-6 (220°C) к температуре плавления ПФС (285°C), что должно обеспечить их хорошую гомогенизацию в процессе компаундирования и переработки в изделия методом литья под давлением.

Исследование термических характеристик ПКМ проводили на приборе синхронного термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ТГА/ДТА) модели STA 449 F5 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) при скорости нагрева 10°C/мин. Показатели термостойкости определяли методом касательных по ГОСТ Р 56721–2015 (ИСО 11358-1:2014).

Температуры фазовых и релаксационных переходов определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на ротационном вискозиметре модели AR2000Ex фирмы TA Instruments (скорость подъема температуры 5°C/мин): на образец с частотой 1 Гц прикладывали синусоидальную деформацию, составляющую 0,03% от прочности при сдвиге материала образца.

Температуры плавления и кристаллизации определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 6000 фирмы PerkinElmer (США) по ГОСТ Р 56724–2015, ч. 3.

Показатель текучести расплава полимеров и композиций измеряли в соответствии с ГОСТ 11645–2021 на пластометре Davenport MFI-9 фирмы Lloyd Instruments (США).

Определение физико-механических свойств полученных композиций осуществляли на образцах, изготовленных методом литья под давлением, по следующим методикам испытаний:

- плотность – ГОСТ 15139–69;
- модуль упругости при растяжении – ГОСТ 11262–2017;
- прочность при растяжении – ГОСТ 11262–2017;
- деформация при растяжении – ГОСТ 11262–2017;

– модуль упругости при изгибе – ГОСТ 4648–2014;

– ударная вязкость по Шарпи – ГОСТ 4647–2015;

– температура изгиба под нагрузкой – ГОСТ 12021–2017.

По данным динамического термогравиметрического анализа (скорость нагрева 10°C/мин), ПКМ на основе смесей ПФС/ПА, армированные 40 масс.% стекловолокна, демонстрируют высокие показатели термической стойкости (табл. 1, рис. 1).

По данным динамического ТГА на воздухе в композициях, содержащих более 50 масс.% ПФС, температура начала термоокислительной деструкции составляет от 416°C до 419°C. Разложение протекает в две стадии, содержание коксового остатка в интервале 650–700 °C составляет до 48%, что соответствует содержанию стекловолокна и продуктов пиролиза ПФС.

Добавление полиамида в матрицу приводит к снижению термостойкости композита. Для образцов с высоким содержанием ПА-66 и ПА-6 температура начала разложения смещается в низкотемпературную область – до 378–386 °C. Наиболее выраженное снижение термостойкости наблюдается в композициях, содержащих модификатор СЭГМА, что вполне объяснимо для полиолефинов. Температура, соответствующая 1% массовых потерь модифицированных ПКМ, составляет от 318°C до 329°C. На кривой ТГА проявляется дополнительная стадия разложения, относящаяся к деструкции СЭГМА (первая стадия), вторая стадия – деструкция ПА и, наконец, ПФС. Коксовый остаток в количестве 41,0–45,0 масс.% состоит из СВ и продуктов пиролиза ПФС.

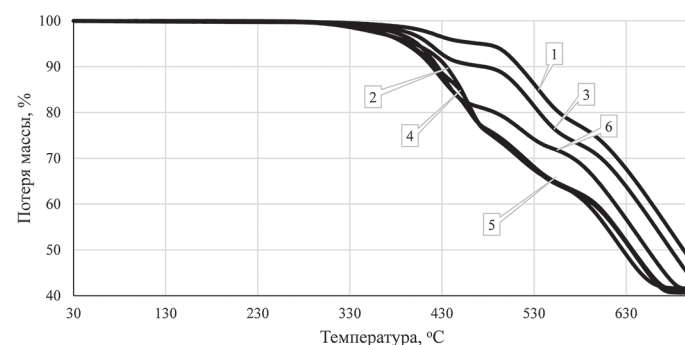


Рис. 1. Динамический ТГА образцов стеклонаполненных ПКМ (СВ 40%) на основе смесей ПФС, ПА66 и ПА6:

- 1 – ПФС/ПА66 (55/5); 2 – ПФС/ПА66/СЭГМА (35/15/10);
- 3 – ПФС/ПА6 (50/10); 4 – ПФС/ПА6/СЭГМА (35/15/10);
- 5 – ПФС/ПА6/СЭГМА (37,5/17,5/5); 6 – ПФС/ПА6 (40/20).

Прежде чем оценивать эксплуатационные характеристики стеклонаполненных ПКМ на гибридных матрицах, целесообразно сравнить основные показатели для стеклонаполненных ПКМ на основе базовых полимеров. В табл. 2 представлены технические характеристики стеклонаполненных ПКМ (СВ 40%) на базе ПА-6, ПА-66, ПФС в немодифицированном варианте и с добавкой модификатора СЭГМА.

Полученные результаты показывают, что все исследованные ПКМ имеют вполне сравнимый уровень прочностных свойств и различаются исключительно термостойкостью. Введение модификатора снижает прочностные показатели примерно на 15%. В табл. 3

Таблица 1. Результаты динамического ТГА на воздухе образцов стеклонаполненных ПКМ на основе смесей ПФС с ПА-66 и ПА-6.

Показатель	Соотношение компонентов в смесях					
	ПФС/ПА-66	ПФС/ПА-66/ СЭГМА	ПФС/ПА-6 50/10	ПФС/ПА-6/ СЭГМА	ПФС/ПА-6/ СЭГМА	ПФС/ПА6
	55/5	35/15/10	50/10	35/15/10	37,5/17,5/5	40/20
Температура потери 1,0% массы	371	318	354	323	329	341
Температура потери 5,0% массы	471	400	416	392	390	403
Температура начала разложения на 1-й стадии, °C	379,08	416,14	386,69	378,35	380,16	397,66
Температура начала 2-й стадии разложения, °C	495,69	495,63	498,42	451,08	451,72	494,19
Температура начала 3-й стадии разложения, °C	613,1	585,03	612,39	493,6	494,83	548,91
Температура начала 4-й стадии разложения, °C	–	–	–	599,95	598,96	–
Коксовый остаток, %	48,4 при 700°C	41,6 при 697°C	44,49 при 700°C	40,63 при 689°C	41,33 при 688°C	41,54 при 700°C

Таблица 2. Свойства ПКМ СВ-40 на основе ПА-6, ПА-66 и ПФС.

Показатели	Соотношение компонентов в смесях					
	ПА-66/ СЭГМА (55/5)	ПА-66 (60)	ПА-6/СЭГМА (55/5)	ПА-6(60)	ПФС СВ-40	ПФС СВ-40 УП
Плотность, г/см ³	1,46	1,48	1,45	1,45	1,65	1,60
Прочность при разрыве, МПа	197	220	188	185	200	185
Модуль упругости при растяжении, ГПа	13,11	13,73	12,22	12,07	15,7	13,2
Относительное удлинение при разрыве, %	2,8	2,7	3,7	3,6	1,9	1,9
Прочность при изгибе, МПа	225	249	220	265	260	240
Модуль упругости при изгибе, ГПа	12,35	13,14	11,58	12,04	14,1	12,6
Содержание СВ по зольности, %	41,37	40,40	40,55	39,02	40,3	41,3
ПТР, г/10 мин (275°C/2,16 кгс)	5,23	16,70	–	–	–	–
ПТР, г/10 мин (250°C/2,16 кгс)	–	–	6,01	7,67	–	–
ПТР, г/10 мин (310°C/5 кгс)	–	–	–	–	63	51

Таблица 3. Свойства стеклонаполненных смесевых ПКМ (40% СВ).

Показатели	Соотношение компонентов в смесях							
	ПФС/ ПА-66	ПФС/ПА66/ СЭГМА	ПФС/ ПА-6	ПФС/ПА-6/ СЭГМА	ПФС/ПА6/ СЭГМА	ПФС/ ПА6	ПФС СВ-40	ПФС СВ-40 УП
	55/5	35/15/10	50/10	35/15/10	35/20/5	40/20	–	–
Плотность, г/см ³	1,64	1,51	1,63	1,51	1,57	1,60	1,65	1,60
Модуль упругости при растяжении, ГПа	15,72	11,50	15,87	12,38	14,50	16,09	15,7	13,2
Относительное удлинение при разрыве, %	1,1	1,2	0,9	1,4	1,2	1,2	1,9	1,9
Прочность при изгибе, МПа	209	187	196	198	205	228	260	240
Модуль упругости при изгибе, ГПа	15,21	12,63	15,56	12,41	14,12	15,78	14,1	12,6
Содержание СВ по зольности, %	40,41	41,13	40,86	39,84	41,87	41,68	40,3	41,3
ПТР, г/10 мин (300°C/2,16 кгс)	21,4	–	21,82	–	1,54	15,7	–	–
ПТР, г/10 мин (300°C/5 кгс)	–	–	–	2,20	–	–	–	–
ПТР, г/10 мин (300°C/10,0 кгс)	–	4,57	–	–	–	–	–	–
ПТР, г/10 мин (310°C/5 кгс)	–	–	–	–	–	–	63	51

представлены результаты оценки физико-механических свойств стеклонаполненных ПКМ на основе смесевых полимерных матриц в сравнении со стеклонаполненным ПФС СВ-40.

Все исследованные ПКМ характеризуются хорошей технологичностью при изготовлении деталей методом литья под давлением, судя по величине ПТР.

Анализ полученных результатов показывает, что добавление к ПФС ПА-6 или ПА-66 практически не влияет на модули при изгибе и растяжении стеклонаполненных ПКМ. Варьируя содержание компонентов в рецептуре полимерной матрицы, можно получить нужные значения показателей прочностных свойств. При введении модификатора прочностные характеристики снижаются. При этом наблюдается увеличение показателя ударной вязкости: например, ударная вязкость немодифицированного ПФС СВ-40 составляет 53,0 кДж/м², а для образцов модифицированной рецептуры ПФС СВ-40УП ударная вязкость равна 63,0 кДж/м². Точно такое же влияние модификатор СЭГМА оказывает на свойства всех вариантов смесевых рецептур.

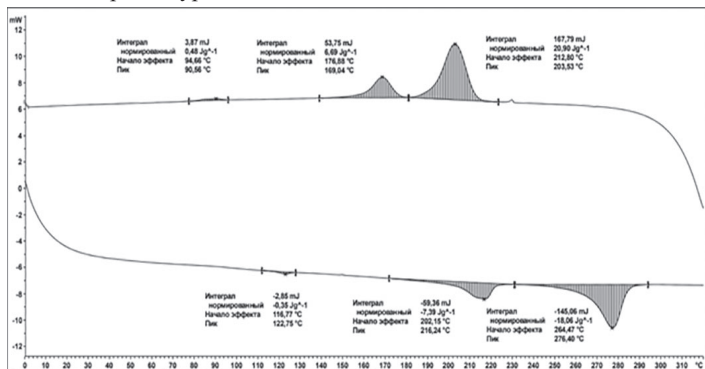


Рис. 2. Термограмма ДСК стеклонаполненного ПКМ (40 масс.% СВ) ПФС/ПА6/СЭГМА (35/15/10).

Анализ результатов ДСК исследованных ПКМ показывает наличие тепловых эффектов для всех полимерных компонентов при нагреве и охлаждении, хорошо разделенных друг от друга в температурном поле. В качестве примера на рис. 2 приведена термограмма стеклонаполненного ПКМ ПФС/ПА-6/СЭГМА (35/15/10):

температуры 100, 216 и 277°C соответствуют плавлению СЭГМА, ПА-6 и ПФС, а кристаллизации этих полимеров соответствуют пики при 90, 169 и 203°C.

Никаких заметных смещений температур плавления или кристаллизации в температурном поле какого-либо из компонентов рецептуры не обнаружено. ПКМ представляют собой гетерогенные смеси.

Как видно из данных динамического механического анализа, на ДМА-кривых ПКМ на основе смесей ПФС/ПА в области от +50°C до +220°C зафиксированы максимумы в диапазоне температур от 100°C до 130°C (рис. 3), связанные с изменением молекулярной подвижности.

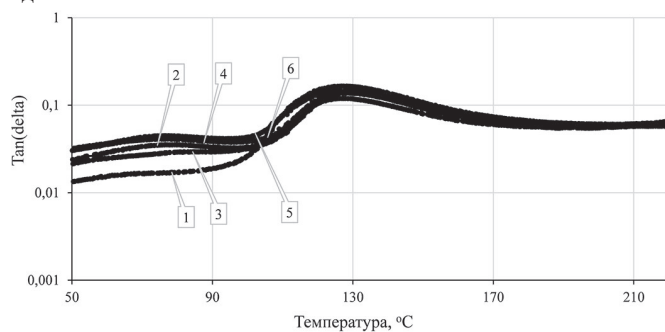


Рис. 3. Кривые динамического механического анализа образцов стеклонаполненного ПКМ (40 масс.% СВ) на основе ПФС, ПА6 и ПА66: 1 – ПФС/ПА66 (55/5); 2 – ПФС/ПА66/СЭГМА (35/15/10); 3 – ПФС/ПА6 (50/10); 4 – ПФС/ПА6/СЭГМА (35/15/10); 5 – ПФС/ПА6/СЭГМА (37,5/17,5/5); 6 – ПФС/ПА6 (40/20).

Тест на горючесть по показателю «кислородный индекс (КИ)» показал его значение для ПФС СВ-40 47%, при разбавлении алифатическими полиамидами КИ снижается до 30%.

В результате проведенных исследований методами ТГА/ДТА, ДСК, ДМА и физико-механических испытаний установлено, что стеклонаполненные ПКМ на основе гибридных полимерных матриц, включающих полифениленсульфид и алифатические полиамиды, характеризуются технологическими свойствами и огнестойкостью на уровне стеклонаполненных ПФС. При этом, варьируя соотношение ПФС/ПА, можно получать ПКМ с необходимым уровнем прочностных характеристик, что позволяет потенци-

альным потребителям осуществить выбор ПКМ, соответствующий их требованиям под конкретное изделие.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17. EDN: PFTMWB.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18. EDN: WMCYQN.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334. DOI: 10.31857/S0869587320040052.
4. Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. №11 (117). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-81-92.
5. Кирич Б.С., Кузнецова К.Р., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетонов отечественного и зарубежного производства // *Труды ВИАМ*. 2018. №5 (65). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.01.2012). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-34-43.
6. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // *Труды ВИАМ*. 2016. №8 (44). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.
7. Гончаров В.А., Тимошков П.Н., Усачева М.Н. Перспективы производства крупногабаритных авиационных деталей из полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. №12 (106). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-55-62.
8. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 660 с. ISBN 978-5-91703-011-1.
9. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Баранников А.А. Современные материалы для салона самолета // *Труды ВИАМ*. 2021. №9 (103). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
10. Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г., Калугина Е.В., Эргашев А.Т., Усенко Е. С. Исследование свойств модифицированного стеклонаполненного полифениленсульфида // *Конструкции из композиционных материалов*. 2025. №4. С. 23–29.
11. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Современные полимерные материалы для изготовления элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // *Труды ВИАМ*. 2017. №12 (60). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.02.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-6-6.
12. Иванов М.С., Сагомонова В.А., Морозова В.С. Отечественный термопластичный углепластик на основе полиэфирэфиркетона // *Труды ВИАМ*. 2022. №12 (118). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-12-49-62.
13. Хрульков А.В., Караваев Р.Ю., Городилова Н.А., Донецкий К.И. Некоторые причины образования пор в полимерных композиционных материалах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. №6 (124). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-72-86.
14. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 30–40. EDN: MBSGAX.
15. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литьевые термопласты для изделий авиационной техники // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №6. С. 10–15. EDN: WFBTWP.
16. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 420–436. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
17. Саморядов А.В., Усенко Е.С. Высокотермостойкие композиционные материалы ТЕРМОРАН для изделий аэрокосмической техники // *IV Всерос. науч.-техн. конф. «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники»*. М.: ВИАМ, 2019. С. 164–177. [Электронный ресурс] URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022).
18. Мажирин П.Ю. Полифениленсульфид в авиастроении // *Полимерные материалы*. 2003. №2. С. 22–25.
19. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с. ISBN 5-93913-104-2.
20. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // *Евразийский химический рынок*. 2013. №10 (109). С. 24–30. URL: <https://chemmarket.info/ru/home/article/3404> (дата обращения 15.10.2025).
21. Дженни Бикша. Использование композитных материалов в оборонной промышленности и аэрокосмической промышленности // *Вестник электроники*. 2014. №1 (47). С. 24–27. DOI: 10.24412/2500-1000-2024-10-5-7-10.
22. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // *Презентация доклада. Интерпластика-2017*. Москва, 24–27 января 2017. URL: www.plastinfo.ru (дата обращения: 05.12.2016).
23. Применение термопластиков в аэрокосмической промышленности // *Carbon Studio*. URL: <https://tech.carbonstudio.ru/product/termoplastiki/tekhnicheskaya-informaciya/specializirovannyj-instrument> (дата обращения: 11.05.2016).
24. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. Современные способы переработки термопластов // *Труды ВИАМ*. 2017. №11 (59). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.01.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.
25. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: физико-механические и термические свойства // *Пластические массы*. 2019. №7–8. С. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-52-56.
26. Саморядов А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН: переработка и применение // *Пластические массы*. 2020. №3–4. С. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
27. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Стеклонаполненные полифениленсульфиды ТЕРМОРАН™: термическая и климатическая устойчивость // *Пластические массы*. 2020. №5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
28. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. Bulk Properties and Application of Glass Fiber-Filled Polyphenylene Sulfides // *Russian Journal of General Chemistry*. 2021. Vol. 91, N.12. P. 2685–2698. DOI: 10.1134/S1070363221120446.
29. Иванов В.Б., Солина Е.В., Саморядов А.В. Влияние условий облучения на фотодеструкцию ударопрочного композита на основе полифениленсульфида // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2019. №11. С. 32–37. DOI: 10.31044 / 1994-6260-2019-0-11-32-37.
30. Ivanov V.B., Solina E.V., Samoryadov A.V. The Effect of Irradiation Conditions on Photodegradation of a Shockproof Polyphenylene Sulfide-Based Composite // *Polymer Science. Series D*. 2020. Vol. 13, N3. P. 353–357. DOI: 10.1134/1995421220030089.
31. Ivanov V.B., Solina E.V., Kalugina E.V., Samoryadov A.V. The Effect of the Modifier Content on Photodegradation and Photooxidation of Polyphenylene Sulfide-Based Composites // *Russian Journal of General Chemistry*. 2022. Vol. 92, N3. P. 53–59. DOI: 10.1134/S1070363221130387.
32. Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б., Сидоров Ю.М., Саморядов А.В. Применение инновационных полимерных композиционных материалов на основе полифениленсульфида в конструкции устройств электропитания // *Пластические массы*. 2023. №3–4. С. 39–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-39-43.
33. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с. ISBN 978-5-91703-033-3.
34. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. М.: Научные основы и технологии, 2009. 1224 с. ISBN: 978-5-91703-006-7.
35. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с. ISBN: 978-5-91703-033-3.
36. Rong Luo, Xinyu Zhao. Polyarylene sulfide for oil and gas flowlines. Pat. US9758674B2, March 14, 2013.
37. Основные свойства полифениленсульфида ПФС [электронный ресурс]. URL: <https://www.olenta.ru/blog/superkonstrukcionnui-polimer/> ?ysclid=mgus7688e5933597861. (дата обращения 17.10.2025).
38. Чапенко И.Н. Полифениленсульфид (ПФС) вместо металлов [электронный ресурс]. URL: https://polyprof.ru/blogs/Blog_Igor_Tsapenko/polifenilensulfid-pfs-vmesto-metallov.php?ysclid=mgusdn1cma65470125. (дата обращения 17.10.2025).

Определение оптимального значения коэффициента потока для повышения качества изделий из АБС-пластика, получаемых методом FDM-печати

Determination of the optimal value of the flow coefficient to improve quality improvement of ABS-plastic products produced by FDM-printing method

А.З. САИТГАЛИЕВА, Ю.А. САВИЦКАЯ, А.А. ЮРКИН, К.И. ХАРЛАМОВА

A.Z. SAITGALIEVA, YU.A. SAVITSKAYA, A.A. YURKIN, K.I. KHARLAMOVA

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

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

yurkin.mitht@gmail.com

В настоящее время переработка полимерных композиционных материалов методом FDM-печати получила широкое распространение в различных областях науки и техники, что в первую очередь связано с возможностью индивидуализации и прототипирования изделий без затрат на формующую оснастку. В связи с этим одним из основных требований к продукции, получаемой методами аддитивных технологий, является размерная точность. Таким образом, актуальной задачей является оптимизация технологических параметров процесса FDM-печати с целью повышения размерной точности изделий.

Ключевые слова: FDM-печать, АБС-пластик, качество точности, коэффициент

Currently, the processing of polymer composite materials using FDM printing has become widespread in various fields of science and technology, primarily due to the possibility of customization and prototyping of products without the cost of molding tools. In this regard, one of the main requirements for products obtained using additive technologies is dimensional accuracy. Thus, an urgent task is to optimize the technological parameters of the FDM printing process in order to increase the dimensional accuracy of products.

Keywords: FDM printing, ABS plastic, accuracy qualification, flux ratio

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-18-20

Введение

В последние годы в различных сферах науки и промышленности активно используются изделия, созданные при помощи аддитивных технологий. Аддитивные технологии, представляющие собой совокупность различных методов трехмерной печати, используются в отраслях, дополняя или полностью исключая более материально затратные операции, что позволяет повысить экономическую выгоду за счет сокращения затрат на сырье, а также минимизировать антропогенное загрязнение благодаря снижению количества отходов производства.

Одним из преимуществ данной технологии является разнообразие используемого сырья, такого как металлы, керамика, биоматериалы, а также различные полимерные материалы. В числе методов трехмерной печати, предназначенных для работы с полимерными термопластичными материалами, самым распространенным и универсальным является FDM (Fused Deposition Modeling), представляющий собой получение изделия путем послойного наплавления полимерной нити, также называемой филаментом. Стоит отметить, что очень часто в литературе встречается метод FFF (Fused Filament Fabrication), практически полностью аналогичный и созданный проектом RepRap [1], чтобы обойти патентные ограничения названия FDM от компании Stratasys (США) – создателя этой технологии. По нормам патентного права США срок действия патента на FDM истек в 2009 году, и сегодня использование аббревиатуры FFF встречается все реже [2].

На сегодняшний день по технологии FDM возможно производить изделия из огромного количества полимерных материалов, в том числе и из суперконструкционных, что позволяет не только заменить изделия из особых сплавов металлов, но и создавать новые высокоэффективные узлы оборудования, работающие в экстремальных условиях.

Однако, несмотря на все преимущества трехмерной FDM-печати, изделия, полученные данным методом, зачастую уступают продуктам классических методов переработки термопластов по

целому ряду параметров, что обусловлено в первую очередь сложной внутренней структурой, образованной большим количеством слоев. Сложный комплексный характер внутренней структуры изделий и их внешней поверхности приводит в том числе к снижению комплекса эксплуатационных свойств по сравнению с изделиями традиционных методов переработки пластмасс, несоответствию геометрии детали заданным на этапе моделирования, шероховатости поверхности и прочему. Также зачастую при охлаждении изделия во время и после процесса трехмерной печати происходит множество деформационных процессов, в первую очередь связанных с усадкой полимерного материала, что приводит не только к дефектам геометрии, которые можно классифицировать как коробление, но и к неравномерному изменению размеров различных элементов изделия, трещинам, деламинации, недостаточной адгезии слоев.

Как и в любом процессе переработки пластических масс, в FDM 3D печати рассмотрение причин возникновения дефектов и способы их устранения являются критически важными элементами и требуют тщательной разработки теоретической базы с использованием выявленных эмпирических закономерностей процесса. В настоящее время мы можем наблюдать огромное количество различных способов практической проверки эмпирических закономерностей процесса 3D печати с использованием стандартных изделий или алгоритмов. В то же время использование стандартных изделий и алгоритмов их получения не позволяет получить что-то большее, нежели эмпирически подобранные граничные значения технологических параметров трехмерной печати, позволяющие получить изделия без визуально наблюдаемых дефектов.

Контроль и правильный выбор технологических параметров процесса трехмерной FDM-печати строго необходимы для получения изделий не только без обнаруживаемых визуально дефектов, но и с необходимыми физико-механическими свойствами. В числе основных технологических параметров процесса: диаметр филамента, геометрия слоя (ширина и высота), скорость

печати (линейная скорость подачи филамента), объемный расход полимера (объемная скорость).

В то же время в программе-слайсере повлиять мы можем не на все приведенные технологические параметры. Так, линейная скорость подачи филамента легко регулируется в настройках, а объемный расход полимерного материала имеет только верхнюю границу, и регулировка его происходит через так называемый «коэффициент потока» (*flow*). И даже регулируя имеющиеся технологические параметры процесса, прямую численную корреляцию с физико-механическими и эксплуатационными свойствами изделия чаще всего указать невозможно. Изменение технологических параметров печати с целью улучшения выходных показателей данных приводит к повышению качества получаемой детали, т.е. внешнего вида, размерной точности, физико-механических и эксплуатационных свойств, и называется их оптимизацией.

Определение эксплуатационных (физико-механических) характеристик различных марок ABS-пластика в зависимости от изменения отдельных параметров печати и дальнейший выбор их оптимальных значений приведен в ряде работ [3–9].

В данных статьях описывались зависимости следующих характеристик готового изделия: соответствие заданным размерам, прочность при изгибе и растяжении, коэффициенты трения и износа, средняя шероховатость поверхности; при изменении параметров печати: коэффициента потока, скорости подачи материала, процента заполнения и прочих.

В данной работе приведены результаты исследования зависимостей физико-механических характеристик образцов, напечатанных при различном коэффициенте потока.

Объекты и методы исследования

В исследовании использовался филамент, изготовленный в extruder Scientific (Labtech Engineering Co. Ltd., Таиланд), с диаметром шнека 16 мм и $L/D = 20$, при 220°C из ABS-пластика марки ABS PA 757 (CHIMEI, Тайвань).

Для печати образцов (стандартных лопаток для испытаний) использовали 3D-принтер Anyform XL250-G3 (Total Z, Россия). Были изготовлены лопатки типа 5 при $T_{\text{стола}} = 110^\circ\text{C}$ и $T_{\text{сопла}} = 230^\circ\text{C}$, скорость печати – 60 мм/с, высота слоя – 0,2 мм; ширина слоя – 0,4 мм.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Оценку эксплуатационных свойств образцов из ABS PA 757 проводили с использованием универсальной испытательной машины И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ», Россия) по ГОСТ 11262-2017 со скоростью 50 мм/мин.

Экспериментальная часть

Для определения оптимальных технологических параметров процесса трехмерной FDM-печати использовали тестовое изделие «температурная башня», представляющее собой несколько слоев, напечатанных последовательно с изменением температуры в заданном интервале. Модель башни включает различные сегменты, такие как углы, нависания, мосты, предоставляющие возможность визуально отследить качество печати при разных температурах. В результате использования такой модели для ABS PA 757 была выявлена оптимальная температура – 230°C при технологических параметрах: скорость печати – 60 мм/с, высота слоя – 0,2 мм, ширина слоя – 0,4 мм. Это подтверждается отсутствием визуальных дефектов у напечатанных элементов.

Для исследования влияния технологических параметров процесса FDM-печати на эксплуатационные свойства изделий были изготовлены стандартные образцы типа 5 (ГОСТ 11262–2017) с высотой и шириной слоя 0,2 и 0,4 мм соответственно, с шестью ограждающими конструкциями без заполнения. Данная структура заметно отличается от той, которая характерна для большинства изделий, изготовленных по методу FDM-печати. Обычно образцы состоят из верхней и нижней крышки, двух ограждающих конструкций и внутреннего заполнения по определенной схеме, меняющейся в зависимости от процента заполнения внутреннего пространства изделия полимером. В то же время подобные изделия позволяют увеличить прочность при растяжении из-за определенной ориентации слоев.

Одним из важнейших технологических параметров печати является эмпирический параметр «коэффициент потока» (k_f). Он задается в программном обеспечении (слайсере), подготавливающим 3D-модель к печати. Коэффициент потока характеризует соотношение поданного и необходимого расхода филамента, что, в свою очередь, влияет на реологическое поведение полимера. Оценить изменение поведения материала при печати с разными коэффициентами потока позволяют размерно-массовые характеристики, которые показывают степень отклонения свойств изделия от заданных. Это может помочь при определении оптимальных технологических параметров и косвенного анализа реологии полимера в слое.

На рис. 1 показана возрастающая зависимость массы от коэффициента потока, выходящая на плато при достижении значения, равного 1,1. При переходе от значения коэффициента потока 0,85 к значению, равному 1,1, масса возрастает на 12% (с 1,55 г до 1,74 г), достигая теоретического значения. При дальнейшем увеличении объемного расхода поступающего материала до значения коэффициента потока 1,45 происходит незначительный рост массы – на 4,6% (до 1,82 г), что указывает на переизбыток материала, который может привести к изменению внешних размеров образца.

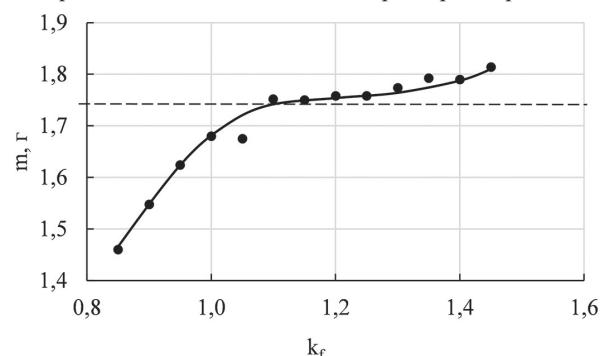


Рис. 1. Зависимость массы образца от коэффициента потока.

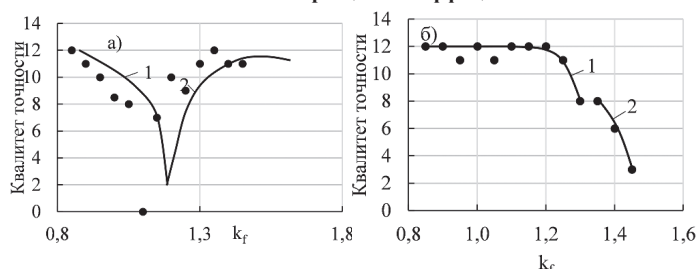


Рис. 2. Зависимость качеств точности образцов по ширине (а) и толщине (б) от коэффициента потока при: 1 – отрицательном допуске, 2 – положительном допуске.

Для проверки гипотезы об изменении размерной точности при увеличении коэффициента потока выше значения 1,1 были рассчитаны качества точности.

Качества точности характеризуют степень отклонения размеров от заданных. Для оценки влияния коэффициента потока они были рассмотрены относительно двух отдельных размерных параметров. Чем меньше качество точности, тем больше изделие соответствует заданным размерам. При рассмотрении ширины образцов (рис. 2а) идет снижение значения качества точности по отрицательному допуску на 33% (с 12 до 8) до значения коэффициента потока 1,05. В точке, где коэффициент потока равен 1,1, достигается заданный размер. При дальнейшем увеличении поступающего количества материала идет рост значения качества точности по положительному допуску на 36% (коэффициенты потока от 1,15 до 1,45, с 7 до 11 качества). В случае размерной точности по толщине (рис. 2б) наблюдается стабильная усадка на всем рассматриваемом промежутке коэффициентов потока. До достижения значения коэффициента потока 1,2 качество точности по отрицательному допуску остается неизменным, затем при переходе к значению 1,3 идет уменьшение отклонения на 33% (с IT12 до IT8). После дальнейшего роста объемного расхода объем материала становится больше. Из-за этого усадка происходит иным образом, и график переходит в область положительных допусков, где продолжается снижение значения качества точности на 62% (с IT8 до IT 3).

Так как усадка изделия проходит по-разному для ширины и толщины, причём в случае второго размерного параметра коэффициент потока 1,1 не обеспечивает наилучшего результата, можно предположить, что при изменении коэффициента потока k_f меняется также и внутренняя структура изделия, и именно совокупность изменений размеров внешней составляющей и внутренних пор даёт достижение теоретического значения по массе в точке 1,1.

Для проверки данной теории была определена плотность изделий методом гидростатического взвешивания для филамента и образцов с целью сравнения. До значения коэффициента потока 1,0 наблюдается рост плотности на 42,9% (с 0,7 г/см³ до 1,0 г/см³), затем кривая выходит на плато на уровне значения плотности, близком к паспортному.

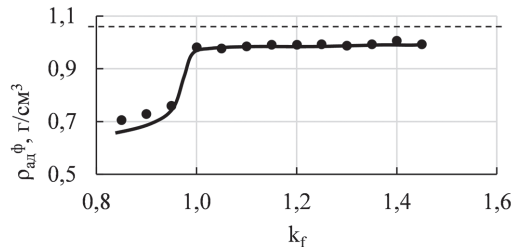


Рис. 3. Зависимость плотности образцов от величины коэффициента потока.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предположить, что между слоями напечатанных образцов существуют пустоты, постепенно уменьшающиеся с ростом коэффициента потока. Это должно влиять на комплекс эксплуатационных свойств. Экспериментально полученная зависимость приведена на рис. 4. По данным рис. 4, прочность при растяжении увеличивается на 100% (с 24 МПа до 48 МПа) по мере достижения коэффициентом потока значения 1,0, а затем выходит на плато с двумя пиками (коэффициент потока 1,0 и 1,35). Подобный разброс значений может быть связан с тем, что площадь сечения при расчете прочности берется как у монолитного изделия, не учитывая пустот между слоями.

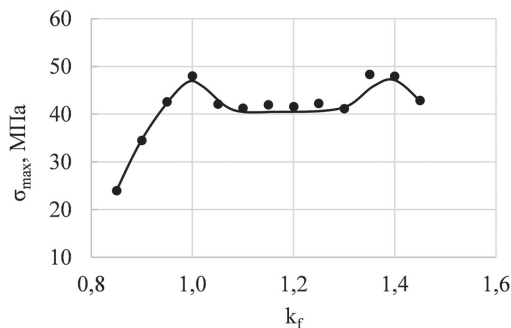


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении напечатанных образцов от величины коэффициента потока.

Выводы

Определено, что при увеличении коэффициента потока k_f с 0,9 до 1,1 масса образца возрастает на 12% и достигает своего теоретического значения. Дальнейшее возрастание массы при увеличении k_f до 1,45 незначительно и составляет 4,6%.

Показано, что переход из области отрицательных допусков в область положительных для ширины происходит при коэффициенте потока k_f , равном 1,1, а для толщины – при равном приблизительно 1,3.

Определено, что плотность образцов возрастает на 42,9% при достижении коэффициентом потока значения 1,0, и наблюдается её выход на плато.

Установлено, что прочность при растяжении образцов возрастает до значения коэффициента потока 1,1 и далее выходит на плато, наблюдаемые пики могут быть результатом погрешности измерения.

Определено, что для повышения качества изготовления изделий методом трехмерной FDM-печати из ABS PA 757 на этапе моделирования необходимо использовать значения k_f в диапазоне от 1,1 до 1,2.

Литература

1. Боуэр А. Проект RepRap [сайт]. URL: <https://reprap.org> (дата обращения: 12.05.2025).
2. Крамп С.С. Method and apparatus for producing parts by selective deposition of a fused thermoplastic material: пат. 4,575,330 США: МПК B29C 67/00; заявл. 1984; опубл. 1986.
3. Portoacă A., Ripeanu R., Diniță A., Tănase M. Optimization of 3D Printing Parameters for Enhanced Surface Quality and Wear Resistance // *Polymers*. 2023. Vol. 15, N16. P. 3419–3441. DOI: 10.3390/polym15163419.
4. Pivar M., Gregor-Sveteć D., Muck D. Effect of Printing Process Parameters on the Shape Transformation Capability of 3D Printed Structures // *Polymers*. 2021. Vol. 14, N1. P. 117–139. DOI: 10.3390/polym14010117.
5. Mushtaq R., Iqbal A., Wang Y., Rehman M., Petra M. Investigation and Optimization of Effects of 3D Printer Process Parameters on Performance Parameters // *Materials*. 2023. Vol. 16, N9. P. 3392–3414. DOI: 10.3390/ma16093392.
6. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. Влияние технологических режимов FDM-печати и состава используемых материалов на физико-механические характеристики FDM-моделей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. №10. С. 34–49.
7. Samykano M., Selvamani S., Kadirgama K., Ngui W., Kanagaraj G., Sudhakar K. Mechanical property of FDM printed ABS: influence of printing parameters // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2019. Vol. 102, N9–12. P. 2779–2796. DOI: 10.1007/s00170-019-03313-0.
8. He F., Khan M. Effects of Printing Parameters on the Fatigue Behaviour of 3D-Printed ABS under Dynamic Thermo-Mechanical Loads // *Polymers*. 2021. Vol. 13, N 14. P. 2362–2384. DOI: 10.3390/polym13142362.
9. Al-Ghamdi K. Sustainable FDM additive manufacturing of ABS components with emphasis on energy minimized and time efficient lightweight construction // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2019. Vol. 2, N 4. P. 338–345. DOI: 10.1016/j.ijlmm.2019.07.001.

Полиуретановые гель-электролиты на основе фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов Polyurethane gel electrolytes based on organophosphorus branched ionomer polyols

P.C. ДАВЛЕТБАЕВ¹, А.А. НИЗАМОВ¹, О.В. ЯРМОЛЕНКО³, О.О. САЗОНОВ², И.М. ДАВЛЕТБАЕВА²
R.S. DAVLETBAEV¹, A.A. NIZAMOV¹, O.V. YARMOLENKO³, O.O. SAZONOV², I.M. DAVLETBAEVA²

¹ Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

¹ Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³ Federal Research Center for Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

darus@rambler.ru

Работа посвящена исследованию ионной проводимости и особенностей построения надмолекулярной структуры полиуретановых гель-электролитов (ПГЭ), получаемых с использованием фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов (ФИП–ППО), модифицированных янтарным ангидридом (ЯА). Показано, что использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к повышению ионной проводимости ПГЭ в четыре раза. Установлено, что объединение фосфат-анионов в кластеры и введение карбоксилат-анионов в структуру кластеров приводит к изменению упаковки как ФИП–ППО, так и получаемых с их использованием полиуретанов.

Ключевые слова: полиуретановые иономеры, надмолекулярная структура, полимерные гелевые электролиты

Ionic conductivity and features of the construction of the supramolecular structure of polyurethane gel electrolytes (PGE) obtained using organophosphorus branched ionomer polyols (OPIP) modified with succinic anhydride (SA) have been studied. It is shown that the use of SA in the synthesis of OPIP led to a fourfold increase in the ionic conductivity of PGE. It was found that the combination of phosphate anions into clusters and the introduction of carboxylate anions into the structure of clusters leads to a change in the packaging of both OPIP and the polyurethanes obtained using them.

Keywords: polyurethane ionomers, supramolecular structure, polymer gel electrolytes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-21-23

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время широко используются в качестве источников питания. Одним из наиболее перспективных подходов к созданию устройств хранения энергии нового поколения является замена традиционно используемых жидких электролитов (ЖЭ) на полимерные гель-электролиты (ГПЭ) [1–4]. Как правило, ГПЭ состоят из полимеров, которые специальным образом пластифицируются растворами солей лития в подобранных органических средах [5–8]. Для изготовления ГПЭ используется большой ряд известных полимерных материалов. В последнее время вызывают интерес ГПЭ, получаемые с использованием полиуретанов (ПУ) [9–12]. Значения ионной проводимости исследованных до настоящего времени полиуретанов могут превышать 10^{-4} См·см⁻¹.

Перспективными в качестве матрицы для создания гелевых электролитов оказались ПУ-иономеры благодаря способности ионогенных групп объединяться в кластеры и катион-проводящие каналы [13–15]. В [16] на основе фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов (ФИП–ППО), модифицированных фталевым ангидридом (ФА), и алифатического полиизоцианата получены ПУ-матрицы иономерной природы для гелевых электролитов с ионной проводимостью до $2,1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре. Установлено, что транспорт положительно заряженных ионов через полимерную матрицу происходит благодаря образованию кластеров фосфорнокислых групп и их объединению в катион-проводящие каналы. Использование ФА явилось причиной возрастания размеров катион-проводящих каналов и, соответственно, подвижности ионов Li⁺ в ГПЭ. Так как ароматическая природа фталевого ангидрида создаёт некоторую жёсткость полимерной матрицы и благодаря этому становится возможным ограничение подвижности

катионов, в данной работе ФА был заменен на янтарный ангидрид (ЯА). На основе ФИП–ППО–ЯА были синтезированы и исследованы новые полиуретановые гель-электролиты, модифицированные янтарным ангидридом (ФИП–ППО–ЯА–ПУ).

Экспериментальная часть

Материалы. Полипропиленоксид (ППО, ММ = 1000; Wanhua Chemical, Китай), три(2-гидроксипропил)амин (ТГЭА, ООО «Компонент-Реактив», Россия), 85% водный раствор ортофосфорной кислоты (ОФК, ООО «МЦД-Кемикалс», Россия), янтарный ангидрид (ЯА, АО «Купавнареактив», Россия), дибутилдилаурат олова (ДД, Sigma-Aldrich, США), алифатический полиизоцианат (ПИЦ, Attonate AL 75, Attica chemicals, Литва), жидкий электролит (1 М раствор LiBF₄ в γ -бутиролактоне, ООО «Экотех», Россия).

Методики синтеза. Для синтеза ФИП–ППО использовали мольное соотношение [ТГЭА]:[ОФК]:[ППО] = 1:6:6. В круглодонной колбе ОФК и ППО в течение двух часов перемешивали при $T = 80^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,7 кПа для удаления воды, затем добавляли ТГЭА в тех же условиях 2 часа. Для получения ФИП–ППО–ЯА в ФИП–ППО добавляли ЯА при [ТГЭА]:[ОФК]:[ППО]:[ЯА] = 1:6:6:(0,1–3,0). Синтез проводили при $T = 90^\circ\text{C}$ и 0,7 кПа до полной конверсии ЯА. Для получения ФИП–ППО–ПУ/ФИП–ППО–ЯА–ПУ и ПИЦ брали в равных массовых соотношениях и добавляли ДД, 2–3 минуты перемешивали при комнатной температуре. В реакционную систему добавляли ацетон таким образом, чтобы содержание нелетучих веществ составило 80 масс.%, затем смесь заливали в чашку Петри. По завершении испарения ацетона полученные плёночные материалы толщиной 0,02 см выдерживали 24 часа.

Методы исследования. Измерение динамической вязкости образцов определяли при 30°C и атмосферном давлении на виско-

зиметре SVM 3000 Stabinger (Anton Paar, Австрия) с систематической погрешностью 0,35% от измеренного значения. При этом плотность образцов определяли с систематической погрешностью 0,0005 г/см³.

Напряжение при растяжении измеряли на образцах размером 40×15 мм с использованием универсальной испытательной машины Inspekt mini (Hegewald&PeschkeMeß-und Pru Technik GmbH, Германия) при 20°C и нагрузке 1 кН. Скорость траверсы составляла 50 мм/мин, испытание продолжалось до разрушения образца.

Измерение температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь образцов полимеров проводили в диапазоне от 120 до 160°C на частоте 1 кГц. Измерительная ячейка с образцом была помещена в наполненный азотом сосуд Дьюара с установленным RLS-метром E7-20 и подключенным универсальным вольтметром В7-78, выполняющим функции прецизионного термометра.

Термомеханический анализ (ТМА) образцов полимеров выполняли с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F (Netzsch, Германия) в режиме сжатия. Толщина образца составляла 2 мм, скорость нагрева – 3°C/мин в диапазоне от 20 до 250°C в статическом режиме. Нагрузка составляла 2 Н.

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на анализаторе Netzsch DMA 242 (Германия) в режиме колебательной нагрузки при частоте 1 Гц. Толщина образца составила 2 мм. Образцы нагревали в среде азота от 20 до 250°C при скорости нагрева 3°C/мин.

Термический гравиметрический анализ (ТГА) проводили с применением комбинированного термоанализатора STA-600 TGA-DTA (PerkinElmer, США). Образцы (0,1 г) загружали в алюминиевые чашки и нагревали от 30 до 750°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере азота.

Для исследования ионной проводимости подготовленных ГПЭ была использована электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). Электрохимическое сопротивление ГПЭ измеряли при температуре окружающей среды в диапазоне частот от 500 до 1000 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 10 мВ на измерителе импеданса Elins Z-2000 (Россия) с использованием герметичных симметричных ячеек, оснащенных блокирующими электродами из нержавеющей стали. В каждой серии экспериментов для измерения импеданса использовались четыре образца. В качестве результата было принято среднее значение, полученное по данным импеданса для четырех образцов.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие ЯА с терминальными гидроксильными группами ФИП-ППО протекает по хорошо известной схеме. Полноту протекания взаимодействия ФИП-ППО с ЯА (рис. 1) определяли методами титриметрического анализа карбоксильных групп и с использованием ИК спектроскопии.

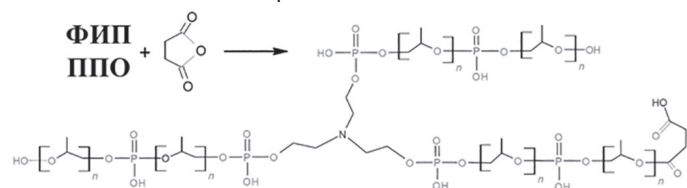


Рис. 1. Схема взаимодействия ФИП-ППО с ЯА.

На основе ФИП-ППО-ЯА-ПУ были получены полимерные гель-электролиты путем их пропитки 1 М раствором LiBF₄ в γ -бутиrolактоне и исследована их ионная проводимость. Согласно рис. 2, при использовании ФИП-ППО-ЯА наблюдается четырехкратный рост ионной проводимости ФИП-ППО-ЯА-ПУ в сравнении с ФИП-ППО-ПУ, достигая значений $3,02 \cdot 10^{-3}$ См/см. Максимальные значения $\sigma_{уд}$ достигаются при мольном соотношении [ЯА]:[ТГЭА] = 1,8.

В связи с тем, что характер ионной проводимости ФИП-ППО-ЯА-ПУ в зависимости от содержания янтарного ангидрида в ФИП-ППО-ЯА не является аддитивным, было изучено влияние содержания ЯА в ФИП-ППО-ЯА на некоторые физико-химические характеристики ФИП-ППО-ЯА.

В области, в которой происходит рост значений $\sigma_{уд}$ для ФИП-ППО-ЯА-ПУ, происходит увеличение динамической вязкости и плотности ФИП-ППО-ЯА (табл. 1). Полученные результаты позволяют судить об активном участии карбоксильных групп в фор-

мировании межмолекулярных взаимодействий, в которые вовлечены, кроме того, и фосфорно-кислотные группы ФИП-ППО-ЯА.

Таблица 1. Значения плотности (ρ) и динамической вязкости (η) для ФИП-ППО-ЯА при различном мольном соотношении [ЯА] : [ТГЭА] при $T = 20^\circ\text{C}$.

[ЯА] : [ТГЭА]	η , мПа·с	ρ , г/см ³
0	474,00	1,0272
0,1	515,20	1,0338
0,25	531,52	1,0351
0,5	551,43	1,0362
0,75	565,82	1,0367
1,0	577,20	1,0368
1,5	637,66	1,0397
2,0	682,87	1,0396

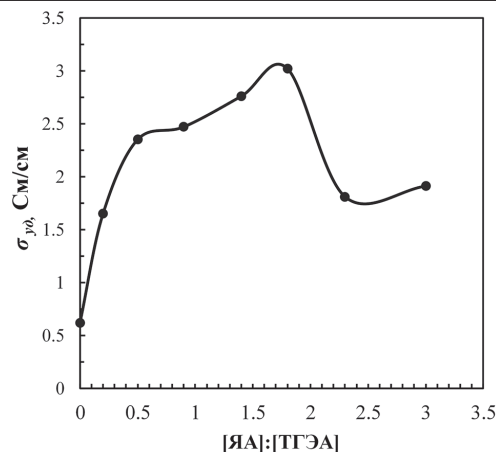


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости ГПЭ на основе ФИП-ППО-ЯА-ПУ от соотношения [ЯА]:[ТГЭА].

Структурная организация ФИП-ППО-ЯА оказывает влияние и на надмолекулярную структуру ФИП-ППО-ЯА-ПУ, исследованную путём измерений тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) (рис. 3). Так, для немодифицированного ФИП-ППО-ПУ температурная область α -перехода наблюдается при минус 20°C (рис. 3, кривая 1).

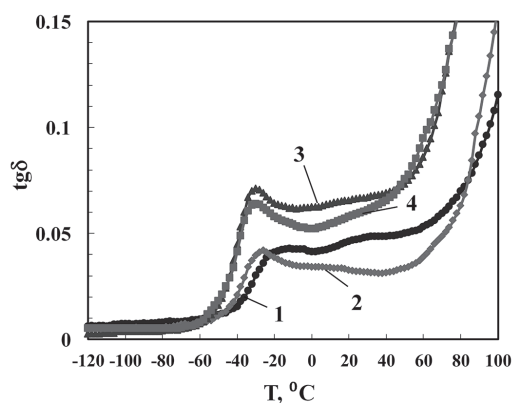


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ФИП-ППО-ПУ (1), ФИП-ППО-0,2 ЯА-ПУ (2), ФИП-ППО-0,9 ЯА-ПУ (3), ФИП-ППО-1,8 ЯА-ПУ (4).

Для ФИП-ППО-ЯА-ПУ, полученного при [ЯА]:[ТГЭА] = 0,2, температура начала сегментальной подвижности (α -переход) понижается до -35°C , а при соотношении [ЯА]:[ТГЭА] = 0,4 достигает -45°C . Такое значительное понижение температуры α -перехода для ФИП-ППО-ЯА-ПУ может быть объяснено как выделением ППО составляющей в собственную микрофазу, так и усилением вовлечения ионогенных групп в кластерообразование.

Согласно термомеханическим исследованиям (рис. 4), для ФИП-ППО-ЯА-ПУ релаксационные переходы в высокотемпературной области в сравнении с ФИП-ППО-ПУ, напротив, повышаются с $T = 120^\circ\text{C}$ до $T = 130^\circ\text{C}$. При этом наблюдается возрастание на 30°C температуры начала термодеструктивного течения для ФИП-ППО-ЯА-ПУ в сравнении с ФИП-ППО-ПУ.

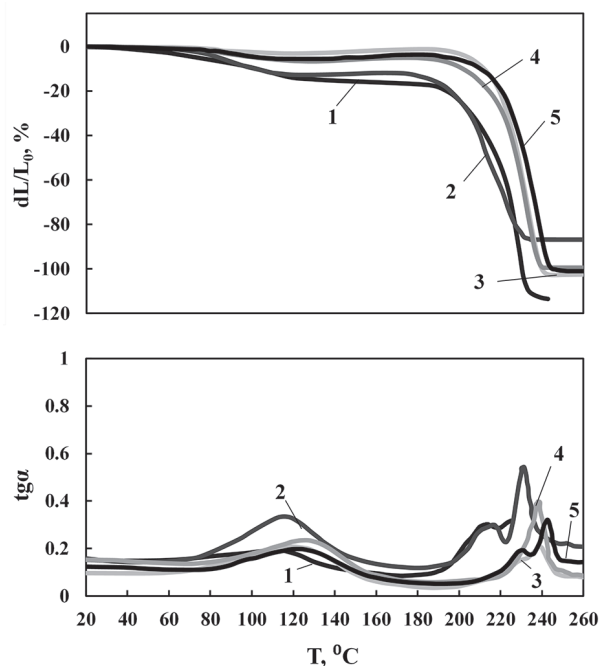


Рис. 4. ТМА и ДМА кривые для ФИП–ППО–ПУ (1), ФИП–ППО–0,2 ЯА–ПУ (2), ФИП–ППО–0,9 ЯА–ПУ (3), ФИП–ППО–1,4 ЯА–ПУ (4), ФИП–ППО–1,8 ЯА–ПУ (5).

Результаты ТМА и ДМА анализа позволяют сделать вывод о более прочной упаковке ионных кластеров в полимерной матрице ФИП–ППО–ЯА–ПУ в сравнении с ФИП–ППО–ПУ. Дополнительным подтверждением усиления сегрегации ППО компонента в собственную микрофазу в составе ФИП–ППО–ЯА–ПУ являются результаты физико-механического тестирования (табл. 2), согласующиеся с ТМА анализом. Так, с ростом содержания ЯА повышаются значения относительного удлинения и прочности при разрыве образцов.

Таблица 2. Физико-механические характеристики ФИП–ППО–ЯА–ПУ, полученных при различных соотношениях [ЯА]:[ТГЭА].

[ЯА]:[ТГЭА]	ε , %	σ , МПа
0	21	3,7
0,9	58	4,1
1,4	59	4,2
1,8	60	4,3

Согласно данным термогравиметрического анализа, термостойкость полученных на основе ФИП–ППО–ЯА полиуретанов сохраняется на уровне термостойкости ФИП–ППО–ПУ. Так, температура потери массы 5% ($T_{5\%}$) находится для всех образцов в области 275°C, для $T_{10\%}$ эта область составляет 300°C, а для $T_{50\%}$ – соответственно, 335°C. То есть, термостойкость ФИП–ППО–ЯА–ПУ определяется химическим строением ФИП–ППО.

Заключение

На основе ФИП–ППО, модифицированных янтарным ангидридом, синтезированы полиуретановые иономеры. Использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к 4-кратному повышению ионной проводимости получаемых с их использованием полиуретановых гель-электролитов. Установлено оптимальное содержание ЯА в составе ФИП–ППО–ЯА–ПУ. Показано, что использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к повышению ионной проводимости ПГЭ в четыре раза. Установлено, что объединение фосфат-анионов в кластеры и введение карбоксилат-анионов в структуру кластеров приводит к изменению упаковки как ФИП–ППО, так и получаемых с их использованием полиуретанов.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

- Shen H., Wu G., Ma T., Li M., Tian Y., Chen S., Cai S., Li Z. Lithiophilic interlayer with electrolyte-reservoir and dendrite-buffer for high-performance lithium metal batteries // *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15. P. 710. DOI:10.1021/acsenergylett.9b01987.
- Senthilkumar K.K., Thiruvengadathan R., Raghava R.B.T.S. Recent advancements in Na super ionic conductor-incorporated composite polymer electrolytes for sodium-ion battery application // *Electrochem*. 2025. Vol. 6. P. 6. DOI:10.3390/electrochem6010006.
- Sare H., Dong D. Electrochromic polymers: from electrodeposition to hybrid solid devices // *Energies*. 2024. Vol. 17. P. 232. DOI:10.3390/en17010232.
- Gao Y., Yan, Z., Gray J. L., He X., Wang D., Chen T., Huang Q., Li Y.C., Wang H., Kim S.H., Mallouk T.E., Wang D. Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions // *Nat. Mater*. 2019. Vol. 18. P. 384–389. DOI: 10.1038/s41563-019-0305-8.
- Chen S., Wen, K., Fan J., Bando Y., Golberg D. Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: from liquid to solid electrolytes // *J. Mater. Chem*. 2018. Vol. 6. P. 11631–11663. DOI:10.1039/C8TA03358G.
- Cho Y.-G., Hwang C., Cheong D.S., Kim Y.-S., Song H.-K. Gel/solid polymer electrolytes characterized by in situ gelation or polymerization for electrochemical energy systems // *Adv. Mater*. 2019. Vol. 31, N20. P. 1804909. DOI: 10.1038/s41563-019-0305-8.
- Shin I., Nam J., Lee K., Kim E., Kim T.-H. Poly(ethylene glycol) (PEG)-crosslinked poly(vinyl pyridine)-PEG-poly(vinyl pyridine)-based triblock copolymers prepared by RAFT polymerization as novel gel polymer electrolytes // *Polym. Chem*. 2018. Vol. 9. P. 5190–5199. DOI:10.1039/C8PY01097H.
- Ma Y., Ma J., Chai J., Liu Z., Ding G., Xu G., Liu H., Chen B., Zhou X., Cui G., Chen L. Two players make a formidable combination: in situ generated poly(acrylic anhydride-2-methyl-acrylic acid-2-oxirane-ethyl ester-methyl methacrylate) cross-linking gel polymer electrolyte toward 5 V high-voltage batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 41462–41472. DOI:10.1021/acsaami.7b11342.
- Gao L., Li J.X., Sarmad B., Cheng B.W., Kang W.M., Deng N.P. A 3D polyacrylonitrile nanofiber and flexible polydimethylsiloxane macromolecule combined all-solid-state composite electrolyte for efficient lithium metal batteries // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12. P. 14279–14289. DOI:10.1039/d0nr04244g.
- Liang Y.F., Deng S.J., Xia Y., Wang X.L., Xia X.H., Wu J.B., Gu C.D., Tu J.P. A superior composite gel polymer electrolyte of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) for rechargeable solid-state lithium ion batteries // *Mater. Res. Bull*. 2018. Vol. 102. P. 412–417. DOI:10.1016/j.materresbull.2018.02.051.
- Lv Z., Tang Y., Dong S., Zhou Q., Cui G. Polyurethane-based polymer electrolytes for lithium Batteries: Advances and perspectives // *Chem. Eng. J*. 2022. Vol. 430. P. 132659. DOI:10.1039/d4ra06863g.
- Lin Z., Guo X., Yang Y., Tang M., Wei Q., Yu H. Block copolymer electrolyte with adjustable functional units for solid polymer lithium metal battery // *J. Energy Chem*. 2021. Vol. 52. P. 67–74. DOI:10.1016/j.jechem.2020.04.052.
- Gao Y., Wang C., Wang H., Feng C., Pan H., Zhang Z., He J., Wang Q. Polyurethane/LLZTO solid electrolyte with excellent mechanical strength and electrochemical property for advanced lithium metal battery // *Chem. Eng. J*. 2023. Vol. 474. P. 145446. DOI:10.1016/j.cej.2023.145446.
- Jaumaux P., Liu Q., Zhou D., Xu X., Wang T., Wang Y., Kang F., Li B., Wang G. Deep-eutectic-solvent-based self-healing polymer electrolyte for safe and long-life lithium-metal batteries // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2020. Vol. 59. P. 9134–9142. DOI:10.1002/anie.202001793.
- Wang H., Li X., Zeng Q., Li Z., Liu Y., Guan J., Jiang Y., Chen L., Cao Y., Li R. A novel hyperbranched polyurethane solid electrolyte for room temperature ultra-long cycling lithium-ion batteries // *Energy Storage Mater*. 2024. Vol. 66. P. 103188. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103188.
- Davletbaeva I.M., Nizamov A.A., Yudina A.V., Baymuratova G.R., Yarmolenko O.V., Sazonov O.O., Davletbaev R.S. Gel-polymer electrolytes based on polyurethane ionomers for lithium power sources // *RSC Adv*. 2021. Vol. 11. P. 21548. DOI:10.1039/D1RA01312B.

Термостойкая эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты

Heat-resistant epoxy composition based on ED-20 epoxy resin and 2-hydroxypropyl-1,3-bis-carboxymethylethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid

Э.Т. АСЛАНОВА, А.А. ГАРАЕВА, С.Я. ГЕЙДАРОВА, В.О. АТАКИШИЕВА

E.T. ASLANOVA, A.A. GARAEVA, S.YA. GEIDAROVA, V.O. ATAKISHIYEVA

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Сумгайыт, Азербайджан

Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Sumgayit, Azerbaijan

ipoma@science.az

С целью создания новых термостойких эпоксикомпозиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 изучен метод синтеза 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. Проведена реакция взаимодействия 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты с монохлоруксусной кислотой. Состав и структура синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и инфракрасной спектроскопии. Полученный продукт был использован в качестве отвердителя–пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Для сравнительной оценки термических показателей полученной эпоксикомпозиции также была изготовлена композиция состава ЭД-20 + ПЭПА. Оптимальное количество разработанного отвердителя–пластификатора выбрано методом термогравиметрии по потере веса. Установлено, что полученное соединение отверждает эпоксидную смолу ЭД-20 в жестком температурном режиме, но при использовании ускорителя отверждения УП 606/2 температура отверждения композиции понижается. Методами ДТА и ТГА были определены термические свойства, а также изучены некоторые физико-механические свойства разработанной эпоксикомпозиции. Показано, что полученные эпоксикомпозиции обладают высокими термическими и физико-механическими показателями, что приводит к выводу о том, что синтезируемое соединение может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель–пластификатор эпоксидной смолы ЭД-20.

Ключевые слова: сахарин-6-карбоновая кислота, отвердитель–пластификатор, эпоксикомпозиция

To create new heat-resistant epoxy compositions based on ED-20 epoxy resin, a method for the synthesis of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-carboxymethylethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid has been studied. The reaction of 2-hydroxypropyl-1,3-bis-ethersulfonamide of saccharin-6-carboxylic acid with monochloroacetic acid was carried out. The composition and structure of the synthesized compound have been confirmed by data elemental analysis and IR-spectroscopy. The obtained product was used as a hardener-plasticizer for ED-20 industrial epoxy resin. For a comparative assessment of the thermal performance of the obtained epoxy composition, a composition of ED-20 + PEPA was also made. The optimal amount of the developed hardener-plasticizer was selected using thermogravimetry based on weight loss. It was found that the obtained compound hardens ED-20 epoxy resin under hard temperature conditions, but when using the UP 606/2 curing accelerator, the curing temperature of the composition decreases. Thermal properties were determined using DTA and TGA methods, and some physical and mechanical properties of the developed epoxy composition were also studied. It is shown that the obtained epoxy compositions have high thermal and physical-mechanical properties, which leads to the conclusion that the synthesized compound can be successfully used as a highly effective hardener-plasticizer for ED-20 epoxy resin.

Keywords: saccharin-6-carboxylic acid, curing agent-plasticizer, epoxy composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-24-26

Введение

Известно, что эпоксидные полимеры по целому ряду свойств выделяются среди прочих полимерных материалов, играя важную роль в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Широкое их применение в технике связано, во-первых, с высокой технологичностью эпоксидных смол, во-вторых, с уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик продуктов их отверждения. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях. Эпоксидные полимеры имеют высокие значения статической и ударной прочности, твердости и износостойкости. Они характеризуются значительной температуро- и теплостойкостью. Многие твердые поверхности образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи, что определяет использование их в качестве клеев, лакокрасочных материалов, покрытий и связующих в композитах [1].

Из литературных источников известно, что большинство эпоксидных смол в отвержденном виде обладают хрупкостью, ухудшающей их физико-механические свойства, и поэтому при получении эпоксикомпозиций в них вводятся соединения, обладающие пластифицирующим свойством, например, эфиры и/или соединения, содержащие в своем составе группы, способные взаимодействовать с эпоксигруппами смолы [2–4].

Свойства полимерных материалов на основе эпоксидных смол в значительной степени определяются выбором отвердителей и условий отверждения. На практике в большинстве случаев используются диановые эпоксидные смолы, и путем подбора отвердителей обеспечивается требуемый комплекс технологических и физико-химических свойств применяемых эпоксидных композиций. Недостатком эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20 является их низкая термо- и теплостойкость [5].

В данной работе в качестве основного компонента при разработке термо- и теплостойких эпоксикомпозиций использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587–84, Россия, Дзержинск,

завод им. Я.М. Свердлова), поскольку она обладает низкой вязкостью, узким интервалом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств. В качестве отвердителя-пластификатора использовали синтезированный нами 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты, содержащий пластифицирующую эфирную и обеспечивающую сшивку имидную группы [6–9].

Цель работы – создание термостойкой эпоксикомпозиции на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20 и 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты.

Материалы и методы исследования

В процессе отверждения использована промышленная эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с молекулярной массой 390–430 а.е.м и содержанием эпоксидных групп 20–22,5% (Россия).

ПЭПА – полиаминный отвердитель полиэтиленполиамин (ОАО «Уралхимпласт», Россия) – динамическая вязкость (η) при 25°C 90 мПа·с, аминное число (A) 205 мг К.

Процесс отверждения изучали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия). Навеска образца – 200 мг, чувствительность каналов ТГ – 200 μ В, ДТА – 250 μ В, ДТГ – 1 мВ, скорость подъема температуры – 5°C/мин в токе воздуха.

Физико-механические свойства образцов разработанных композиций и композиции ЭД-20 + ПЭПА изучали с использованием разрывной машины WPM VEB Thuringerindustriewerk, Rauenstein R-40, TUR-2092 (Германия) при скорости перемещения нижнего зажима 50 мм/мин. Все образцы для испытаний получали методом заливки.

Синтез 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты. В трехгорлой круглодонной колбе смесь, состоящую из 25,5 г (0,05 моль) 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфирсульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты, 14 г (~0,1 моль) порошкообразного карбоната калия, 9,5 г (около 0,1 моль) монохлоруксусной кислоты и 50 г КЖ растворяли в 260 мл ДМАА и кипятили 8 часов. По окончании реакции полученную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавшие кристаллы дважды промывали диметилацетамидом (ДМАА) и фильтровали через фильтр Шотта. Синтезированное вещество сушили при комнатной температуре, а затем в вакууме до постоянной массы.

Физико-химические свойства растворителей соответствовали литературным данным [10, 11].

Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре LUMOS (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см^{-1} с использованием приставки НІВСО с кристаллом селенида цинка (ZnSe). Диаметр кристалла 1 см. Число сканов пробы – 24, длительность измерения – 30 сек.

Элементный анализ проведен по методике [12], основанной на пиролизическом сжигании органического вещества в потоке кислорода с применением аппарата Прегля.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в качестве отвердителя для эпоксидных смол широко используются алифатические аминные, амидные и имидные соединения. В связи с этим синтезирован 2-гидроксипропил-1,3-бис-карбоксиметилэфир-сульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты (2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК). Синтез проводили по схеме [13]:

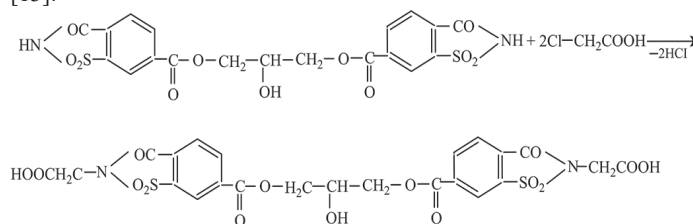


Таблица 1. Физические константы 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК.

Соединение	Брутто формула	Найдено / вычислено, %				ММ	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		C	H	N	S			
2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{S}$	57,95/58,79	2,14/2,87	1,61/2,24	9,81/10,22	594	190	78,6

Полученный продукт представляет собой порошок светло-коричневого цвета, растворимый только в апротонных растворителях, таких как N,N-диметилформамид (ДМФА), ДМАА, диметилсульфоксид (ДМСО) и др.

Выход целевого продукта составил 78,6%.

Состав и структура 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК определены элементным анализом и ИК-спектроскопией [14, 15].

В ИК-спектрах (рис. 1) указанного соединения присутствуют полосы поглощения в области 1355, 1413 и 1459 см^{-1} деформационных колебаний C–H связи группы CH_2 ; валентные колебания C=O-связи кислотных групп в области 1721 см^{-1} ; валентные колебания COOH-групп в области 2851 и 2917 см^{-1} ; валентные колебания амидной C=O-связи в области 1679 см^{-1} ; валентные колебания C–N-связи в области 1243 и 1298 см^{-1} C–N-связи; валентные колебания C–O- и O–H- связей спирта в области 1043 см^{-1} и 3217 см^{-1} ; валентные колебания SO_2 -связи в области 1150 и 1185 см^{-1} ; деформационные колебания C–H- связи (739, 861 и 890 см^{-1}) замещенного бензольного кольца.

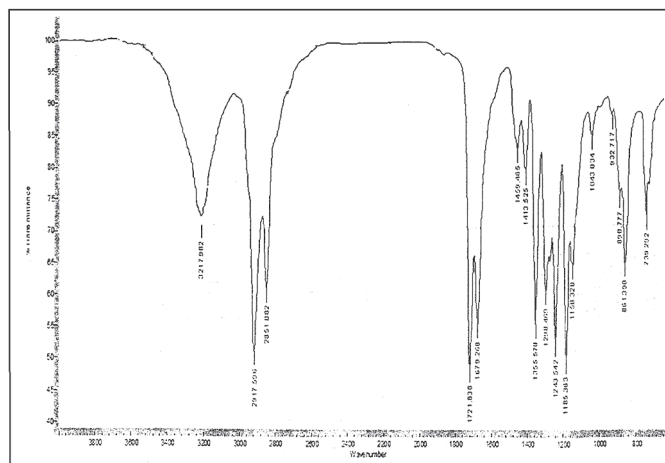


Рис. 1. ИК-спектр 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК.

Полученное соединение было применено в качестве отвердителя-пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20.

Известно, что для получения качественного эпоксидного материала следует создать композицию, характеризующуюся высокими показателями, что достигается правильным выбором количества отвердителя, ускорителя и режима отверждения эпоксидного компаунда.

Оптимальное количество отвердителя выбирали методом термобарометрии по потере массы [16, 17].

Было выяснено, что при повышении температуры от 175°C до 200°C отвердитель 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК хорошо смешивается с ЭД-20 без образования осадка, а сам процесс отверждения завершается при температуре 220°C. Но такой высокотемпературный режим нежелателен, т.к. с ростом температуры отверждения возрастают внутренние напряжения, что часто приводит к ухудшению физико-механических свойств композиции. В связи с этим для снижения температуры отверждения был использован ускоритель УП 606/2 (2,4,6-трис(диметиламино)метил фенол) в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. В результате этого процесс отверждения сместился в зону более низких температур, т.е. начало процесса было зафиксировано при температуре 50°C, при этом экзо-пик отверждения сдвинулся к области 85°C, а процесс полного отверждения наблюдался при 120°C. Опытным путем установлено, что оптимальное количество отвердителя 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК составляет 20 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. При таком соотношении термостойкость эпоксидной композиции и ее физико-механические показатели достигают своего наибольшего значения, а степень отверждения композиции достигает 91% (рис. 2).

Поскольку эпоксидные композиции отличаются низкой устойчивостью к росту трещин, при отверждении необходим про-

Таблица 2. Термические параметры отвержденных эпоксикомпозиций.

Состав композиции	$E_{\text{акт.разл.}}$, кДж/моль	Период полураспада $\tau_{1/2}$, мин.	Температура полураспада $T_{1/2}$, °C	ТГИ, °C
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	257,3	58,0	285	128
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК + УП 606/2	249,65	62,8	302	134,3
ЭД-20+ ПЭПА	106,20	56,05	140	144

жесточный режим, который был выбран по кривым отверждения (рис. 2). Термические свойства полученных эпоксикомпозиций были определены методами ДТА и ТГА. Для сравнительной оценки термических показателей композиций также была изготовлена композиция состава 100 масс.ч. ЭД-20 + 10 масс.ч. ПЭПА.

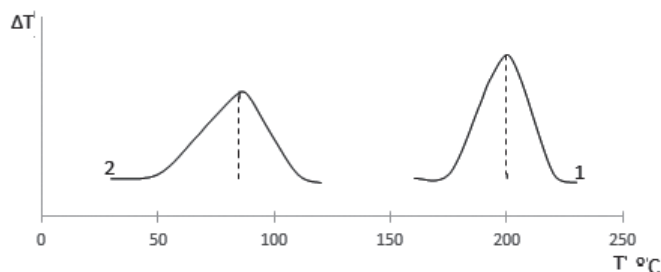


Рис. 2. Дифференциальные кривые отверждения композиций на основе 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК. 1 – 100 масс.ч. ЭД-20 + 20 масс.ч. отвердителя; 2 – 100 масс.ч. ЭД-20 + 20 масс.ч. отвердителя + 1 масс.ч. ускорителя.

Также были определены предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов эпоксикомпозиций по ГОСТ 11262–2017. Данные, полученные по результатам физико-механических испытаний, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний.

Состав композиции	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК	48–53	4,3–4,6
ЭД-20+ 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК + УП 606/2	52–56	4,8–5,4
ЭД-20+ ПЭПА	55	2,5

Заключение

Синтезирован гидроксипропил 1,3-бис-карбоксиметилэфирсульфонид сахарин-6-карбоновой кислоты (2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК). Полученное соединение использовано в качестве отвердителя–пластификатора для промышленной эпоксидной смолы ЭД-20.

Установлено, что 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК отверждает эпоксидную смолу ЭД-20 в жестком температурном режиме. Показано, что при использовании ускорителя отверждения УП 606/2 температура отверждения композиции понижается. Для сравнительной оценки термических показателей полученной композиции была изготовлена композиция состава 100 масс.ч. ЭД-20 + 10 масс.ч. ПЭПА. Выяснено, что композиционный материал на основе 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК и эпоксидной смолы ЭД-20 характеризуется достаточно высокими термическими, теплофизическими и физико-механическими показателями.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что синтезированный 2-ГП-1,3-бис-КМЭСИ С-6-КК может успешно применяться как высокоэффективный отвердитель–пластификатор эпоксидной смолы ЭД-20.

Литература

- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокмпозиты. Черно-голова: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН. 2021. 319 с. ISBN 978-5-91845-079-6.

- Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. и др. Реокнетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. 2015. №11–12. С. 7–9. EDN: WJLCFF.
- Vahideh Akbari, Maryam Jouyandeh, Seyed Mohammad Reza Paran, Mohammad Reza Ganjali and others. Effect of Surface Treatment of Halloysite Nanotubes (HNTs) on the Kinetics of Epoxy Resin Cure with Amines // Polymers. 2020. 12 (4). P. 930–949. DOI: 10.3390/polym12040930.
- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб: Профессия. 2020. 576 с. ISBN: 978-5-91884-113-6.
- Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. №4. С. 20–24. <https://naukaru.ru/ru/nauka/article/17814/view>.
- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. М.: Энергия. 1973. 416 с.
- Клебанов М.С. Эпоксидные смолы для полимерных материалов с повышенной теплостойкостью // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 60–63. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-60-63.
- Асланова Э.Т. Эпоксикомпозиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и олиготриглицерида сахарин-6-карбоновой кислоты // Пластические массы. 2024. №5. С. 21–23. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-21-23.
- Асланова Э.Т., Рашидова М.Н., Гейдарова С.Я., Атакишиева В.О., Искендерова Э.Г. Триглицерид-1,2,3-тригидроксипропил-сахарин-6-карбоновой кислоты – отвердитель эпоксидной смолы ЭД-20 // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т.10, №2. С. 34–39. DOI: 10.32864/polymmattech-2024-10-2-34-39.
- Войтов И.В., Волков А.И., Турабджанов С.М. Большой физико-химический справочник: в 4 т. Т. 1–4. Минск: БГТУ. 2022. 2034 с. ISBN 9789858970277.
- Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ: Справочник по химии. Хабаровск. 2013. 1016 с. ISBN 978-5-905463-10-5.
- Баландина В.А., Гурвич Д.Б., Клещева М.С. Анализ полимеризационных пластмасс. М.–Ташкент: Химия. 1965. 512 с. <https://f.eruditor.link/file/3007689/>.
- Aslanova E.T., Rashidova M.N., Garayeva A.A., Heydarova S.Y., Atakishiyeva V.O. Synthesis of some derivatives of 2-hydroxypropyl-1,3- bis-ester-sulphoimide of saccharin-6-carboxylic acid // Az. Chem. Journal. 2022. N4. P. 78–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-4-78-82>.
- Рыжова Г.Л., Прялкин Б.С. Спектральные методы исследования органических соединений. Томск: Томский государственный университет. 2014. 32 с. <https://e.lanbook.com/book/76733>.
- Заур Е.А. Элементный анализ органических соединений. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2017. 128 с. ISBN 978-5-9948-2718-5.
- Ключникова Н.В., Дробницкая Н.В. Химия и физика полимеров: лабораторный практикум. Белгород: Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова. 2017. 175 с. <https://elb.belstu.by/handle/123456789/41997>.
- Агеева Е.В. Лабораторный практикум по физике и химии полимеров: методические указания по выполнению лабораторных работ по физике и химии полимеров. Курск: Юго-Западный государственный университет. 2013. 20 с. ISBN 978-5-905556-58-6.

Влияние бисфенолов при синтезе суперконструкционных термопластов различного строения

The effect of bisphenols in the synthesis of superengineering thermoplastics of various structures

*Т.И. АНДРЕЕВА¹, Т.Н. ПРУДСКОВА¹, В.М. ГУРЕНЬКОВ¹,
В.А. САГОМОНОВА², Л.В. ЧУРСОВА², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³*
*T.I. ANDREEVA¹, T.N. PRUDSKOVA¹, V.M. GURENKOV¹,
V.A. SAGOMONOVA², L.V. CHURSOVA², I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV³*

¹ Акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», Москва, Россия

² Акционерное общество «Препрег – современные композиционные материалы», Москва, Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ G.S. Petrov Institute of Plastics JSC, Moscow, Russia

² Prepreg – Modern Composite Materials JSC, Moscow, Russia

³ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
v.sagomonova@umatex.ru

В работе приведены результаты исследования по применению бисфенолов А и АF в качестве мономеров для синтеза суперконструкционных термопластов – полиэфиэфиркетона и полиарилсульфона. Определены температура стеклования, теплофизические, механические свойства и термостойкость термопластичных полимеров, синтезированных на основе указанных мономеров. По результатам проведенных исследований определены оптимальные для синтеза суперконструкционных термопластов компоненты.

Ключевые слова: суперконструкционный термопласт, полиэфиэфиркетон, полиарилсульфон, синтез, поликонденсация, мономер, бисфенол А, бисфенол АF, плавление, кристаллизация, ДСК, температура стеклования, механические свойства

The results of a study on the use of bisphenols A and AF as monomers for the synthesis of superengineering thermoplastics – polyetheretherketone and polyarylsulfone – are presented. The glass transition temperature, thermophysical, mechanical properties, and heat resistance of thermoplastic polymers synthesized on the basis of these monomers have been determined. Based on the results of the studies, the optimal components for the synthesis of superengineering thermoplastics have been determined.

Keywords: high performance engineering thermoplastics, poly(ether ether ketone), polyarylsulfone, synthesis, polycondensation, monomer, bisphenol A, bisphenol AF, melting, crystallization, DSC, glass temperature, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-27-31

В настоящее время в ряде ключевых отраслей промышленности – авиакосмической, автомобиле- и машиностроении, электронике и электротехнике, медицине – наблюдается бурный рост потребления композиционных материалов на основе различных волокон и термопластичных связующих. Термопласты нового поколения, в частности, полиарилсульфоны (ПАСУ) и полиэфиэфиркетон (ПЭЭК), применяются в качестве матриц для таких материалов благодаря уникальному комплексу свойств, в первую очередь, благодаря их повышенным прочностным характеристикам и термостойкости [1–4].

Объединяет указанные суперконструкционные полимеры не только повышенная рабочая температура, радиационная стойкость и гидролитическая стабильность, но и возможность унификации технологии их синтеза и изготовления в едином технологическом цикле [5–11].

В научной литературе описаны различные способы синтеза полиэфиэфиркетона: электрофильное замещение по Фриделю–Крафтсу, нуклеофильное замещение дифтор- или дихлоркетонов в различных растворителях, сопряженная полимеризация с использованием никелевого катализатора, синтез посредством удаления объемного заместителя из растворимого аморфного пре-полимера, полимеризация циклических олигомеров ПЭЭК с раскрытием цикла [12]. Однако известно, что нуклеофильный способ синтеза полиэфиэфиркетона является наиболее перспективным с точки зрения экономической и экологической составляющих и безопасности при производстве, причем наибольший интерес с точки зрения производственной реализации представляет гетерополиконденсация гидрохинона и 4,4'-дифторбензофенона [13].

Именно такой способ реализован на единственном в России опытно-промышленном производстве ПЭЭК в АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова» [13, 14].

Немаловажной проблемой также является разработка новых способов получения полиэфиэфиров для снижения себестоимости конечного продукта за счет использования различных экономически эффективных мономеров. Например, известно, что при введении в основную цепь полиэфиэфиркетонов (ПЭК) различных групп, можно получить обширный ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-механических свойств. Так, в свое время получили широкое развитие исследования в области карбоновых ПЭК [15].

В указанной работе [15] показано, что наиболее перспективным методом получения полиэфиэфиркетонов является поликонденсация бисфенолятов с 4,4'-дигалогензамещенными производными бисфенона. Однако во многих случаях предлагаемые новые методы синтеза полиэфиэфиркетонов не приводят к желаемым результатам и требуют дальнейшего развития и совершенствования. В связи с этим особый интерес представляет получение научных знаний о влиянии условий синтеза и строения суперконструкционных термопластов на их функциональные свойства, в том числе характеризующие процесс плавления и кристаллизации полимера, что крайне важно при получении слоистых пластиков на его основе. Например, исследователи из School of Materials Engineering and Birk nanotechnology center (Purdue University, США) в работе [16] установили связь между соотношением компонентов для синтеза ПЭК и комплексом его теплофизических свойств, параметрами

кристаллической структуры, температурами стеклования и плавления и т.д.

В работе [17] установлено влияние на молекулярную массу (ММ) и приведенную вязкость полиарилэфиркетонов (ПАЭК) условий поликонденсации (продолжительность, температура, тип растворителя, соотношение реагентов и монофункциональный реагент, ограничивающий рост полимерной цепи и регулирующий не только ММ, но и тип концевых групп).

Исследования комплекса свойств (температуры плавления, стеклования, термостойкости и приведенной вязкости) порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов, синтезированных из диолов различного химического строения, были проведены представителями Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (КБГУ) [18].

По аналогии с вышеупомянутой статьей, авторы работы [12] также отмечают особое значение возможности сочетания в ПАЭК растворимости и кристаллической структуры. Добиться этого можно модификацией ПЭЭК, по сути представляющей собой поликонденсацию различных «нестандартных» компонентов для его синтеза, например, 2,5-диметоксифенилгидрохинона со стехиометрическим количеством 4,4'-дифторбензофенона; 1,1-бис(4-гидроксифенил)-1-фенилэтана, гидрохинона, дифторбензофенона или фторсодержащих бисфенолов и дифторбензофенона. Использование указанных компонентов позволяет получить высокомолекулярный растворимый продукт, либо полукристаллический полимер, растворимый во многих органических растворителях с приведенной вязкостью от 0,14 до 1,09 дЛ/г, или полимер, содержащий боковые фторфенольные группы, с повышенными температурой стеклования и термической стабильностью, хорошо растворимый в стандартных растворителях при комнатной температуре.

Цель данного исследования – изучить влияние бисфенола А и бисфенола АФ, вводимых на стадии синтеза суперконструкционных термопластов полиэфирэфиркетона и полиарилсульфона, на термодинамические, теплофизические, реологические и физико-механические свойства указанных полимеров.

Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашений о предоставлении субсидии от 28.08.2023 № 075-11-2023-051 и от 27.02.2025 № 075-11-2025-002 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы суперконструкционных термопластов – ПЭЭК и ПАСУ.

Схемы получения ПЭЭК посредством поликонденсации гидрохинона с 4,4'-дифтордибензилкетона в среде высококипящего растворителя дифенилсульфона в присутствии карбонатов натрия и калия в качестве щелочного агента и процессов синтеза с использованием в качестве реагентов дифторбензофенона, гидрохинона и различных количеств бисфенола А или АФ приведены на рис. 1 (а) и (б), (в) соответственно. Применение для указанных целей бисфенолов объясняется их доступностью и хорошей реакционной способностью.

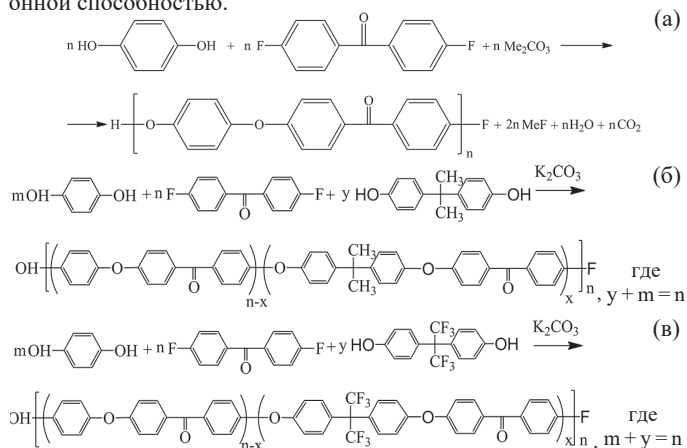


Рис. 1. Схемы получения полимеров на основе гидрохинона, дифторбензофенона и бисфенолов А и Ф: ПАЭК-ГХ (а), ПАЭК-БА (б), ПАЭК-БАФ (в).

На рис. 2 приведена схема синтеза полиарилсульфона с использованием в качестве реагентов 4,4'-дихлордибензилсульфона и 4,4'-диоксидибензилсульфона (а) или бисфенола АФ (б). Реакцию проводят в среде дифенилсульфона в присутствии щелочного агента, в качестве которого применяют углекислые калий и натрий.

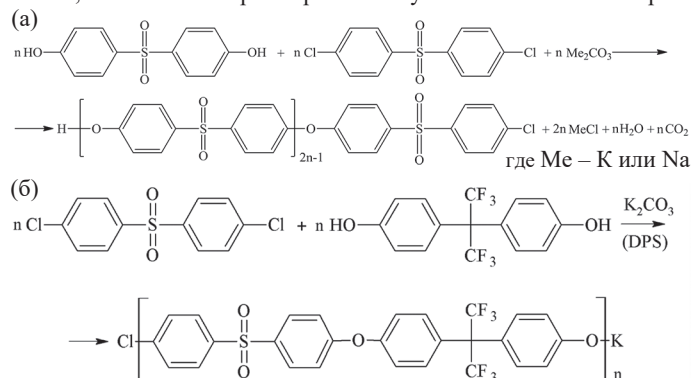


Рис. 2. Схемы получения полимеров: ПАСУ (а), ПСФ-БАФ (б).

Маркировка экспериментальных образцов суперконструкционных термопластов и компоненты для их синтеза приведены в табл. 1.

Температуру стеклования (T_g) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии по ГОСТ Р 55135-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования». Температуры кристаллизации и плавления определяли в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации». Исследования выполняли на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 8500 фирмы PerkinElmer. Температуру плавления синтезированных полимеров определяли при втором нагреве, т.к. на тепловые эффекты фазовых переходов кристаллизующихся полимеров значительное влияние оказывает их термическая предыстория.

Термостойкость полимеров оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) по ГОСТ 56721-2015 на термогравиметрическом анализаторе PerkinElmer STA 6000 (PerkinElmer Inc., США).

Механические свойства полимеров – предел текучести при растяжении, прочность и относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении – определяли в соответствии с ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» и ГОСТ 9550-81 «Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» соответственно. Испытания проводили на разрывной машине марки Z020 фирмы Zwick/Roell (Zwick GmbH & Co. KG, Германия). Образцы для испытаний представляли собой лопатки тип 1А по ГОСТ 11262, отлитые из исследуемых полимеров.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как видно из представленной на рис. 3 термограммы, температура стеклования экспериментального образца ПАЭК-ГХ по данным ДСК составляет 143°C, что соответствует показателям импортных аналогов, например, Victrex 150G [19]. Следует также отметить, что на первом нагреве образца ПАЭК-ГХ наблюдается тепловой эффект холодной кристаллизации при температуре 175°C, в связи с чем здесь и при последующих испытаниях температуру плавления полимеров определяли при втором нагреве, как уже было указано выше.

В табл. 2 приведены значения T_g и теплофизические свойства экспериментальных образцов ПАЭК-БА при различном содержании бисфенола А.

Как видно из представленных в таблице 2 и на рис. 3–5 данных термограмм ДСК, повышение содержания бисфенола А приводит к незначительному (на 4–6°C) росту температуры стеклования, но при этом значительно понижает (с 344°C до 280°C) температуру плавления экспериментальных образцов полимера ПАЭК-БА, что может негативным образом сказаться на эксплуатационных свойствах конечных материалов на основе суперконструкционных термопластов. Таким образом, на фоне стабильных термодинамических свойств происходит изменение теплофизичес-

Таблица 1. Реагенты для синтеза суперконструкционных термопластов и маркировка экспериментальных образцов полимеров.

ПЭЭК			ПАСУ	
Маркировка образцов				
ПАЭК-ГХ	ПАЭК-БА	ПАЭК-БАФ	ПАСУ	ПСФ-БАФ
Реагенты				
гидрохинон, дифторбензофенон	гидрохинон, дифторбензофенон, бисфенол А (10 и 30 мольн.%)	гидрохинон, дифторбензофенон, бисфенол АF (5, 10 и 20 мольн.%)	4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенилсульфон	4,4'-дихлордифенилсульфон, бисфенол АF

ких характеристик, что может быть связано с изменением кристаллической структуры материала. Также следует отметить, что при увеличении содержания бисфенола А до 30 мольн.% при охлаждении не происходит образование кристаллической фазы, что, вероятно, объясняется стерическими эффектами, возникающими из-за использования мономера, содержащего объемные группы.

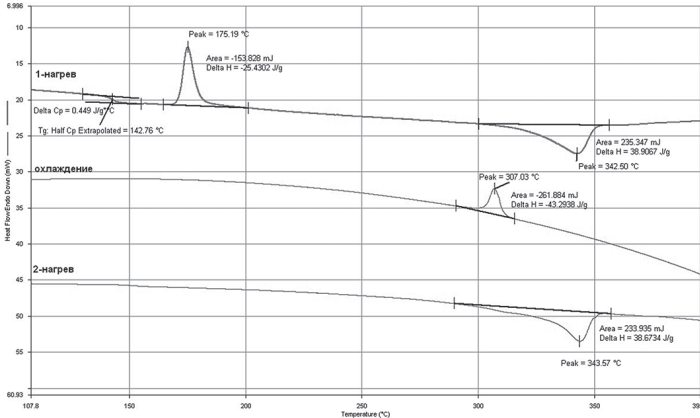


Рис. 3. Термограмма ДСК экспериментального образца ПАЭК-ГХ.

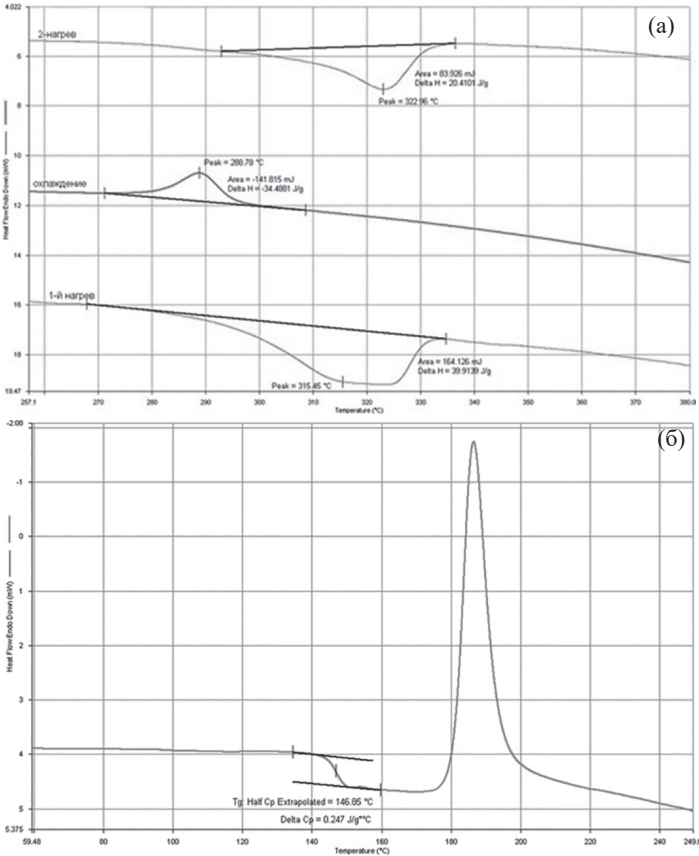


Рис. 4. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК-БА с содержанием бисфенола А 10 мольн.%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Для исследования влияния бисфенола АF на свойства суперконструкционного термопласта типа ПЭЭК, в отличие от первого эксперимента, были скорректированы количества данного компонента и выбраны три его концентрации – 5, 10 и 20 мольн.%. Результаты определения термодинамических и теплофизических свойств экспериментальных образцов ПАЭК-БАФ приведены в табл. 3 и на рис. 6–8.

Таблица 2. Теплофизические и термодинамические свойства экспериментальных образцов ПАЭК-БА в зависимости от содержания бисфенола А.

Количество бисфенола А, мольн. %	Температура стеклования, °С	Температура плавления кристаллической фазы, °С	Температура кристаллизации, °С
0	143	344	307
10	147	323	289
30	149	280	—

Таблица 3. Теплофизические и термодинамические свойства экспериментальных образцов ПАЭК-БАФ в зависимости от содержания бисфенола АF.

Количество бисфенола АF, мольн. %	Температура стеклования, °С	Температура плавления кристаллической фазы, °С	Температура кристаллизации, °С
0	143	344	307
5	149	327	292
10	147	313	244
20	153	—	—

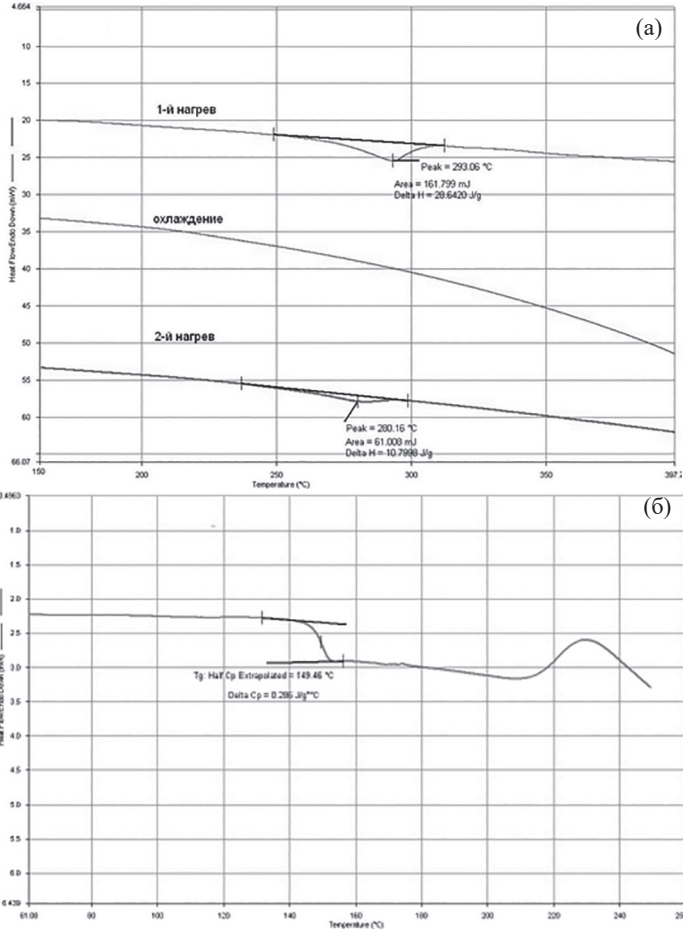


Рис. 5. Термограммы ДСК ПАЭК-БА с содержанием бисфенола-А 30 мольн.%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Как видно из представленных в табл. 3 и на рис. 6–8 данных термограмм ДСК, введение бисфенола АF оказывает заметное влияние на температуры плавления и кристаллизации полимера: при повышении содержания третьего компонента наблюдается понижение указанных температур. Однако, как и в предыдущем

случае, введение бисфенола AF не оказывает значительного влияния на температуру стеклования (отличается на 4–10°C), но при этом не имеет четкой прямой зависимости от его содержания.

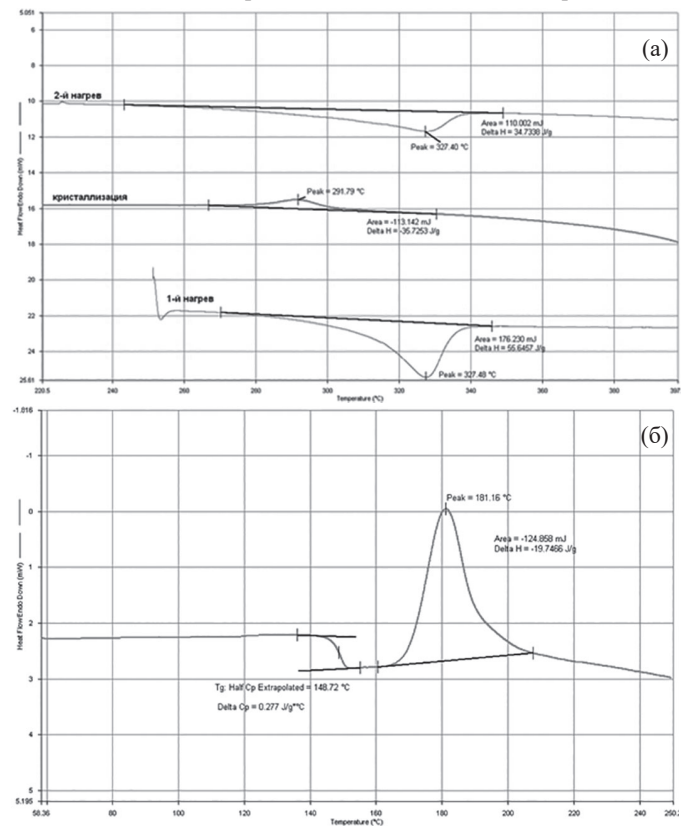


Рис. 6. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 моль.-%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

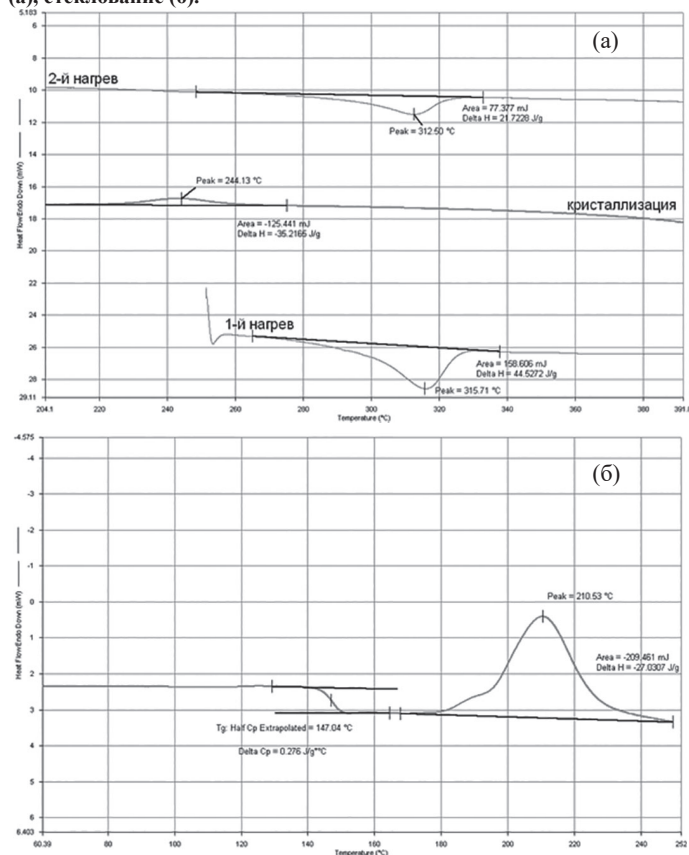


Рис. 7. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 10 моль.-%: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

Здесь также следует отметить, что исчезновение кристаллической фазы в полимере происходит при введении уже 20 моль.-% бисфенола AF, причиной чего также с большой долей вероятности являются стерические эффекты.

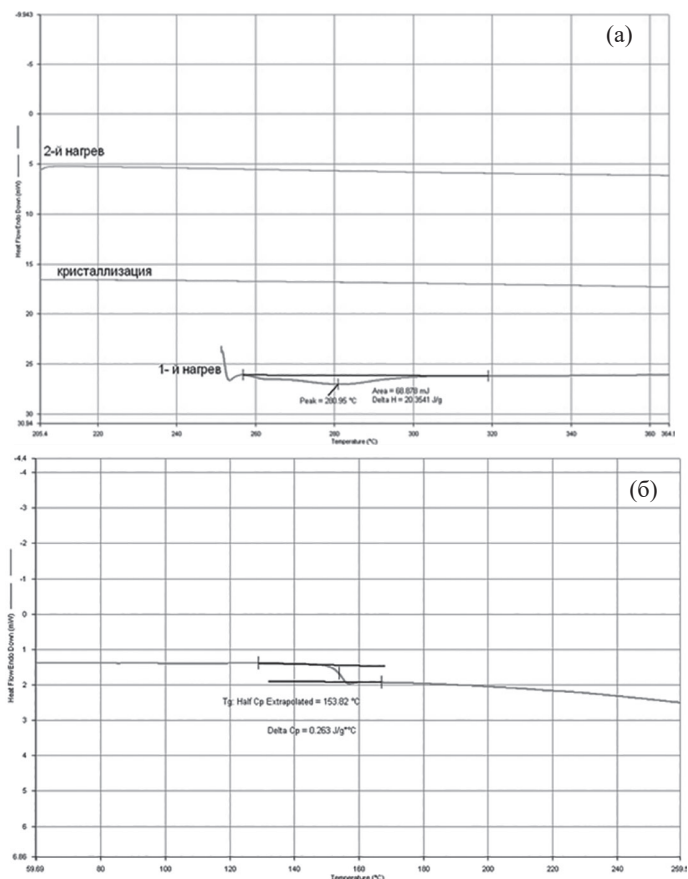


Рис. 8. Термограммы ДСК экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ с 20% мольн. содержанием бисфенола AF: плавление и кристаллизация (а), стеклование (б).

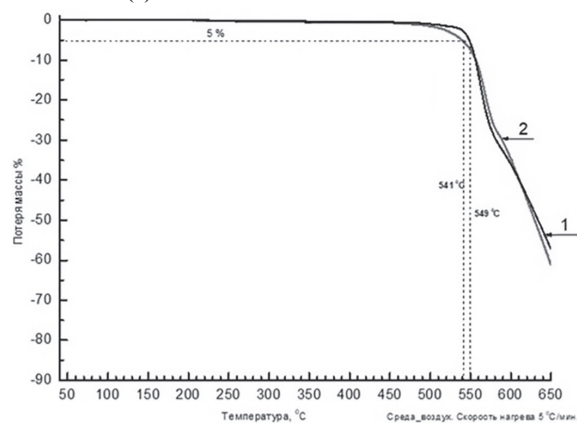


Рис. 9. Сравнительный термогравиметрический анализ экспериментальных образцов ПАЭК–ГХ (1) и ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 мольн.-% (2).

Поскольку экспериментальные образцы ПАЭК–БАФ с содержанием бисфенола AF 5 мольн.-% по температурам плавления и кристаллизации превосходят образцы ПАЭК–БА, они были использованы для определения термостойкости с целью дальнейшего установления влияния третьего компонента на свойства полимеров. Результаты термогравиметрического анализа экспериментальных образцов ПАЭК–БАФ и ПАЭК–ГХ приведены на рис. 9.

Таблица 4. Результаты определения механических характеристик образцов ПАЭК–ГХ и ПАЭК–БАФ (с содержанием бисфенола AF 5 мольн.-%).

Образец для испытаний	Предел текучести при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
ПАЭК–ГХ	100 ± 2	83 ± 2	16 ± 2	3840 ± 70
ПАЭК–БАФ	96 ± 2	86 ± 2	24 ± 2	3850 ± 70

По результатам проведенных исследований, приведенным на рис. 9, установлено, что по температурам потерь 5% от массы образца ПАЭК–ГХ и ПАЭК–БАФ имеют близкие значения (549°C и 541°C соответственно). Таким образом, полученные результаты

свидетельствуют о возможности проведения дальнейших исследований механических свойств образцов данного полимера.

Результаты определения прочностных свойств при растяжении экспериментальных образцов ПАЭК-ГХ и ПАЭК-БАФ приведены в табл. 4.

Как следует из представленных в табл. 4 данных, введение третьего компонента при синтезе практически не оказывает влияния на его предел текучести, модуль упругости при растяжении и прочность при разрыве, но незначительно повышает относительное удлинение при разрыве.

Таким образом, проанализировав полученные результаты исследований – отсутствие повышения термостойкости конечного полимера и его механических свойств, значительное снижение температуры плавления и исчезновение кристаллической фазы, можно сделать вывод, что использование бисфенола А и бисфенола АФ для синтеза нецелесообразно.

Аналогичные исследования были проведены для установления влияния бисфенола АФ на свойства полиарилсульфона. Результаты определения температуры стеклования экспериментальных образцов ПАСУ и ПСФ-БАФ методом ДСК приведены на рис. 10.

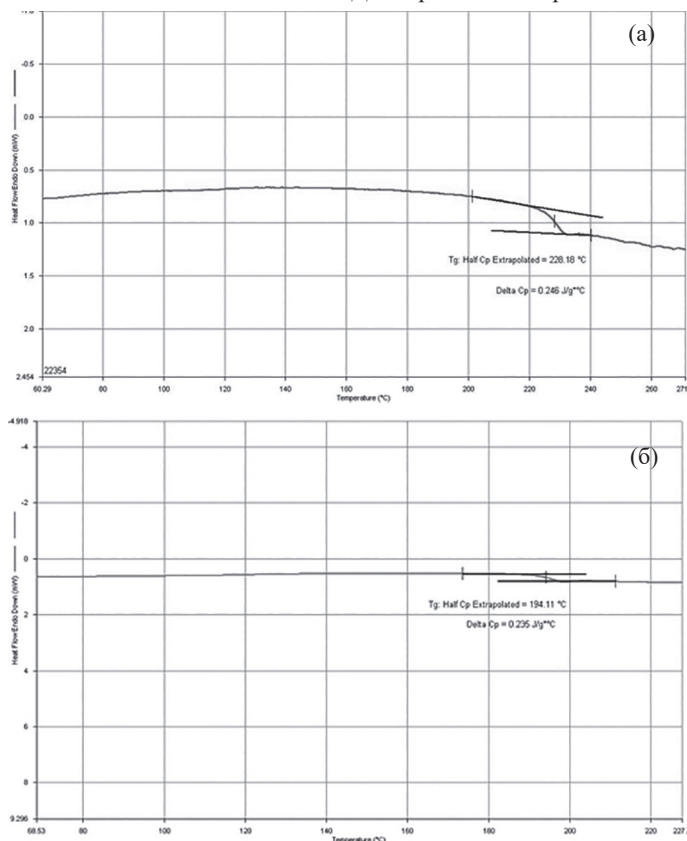


Рис. 10. Термограммы ДСК экспериментальных образцов полиарилсульфона: ПАСУ (а) и ПСФ-БАФ (б).

Как видно из представленных термограмм ДСК, замена сомономеров 4,4'-диоксифенилсульфона на бисфенол АФ приводит к снижению температуры стеклования на 34°C. Вероятно, этот эффект обусловлен увеличением молекулярной подвижности сегмента цепи ПСФ-БАФ.

Выводы

Установлено, что снижение содержания гидрохинона за счет введения бисфенола А или бисфенола АФ в качестве третьего мономера при синтезе в количествах до 30 и 20 мольн.% соответственно практически не оказывает влияния на температуру стеклования конечного полимера, но приводит к значительному снижению его температур плавления и кристаллизации вплоть до исчезновения кристаллической фазы.

Введение бисфенола АФ в качестве третьего компонента в количестве 5 мольн.% при синтезе оказывает крайне незначительное влияние на термостойкость конечного полимера и практически не изменяет его механические свойства.

Использование для синтеза полиарилсульфона в качестве мономера бисфенола АФ вместо 4,4'-диоксифенилсульфона снижает температуру стеклования полимера на 34°C.

Литература

1. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, №1. С. 34–40. EDN: MBCGAX.
2. Giraud Isabelle, Sophie Franceschi, Emile Perez, Colette Lacabanne, Éric Dantras. Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites // Journal of Applied Polymer Science. 2015. N132. PP. 57–73. DOI:10.1002/app.42550.
3. Cortes L.Q., Lonjon A., Dantras É., Lacabanne C. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties // Journal of Non-crystalline Solids. 2014. N391. PP. 106–111. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.016.
4. Davim J.P. et al. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components // Composite Structures. 2003. V. 62. N1. PP. 67–73. DOI:10.1016/S0263-8223(03)00085-0
5. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиарилкетонов // Фундаментальные исследования. 2016. №1 (ч. 1). С. 63–66. EDN: VKAKWL.
6. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с. ISBN 5-93913-104-2.
7. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Poly(arylene ether ketones): Thermostable, Heat Resistant, and Chemostable Thermoplastics and Prospects for Designing Various Materials on Their Basis // Polymer Science, Series C. 2020. V. 62. PP. 111–123. DOI:10.1134/S1811238220020125.
8. Mullins M.J., Woo E.P. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) // Polymer Reviews. 1987. N27. PP. 313–341. DOI:10.1080/07366578708081918.
9. Милицкова Е. А., Артемов С. В. Ароматические полисульфоны, поли(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 103 с.
10. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №20. С. 168–171. EDN: PJEYCP.
11. Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. №6 (6). URL: <https://research-journal.org/archive/7-6-2012-november/polysulfon-kak-funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo> (дата обращения 02.04.2025).
12. Shukla D., Negi Y. S., Uppadhyaya J.S., Kumar V. Synthesis and Modification of Poly(ether ether ketone) and their Properties: A Review // Polymer Reviews. 2012. 52:2. P. 189–228. <http://dx.doi.org/10.1080/15583724/2012.668151>.
13. Фитерман С.И., Шарафутдинов Э.Р., Онегов Н.А., Руднев Н.А. Обзор свойств и способов получения полиэфирэфиркетона // Нефтегазовое дело. 2024. №2. С. 167–194. <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2024-2-167-194>.
14. Патент №2673242 Российская Федерация, МПК C08G 65/40 (2018.08). Способ получения полиэфирэфиркетона; №2018123326, заявл. 27.06.2018; опубл. 23.11.2018 / Гуренков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И.; заявитель Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова». – 13 с.
15. Хараев А.М., Бажева Р.С. Полиэфирэфиркетоны: Синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 15–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-7-8-15-23>.
16. Li C., Strachan A., Prediction of PEKK properties related to crystallization by molecular dynamics simulations with a united-atom model // Polymer. 2019. doi:10.1016/j.polymer.2019.04.053.
17. Шапошникова В.В. Синтез полиарилэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, специальность 02.00.06. М.: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. 2013. 49 с.
18. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Жанситов А.А. и др. Порошкообразные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 2022. №7–8. С. 6–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-7-8-6-9>.
19. Technical Data Sheet Victrex PEEK Polymer 150G (дата обращения 02.04.2025).

Растворимые полиариленэфиримиды на основе *бис*(*n*-аминофенокси) ариленов и ароилен-*бис*(нафталевых ангидридов) Soluble polyarylene etherimides based on *bis*(*p*-aminophenoxy)arylenes and aroylene *bis*(naphthalic anhydrides)

Р.М. КУМЫКОВ¹, А.Б. ИТТИЕВ¹, Э.А. АГОЕВА²

R.M. KUMYKOV¹, A.B. ITTIEV¹, E.A. AGOEVA²

¹ Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова, Нальчик, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

¹ Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Nalchik, Russia

² Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, Russia

kumykov.pga@mail.ru

Проведено исследование в области синтеза растворимых, термо- и огнестойких полиариленэфиримидов на основе *бис*(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилен-*бис*(нафталевых ангидридов). Показана эффективность использования *бис*(*n*-аминофенокси)ариленов, содержащих две простые эфирные связи в исходных диаминах, в качестве сомономеров ароилена (*бис*-нафталевых ангидридов) для получения полиариленэфиримидов с высокими термическими и эксплуатационными характеристиками. Изучено влияние их структуры на свойства целевых полимеров. Установлено, что полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях и имеют достаточно большие интервалы температур размягчения и активной деструкции.

Ключевые слова: полициклоконденсация, полиариленэфиримид, полиэфирнафтилимид, катализатор, растворимость, термостойкость, огнестойкость

A study has been conducted in the field of synthesis of soluble, thermo- and flame-resistant polyarylene etherimides based on *bis*(*p*-aminophenoxy)arylene and aroylene *bis*(naphthalic anhydrides). The efficiency of using *bis*(*p*-aminophenoxy)arylenes containing two simple ether bonds in the initial diamines as a comonomer of aroylene (*bis*-naphthalic anhydrides) for the production of polyarylene etherimides with high thermal and operational characteristics is shown. The influence of their structure on the properties of target polymers has been studied. It was established that the obtained polymers have good solubility in organic solvents and have fairly large ranges of softening and active destruction temperatures.

Keywords: polycyclocondensation, polyaryleneetherimide, polyether naphthylimide, catalyst, solubility, heat resistance, fire resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-32-36

Введение

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1–3], интенсивно исследуемых в связи с развитием высоких технологий, основное место занимают полиариленэфиримиды, характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [4–6]. Однако следует отметить, что полиариленэфиримиды, базирующиеся на наиболее доступных ароматических диаминах и диангидридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия.

Улучшение плавкости и растворимости полиариленэфиримидов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них «кардовых» группировок [7], объемистых заместителей типа фенильных [8] или феноксидных [9–11], а также гибких «мостиковых» фрагментов [11–13].

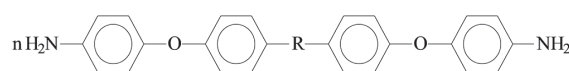
Другим важным подходом повышения растворимости и плавкости синтетических полимеров является создание их путем подбора сырьевых компонентов, приводящих к новым полимерным материалам, сочетающим лучшие качества различных классов полимеров.

Использование этих подходов позволяет оптимизировать свойства синтетических полимеров под конкретные условия эксплуатации и расширить возможности их использования путем получения на их основе материалов с набором новых технологических и эксплуатационных характеристик.

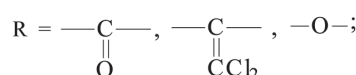
В настоящей статье рассмотрены два основных подхода к созданию таких полимеров с улучшенными по сравнению с известными полиариленэфиримидами технологическими свойствами и перспективы их применения для производства легко перерабатываемых полиариленэфиримидов и материалов на их основе. В работе приводятся свойства синтезированных полимеров как обоснование для создания термостойких композиционных материалов.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания полинафтилэфиримидариленов на основе *бис*(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилена-*бис*(нафталевых ангидридов), содержащих между *n*-фениленовыми фрагментами чередующиеся электронодонорные (простые эфирные –O–) и электроноакцепторные (карбонильная, 1,1-дихлорэтиленовая) мостиковые группировки.

В данной работе в качестве подобных ароматических диаминов были использованы 4,4'-*бис*(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4-(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-*бис*(*n*-аминофенокси)бензофенон:

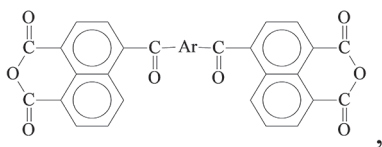


где

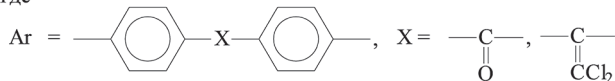


В качестве сомономеров для этих диаминов были использованы ароилена-*бис*(нафталевых ангидридов), в частности, диангидриды 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4-(1,8-дикарбоксинафтоил)фенил]этилен и

4,4'-бис(1,8-дикарбокси-нафтоил-4)бензофенон соответственно, поскольку полимеры на основе бис(нафталевых ангидридов) имеют важные преимущества перед бис(фталевыми ангидридами) [9,14,15]:



где



Синтез полимеров, содержащих шестичленные имидные циклы в макромолекулах, представляется особенно интересным для получения продуктов, растворимых в органических растворителях и отличающихся высокими температурами стеклования и хорошей термостабильностью. Эти обстоятельства предопределили наш интерес к синтезу новых полинафтилэфиримидов, содержащих дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы, как в 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)ариленах, так и в ароилен-бис(нафталевых ангидридах).

Экспериментальная часть

Синтез мономеров:

— диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена ($T_{пл}$ 267–269 °С), 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)

бензофенона ($T_{пл}$ 313–315 °С) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

— 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16, 17]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой. Их температуры плавления составили 147–149 °С, 132–134 °С и 150–152 °С соответственно.

Синтез полимеров:

Синтез полинафтилэфиримидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов).

В четырехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помещали 0,01 моля бис(*n*-амино фенокси)арилена, 0,014 моля бензойной кислоты и 50 мл свежеперегнанного *m*-крезола. Смесь нагревали до 120 °С, и в образовавшийся раствор при перемешивании в течение 1 ч порциями прибавляли 0,01 моля ароилен-бис(нафталевого ангидрида). После этого температуру поднимали до 170 °С и реакционную смесь перемешивали при этой температуре 6 ч. Затем температуру поднимали до 190–200 °С и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. После окончания реакции смесь охлаждали до 70 °С и выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при температуре 120 °С, давлении 267 Па.

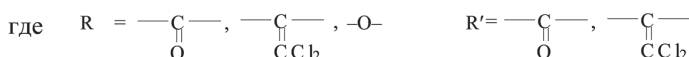
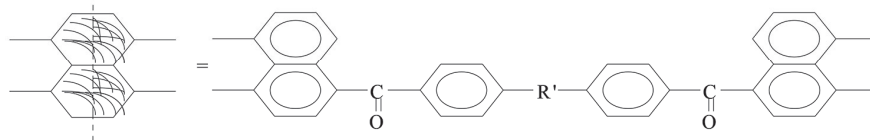
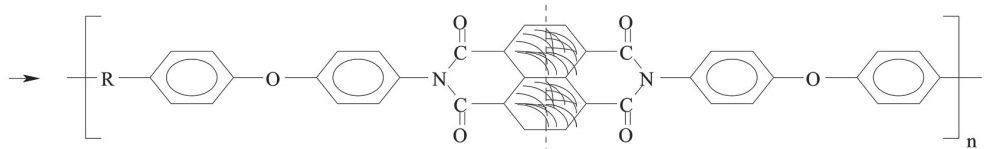
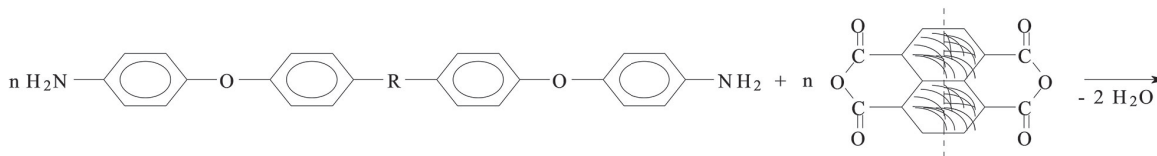
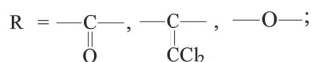
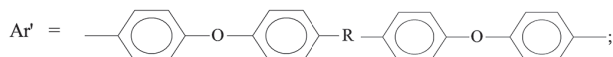
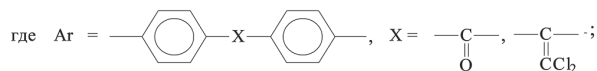
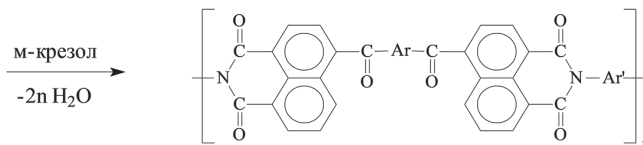
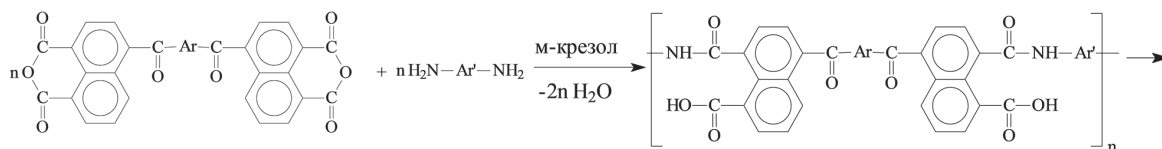


Схема 1.

Исследование полученных полимеров

Приведенные вязкости полимеров измеряли в вискозиметре Оствальда с висязим уровнем при температуре 25°C для концентраций 0,5 г/дл в N-метил-2-пирролидоне. ГОСТ 18249-72.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer (Bruker, Германия) с применением пластин KBr толщиной 5–6 мкм в диапазоне длин волн от 10 до 28000 см⁻¹ (360 нм).

Полимерные пленки получены из раствора N-метил-2-пирролидона при комнатных условиях и высушены в вакууме в течение 16–24 часов при 80–100 °C до постоянной массы.

Термостойкость полимеров изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200 (Seiko Robotic США). Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10% исходной массы полимера, равной 0,05 г при массе образца 0,5 г.

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП-70 при постоянной нагрузке (растяжение сжатия 0,08 МПа). За температуру размягчения полимера принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Recroft.

Воспламеняемость образцов в виде тонких полосок приблизительно размеров 120×7×3 мм определяли путем измерения их кислородных индексов (0,1 с) в соответствии со стандартом ASTM D2863 с использованием модуля Stanton-Redcroft FTA.

Деформационно-прочностные свойства полимеров исследованы в условиях одноосного растяжения (зависимость условного напряжения от относительной деформации) на приборе Поляни при

температуре 20°C, относительной скорости растяжения 0,017 с⁻¹ и различных скоростях деформации в соответствии с ГОСТ 14236-81.

Рентгеноструктурный анализ проведен универсальным рентгеновским дифрактометром DX-2700BH (Китай) в соответствии с ГОСТ Р 56811–2015

*Результаты и их обсуждение*Синтез мономеров

Синтез бис(п-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафтаlevых ангидридов):

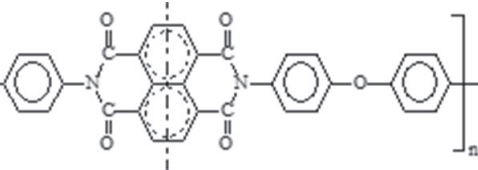

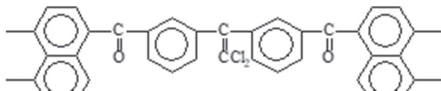

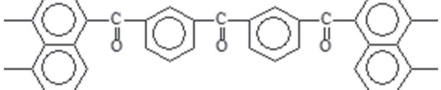

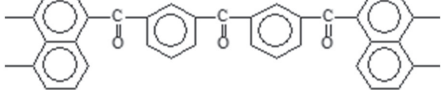

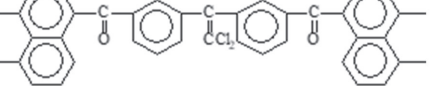
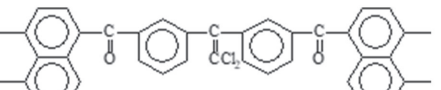
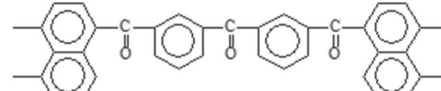
– 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(п-аминофенокси)бензофенон были получены взаимодействием соответственно 4,4-диоксидифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис(4-оксифенил)этилена и 4,4-диоксидбензофенона с двукратным мольным количеством *пара*-нитрохлорбензола, приводящим к образованию соответственно 4,4'-бис(п-нитрофенокси)дифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-нитрофенокси)фенил]этилена и 4,4'-бис(п-нитрофенокси)бензофенона, восстановлением которых получали 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(п-аминофенокси)бензофенон.

– ароилен-бис(нафтаlevых ангидриды) получали в три стадии: на первой стадии из аценафтена и дихлорангидридов дикарбоновых кислот получали *бис*-аценафтилы, которые затем окисляли до бис(нафтаlevых кислот), а последние дегидратировали в целевые ангидриды.

Синтез и исследование полинафтилэфиримидов:

Синтезы полинафтилэфиримидов были проведены в диполярных апротонных растворителях (*m*-крезол, N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид) с использованием бензойной кислоты в каче-

Таблица 1. Некоторые свойства полинафтилэфиримидов на основе бис(п-аминофенокси) ариленов и и ароилен-бис(нафтаlevых ангидридов) общей формулы:

-R-		$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	$T_{\text{пл.}}$, °C	$T_{\text{дест. (10 \%)}}$, °C	КИ, %
		0,88	290	500	45
		0,94	350	550	32
		0,90	310	510	40
		0,84	310	520	40
-O-		1,06	300	500	36
-O-		1,10	330	510	34

* приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в N-метил-2-пирролидоне при 25°C.

стве катализатора в течение 14 часов. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя *m*-крезола. Все реакции в *m*-крезоле приводили к образованию полинафтилэфиримидов с количественными выходами.

Синтез полинафтилэфиримидов на основе *бис*(*n*-аминофенокси)-ариленов и ароилен-*бис*(нафтаlevых ангидридов) был осуществлен в соответствии со схемой 1.

Реакции синтеза всех полимеров в течение всего процесса протекали в гомогенных растворах без выделения каких-либо гелефракций.

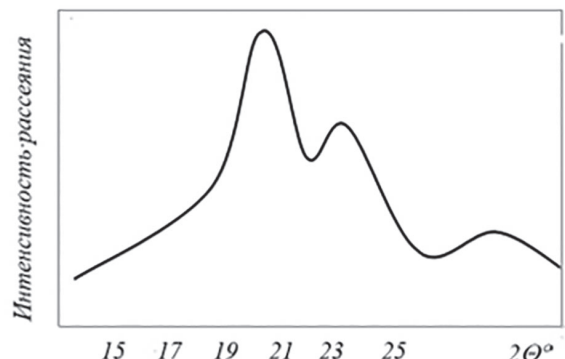


Рис. 1. Дифрактограмма полинафтилэфиримида.

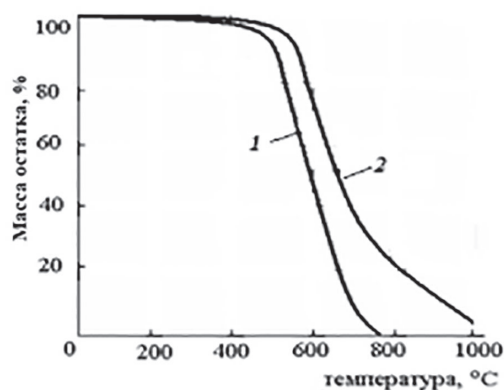


Рис. 2. Кривые динамического ТГА полинафтилэфиримидов на основе 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенона, 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона (1) и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена (2) (воздух, скорость нагрева $\Delta T = 0,075^\circ/\text{сек}$).

Структура полимеров была подтверждена данными ИК-спектроскопии, показавшими отсутствие незациклизованных фрагментов в полимере и, в частности, наличие в спектрах всех полимеров максимумов поглощения в области 1780–720 см^{-1} карбонильной группы шестичленного имидного цикла и в области 1380 см^{-1} , характерной для третичного атома азота в имидном цикле.

Основные свойства полученных полинафтилэфиримидов, представлены в табл.1.

Все полинафтилэфиримиды растворимы в *m*-крезоле, тетра-хлорэтано, *N*-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, а также частично в хлороформе.

В основном (большинство) полиарилэнэфиримидов имеют аморфное строение. Рентгеноструктурное исследование синтезированных полинафтилэфиримидов показало, что полимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[4(*n*-аминофенокси)фенил]этилена, 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенона и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксида имеют кристаллическое строение.

Дифрактограмма полинафтилэфиримида на основе 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенона и диангидрида 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона приведена на рис. 1. Она содержит три максимума в области углов $20,5^\circ 2\theta$, $23,5^\circ 2\theta$ и $28,5^\circ 2\theta$, которые подтверждают кристаллическое строение полученных полимеров

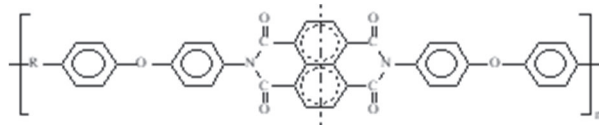
Вязкость растворов этих полимеров в *N*-метил-2-пирролидоне достаточно высока (0,9–1,1 дл/г) (табл. 1), что, по-видимому, связано с высокой основностью использованных диаминов и соответствует среднемассовым молекулярным массам от 48000 до 60000 (метод Арчибальда) [18]. Температуры размягчения полимеров находятся в области 350–360 $^\circ\text{C}$. 10%-ной потере массы по данным ТГА соответствует область 510–530 $^\circ\text{C}$ (рис. 2, табл. 1).

Кислородные индексы полинафтилэфиримидов сравнительно невысоки 32–40 % (табл. 1), причем полинафтилэфиримиды, содержащие дихлорэтиленовые группы, характеризуются более высокой огнестойкостью, что связано с наличием дихлорэтиленовых групп в цепях макромолекул [19].

Пленки на основе полинафтилэфиримидов были получены литьем из раствора в *N*-метил-2-пирролидоне на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики полученных таким образом пленок при комнатной температуре приведены в табл. 2. Полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв ($\sigma_p = 125\text{--}130$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 17\text{--}20$ %).

Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч при температуре 250 $^\circ\text{C}$, граничащей с областью размягчения этих полимеров

Таблица 2. Некоторые характеристики пленок на основе полинафтилэфиримидов общей формулы:



-R-		Прочностные характеристики образцов			
		исходные при 25 $^\circ\text{C}$		после 1000 ч термостарения при 250 $^\circ\text{C}$	
		δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
		130	18	132	18
		130	20	128	18
		125	17	122	17

(около 290°C), не привело к существенной потере прочностных характеристик пленок (табл. 2). Более того, термостарение пленки на основе бензофенон-(бис-нафтаlevого ангидрида) приводило к некоторому возрастанию ее прочности при разрыве. Величины удлинений при разрыве пленок, содержащих дихлорэтиленовые группы, несколько уменьшились в результате термостарения, что может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждения по двойной связи: $C=CCl_2$ [20].

Особенностью всех синтезированных полинафтилэфиримидов является хорошая растворимость в органических растворителях, а значительная разница между температурами интенсивной деформации и температурами размягчения определяет возможность их переработки в изделия известными традиционными методами и методом 3D-печати [20].

Литература

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 123–127. ISBN: 5-7237-0546-6.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. 328 С.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A. L. Practical Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England. 2007. 91 P. ISBN: 978-1-84735-058-9.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пластические массы. 1991. №11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлораля // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 6. С. 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction // Polym. Polym. Compos. 2012. V. 20. P. 845–852. DOI:10.1177/096739111202000911.
7. Kobayashi Sh., Mullen K. Polyetherimide/ Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2015. P. 1–10. DOI:10.1007/978-3-642-29648-2.
8. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных простых ароматических олигоэфиров и полиэфиров // Пластические массы. 2008. №10. С. 17–20. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-10-12.
9. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтиллимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлораля и ДДТ // Материаловедение. 2008. №2. С. 34–37.
10. Беломоина Н.М., Bruma M., Damascanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбок-сифенил) – 1,1, 3,3-тетраметил дисилоксана // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52(А), №4. С. 1–4.
11. Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлораля // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 54, вып. 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Саарбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2018. 150 с. ISBN:978-613-9-85628-2.
13. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 6, вып. 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М. Микитаев А. К., Русанов А. Л. Новые ароилен-бис-(нафтаlevые ангидриды) и полинафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе // Пластические массы, 2008, №6, С. 21–23.
15. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирофталевые ангидриды) и полиэфирфталимиды с улучшенной растворимостью на их основе. // Пластические массы, 2007, №10. С. 17–20
16. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Новые хлорсодержащие полиариленазыры и полиариленазыркетоны на основе 3,3'- динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлораля // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 11. С. 14–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20186201.5767.
17. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетов К.В. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, вып. 7. С. 4–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6325.
18. Русанов А.Л., Батиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы. // Пластические массы. 1982. №8. С. 14.
19. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлораля как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61, вып. 2. С. 4–14. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5613.
20. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байкази-ев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 6. С. 4–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5892.

Влияние добавки цианурата меламина на горючесть и физико-механические свойства ПА-6

Effect of melamine cyanurate additive on flammability and physical and mechanical properties of PA-6

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. САЛАМОВ²

Т.А. BORUKAEV¹, А.Х. SALAMOV²

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

² Ингушский государственный университет, Магас, Республика Ингушетия, Россия

¹ Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, Russia

² Ingush State University, Magas, Republic of Ingushetia, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Введением цианурата меламина в полиамид-6 получены полимерные композитные материалы. Изучены горючесть и физико-механические свойства полученных композитов. Обнаружено, что введение цианурата меламина в полиамид-6 приводит к снижению его горючести. Показано, что при определенном содержании цианурата меламина физико-механические свойства композитов остаются на уровне исходного полимера.

Ключевые слова: цианурат меламина, полиамид-6, композиты, горючесть, физико-механические свойства

Polymer composite materials were obtained by introducing melamine cyanurate into polyamide-6. The flammability and physical and mechanical properties of the obtained composites were studied. It was found that the introduction of melamine cyanurate into polyamide-6 leads to a decrease in its flammability. It has been shown that at a certain content of melamine cyanurate, the physical and mechanical properties of the composites remain at the level of the initial polymer.

Keywords: melamine cyanurate, polyamide-6, composites, flammability, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-37-40

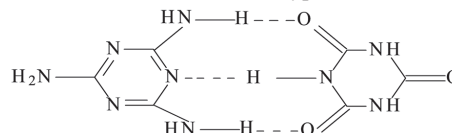
Введение

Одной из интенсивно развивающихся отраслей промышленности является производство полимерных материалов [1]. Полимерные материалы используются для изготовления различных изделий, эффективно заменяющих детали, изготовленные на основе традиционных материалов [2]. Это стало возможным благодаря созданию широкого спектра полимерных композиционных материалов, которые обладают комплексом ценных физико-химических, термических, механических, электрических и эксплуатационных характеристик [3]. При этом, в зависимости от требований современной техники, на основе полимеров целенаправленно можно создавать материалы, которые будут обладать специальными, зачастую уникальными свойствами [4]. Наблюдается постоянное увеличение объемов производства и расширение сферы применения полимерных материалов, однако есть проблема: в случае возникновения чрезвычайных ситуаций (пожаров) данные материалы не только обладают повышенной горючестью, но и сами являются источниками образования значительного количества токсичных веществ [5]. Эффективным решением данной проблемы является использование различных антипиренов, введение которых в полимеры приводит к повышению их огнестойкости [6]. В частности, в полимерной промышленности в качестве антипиренов широко используют галоген-, фосфор-, азотосодержащие соединения, гидроксиды металлов, оксид сурьмы и др. [7]. Однако некоторые из перечисленных антипиренов в условиях пожара сами становятся источниками образования токсичных соединений [8]. В связи с этим существует проблема поиска перспективных и достаточно эффективных антипиренов для полимерных материалов, которые не только снижали бы горючесть материала, но и не образовывали бы при высоких температурах вредные продукты [9].

Настоящая работа посвящена исследованию пожаростойкости композитных материалов, полученных на основе полиамида-6 и цианурата меламина, а также исследованию их основных физико-механических свойств.

Экспериментальная часть

Для повышения пожаростойкости полиамида-6 (ПА-6) в работе в качестве добавки использовали цианурат меламина (ЦМ):



Цианурат меламина получали следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, при температуре 40–50 °С в воде растворяли циануровую кислоту. Затем в раствор добавляли меламин. Соотношение исходных веществ (меламин : циануровая кислота) составляло 1:1 (в молях). Температуру смеси постепенно поднимали до 75 °С, и при этой температуре смесь перемешивали 5 ч. Для создания реакционной среды с рН = 9,5 использовали раствор аммиака. После завершения процесса реакционную массу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции. Затем продукт сушили в вакуумном шкафу при 75–90 °С и остаточном давлении 10⁻¹ МПа до постоянной массы. После сушки продукт представлял собой порошок белого цвета с размером частиц 2–2,5 мкм, определенным с использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия).

В качестве исходного полимера использовали полиамид-6 (ПА-6) промышленного производства марки ПА-6 210/310 (ОСТ 6-06-С9-93, НП ООО «АНИД», г. Екатеринбург). Данный ПА-6, согласно паспорту, имеет следующие характеристики: плотность – 1,13–1,14 г/см³, температура плавления – 215 °С, модуль упругости при изгибе – 1,9–2,0 ГПа, разрушающее напряжение при изгибе – 60–70 МПа (ГОСТ 4648–2014), прочность при растяжении – 50 МПа, прочность при разрыве – 56–65 МПа и относительное удлинение при разрыве – 70–110% (по ГОСТ 11262–2017), ударная вязкость по Изоду с надрезом – 5 кДж/м² (ГОСТ 19109–2017), кислородный индекс – 24–25 % (ГОСТ 12.1.044–2018).

В работе ЦМ вводили в предварительно высушенный ПА-6 (остаточная влажность 0,15%) диспергированием добавки на стадии компаундирования с использованием одношнекового экструдера фирмы Betol (Великобритания) с диаметром шнека 20 мм и $L/D = 20$. Экструдирование смесей ПА-6 + ЦМ проводили при температуре от 180°C до 225°C, скорость вращения шнека 60 об/мин, грануляцию стренговая. Расчетное количество ЦМ в композитах составляло от 2 до 20 масс.%. Полученные экструдаты гранулировали, затем из гранул были изготовлены соответствующие литьевые образцы для оценки горючести и физико-механических показателей. Перед литьем под давлением композиты сушили в вакуумном шкафу при температуре 100°C и остаточном давлении 10^{-1} МПа в течение 10 ч (остаточная влажность композитов составляла менее 0,16%). Литье образцов проводили на шнековом ТПА при температуре расплава материала 240°C и температуре формы 80°C.

Для оценки горючести композитов использовали следующие показатели (ГОСТ 12.1.044–2018): продолжительность самостоятельного горения образца, скорость распространения пламени, кислородный индекс и коксовый остаток. Продолжительность самостоятельного горения композитов и скорость распространения пламени определяли по соответствующей методике [10].

Кислородный индекс (КИ, %) композитов определяли на установке фирмы Noselab ast. Fire testing, модель Oxugen Index (Италия). Для определения КИ использовали бруски размером 100×10×4 мм. За результат испытания принимали среднеарифметическое значение КИ, полученное на трех образцах одного материала.

Коксовый остаток (КО, %) композитов ПА-6 + ЦМ определяли, используя данные термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА композитов проводили на приборе TGA 400 фирмы PerkinElmer (США) в воздушной среде при динамическом режиме нагревания. Для этого использовали керамические тигли, температурный интервал нагревания составлял от 20°C до 800°C, скорость подъема температуры – 10 град/мин. Масса навесок образцов составляла 10±1 мг. За результат испытания принимали среднеарифметическое значение КО, полученного на трех образцах одного материала.

Показатель текучести расплава (ПТР) исходного ПА-6 и композитов ПА-6 + ЦМ определяли по методу А на капиллярном вискозиметре марки ИИРТ-М (Россия) с использованием капилляра с внутренним диаметром 2 мм (согласно ГОСТ 11645–2021), при температуре 230°C и нагрузке 2,16 кг.

Плотность исходного полимера и композитов ПА-6 + ЦМ определяли гидростатическим методом по ГОСТ 15139-69 в дистиллированной воде. Для испытаний использовали литьевые образцы размером 20×10×4 мм. За результат испытания принимали среднеарифметическое трех параллельных измерений.

Твердость композитов ПА-6 + ЦМ по Шору (шкала D) измеряли с применением твердомера модели OS-2 фирмы Hildebrand на образцах, которые представляли собой полученные литьем под давлением диски диаметром 40 мм и толщиной 3 мм по приведенной в работе [10] методике.

Для оценки механических свойств композитов ПА-6 + ЦМ использовали следующие технологии:

Ударную вязкость по Изоду определяли с использованием маятникового копра марки Gotech Testing Machines, Inc. GT-7016-A3 (Тайвань) по ГОСТ 19109–2017 (ИСО 180:2000). Образцы (не менее 10 для каждого материала) для испытаний представляли собой бруски (без надреза) с размерами 80×10×4 мм, которые были изготовлены в соответствии с ГОСТ 19109–2017. Деформационно-прочностные свойства определяли на разрывной машине Gotech Testing Machines, Inc. GT- TCS-200 (Тайвань). Модуль упругости при изгибе определяли согласно ГОСТ 4648–2014, а модуль упругости при растяжении оценивали по ГОСТ 11262–2017. Прочность и относительное удлинение при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262–2017. Испытания на растяжение проводили на литьевых образцах в виде лопаток типа 1А (не менее 10 лопаток каждого композита) при температуре 20°C и скорости подвижного захвата машины 10 мм/мин. Образцы для испытаний на изгиб представляли собой бруски размером 80×10×4 мм (не менее 10 брусков каждого композита), изготовленные литьем под давлением.

Результаты и их обсуждение

Исследование композитов ПА-6 + ЦМ на горючесть показало, что добавка ЦМ в полимер приводит к снижению его пожарной

опасности (табл. 1). При этом чем больше содержание ЦМ в композитах, тем ниже горючесть полимера. Так, сравнение скорости распространения пламени при горении образцов на основе исходного полимера и композитов ПА-6 + ЦМ показало, что все образцы при удалении источника пламени практически гаснут (табл. 1). Такое поведение исходного полимера и композитов не позволяет оценить антипиреирующее действие ЦМ.

Для оценки горючести исходного полимера и композитов ПА-6 + ЦМ были определены значения коксового остатка (КО) и КИ образцов (табл. 1). В частности, термогравиметрический анализ исходного полимера и композитов ПА-6 + ЦМ показал, что КО композитов в разы больше, чем у ПА-6 (табл. 1). Причем КО композитов увеличивается с увеличением содержания ЦМ. Высокие значения КО композитов обусловлены возможным ингибированием процесса выхода и поступления горючих газов из материала в пламенную зону. Препятствием для поступления горючих газов в пламенную зону выступают карбонизованные структуры, которые сформировались на поверхности материала при разложении и активном участии основных составляющих ЦМ. Во-первых, процесс разложения меламина происходит с поглощением до 40% выделяющейся при сгорании углеводородов теплоты. Во-вторых, меламина активно участвует в процессах, приводящих к образованию на поверхности полимера значительного количества сажеподобных продуктов [11]. Другая составляющая соли – циануровая кислота – способна активизировать процессы, приводящие к коксованию исходного полимера.

Таблица 1. Показатели горючести композитов ПА-6 + МЦК.

Образцы	КИ, %	КО, %	Длина обуглившейся части образца, мм
ПА-6 210/310	24,4	2,0	65
ПА-6 + 2 масс.% ЦМ	28,8	3,0	61
ПА-6 + 5 масс.% ЦМ	29,6	5,0	55
ПА-6 + 7 масс.% ЦМ	30,0	6,0	45
ПА-6 + 10 масс.% ЦМ	32,0	7,0	32
ПА-6 + 15 масс.% ЦМ	33,0	9,0	39
ПА-6 + 20 масс.% ЦМ	35,2	10,5	41

Примечание: все образцы при выносе из пламени горелки затухали.

Заметное снижение горючести ПА-6 при введении соли ЦМ подтверждают и результаты оценки КИ композитов ПА-6 + ЦМ (табл. 1). Так, полученные результаты оценки КИ композитов ПА-6 + ЦМ показывают, что данные значения выше, чем у исходного полимера. При этом КИ композитов ПА-6 + ЦМ, содержащих ЦМ в количестве 2–5 масс.%, на 5% выше, чем у исходного полимера. Введение ЦМ в ПА-6 выше 5 масс.% приводит к еще более заметному снижению горючести полимера, т.е. значения КИ композитов ПА-6 + ЦМ, содержащих ЦМ в количестве 15–20 масс.%, на 10% выше, чем у исходного полимера. Очевидно, такая разница значений КИ композитов и исходного полимера обусловлена влиянием ЦМ на процесс горения образцов. В частности, меламина при высоких температурах разлагается с образованием газообразных веществ, которые успешно разбавляют кислород и топливные газы, присутствующие в точке сгорания [12]. Кроме того, меламина и циануровая кислота активно участвуют в формировании коксовой корки на поверхности материала [13]. Результатом таких процессов, происходящих с участием ЦМ, будет не только увеличение КО и КИ, но изменение характера горения материала [14], т.е. снижение скорости распространения пламени.

Следует отметить, что композиты при нахождении в пламенной зоне горят с более низким дымообразованием, чем исходный полимер. Это существенное преимущество композитов, т.к. появляется возможность сократить количество вредных выбросов, которые могут поступать в окружающую среду в процессе горения полимерных материалов.

Таким образом, результаты оценки горючести композитов ПА-6 + ЦМ (скорость распространения пламени, КИ и КО) показывают, что полученную соль на основе меламина и циануровой кислоты можно использовать в качестве эффективного антипирена для снижения горючести ПА-6.

Обычно введение различных добавок в полимерные материалы приводит к изменению основных физико-механических и эксп-

луатационных характеристик исходного полимера [15]. Это обусловлено свойствами добавки, которая в силу природы происхождения по сравнению с полимерной матрицей обладает большей жесткостью и прочностью. В свою очередь, такие свойства добавок в конечном итоге влияют на определение оптимального содержания их в композитах для сохранения исходных свойств материала на достаточном уровне. В связи с этим в работе было исследовано влияние соли ЦМ на показатель текучести расплава и физико-механические свойства ПА-6. Такие исследования проводили для определения оптимального состава композитов, которые по своим характеристикам не уступали бы исходному полимеру. В частности, были определены следующие характеристики: показатель текучести расплава, плотность, твердость и деформационно-прочностные показатели.

Результаты исследований влияния ЦМ на текучесть расплава исходного полимера показали, что композиты по значениям ПТР находятся на уровне исходного полимера (табл. 2). Однако значения ПТР композитов ПА-6 + ЦМ с содержанием ЦМ от 2,0 до 15,0 масс.% незначительно выше, чем значение ПТР исходного полимера. Дальнейшее увеличение содержания ЦМ в композитах до 20 масс.% приводит к увеличению текучести расплава полимера (значение ПТР композита ПА-6 + 20% ЦМ выше, чем у исходного полимера и остальных композитов, табл. 2). Очевидно, такой ход зависимости значений ПТР ПА-6 от содержания ЦМ обусловлен тем, что частицы добавки не оказывают значительного влияния на молекулярную подвижность ПА-6, т.е. она остается на уровне исходного полимера.

Таблица 2. ПТР, плотность и твердость исходного полимера и композитов ПА-6 + ЦМ.

Состав композита	ПТР, г/10 мин	ρ , г/см ³	Твердость по Шору, шкала Д	
			1 с	15 с
ПА-6–210/310	6,5	1,101	55	53
ПА-6 + 2 масс. % ЦМ	6,2	0,963	57	54
ПА-6 + 5 масс. % ЦМ	6,0	0,964	60	56
ПА-6 + 7 масс. % ЦМ	6,0	0,962	57	54
ПА-6 + 10 масс. % ЦМ	6,1	0,964	57	54
ПА-6 + 15 масс. % ЦМ	6,2	0,942	51	47
ПА-6 + 20 масс. % ЦМ	6,8	0,941	50	45

В частности, при получении композитов ПА-6 + ЦМ с содержанием добавки от 2 до 15 масс.%, возможно, частицы соли диспергируются в полимерной матрице неравномерно. Такое неравномерное распределение частиц добавки, очевидно, приводит к образованию неоднородной надмолекулярной структуры. В свою очередь, сформированная фазовая неоднородность будет оказывать влияние на молекулярную подвижность полимера. Это изменение подвижности макромолекул будет отражаться на значениях ПТР, что мы и видим (табл. 2). В случае композитов ПА-6 + 20 масс.% ЦМ значение ПТР несколько возрастает и становится выше, чем у исходного полимера и других композитов. Очевидно, такое поведение данного композита обусловлено незначительным увеличением подвижности макромолекул полимера вследствие ослабления межмолекулярных взаимодействий за счет более равномерного распределения ЦМ в матрице. Последнее обстоятельство может иметь определенное значение в процессе переработки композитов.

Структурные изменения в полимерной матрице, происходящие при введении ЦМ, косвенно подтверждаются результатами измерений плотности композитов ПА-6 + ЦМ. Так, введение ЦМ в ПА-6 приводит к снижению плотности композита (табл. 2), причем снижение плотности композитов возрастает с увеличением содержания ЦМ. Возможно, снижение плотности исходного полимера при введении ЦМ обусловлено тем, что частицы добавки препятствуют формированию сетки зацеплений макромолекул полимера, создавая менее плотную и дефектную надмолекулярную структуру.

О формировании менее плотной надмолекулярной структуры говорят и результаты определения твердости композитов ПА-6 + ЦМ (табл. 2). Как видно из таблицы, композиты ПА-6 + ЦМ – менее твердые материалы, чем исходный полимер. Причем наблюдается

снижение твердости композитов с увеличением содержания ЦМ от 2 до 20 масс. %. Очевидно, введение добавки в ПА-6 приводит к увеличению доли свободного объема в полимерной матрице, который влияет на степень упаковки макромолекул и формирующуюся структуру матрицы. Эти обстоятельства приводят к снижению плотности и твердости материала, которые в конечном итоге будут отражаться и на эксплуатационном поведении композитов.

Для оценки влияния ЦМ на механические свойства ПА-6 для образцов на основе исходного полимера и композитов были определены ударная вязкость по Изоду a_p (кДж/м²), модуль упругости при изгибе E_n (МПа) и растяжении E_p (МПа), прочность при разрыве σ_p (МПа) и относительное удлинение при разрыве ε_p (%).

Значения полученных показателей подвергли статистической обработке с надежностью $\alpha = 0,95$. Абсолютная ошибка не превышала 3,9%. Величины достоверности аппроксимации (R^2) не менее 89%.

Как показали испытания по определению ударной вязкости, введение ЦМ в ПА-6 приводит к снижению ударной вязкости исходного полимера (рис. 1).

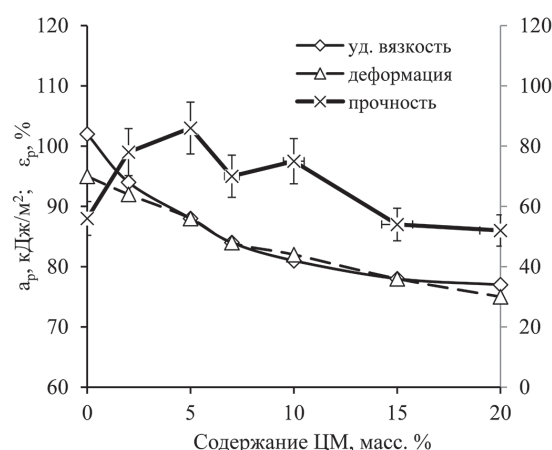


Рис. 1. Концентрационные зависимости ударной вязкости по Изоду, прочности и относительного удлинения при разрыве композита ПА-6 + ЦМ.

Снижение ударной вязкости ПА-6 при введении ЦМ можно объяснить образованием неоднородных гетерофазных структур в композитах, которые являются следствием введения добавки. В свою очередь, такие образования можно отнести к дефектным и напряженным структурам, способным определять диссипативные возможности матричного полимера.

В работе были определены модули упругости композитов ПА-6 + ЦМ при растяжении (E_p) и изгибе (E_n). Исследования показали, что значения E_n и E_p композитов ПА-6 + ЦМ выше аналогичных величин исходного полимера (рис. 2).

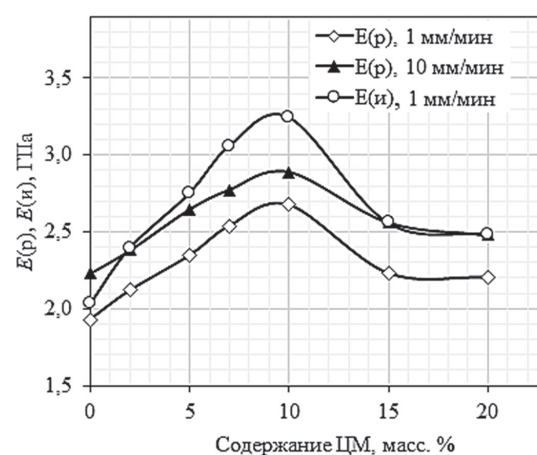


Рис. 2. Концентрационные зависимости модулей упругости при растяжении и изгибе композитов ПА-6 + ЦМ.

При этом увеличение значений модулей происходит при содержании ЦМ в композитах от 2 до 10 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания ЦМ в композитах приводит к снижению значений модулей, которые, однако, остаются выше исходных значений. Такая же картина наблюдается и при оценке разрушающего напряжения (рис. 1). В частности, с увеличением содержания ЦМ

в композитах происходит повышение значений разрушающего напряжения, которое изменяется экстремально. Видимо, такое поведение композитов ПА-6 + ЦМ обусловлено изменением протяженности полимерной матрицы вокруг частиц добавки, которая оказывает заметное влияние на формирующуюся надмолекулярную структуру и ориентацию макромолекул полимера.

Иная картина имеет место при определении относительного удлинения при разрыве композитов ПА-6 + ЦМ. Так, испытания показали, что композиты по данному показателю уступают исходному полимеру. Очевидно, полученные композиты ПА-6 + ЦМ менее подвержены пластической деформации вследствие изменения надмолекулярной структуры исходного полимера при введении добавки. В частности, композиты по сравнению с исходным полимером являются более жесткими и менее монолитными, что отражается на величине их модулей (рис. 2).

Заключение

Таким образом, при использовании цианурата меламина в качестве антипиремирующей добавки для ПА-6 обнаружено значительное снижение горючести исходного полимера во всем интервале содержания соли. При этом установлено, что композиты ПА-6 + ЦМ, содержащие ЦМ в количестве до 10 масс.%, превосходят ПА-6 и композиты на его основе по жесткости и прочности.

Литература

1. Матвеев К.А. Полимерные перспективы // Полимерные материалы. 2025. №1. (308). С. 34–38.
2. Солдатов Г.Ю. Развитие полимерного рынка: новые грани инноваций // Полимерные материалы. 2024. №9. (304). С. 4–15.
3. Дусанов Р.Х., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Д. Влияние модификаторов на физико-механические свойства композиционных материалов на основе полиамида 6 // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2020. №8 (74). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10581>(12.06.2025).
4. Хассан Е.А.М., Эль-Абид А.Е.А., Башир Е.О., Элагиб Т.Х.Х. Влияние модификации углеродных волокон на механические свойства полиамидных композитов для автомобильных применений // Механика композитных материалов. 2022. Т. 58, №2. С. 369–382. DOI: 10.22364/mkm.58.2.08.
5. Чижова М.А., Хайруллин Р.З. Проблема точной оценки токсичности продуктов, выделяющихся при горении полимерных строительных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №9. С. 139–140. EDN: SFMKPJ.
6. Николаевич Б.А., Головина Е.А., Савин Д.А., Бычин Н.В. Повышение огнестойкости полимерных композитов: ucbmuf // Ползуновский вестник. 2025. №1. С. 267–271. DOI: 10.25712/astu.2072-8921.2025.01.036.
7. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т.14. №2. С. 156–161. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161.
8. Барботько С.Л., Боченков М.М., Вольный О.С., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г. Исследование влияния двух типов антипиренов на горючесть образцов из эпоксидной смолы // Труды ВИАМ. 2021. Т. 98, №4. С. 132–140. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-132-140.
9. Borukaev T.A., Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Kyarov A.A. Fire Resistance and Physical-Mechanical Properties of Polyamide-6 and Polypropylene Containing Salts Based on Melamine and Mineral Acids // Polymer Science. Series D. 2020. Vol. 13, N1. pp. 95–100. DOI: 10.1134/S1995421220010098.
10. Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Маламатов А.Х., Паштова Л.Р. Влияние добавки $(Mg(OH))_2CO_3$ на некоторые характеристики пожарной опасности и физико-механические свойства ПЭНД // Материаловедение. 2024. №12. С. 30–37. DOI: 10.31044/1684-579X-2024-0-12-30-37.
11. Богданова В.В., Кобец О.И., Бурая О.Н. Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2023. №1. С. 3–19. DOI: 10.33581/2520-257X-2023-1-3-19.
12. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19, №8. С. 11–58. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/09.06.2025>.
13. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Замедлители горения полимеров // Энциклопедия инженера-химика. 2011. №9. С. 22–33. EDN: OCRGFF.
14. Максимов В.Р., Петросян Г.О. Влияние функциональных наполнителей на характеристики пенококса эпоксидных огнезащитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2023. №1/2. С. 47–55. URL: <https://rucont.ru/efd/788528> (10.06.2025).
15. Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Кучкина И.О. и др. Влияние комплексного антипирена на физико-химические свойства ортофталевой ненасыщенной смолы // Пластические массы. 2020. №1–2. С. 26–29. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-26-29.

Бензоксазиновое связующее для создания трудногорючих и пожаробезопасных стеклопластиков, полученных по технологии VaRTM

Benzoxazine binder for the creation of flame-retardant and fire-safe glass-reinforced plastics obtained using VaRTM technology

Т.А. ГРЕБЕНЕВА^{1,2}, Л.В. ЧУРСОВА^{1,2}, Н.Н. ПАНИНА¹, И.Ю. КУТЕРГИНА¹,
Д.И. ВОРОБЬЕВА¹, Л.А. СОБОЛЕВА², А.М. АРУТЮНОВА²
T.A. GREBENEVA^{1,2}, L.V. CHURSOVA^{1,2}, N.N. PANINA¹, I.YU. KUTERGINA¹,
D.I. VOROBYOVA¹, L.A. SOBOLEVA², A.M. ARUTYUNOVA²

¹ Акционерное общество «Препрег – Современные композиционные материалы», Москва, Россия

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

¹ Prepreg – Modern Composite Materials, JSC, Moscow, Russia

² D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

t.grebeneva@umatex.ru

В настоящей работе представлен обзор и результаты работы по разработке бензоксазинового связующего, используемого для получения трудногорючих и пожаробезопасных стеклопластиков методом VaRTM.

Ключевые слова: трудногорючее связующее, бензоксазины, стеклопластики, инфузия, VaRTM, горючесть ПКМ, пожарная безопасность

This paper presents a review and results of the work on the development of a benzoxazine binder used to produce flame-retardant and fire-safe glass-reinforced plastics using the VaRTM method.

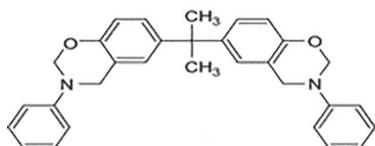
Keywords: flame retardant binder, benzoxazines, glass fiber reinforced plastics, infusion, VaRTM, flammability of PCM, fire safety

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-41-44

Ускорение научно-технического прогресса требует создания новых материалов с улучшенным комплексом прочностных и эксплуатационных характеристик. В решении этой задачи в настоящее время все возрастающую роль приобретают полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе термореактивных связующих, характеризующихся повышенными свойствами по огнестойкости, отвечающие требованиям пожарной безопасности.

Эпоксидным олигомерам и композитным материалам на их основе посвящено большое число научных работ, и они находят широкое применение в ответственных отраслях промышленности благодаря их повышенной технологичности и высоким прочностным характеристикам [1–3]. Одним из наиболее доступных и экономически эффективных путей модификации эпоксидных олигомеров с целью обеспечения их пониженной горючести является получение смесей и сплавов эпоксидных смол с антипиренами. Но такие способы модификации часто приводят к повышению токсичности (галогенированные композиции), снижению термомеханических характеристик, росту вязкости, понижению технологической жизнеспособности эпоксидного связующего и достаточно часто к значительному уменьшению прочностных свойств и эксплуатационной надежности создаваемого композитного материала [4].

В настоящий момент в отрасли полимерного материаловедения активно развивается новый класс перспективных термореактивных смол – бензоксазины, например, бензоксазиновый мономер на основе бисфенола А и анилина, который можно представить следующей структурной формулой:



Это особый тип циклических мономеров аминофенолформальдегидных смол, имеющий структуру, в которой оксазиновое кольцо (гетероциклическое шестичленное кольцо с атомами кислорода и

азота) соседствует с бензольным кольцом, который возможно получить путём взаимодействия различных фенолов, аминов и формальдегида посредством реакции конденсации Манниха.

Разработчики новых полимерных материалов сталкиваются с почти неисчерпаемым потенциалом для инноваций и усовершенствований в химии бензоксазинов. Характеризующиеся гибкостью дизайна на молекулярном уровне и, следовательно, широким спектром физических и химических свойств, бензоксазины превосходят по свойствам типичные эпоксиды. Они стабильны при температуре окружающей среды, что устраняет необходимость транспортировки и хранения композиций на их основе при пониженных температурах, помогает упростить процесс переработки в ПКМ и уменьшить количество отходов от продуктов с истекшим сроком годности. Бензоксазины в сравнении с эпоксидными олигомерами обладают минимальным влагопоглощением при воздействии влаги, химикатов и других едких жидкостей, поэтому они являются идеальными полимерами для эксплуатации в особых и экстремальных условиях. Характеризуются высокой термостойкостью (рабочая температура может достигать 200°C), способностью сохранять физико-механические характеристики при повышенных рабочих температурах. Их отверждение не сопровождается значительным выделением тепла, что способствует лучшей термической стабильности и повышению безопасности процессов их формирования. Также они обеспечивают лучшую огнестойкость (класс V-1 или V-0 по методике UL94 без добавления антипиренов [5]), пониженные характеристики дымовыделения и токсичности продуктов горения ПКМ на их основе. Переработка бензоксазиновых связующих в ПКМ возможна всеми технологиями трансферного формования (метод Resin Transfer Molding – RTM, Vacuum assisted Resin Transfer Molding – VaRTM/Vacuum Infusion, Resin Film Infusion – FRI и др.), а прочностные характеристики бензоксазиновых композитов не уступают уровню ПКМ на основе модифицированных антипиренами эпоксидных связующих [6].

Такое сочетание свойств делает бензоксазины в составе композитных материалов потенциально привлекательными для широ-

кого использования в различных отраслях промышленности – аэрокосмической, судостроительной, автомобильной и др. Возможно использование во внутренних панелях и перегородках, сотовых панелях пола и других элементах интерьера салона авиалайнера. Бензоксазиновые материалы также являются основой многих фрикционных материалов для тормозных колодок, изоляционные бензоксазиновые композиты незаменимы при создании двигателей, в электронной промышленности бензоксазиновые смолы включают в состав термостойких полимерных матриц с высокой электропроводностью для печатных плат.

На зарубежном сырьевом рынке широко представлены промышленно выпускаемые бензоксазины и связующие на их основе. Основные ключевые игроки этой отрасли: Huntsman Advanced Materials, Bitrez Limited, Kaneka Aerospace, Shikoku Chemicals Corporation, Konishi Chemical Ind. Co., Ltd.

К сожалению, промышленно доступные отечественные бензоксазины в настоящее время отсутствуют на российском сырьевом рынке. Хотя сотрудниками ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» в 2022 г. предложен способ получения циан-бензоксазиновой композиции, предназначенной для применения в качестве клея, герметика или связующего для композиционных материалов, работающих при повышенных температурах в аэрокосмической, электротехнической, электронной и других отраслях промышленности, и составляющий ее компонент – бензоксазин на основе бисфенола А. Предлагаемая в изобретении композиция характеризуется пониженной температурой отверждения и обеспечивает создание материалов с повышенной теплостойкостью [7].

Также известны композиции на основе бензоксазиновых смол, представленные отечественными разработчиками из ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в 2022 и 2023 гг.: эпоксидно-бензоксазиновая композиция с улучшенными технологическими и физико-механическими характеристиками [8] и порошковое безрастворное связующее, содержащее твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин [9], обеспечивающее энергоэффективный режим переработки связующего в препрег, которые в качестве бензоксазина содержат бензоксазиновые соединения на основе бисфенола А, анилина, диаминодифенилсульфона и фенола [10].

Сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана технология синтеза бензоксазиновых мономеров, которые являются перспективными материалами для использования в составе связующих для ПКМ. Синтез бензоксазинов проходит по реакции Манниха с использованием амина, фенола и формальдегида отечественного производства [11].

Термическая полимеризация этих мономеров с образованием нерастворимого и неплавкого полибензоксазина может проводиться при любой температуре, способной раскрыть бензоксазиновое кольцо, хотя оптимально термическую полимеризацию осуществлять при температурах от 160°C до 200°C. Время полимеризации будет меняться в зависимости от используемой температуры.

Также в РХТУ разработана технология синтеза связующих на основе бензоксазиновых мономеров, особенностью которой является применение катализатора, ускоряющего процесс полимеризации бензоксазиновых мономеров в 4 раза. В качестве катализатора используется изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИЗМТГФА). Кроме того, в состав разработанного связующего входит антипирен гексафеноксидтрифосфазен – с ним горючесть полимеров на основе бензоксазинов значительно снижается, но, в отличие от других добавок, снижающих горючесть, он не ухудшает прочностные характеристики конечных изделий.

Полученные с помощью этой технологии бензоксазиновые связующие не содержат фенолов, демонстрируют повышенную термическую стабильность, хорошую реакционную способность, и могут быть успешно использованы для получения конструкционных ПКМ. Отсутствие фенола способствует формированию экологичных материалов с повышенным механическим модулем, прочностью и пожаробезопасностью.

В рамках совместной научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы исследователями из РХТУ им. Д.И. Менделеева и сотрудниками АО «Препрег – СКМ» получено одноконтинентное бензоксазиновое связующее с повышенной огнестой-

костью для производства композиционных материалов методом вакуумной инфузии VaRTM. Характеристики синтезированного бензоксазинового связующего представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики бензоксазинового связующего.

Наименование характеристик	Фактические показатели *	Нормативные документы
Температура стеклования отвержденных образцов (ДМА), T_g , °C*	185	ГОСТ Р 57739–2017
Начальная вязкость связующего при 125°C, η , Па·с	0,09	ISO 3219
Время сохранения вязкости при 125°C ниже 1 Па·с, мин	более 120	ISO 3219

* режим отверждения: 6 ч. при 180°C

В ходе изучения технологических параметров созданного бензоксазинового связующего была получена зависимость вязкости расплава связующего при изотермической выдержке при температуре 125°C (рис. 1).

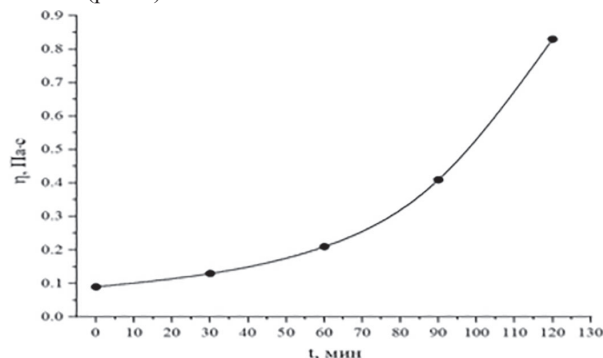


Рис. 1. Изменение кажущейся вязкости по Брукфильду образца бензоксазинового связующего от времени изотермической выдержки при температуре 125°C.

Вискозиметрические исследования показали, что характер изотермического изменения вязкости связующего во времени при образовании разветвленного полимера по механизму поликонденсации типичен для процессов, завершающихся образованием сшитых продуктов: наблюдается увеличение вязкости, а при приближении к точке гелеобразования (момент желатинизации связующего) этот процесс активизируется (автокаталитический характер). Исследуемый образец связующего при температуре 125°C характеризуется исходной вязкостью $\eta = 0,09$ Па·с, а вязкость связующего после 120 мин выдержки при этой температуре достигает уровня $\eta = 0,83$ Па·с. Этого времени достаточно для обеспечения инфильтрации бензоксазинового связующего по поверхности «сухой» преформы и в трансверсальном направлении для осуществления полной пропитки «сухого» наполнителя по инфузионной технологии VaRTM. Разработанное бензоксазиновое связующее является весьма перспективным для создания сложных крупногабаритных и длинномерных конструкций по технологии вакуумной инфузии [12].

Вакуумное трансферное формование связующего (VaRTM) использует отрицательное давление вакуума для облегчения пропитки волокнистых армирующих тканей.

Технология вакуумной инфузии быстро развивается в последнее время и находит широкое применение, так как незаменима при изготовлении единичных композитных деталей и при малосерийном производстве, дает возможность отказаться от дорогостоящих препрегов для изготовления ПКМ и заменить их пакетом «сухого» наполнителя, состоящим из выложенных слоев армирующего наполнителя, или преформой, полученной ткачеством или плетением. Достоинствами этого способа являются: исключение необходимости использования дорогостоящего производства препрегового материала и энергоёмких этапов обработки в автоклаве, возможность применения дешевой оснастки и трехосноармирующих наполнителей, сокращение объема рабочей силы, необходимой для выкладки, и возможность изготавливать крупногабаритные конструкции, а также сложные и интегрированные детали за один этап [13].

Композитные материалы, полученные по инфузионной технологии, характеризуются повышенным соотношением волокно/связующее после пропитки, в результате чего снижается пористость

и увеличивается прочность композита после отверждения. Кроме того, при VaRTM улучшается смачиваемость волокон во время процесса формования, что приводит к формированию ПКМ с однородной морфологией, максимально пропитанными волокнами и более «бесшовным» соединением между связующим и волокнами. Тем самым повышается общее качество и прочность формируемого изделия [14].

Несмотря на очевидные превосходства ПКМ на основе углеродных армирующих наполнителей, сдерживающим фактором широкого внедрения углепластиков в композитной отрасли, как всегда, является экономический фактор: стоимость углеродного волокна в 5 раз выше стеклянного. Кроме того, углеродные волокна, непосредственно подвергающиеся воздействию огня, имеют тенденцию к окислению в присутствии кислорода при температурах, превышающих 350–450°C. Скорость окисления зависит от прекурсора (пек или полиакрилонитрил), используемого для производства углеродного волокна, наличия примесей или микронных размеров пустот в графитовой структуре и условий пожара (температура, концентрация кислорода, скорость движения газообразных продуктов горения). Минеральные армирующие стекловолокна демонстрируют более высокие рабочие температуры (около 800°C), температуры плавления в диапазоне от 1050°C до 1700°C и превосходные огнезащитные свойства до 1200°C. В связи с этим применение стеклокомпозитов получило более широкое распространение. Стекловолокно – легкое, устойчивое к коррозии, экономичное, легко обрабатывается, имеет хорошие огнезащитные и механические свойства. Это преобладающий материал в таких отраслях, как судостроение, автомобилестроение, машино- и приборостроение, ветроэнергетика и авиация. Например, в настоящее время, на основании заключений ведущих аналитиков, стекловолокно является основным материалом для производства корпусов судов, занимая 97% рынка.

Экспериментальная часть

Для оценки возможности применения бензоксазинового связующего при создании конструкционных ПКМ методом VaRTM были изготовлены и исследованы образцы стеклокомпозитов на основе разработанного бензоксазинового связующего и стеклоткани марки Т-10-14 (92) (ГОСТ 19170-2001 сатиновое плетение, диаметр волокна 10 мкм, стекло тип «Е», аппарат аминосилан, плотность 290 г/м²).

Получение образцов стеклопластика выполняли в несколько этапов. Подготовка связующего заключалась в нагревании бензоксазинового связующего в термощафу до температуры 110°C и последующем его вакуумировании для удаления возможных газообразных примесей (вакуум 0,08 МПа; длительность процесса дегазации – 15 мин).

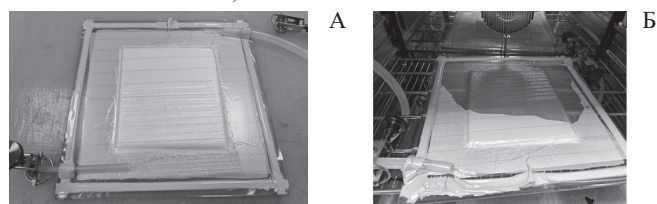


Рис. 2. Изготовление образцов стеклопластика методом VaRTM:
А – собранный вакуумный пакет; Б – движение бензоксазинового связующего при пропитке армирующего стеклонеполнителя.

Подготовка вакуумного пакета наполнителя состояла в том, что на стеклянную пластину (цулагу) размерами 300×300×6 мм, обработанную антиадгезионным составом, с приклеенным по периметру герметизирующим жгутом, покрытую слоем жертвенной разделительной ткани, послойно выкладывали 25 слоев стекловолокна (200×180 мм) марки Т-10-14 (92) в направлении 0°, далее стеклоткань сверху покрывали слоем жертвенной разделительной ткани и проводящей распределительной сеткой, устанавливали две силиконовые трубки на противоположных концах пластины для откачки воздуха и подачи связующего, а затем к герметизирующему жгуту приклеивали полиимидную вакуумную пленку, рассчитанную на высокие температуры (рис. 2А). Собранный вакуумный пакет помещали в конвекционный термощаф и подключали к вакуумному насосу, обеспечивающему откачку воздуха с остаточным давлением на уровне не менее 0,05 бар, затем нагревали до температуры 125°C (рис. 2Б). При достижении

вакуума минус 0,95 бар внутри вакуумного пакета проводили процесс инфузии.

После полного смачивания «сухого» стекловолокна перекрывали обе трубки, а температуру в термощафу повышали до 180°C для начала процесса отверждения. После выдержки при температуре 180°C в течение 6 ч выключили термощаф, и после его охлаждения до комнатной температуры извлекли вакуумный пакет. Из отформованной методом вакуумной инфузии плитки стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклоткани марки Т-10-14 (92) на фрезервальном станке с числовым программным управлением (ЧПУ) были вырезаны композитные образцы для дальнейших испытаний.

Термо-, физико-механические и упруго-прочностные свойства образцов стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклоткани, полученные по безавтоклавной технологии вакуумной инфузии, оценивали с применением стандартных испытаний, результаты которых представлены в таблице 2.

Температуру стеклования образцов стеклопластика методом динамического механического анализа (ДМА) определяли на динамическом механическом анализаторе DMA GABO Eplexor компании NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия) при нагревании от 25°C до 250°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере воздуха.

Физико-механические характеристики образцов стеклопластика определяли при температуре (23±2)°C и схеме армирования [0] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 SH Allround-Line (Германия).

Форма и размеры образцов были строго регламентированы соответствующими стандартами испытания (табл. 2).

Возможность формирования повышенных механических свойств у материалов на основе бензоксазинов обусловлена наличием водородных связей, которых достаточно для предотвращения подвижности сегментов полимерных цепей и придания оптимальной жесткости полимерной матрице [15].

Определенные прочностные характеристики стеклопластиков (табл. 2) при растяжении ($\sigma^+ = 610$ МПа, $E^+ = 28$ ГПа) и при изгибе ($\sigma_{\text{вн}} = 660$ МПа, $E_{\text{вн}} = 24$ ГПа) являются свойствами, в которых преобладает прочность армирующего волокна, а прочностные свойства связующего оказывают незначительное влияние, тогда как предел прочности стеклопластиков при межслойном сдвиге ($\tau_{13} = 50$ МПа) демонстрирует характеристики, в которых определяющую роль играют свойства межфазного слоя волокно–матрица. Прочность при межслойном сдвиге характеризует в основном межповерхностное сцепление волокон с матрицей и поэтому является одним из важнейших параметров для оценки способности композита противостоять расслоению и воздействию внешней критической нагрузки.

Испытанные образцы стеклопластика на основе бензоксазинового связующего продемонстрировали стабильные значения предела прочности при межслойном сдвиге в диапазоне $\tau_{13} = 50$ МПа (коэффициент вариации $V = 1,43\%$), что подтверждает хорошую совместимость между волокном и бензоксазиновой матрицей. Причина такой низкой вариации показателя обусловлена низкой пористостью сформированных стеклопластиков ($m = 1,8$ об.%).

Показатели прочности при сжатии ($\sigma^- = 360$ МПа, $E^- = 29$ ГПа) являются одним из критических факторов, которые существенно влияют на проектирование армированных волокнами композитов в инженерных конструкциях. В отличие от свойств пластиков при растяжении и изгибе, которые в значительной степени зависят от уровня прочности волокон, показатели при сжатии армированного волокнами композита зависят от многих факторов, таких как модуль и прочность полимерной матрицы, прочность связи на границе раздела волокна и матрицы. Как правило, предел прочности при сжатии ниже предела прочности при растяжении и изгибе в армированном волокнами композите. Поэтому прочность на сжатие определяет работоспособность композита как самого слабого звена в инженерной конструкции.

Оценка теплостойкости полученных образцов стеклопластика проведена методом ДМА (таблица 2). Были исследованы образцы стеклопластиков в сухом состоянии ($T_{\text{dry}} = 185^\circ\text{C}$) и после кипячения в течение 24 часов ($T_{\text{wet}} = 165^\circ\text{C}$), водопоглощение составляло $W = 0,7$ масс.%. Величина снижения температуры стеклования (T_g) пластика в насыщенных влагой условиях отражает

Таблица 2. Характеристики образцов стеклопластика на основе бензоксазинового связующего и стеклонаполнителя марки Т-10-14 (92).

Наименование характеристик		Фактические показатели	Нормативная документация
Температура стеклования, (ДМА), °С	для образцов до кипячения в воде T_{gdry}	185	ГОСТ Р 57739–2017
	для образцов после кипячения T_{gwet}	165	
Водопоглощение образцов стеклопластика, W , за 24 ч., масс. %		0,7	ГОСТ 4650–2014
Снижение T_g после кипячения, %		11	–
Плотность стеклопластика, ρ , г/см ³		1,83	ГОСТ 15139–69
Массовая доля связующего, V_r , масс. %		40–43	ГОСТ Р 56796–2015
Пористость, m , об. %		1,8	ГОСТ Р 54487–2011
Предел прочности при растяжении (0°), σ^+ , МПа		610	ГОСТ Р 56785–2015
Модуль упругости при растяжении (0°), E^+ , ГПа		28	
Деформация при разрушении при растяжении (0°), ϵ , %		2,2	
Предел прочности при сжатии (0°), σ^- , МПа		360	ГОСТ Р 56812–2015
Модуль упругости при сжатии (0°), E^- , ГПа		29	
Предел прочности при статическом изгибе (0°), $\sigma_{ви}$, МПа		660	ГОСТ Р 56805–2015
Модуль упругости при статическом изгибе (0°), $E_{ви}$, ГПа		24	
Предел прочности при межслойном сдвиге (0°), τ_{13} , МПа		50	ГОСТ Р 57745–2017
Категория горючести по UL 94		V0	Стандарт воспламеняемости пластмасс UL 94.

степень пластификации матричного связующего и взаимодействия вода/бензоксазиновое связующее, происходящих в материале. Небольшое количество поглощенной воды после ускоренного термо-влажностного старения и незначительное уменьшение значения температуры стеклования стеклопластика (снижение на ~ 11%), говорит об устойчивости отвержденной бензоксазиновой матрицы к воздействию влаги.

Также были проведены испытания по определению огнестойкости стеклопластика на основе бензоксазинового связующего по стандарту UL 94 [5], который оценивает скорость горения, самозатухающие свойства, воспламеняемость композитного материала и его способность противостоять возгоранию. Установленный рейтинг V_0 подтверждает, что этот композитный материал с весьма высокой огнестойкостью: он горит менее 10 с после удаления источника пламени, не образует горящие капли, которые могут воспламенить другие материалы. Присущая бензоксазиновым системам повышенная огнестойкость обусловлена их химической структурой и высокой плотностью поперечных сшивок по сравнению с обычными огнезащитными системами, в основе которых – неорганические наполнители и негорючие галогенсодержащие добавки. Их использование не вызывает проблем загрязнения окружающей среды и возможности токсичного воздействия на здоровье и безопасность сотрудников [6].

Заключение

Реологические свойства нового однокомпонентного бензоксазинового связующего дают возможность его использования для изготовления теплостойких средне- и низконагруженных деталей из ПКМ по низкочастотной безавтоклавной технологии вакуумной инфузии, что является весьма перспективным и экономически эффективным методом производства ПКМ из-за низких инвестиционных затрат и простоты обработки. Стеклопластик на основе созданного бензоксазинового связующего демонстрирует многообещающие свойства в отношении превентивной противопожарной защиты даже без использования галогенированных антипиренов, в связи с чем имеет высокий потенциал для соответствия требованиям пожарной безопасности в различных областях промышленности, включая авиацию и судостроение.

Информация о финансовой поддержке: настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-003 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе // СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 574 с. ISBN 978-5-91884-113-6.
- Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Орлов А.В. Эпоксидные связующие для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2022. С. 14. DOI: 10.31044/1994-6260-2022-0-11-14-23.
- Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю., Панина Н.Н., Чурсова Л.В. Связующие для пожаробезопасных полимерных композиционных материалов по технологии вакуумной инфузии (обзор) // Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2024. С. 2. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-11-2-10.
- Орлов А.В., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н. Антипирены для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии / 2022. №1. С. 23–30. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-1-23-30.
- UL-94. Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing / Underwriters Laboratories 94, Global Engineering Document 800-854-7170.
- Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins//Elsevier, 2011. 709 p. ISBN: 9780444638441.
- Патент № 2 797 593 Рос. Федерация, МПК C07D 256/16 (2006.01), C08G 18/00 (2006.01). Циан-бензоксазиновая композиция с пониженной температурой отверждения и способ ее получения: №2022117816: заявл. 30.06.2022: опублик. 07.06.2023 / Андрианова К.А., Амирова Л.М., Зимин К.С., Антипин И.С., Амиров Р.Р.; заявитель ФГБОУ ВО «КазНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ». – 6 с.
- Патент № 2 792 592 Рос. Федерация, МПК C08L 63/04 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08K 5/17 (2006.01), C08K 5/3432 (2006.01), C08J 3/215 (2006.01). Состав и способ получения связующего на основе эпоксидно-бензоксазиновой композиции: № 2022129731: заявл. 16.11.2022: опублик. 22.03.2023 / Амирова Л.М., Антипин И.С., Шумилова Т.А., Андрианова К.А., Зимин К.С., Амиров Р.Р.; заявитель ФГАОУ ВО КФУ – 11 с.
- Патент № 2 813 113 Рос. Федерация, МПК C08J 5/24 (2006.01). Способ получения армированного углекомпозиата на основе порошкового связующего, содержащего твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин (варианты): 2023114975: заявл. 07.06.2023: опублик. 06.02.2024 / Амирова Л.М., Антипин И.С., Балькаев Д.А., Хамидуллин О.Л., Мадиярова Г.М., Амиров Р.Р.; заявитель ФГАОУ ВО КФУ – 13 с.
- Патент № 5 543516 US. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: № 245478: заявл. 18.05.1994: опублик. 06.08.1996 / Hatsuo Ishida; заявитель Edison Polymer Innovation Corporation – 8 с.
- Gorbunova E.A., Shutov V.V., Sirotin I.S. Polymerization Scheme and Chemical Structure of Aromatic Diamine-Based Polybenzoxazines // New Details, Macromolecular Chemistry and Physics. Vol. 225, Issue 17. 2024. DOI: 10.1002/macp.202400119.
- Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27. EDN: RDPOOB.
- Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии // Композитный мир. 2010. №5. С. 28–37.
- Федонюк Н.Н., Маслич Е.А. Применение полимерных композиционных материалов в зарубежном судостроении // Крыловский ГИИ, г. СПб., 2024. С. 304. ISBN: 978-5-6048511-2-8.
- Kim H.D., Ishida H. Model compounds study on the network structure of polybenzoxazines // Macromolecules. 2003. Vol. 36. P. 8320–8329. DOI: 10.1021/Ma030108+.

Влияние силанизации диоксида титана на свойства полимерных концентратов The effect of silanization of titanium dioxide on the properties of polymer masterbatches

Д.А. КАПЛИЧЕНКО, Д.А. ДЕ ВЕККИ

D.A. KAPLICHENKO, D.A. DE VEKKI

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

kaplichenkoda@gmail.com

Исследованы модификация поверхности диоксида титана октилтриэтоксисиланом и олигомерным короткоцепочечным алкилфункциональным силаном Dynasylan 9896 и влияние силанизации на свойства белых полимерных концентратов. Показаны возрастание разбеливающей способности и гидрофобных свойств поверхности TiO_2 при силанизации, снижение количества агломератов и улучшение ПТР полимерных концентратов на основе модифицированного TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, силан, полимерный концентрат, силанизация, модификация поверхности

The modification of titanium dioxide surface with octyltriethoxysilane and oligomeric short-chain alkylfunctional silane Dynasylan 9896 was studied. The effect of silanization on the properties of white masterbatches was investigated. An increase in the bleaching power and hydrophobic properties of the TiO_2 surface by silanization, a decrease in the amount of agglomerates and an improvement in the MFI of masterbatches based on modified TiO_2 were shown.

Keywords: titanium dioxide, silane, masterbatche, silanization, surface, modification

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-45-48

Введение

Диоксид титана – самый распространенный белый пигмент, мировой объем производства которого составляет около 60% от объема всех пигментов [1] и более 69% неорганических пигментов (в 2024 г. порядка 7,2 млн тонн) [2]. Благодаря своей белизне, укрывистости и ряду других свойств он является незаменимым компонентом в производстве полимерных композиционных материалов и полимерных концентратов. Однако в некоторых случаях из-за недостаточного диспергирования TiO_2 может ухудшать физико-механические показатели полимерного композиционного материала [3–5], снижать адгезию полимерных покрытий и ускорять коррозию субстрата [6], что можно нивелировать путем модификации поверхности TiO_2 специальными добавками. Применение органических соединений (воски, стеараты металлов и др.), обеспечивающих физическое связывание между дисперсной фазой и дисперсионной средой, облегчает процесс введения пигментов и наполнителей в полимер, их диспергирование в расплаве полимера [7, 8], но из-за низкой энергии взаимодействия пигмент–модификатор–полимер физико-механические характеристики конечного композита недостаточные. Бифункциональные соединения, известные как промотеры адгезии или связывающие агенты (coupling agent), образуют химическую и, следовательно, более прочную связь между компонентами рецептуры. К их числу относятся кремнийорганические соединения [7–10], олигомеры или сополимеры с привитым малеиновым ангидридом (grafted-MA) [7], металлоорганические комплексы на основе «неалкокси» титанатов и цирконатов, органотитанаты и органоцирконаты [7–9, 11].

Диоксид титана вследствие своей гидрофильности плохо смачивается гидрофобными органическими полимерами; для повышения эффективности диспергирования и обеспечения хорошей адгезии между пигментом и полимером при производстве TiO_2 его поверхность обрабатывают связывающими агентами (специальные марки TiO_2), что существенно увеличивает его конечную стоимость (примерно 2,5 евро/кг). Поэтому целесообразно изучить модификацию поверхности гидрофильного TiO_2 общего назначения силанами в едином цикле производства белых концентратов и оценить ее влияние на некоторые важные качественные показатели TiO_2 и белых концентратов. В качестве органофункциональных силанов были выбраны октилтриэтоксисилан и олигомерный короткоцепочечный алкилфункциональный силан Dynasylan 9896

(Evonik Industries AG, Германия) как самые распространенные модификаторы неорганических пигментов и наполнителей [2, 12–14].

Экспериментальная часть

Белизну и желтизну таблеток TiO_2 и пластин определяли по ГОСТ 16873–92 и ASTM E313-96 на спектрофотометре KONIKA MINOLTA CM 3600d (Konica Minolta Sensing, Inc., Япония); источник света D65 с исключением зеркальной составляющей.

Разбеливающую способность определяли инструментальным методом по ГОСТ 9529–80 на спектрофотометре KONIKA MINOLTA модель CM 3600d относительно контрольного образца диоксида титана с установленными показателями разбеливающей способности; источник света D65 с учетом зеркальной составляющей.

Укрывистость анализировали по ГОСТ 8784–76. Брали 3 г пигмента и 3,3 см³ натуральной льняной олифы, краску готовили на автоматической машине МАПП-1 (ООО «МАПП», Россия) по ГОСТ 16873–92.

Краевой угол смачивания определяли на приборе KRUS DSA 25 (KRÜSS GMBH, Германия) для запрессованного в таблетку диоксида титана. Прессование осуществляли по ГОСТ 16873–92.

Показатель текучести расплава (ПТР) концентрата измеряли по ГОСТ 11645–73 на пластометре TWEL Vindex (Rycobel Group, Бельгия) при 190°C, нагрузка 2,16 кг, капилляр длиной 8,000±0,025 мм, с внутренним диаметром капилляра 2,095±0,005 мм.

Количество и размеры агломератов пигмента (0,2 мм и более) в 10 г пленки (80% масс. ПЭВД и 20 масс.% концентрата) определяли на световом столе; толщина пленки 50 мкм.

Оптическую плотность пленки анализировали на спектрофотометре KONIKA MINOLTA CM 3600d, толщина пленки 50 мкм. Пленки для исследований изготавливали экструзией с раздувом на пленочном экструдере KML-35 (Kang Chyau Industry Co., Ltd, Китай) состав: 95 масс.% ПЭВД и 5 масс.% концентрата.

Показатель «фильтр-тест» измеряли на установке Labtech MP030 (Labtech Engineering, Таиланд); по DIN EN 13900-5; 500 г смеси (95 масс.% ПЭВД и 5 масс.% концентрата), размер ячейек фильтрующей сетки 15 мкм.

Пластины для исследований размером 50×70×2 мм; состав: 98 масс.% ПЭВД и 2 масс.% концентрата, изготавливали на термопластавтомате CHEN HSONG Minijet mj35 (Китай). Условия литья под давлением: температура расплава 185°C, давление литья 3 бар, время цикла 7,2 с.

В опытах использовали:

- диоксид титана TiO₂-220 (ТУ 2321-001-17547702-2014) фирмы ООО «Титановые Инвестиции» (Россия), произведенный по сульфатной технологии, рутильной формы не менее 97%, поверхностная обработка SiO₂ и Al₂O₃ (содержание TiO₂ – 93%), органическая поверхностная обработка отсутствует;
- линейный полиэтилен низкой плотности марки LLDPE M500026 фирмы Saudi Basic Industries Corporation (Саудовская Аравия) в форме порошка, ПТР 50 г/10 мин, плотность 926 кг/м³;
- октилтриэтоксисилан DynasylanOcteo (чистота 98%, CAS 2943-75-1) и олигомерный короткоцепочечный алкилфункциональный силан Dynasylan 9896 ($\eta = 58$ мПа·с) фирмы Evonik Industries AG (Германия);
- термостабилизаторы Songnox 1076 (CAS 2082-79-3) и Songnox 1680 (CAS 31570-04-4) фирмы Songwon Industrial Co. Ltd. (Корея);
- полиэтилен высокого давления ПЭВД 15813-020 (ГОСТ 16337-2022, Россия), ПТР 2 г/10 мин, плотность 919 кг/м³;
- натуральная льняная олифа (ГОСТ 7931-76, сорт высший, Россия);
- ультрамарин Lapis Lazuli TLK 463 (Китай).

Поверхностную модификацию диоксида титана пигментного TiO₂-220 (ТУ 2321-001-17547702-2014, ООО «Титановые Инвестиции», Россия) и получение образцов полимерных концентратов проводили в едином производственном цикле (рис. 1) при содержании силанов 0,5, 1,0 и 1,5 масс.%. Силанизацию осуществляли в смесителе Avalong CL-FC10 (Avalong Technology CO., LTD, Тайвань) методом распыления (форсунка 300 мкм) при 80°C, 5–8 мин при скорости вращения мешалки 50 об/мин, затем 30 мин при скорости вращения мешалки 10 об/мин.

Полимерные концентраты диоксида титана изготавливали на лабораторном двухшнековом экструдере LTE 20/40 (Labtech Engineering Co., Ltd); температура расплава 180°C, производительность 5 кг/ч, скорость вращения шнеков 550 об/мин. Рецепт белого концентрата: TiO₂-220 – 70 масс.%, LLDPE – 29,7 масс.%; термостабилизаторы: Songnox 1680 (вторичный антиоксидант) – 0,2 масс.%, Songnox 1076 (первичный антиоксидант) – 0,1 масс.%.

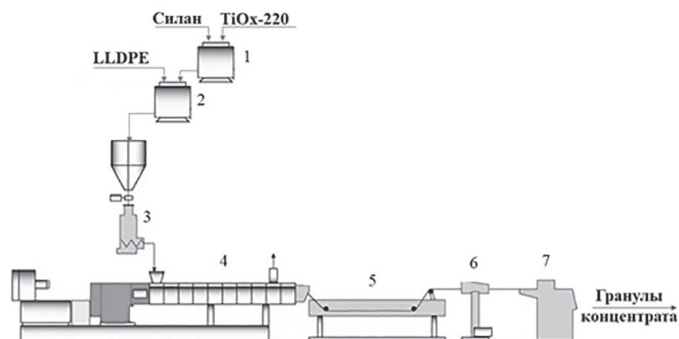


Рис. 1. Схема производства белого концентрата: 1, 2 – смесители; 3 – дозатор; 4 – двухшнековый экструдер; 5 – ванна водяного охлаждения; 6 – сушилка; 7 – гранулятор.

Результаты и их обсуждение

Поверхностная модификация (силанизация) TiO₂-220.

На сегодня существует несколько вариантов обработки поверхности TiO₂ силанами. Традиционный способ – взаимодействие диоксида титана, обработанного оксидами Si, Zr и Al, с водной или водно-спиртовой суспензией или эмульсией силана – является, как правило, последней стадией технологической линии получения

силанизированного TiO₂ [2, 15]. Такой вариант реализации производственного процесса обеспечивает равномерное распределение модификатора на поверхности частиц TiO₂, но требует больших затрат реагентов и дополнительного оборудования для выделения конечного продукта из суспензии или эмульсии. Кроме того, в растворах довольно сложно управлять процессом конденсации молекул силана между собой. Альтернативный, более экономичный по сравнению с описанной выше модификацией, процесс – распыление силанов на поверхность порошка пигмента в V-образном смесителе [16], однако для его реализации требуется специфическое оборудование. В этой связи оптимальным способом модификации является обработка порошкообразного пигмента в высокоскоростных смесителях или в турбулентных камерах (при обработке распылением), применяемая для модификации карбоната кальция, диоксида титана и других пигментов и наполнителей [7, 8, 16]. Последний, так называемый «сухой» способ модификации, обладает значительным преимуществом, несмотря на сопутствующее образование летучих веществ (спиртов), т.к. при распылении взаимодействие молекул силана с поверхностью пигмента должно пройти быстрее, чем реакция между молекулами силана, и, следовательно, такая силанизация легче поддается контролю. Поэтому поверхностную модификацию осуществляли распылением в смесителе при 80°C в течение 5–8 мин с последующим 30-минутным выдерживанием реакционной массы для обеспечения полноты гидролиза и закрепления силанов на поверхности TiO₂.

Процесс взаимодействия октилтриэтоксисилана OcSi(OEt)₃ с поверхностью TiO₂ начинается с гидролиза этоксигрупп за счет влаги воздуха или остаточной влаги TiO₂. Для инициализации процесса применяют спиртовой или водно-спиртовой растворы, однако в большинстве случаев этого не требуется [10]. Результат гидролиза – образование одной или нескольких силанольных групп Si–ОН, которые, в свою очередь, образуют водородные связи с присутствующими всегда на поверхности TiO₂ гидроксильными группами или вступают в конденсацию с силанольными группами соседних молекул силана. Нагревание при 80–110°C или выдерживание 24 ч при температуре окружающей среды приводит к образованию ковалентных связей взамен водородных и сопровождается выделением воды, которая постепенно гидролизует остальные этоксигруппы. Пространственный силоксановый слой на поверхности TiO₂ образуется за счет конденсации с силанольными группами соседних молекул силанов, что значительно изменяет природу поверхности частиц TiO₂ и при использовании силанов с алкильными заместителями увеличивает совместимость модифицированного TiO₂ с неполярными полимерами.

В отличие от OcSi(OEt)₃, Dynasylan 9896 является короткоцепочечным алкилфункциональным силоксаном (олигомерным силаном), т.е. продуктом с «предварительно осуществленной стадией конденсации силанольных групп соседних молекул силанов», о чем свидетельствует наличие характерной полосы валентных колебаний связи Si–O–Si в спектре ИК при 1217 и 1100–1000 см^{–1} и сигналов в спектре ²⁹Si ЯМР в области δ_{Si} 90–109 м.д. [17], характерных для атомов кремния силоксановой связи. Вследствие этого Dynasylan 9896 содержит меньше этоксигрупп в расчете на кремний, чем OcSi(OEt)₃, и может эффективнее создавать силоксановый слой на поверхности TiO₂.

Одной из основных характеристик, определяющих гидрофобные свойства силанизированного TiO₂, является краевой угол смачивания θ , который, ввиду порошкообразного состояния TiO₂, определяли для поверхности таблеток, специально полученных пресс-

Таблица 1. Основные качественные показатели силанизированного TiO₂-220.

№ п/п	Силанизирующий агент	Содержание агента, масс.%	Краевой угол смачивания, град.	Белизна, у.е.	Желтизна, у.е.	Разбеливающая способность, у.е.	Укрывистость, г/м ²
1	–	–	17,50	78,6	5,0	2050	12
2	OcSi(OEt) ₃	0,5	116,80	81,2	4,6	2070	11
3		1,0	144,13	81,3	4,6	2150	10
4		1,5	144,14	81,2	4,6	2150	10
5	Dynasylan 9896	0,5	110,10	79,2	4,6	2050	11
6		1,0	133,49	79,5	4,6	2100	11
7		1,5	133,50	79,5	4,6	2100	11

сованием. Краевой угол смачивания исходного TiO_2 составляет $17,50^\circ$, обработка олигомерным силосаном приводит к его росту до $133,50^\circ$, а максимальный эффект наблюдается при использовании $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ – θ возрастает до $144,14^\circ$ (рис. 2, табл. 1). Т.е. поверхность TiO_2 после обработки силанами приобретает высокие гидрофобные свойства.

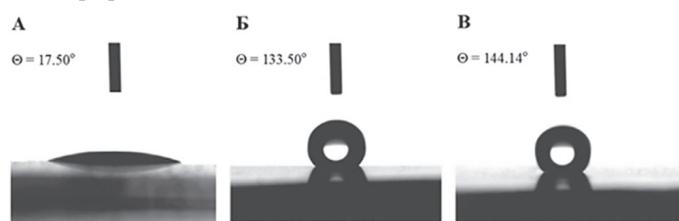


Рис. 2. Краевой угол смачивания TiO_2 до и после силанизации: А – исходный TiOx-220 , Б – TiOx-220 с 1,5% масс. Dynasylan 9896, В – TiOx-220 с 1,5% масс. октилтриэтоксисилана.

Наблюдаемое увеличение гидрофобности поверхности TiO_2 , силанизированной $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$, относительно TiO_2 с Dynasylan 9896, обусловлено различием в длине алифатического заместителя. Октилтриэтоксисилан содержит относительно длинный алифатический фрагмент (C_8), а у Dynasylan 9896 – «короткоцепочечный алкилфункциональный». В спектре ^{13}C ЯМР Dynasylan 9896 наблюдаются сигналы этоксигруппы при δ_{C} 18,2 (CH_3) и 58,0 (CH_2O) м.д. и «алкилфункционального» фрагмента при δ_{C} 14,1, 14,8, 16,4 и 18,0 м.д. [17], наиболее вероятно, являющегося пропиловым заместителем (C_3). Следовательно, отличие в длине алкила в $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ и Dynasylan 9896 приблизительно в 3 раза.

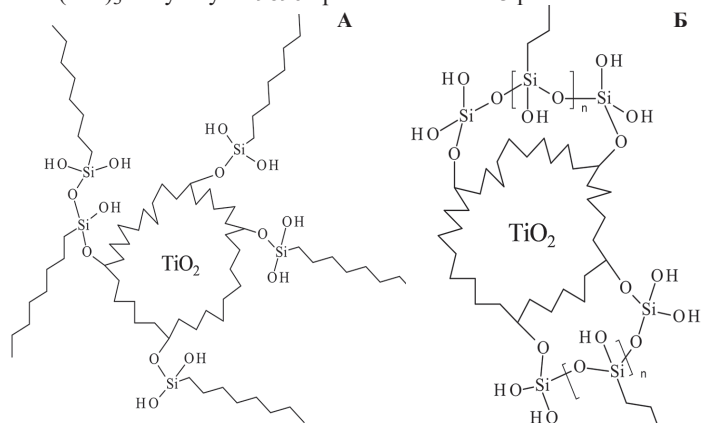


Рис. 3. Схематичное изображение силанизированных частиц TiOx-220 при модификации: А – октилтриэтоксисиланом, Б – Dynasylan 9896.

Силанизация поверхности TiO_2 , наряду с её гидрофобизацией, приводит к увеличению белизны и снижению желтизны образцов диоксида титана, запрессованных в таблетку. Максимальное увеличение показателя белизны наблюдается при использовании $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ и составляет 81,3 у.е. при содержании силана 1,0 масс.%; в случае олигомерного модификатора рост белизны несколько меньше – 79,5 у.е. (табл. 1). Уменьшение показателя желтизны происходит на 0,4 у.е. независимо от строения силанизирующего агента (табл. 1). Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен увеличением блеска поверхности силанизированного порошка TiO_2 , запрессованного в таблетку, в результате чего пигмент более эффективно отражает свет в области видимого спектра.

Еще одним важным показателем, характеризующим белые пигменты, к числу которых относится TiO_2 , является разбеливающая способность. Модифицирование поверхности увеличивает показатель на 50–100 у.е. по сравнению с необработанным TiO_2 или обработанным 0,5 масс.% силанизирующего агента; при этом в случае $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ разбеливающая способность выше, чем при модификации Dynasylan 9896 (табл. 1). Укрывистость модифицированного TiO_2 , в свою очередь, зависит от концентрации и типа силана и улучшается на 1–2 г/м² по сравнению с немодифицированным. При этом большую эффективность модификации демонстрирует $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ (табл. 1). Модификация поверхности TiO_2 кремнийорганическими связывающими агентами облегчает процесс смачивания его поверхности, повышает эффективность диспергирования за счет стерического эффекта алкильных заместителей, расположенных перпендикулярно поверхности пигмента и препятствующих флокуляции частиц, образуя более высокодисперсные системы.

Достижение оптимального значения рассматриваемых выше показателей силанизированного распылением порошкообразного TiOx-220 наблюдается при содержании силанизирующих агентов 1,0 масс.% (табл. 1). Применение 0,5 масс.% модификатора оказывается недостаточным для достижения высоких значений разбеливающей способности, укрывистости и краевого угла смачивания, а увеличение его содержания с 1,0 до 1,5 масс.% не оказывает влияния на исследуемые показатели. Максимальная расчетная концентрация силанизирующих агентов на поверхности TiO_2 пропорциональна его удельной поверхности (14–15 м²/г [1]) и составляет 4,2–4,5 масс.% [7]. Однако для взаимодействия доступна не вся поверхность пигмента, например, из-за стерических затруднений, возникающих по мере связывания молекул силанов с поверхностью (сложнее диффундировать к активным центрам), из-за возможной агрегации частиц пигмента, из-за меньшей реальной концентрации гидроксильных групп на поверхности и т.п. факторов. Поэтому в нашем случае достаточно 1,0 масс.% силанизирующего агента для получения максимального эффекта от модификации поверхности TiOx-220 .

Исследование свойств белых концентратов

Характеристики белых концентратов с силанизированным TiO_2 определяли на основе самого распространенного и востребованного белого концентрата – линейного полиэтилена низкой плотности, содержащего 70% диоксида титана. Все исследованные концентраты с силанизированным TiOx-220 демонстрируют показатель текучести расплава выше на 25–35% по сравнению с исходным TiOx-220 . Лучший результат наблюдается при использовании 1,5 масс.% силанизирующих агентов – 22 г/10 мин для Dynasylan 9896 и 23 г/10 мин для $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ (табл. 2).

Возрастание ПТР концентрата при переходе от необработанного TiOx-220 к модифицированным образцам обусловлено снижением вандерваальсового взаимодействия между частицами пигмента и полимера, уменьшением внутреннего трения в системе, пластифицирующим действием кремнийорганических компонентов, облегчающим движение сегментов вблизи частиц TiO_2 , и т.п. факторами.

Применение концентратов с силанизированным TiO_2 уменьшает желтизну, увеличивает белизну пластин и оптическую плотность полиэтиленовой пленки, окрашенной 2–5 масс.% соответствующего концентрата, по сравнению с исходным TiOx-220 . Однако

Таблица 2. Основные качественные показатели концентратов (LLDPE с 70 масс.% TiO_2), пластин (ПЭВД с 2 масс.% концентрата) и пленок (ПЭВД с 5 или 20 масс. % концентрата).

№ п/п	Силанизирующий агент	Концентрат		Пластина		Пленка		Фильтр-тест, бар/г
		Содержание агента, % масс.	ПТР, г/10 мин	Белизна, у.е.	Желтизна, у.е.	Количество агломератов, шт./10 г	Оптическая плотность	
1	—	—	15	84,8	4,0	13	0,40	8,3
2	$\text{OcSi}(\text{OEt})_3$	0,5	21	85,2	3,5	11	0,42	5,6
3		1,0	21	85,4	3,4	0	0,45	3,1
4		1,5	23	86,0	3,4	0	0,45	3,2
5	Dynasylan 9896	0,5	20	84,7	3,4	4	0,40	5,0
6		1,0	20	85,0	3,4	1	0,42	3,8
7		1,5	22	85,0	3,4	0	0,43	3,8

изменение этих качественных показателей не столь значительно, как это имеет место в случае с ПТР.

Особую ценность представляет наблюдающееся полное отсутствие крупных агломератов TiO_2 в пленке из ПЭВД с 20 масс.% концентратов, полученных на основе силанизированного TiOx-220 , которое имеет место при использовании 1,0 и 1,5 масс.% OcSi(OEt)_3 и Dynasylan 9896 соответственно (табл. 2). Однако при низком содержании силанизирующих агентов (0,5 масс.%) количество агломератов при использовании Dynasylan 9896 существенно ниже, чем в случае OcSi(OEt)_3 (наблюдается улучшение показателя по сравнению с немодифицированным TiO_2 , в 3,2 и 1,2 раза соответственно). Вероятно, одной молекулы Dynasylan 9896 достаточно для образования мономолекулярного кремнийорганического слоя между соседними частичками внутри агрегатов, вызывающего их разрушение и препятствующего флокуляции. Связывание OcSi(OEt)_3 с поверхностью TiO_2 носит случайный характер, и достичь стерической стабилизации не удается из-за недостаточной концентрации силана внутри агрегатов (взаимодействие преимущественно происходит с наружными гидроксильными группами поверхности агрегатов). Образование силоксановых связей в результате конденсации нескольких молекул октилсиланолов также маловероятно, т.к. для этого необходимо одновременно встретиться нескольким молекулам силанола, что затруднительно при низком содержании OcSi(OEt)_3 . В то же время увеличение содержания OcSi(OEt)_3 до 1,0 масс.% оказывается достаточным для разрушения агрегатов и стабилизации частиц TiO_2 , поэтому в нашем случае наблюдается отсутствие крупных агрегатов TiO_2 .

Снижение количества крупных агрегатов, в свою очередь, положительно сказывается на результатах фильтр-теста, показатели которого уменьшаются в некоторых случаях на 60% и более. При этом оптимальные значения показателя удается достичь при содержании обоих силанизирующих агентов около 1,0 масс.% (табл. 2). Таким образом, с точки зрения достижения приемлемых значений рассмотренных показателей белых полимерных концентратов, оптимальное содержание кремнийорганических модификаторов при их введении распылением должно составлять не менее 1,0 масс.%.

Заключение

Силанизация TiOx-220 октилтриэтоксисиланом и короткоцепочечным алкилфункциональным силоксаном Dynasylan 9896 методом распыления в едином производственном цикле получения белого полимерного концентрата является эффективным способом улучшения качественных показателей как исходного TiO_2 , так и полимерного концентрата на его основе. Оптимальное содержание силанизирующих агентов составляет 1,0–1,5% масс. в зависимости от желаемого значения конкретного показателя. OcSi(OEt)_3 демонстрирует большую эффективность при гидрофобизации TiOx-220 и достижении высоких значений ПТР полимерного концентрата, чем Dynasylan 9896.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «НПФ БАРС-2» за предоставление производственной базы при проведении исследований.

Литература

- Winkler J. Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage. Hanover: Vinecentz, 2013. 150 p. ISBN: 3866308124.
- Brząkalski D., Przekop R.E., Frydrych M., Pakula D., Dobrosielska M., Sztorch B., Marciniak B. Where ppm Quantities of Silsesquioxanes Make a Difference—Silanes and Cage Siloxanes as TiO_2 Dispersants and Stabilizers for Pigmented Epoxy Resins // Mater. 2022. Vol. 15, N2. P. 494. DOI: 10.3390/ma15020494.
- Sabzi M., Mirabedin S. M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M. Surface modification of TiO_2 nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating // Prog. Org. Coat. 2009. Vol. 65, N2. P. 222–228. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006.
- Nguyen T.-C., Nguyen T.-D., Vu D.-T., Dinh D.-P., Nguyen A.-H., Ly T.-N., Dao P.-H., Nguyen T.-L., Bach L.-G., Thai H. Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles with 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate Silane Coupling Agent // J. Chem. 2020. Article ID 1381407. 10 p. DOI: 10.1155/2020/1381407.
- Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G., Dutschk V. Surface modification of TiO_2 nanoparticles with silane coupling agents, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2012. Vol. 413. P. 273–279. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.11.033.
- Zhang W., Guo H., Sun H., Zeng R.-C. Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/ TiO_2 hybrid coatings // J. Coat. Technol. Res. 2017. Vol. 14, N2. P. 417–424. DOI: 10.1007/s11998-016-9859-4.
- Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб: Профессия, 2010. 1088 с. ISBN: 978-5-91884-008-5.
- Tolinski M. Additives for Polyolefins, Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. Amsterdam: William Andrew. 2015. 240 p. ISBN: 978-0-323-35884-2.
- Elshereksi N.W., Ghazali M., Muchtar A., Azhari C.H. Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication // Dent. Mater. J. 2017. Vol. 36, N5. P. 539–552. DOI: 10.4012/dmj.2016-014.
- Witucki G.L. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes // J. Coat. Technol. 1993. Vol. 65, N822. P. 57–60.
- Monte S.J. Neoalkoxy Titanate and Zirconate Coupling Agent Additives in Thermoplastics // Polym. Polym. Comp. 2002. Vol. 10, N2. P. 121–172. DOI: 10.1177/096739110201000202.
- Pape G.P., Plueddemann E.P., Methods for improving the Performance of Silane Coupling Agents // J. Adhes. Sci. Technol. 2012. Vol. 5, N10. P. 831–842. DOI: 10.1163/15685619X00242.
- Ngouangna E.N., Jaafar M.Z., Norddin M., Agi A., Oseh J.O., Mamah S. Surface modification of nanoparticles to improve oil recovery Mechanisms: A critical review of the methods, influencing Parameters, advances and prospects // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 360. P. 119502. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119502.
- Wang L., Jiang X., Wang C., Huang Y., Meng Y., Shao J. Titanium dioxide grafted with silane coupling agents and its use in blue light curing ink // Coloration Technol. 2020. Vol. 136, N1. P. 15–22. DOI: 10.1111/cote.12434.
- Chen P., Wei B., Zhu X., Gao D., Cheng J., Liu Y., Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO_2 -based coatings for self-cleaning // Ceramics International. 2019. Vol. 45, N5. P. 6111–6118. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.085.
- Pat. US 4601503. Int. Cl. C09C 1/36. Silane Treatment of Titanium Dioxide Pigment: appl. N 727673; reg. 29.09.1976; publ. 06.12.1977 / Berger S.E., Salensky G.A. 11 p.
- Kulal A.B., Kasabe M.M., Jadhav P., Dongare M.K., Umbarkar S.B. Hydrophobic WO_3/SiO_2 catalyst for the nitration of aromatics in liquid phase // Appl. Catal. A: Gen. 2019. Vol. 574. P. 105–113. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.02.002.

Влияние молекулярной массы олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата на свойства конструкционных смол для стереолитографии

The effect of the molecular weight of oligomeric products of glycolysis of recycled polyethylene terephthalate on the properties of structural resins for stereolithography

Л.Д. БОЛОТОВА, А.А. МУРАВСКИЙ, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

L.D. BOLOTOVA, A.A. MURAVSKY, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

bolotova.lyubov1@yandex.ru

Разработана методика получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата с различным содержанием остаточных низкомолекулярных реакционных продуктов и изучены их основные характеристики. Проанализировано влияние степени отгонки побочных продуктов и содержания активного мономера-разбавителя в фотополимеризующихся композициях на свойства получаемых конструкционных материалов.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, олигомерный продукт, олигоэфирполиол, ненасыщенная полиэфирная смола, полиэфир

A technique for the production of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate with a different content of residual low molecular weight reaction products has been developed and their main characteristics have been studied. The influence of the degree of by-products flashing off and the content of the active monomer-diluent in photopolymerizing compositions on the properties of the resulting structural materials is analyzed.

Keywords: secondary polyethylene terephthalate, oligomeric product, oligoesterpolyol, unsaturated polyester resin, polyester

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-49-51

Введение

Среди широкого спектра полимеров, применяемых в различных сферах человеческой деятельности, одним из наиболее востребованных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Объем мирового рынка ПЭТ в 2024 году составил 30 миллионов тонн. Ожидается, что в течение прогнозируемого периода до 2035 года данный показатель будет расти со среднегодовым темпом 3,81% [1]. ПЭТ используется в пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности. Высокий уровень потребления данного материала приводит к большому количеству отходов, с которыми необходимо бороться. ПЭТ не подвергается биологическому разложению, что делает традиционные методы утилизации неэффективными и потенциально опасными для окружающей среды. В связи с этим особое внимание уделяется разработке и применению механических и химических методов его переработки.

В последнее время наибольшее развитие получил химический рециклинг ПЭТ, в частности, гликолиз, который представляет собой химическую реакцию взаимодействия ПЭТ с соединениями, имеющими в своей структуре две и более гидроксильные группы [2].

В зависимости от условий проведения процесса и степени отгонки низкомолекулярных веществ могут быть получены продукты с различной среднечисловой молекулярной массой, что может значительно влиять на свойства получаемых материалов.

Синтезированные олигомерные продукты являются основой для получения конструкционных полиэфирных смол, которые могут использоваться для создания изделий технологией стереолитографии [3].

Однако в настоящее время остаётся множество нерешённых вопросов, касающихся получения ненасыщенных полиэфиров из вторичного ПЭТ и изучения влияния их молекулярной массы на свойства материалов. В связи с этим исследования в данных направлениях становятся всё более актуальными.

Материалы и методы исследования

Исходным материалом для получения олигоэфирполиолов являлась флекса вторичного ПЭТ с размером хлопьев от 5 до 10 мм. В качестве многоатомного спирта в процессе гликолиза использо-

вался диэтиленгликоль (ДЭГ марка Б, техн., ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия, ГОСТ 10136–77) – прозрачная вязкая жидкость с молекулярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C. Для модификации олигоэфирполиолов применялся малеиновый ангидрид (МА техн., ООО «ЗапСибНефтехим», Россия, ГОСТ 11153–75) – белое твёрдое вещество с резким запахом, молекулярная масса – 98 кг/кмоль. Активным растворителем ненасыщенных полиэфиров являлся диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3 техн., АО «Химколор», Россия, ТУ 2257-004-43007840–2006) – прозрачная жидкость от белого до желтого цвета с молекулярной массой 286 кг/кмоль. В качестве фотоинициатора использовался дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксид (Китай) – твердое вещество желтого цвета с молекулярной массой 348 кг/кмоль.

Определение гидроксильного числа олигоэфирполиолов и кислотного числа ненасыщенных полиэфиров проводили методом титрования по ГОСТ 25261–82 и ГОСТ 22304–2015 соответственно.

Измерение динамической вязкости фотополимеризующихся композиций (ФПК) осуществляли в соответствии с ISO 6721–10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 (Австрия) с измерительной системой типа «плоскость–плоскость», скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 100 с^{–1}.

Определение прочности при сжатии образцов отвержденных полиэфирных смол проводили по ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002). Для испытания использовали не менее трех образцов цилиндрической формы размером: высота 10,1±0,2 мм, диаметр 9,8±0,2 мм. Испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) при скорости нагружения 10 мм/мин.

Содержание гель-фракции определяли методом экстракции образцов в кипящем ацетоне в аппарате Сокслета по методике, представленной в [4].

Экспериментальная часть

Процесс получения олигомерных продуктов с различной среднечисловой молекулярной массой осуществляли в два этапа: получение из измельченного вторичного ПЭТ олигоэфирполиола и отгонка побочных продуктов гликолиза.

Синтез олигоэфирполиола проводили путём гликолиза ПЭТ с ДЭГ в мольном соотношении 1:6 по методике, представленной в работе [3]. За молекулярную массу ПЭТ принимали массу, равную массе одного составного звена. Данное соотношение исходных компонентов является оптимальным для проведения процесса, поскольку увеличение количества ДЭГ в реакционной смеси приводит к увеличению времени, необходимого для отгонки низкомолекулярных продуктов, тогда как снижение его содержания сопровождается уменьшением скорости протекания реакции гликолиза [5]. В качестве катализатора применяли ацетат цинка в количестве 0,5 масс.%. Синтез проводили при температуре $220 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 4 часов после полного растворения флекссы ПЭТ. Температурный режим был выбран, исходя из температуры кипения многоатомного спирта.

По окончании синтеза проводили очистку гликолизованных продуктов от остатков катализатора и твердых загрязнений путем фильтрования при атмосферном давлении. Поскольку полученные продукты обладали высокой вязкостью, для ускорения фильтрации процесс проводили при температуре $140 \pm 10^\circ\text{C}$.

Олигоэфирполиолы с различной молекулярной массой были получены в результате разной степени отгонки дистиллята. Для образца 1 очистку от многоатомных спиртов методом вакуумной перегонки не проводили. Для образцов 2 и 3 масса отгоняемого дистиллята составила 45% и 65% от массы изначально загруженной смеси соответственно. Процесс проводили при температуре $240 \pm 10^\circ\text{C}$ на масляной бане. Температурный режим вакуум-перегонки выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных веществ (этиленгликоля) и непрореагировавшего спирта [6].

Контроль процесса получения олигомерных продуктов с различной молекулярной массой осуществляли по гидроксильному числу данных соединений. Значения гидроксильных чисел образцов 1, 2 и 3 составили $546,4 \pm 9,8$, $285,6 \pm 10,2$ и $132,1 \pm 12,7$ мг КОН/г соответственно.

Синтезированные олигоэфирполиолы являются бифункциональными соединениями, следовательно, их гидроксильное число обратно пропорционально среднечисловой молекулярной массе, которая рассчитывается по формуле:

$$M_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{HV}, \quad (1)$$

где M_n – среднечисловая молекулярная масса; HV – гидроксильное число олигоэфирполиола, мг КОН/г.

Исходя из данных, представленных выше, можно сделать вывод, что наибольшую среднечисловую молекулярную массу имеет образец 3.

На основе полученных олигомерных продуктов были синтезированы ненасыщенные полиэфиры, полученные путем модификации олигоэфирполиолов малеиновым ангидридом (МА) по методике, представленной в работе [3].

Для определения кинетики реакции каждые 30 минут отбирали пробы массой $1,5 \pm 0,1$ г для определения кислотного числа методом кислотно-основного титрования. В процессе синтеза полиэфиров протекает реакция присоединения МА к полиолу, что приводит к снижению данного показателя. Процесс осуществляли до достижения стабильных значений полного кислотного числа [7]. Кроме того, исходя из гидроксильного числа полиола и его мольного соотношения с МА, было рассчитано минимальное теоретическое значение этого параметра. На основе полученных данных были построены зависимости, представленные на рис. 1, и рассчитана степень завершенности, которую удастся достичь в реакциях за 3,5 часа.

Таблица 1. Степень завершенности реакций получения и минимальное теоретическое значение полного кислотного числа ненасыщенных полиэфиров.

Показатель	Реакция получения		
	Полиэфир 1	Полиэфир 2	Полиэфир 3
Минимальное теоретическое кислотное число, мг КОН/г	279,4	190,3	102,3
Конверсия, %	98,2	95,8	94,5

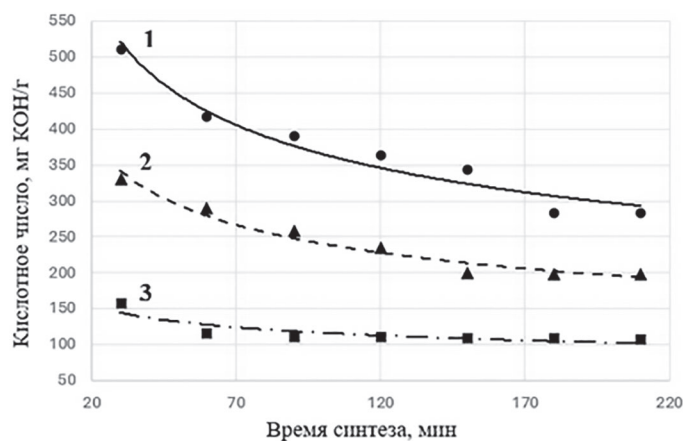


Рис. 1. Зависимость кислотного числа ненасыщенных полиэфиров от продолжительности синтеза: 1 – полиэфир 1; 2 – полиэфир 2; 3 – полиэфир 3.

Степени конверсии реакций получения и минимальное теоретическое значение полного кислотного числа ненасыщенных полиэфиров с различной среднечисловой молекулярной массой представлены в таблице 1.

На основе синтезированных полиэфиров были получены фотополимеризующиеся композиции (ФПК), в состав которых также вошли активный мономер-разбавитель и фотоинициатор [8].

Необходимое количество диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) определяли в ходе исследования его влияния на динамическую вязкость полученных ФПК. Для этого отбирались пробы смолы и варьировалось процентное содержание ТГМ-3 с шагом 10%. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость динамической вязкости полученных ФПК от содержания ТГМ-3.

Содержание ТГМ-3, %	Динамическая вязкость, Па·с		
	ФПК-1	ФПК-2	ФПК-3
0	12,40	9,70	286,60
10	2,90	4,82	43,40
20	0,70	1,97	13,89
30	0,44	0,86	4,40
40	0,13	0,21	1,17
50	0,04	0,15	0,39
60	0,03	0,05	0,13
70	0,02	0,03	0,07

Анализ данных, представленных в таблице 2, позволяет сделать вывод о том, что наибольшей вязкостью обладает ФПК-3. Это связано с тем, что данная смола была получена на основе олигоэфирполиола с высокой среднечисловой молекулярной массой. Наименьшей вязкостью обладает ФПК-2, так как данный полиэфир имеет оптимальное соотношение молекулярной массы и количества карбоксильных групп.

Поскольку ТГМ-3 обладает высокой термодинамической совместимостью с полученными полиэфирными смолами, увеличение его содержания приводит к снижению динамической вязкости полиэфиров.

Оптимальное значение динамической вязкости смолы для трехмерной печати на LCD-принтере составляет 0,3–0,6 Па·с. В связи с этим в композициях на основе полиэфира-1 количество ТГМ-3 варьировалось от 30% до 50%, в композициях на основе полиэфира-2 – от 35% до 45%, а в композициях на основе полиэфира-3 – от 45% до 60%.

Затем в полученные растворы добавляли фотоинициатор в количестве 2 масс.%, и композицию тщательно перемешивали в течение 20 минут. ФПК помещали в 3D-принтер (Elegoo Mars 5 ULTRA, Elegoo, Китай), где происходила послойная печать посредством полимеризации по свободно-радикальному механизму под действием ультрафиолетового излучения. После печати каждый образец промывали в изопропиловом спирте в течение 10 минут в специализированной машине (Anycubic Wash&Cure 2.0, Anycubic,

Китай), в дальнейшем проводили доотверждение полученных из-делий под воздействием УФ-излучения в течение 15 минут при постоянном вращении.

Для исследования физико-механических характеристик полу-ченных образцов были проведены испытания на сжатие. За зна-чения прочности при сжатии принималось максимальное напря-жение при деформации 20%. Оценку степени сшивки ФПК про-водили по содержанию гель-фракции. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3. Прочность при сжатии и содержание гель-фракции в образ-цах ФПК в зависимости от количества ТГМ-3.

Композиция	Содержание ТГМ-3, масс. %	Прочность при сжатии, МПа	Содержание гель-фракции, %
ФПК 1	30	5,2±0,4	37,3±0,1
	40	8,1±0,6	42,0±0,3
	45	10,4±0,4	45,3±0,2
	50	16,3±1,2	50,9±0,3
ФПК 2	35	5,8±0,1	40,5±0,2
	36	3,7±0,1	41,2±0,5
	39	9,7±0,1	44,4±0,5
	45	12,2±0,1	49,8±0,1
ФПК 3	45	18,7±0,1	51,5±0,2
	50	21,7±0,1	56,1±0,1
	55	24,3±0,2	60,5±0,1
	60	37,2±0,1	65,1±0,1

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на физико-механические характеристики отвержденных образцов существенное влияние оказывает количество остаточных низко-молекулярных веществ и продуктов их реакции с МА, содержа-щиеся в ФПК. Уменьшение содержания таких соединений в полу-ченных композициях приводит к росту среднечисловой молеку-лярной массы ФПК, что способствует улучшению прочностных характеристик изделий.

Установлено, что физико-механические свойства конструкци-онных материалов зависят также от содержания в ФПК активного мономера-разбавителя. Увеличение его количества способствует более качественной трехмерной сшивке олигомерных молекул, в результате чего полученный полиэфир имеет меньшую длину межузлового отрезка цепи, что приводит к увеличению прочности при сжатии отвержденных образцов.

Заключение

Проведено исследование особенностей получения ненасыщен-ных полиэфирных смол с различным содержанием остаточных низкомолекулярных реакционных продуктов, регулируемым сте-пенью отгонки дистиллята в процессе вакуум-перегонки.

Установлена закономерность изменения прочности при сжатии конструкционных материалов на основе полученных ФПК в зави-симости от содержания остаточных низкомолекулярных реакци-онных соединений и ТГМ-3. Уменьшение содержания остаточных

побочных веществ и продуктов их реакции с МА приводит к улучшению прочностных характеристик отвержденных образцов. Увеличение количества мономера-разбавителя способствует по-вышению плотности сшивки олигомерных молекул, что также приводит к повышению прочностных свойств изделий.

Наибольшей прочностью при сжатии обладают материалы, по-лученные из композиций на основе ФПК-3 с содержанием ТГМ-3 60%, обладающие также и наиболее высокой степенью сшивки (65%). Последующее увеличение содержания ТГМ-3 в ФПК огра-ничено оптимальными значениями динамической вязкости ком-позиций для трехмерной печати.

Литература

1. Polyethylene Terephthalate Market Sise, Share and Forecast 2035. URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/polyethylene-tere-phthalate-market-2958> (дата обращения 07.06.2025).

2. Киршанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Исследование спо-собов получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2022. №3–4. С. 46–49. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-3-4-46-49.

3. Муравский А.А., Ивановский С.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение материалов для аддитивного производства на ос-нове модифицированных олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем // Пла-стические массы. 2024. №3. С. 36–38. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38.

4. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Химия олигомеров и полимеров. Химические превращения полиэфиров: учебное пособие. Министерство образования и науки Российской Фе-дерации, Санкт-Петербургский государственный технологи-ческий институт (технический университет), кафедра хими-ческой технологии полимеров. СПб.: Издательство СПбГТИ (ТУ). 2024. 55 с. СПбГТИ. Электронная библиотека. URL: <https://technolog.bibliotech.ru> (дата обращения: 16.04.2025).

5. Alikin M.B., Muravskii A.A., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lav-rov N.A. Obtaining Oligoether Polyols from Secondary Polyeth-ylene Terephthalate // Polymer Science, Series D. 2023. T. 16, №1. С. 178–183. DOI: 10.1134/s1995421223010021.

6. Сторожек Г.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пласти-ческие массы. 2023. №5–6. С. 41–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-41-43.

7. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Полу-чение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2019. №9–10. С. 20–22. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22.

8. Муравский А.А., Нефедова Ю.Б., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Материалы, применяемые в фотополимеризую-щихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 17–21. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-17-21.

Научно-техническая разработка ресурсоэнергосберегающей технологии с роторно-центробежным агрегатом комбинированного действия

Scientific and technical development of a resource and energy saving technology with a combined-action rotary-centrifugal unit

В.С. СЕВОСТЬЯНОВ¹, Н.Т. ШЕИН², В.В. ОБОЛОНСКИЙ³, П.Ю. ГОРЯГИН¹, А.П. ГАЕВОЙ⁴

V.S. SEVOSTYANOV¹, N.T., SHEIN², V.V. OBOLONSKY³, P.YU. GORYAGIN¹, A.P. GAEVOY⁴

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород,

² ООО «Транспортная компания «Экотранс», Белгород, Россия

³ ООО «Экоцентр «Черноземье», Белгород, Россия

⁴ Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова (филиал) ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»», Старый Оскол, Белгородская область, Россия

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

² Ecotrans Transport Company LLC, Belgorod, Russia

³ Chernozemye Ecocentre LLC, Belgorod, Russia

⁴ A.A. Ugarov Stary Oskol Technological Institute (branch) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National University of Science and Technology MISIS, Stary Oskol, Belgorod Region, Russia

inventor.konf@yandex.ru

Обоснована актуальность комплексной переработки техногенных полимерных материалов. Представлены разработанные патентозащищённые конструкции агрегатов и технических средств для переработки полимерных отходов. Научно-техническая разработка реализует процессы постадийного измельчения техногенных полимерных материалов с различными физико-механическими характеристиками. Представлены результаты теоретических исследований процессов постадийного измельчения техногенных полимерных материалов в разработанном и патентозащищённом роторно-центробежном агрегате комбинированного действия. Получены аналитические зависимости, описывающие изменение кинетических параметров при измельчении полимерных отходов дисковыми фрезами. В условиях реального производства ООО «ТК «Экотранс» и ООО «Экоцентр «Черноземье» произведён гранулят из полимерных отходов, измельчённых в роторно-центробежном агрегате комбинированного действия.

Ключевые слова: ресурсосберегающая технология, комплексная переработка, техногенные полимерные материалы, постадийное измельчение, комбинированное воздействие

The relevance of complex processing of technogenic polymer materials is substantiated. The developed patent-protected designs of units and technical means for processing polymer waste are presented. The scientific and technical development implements the processes of stage-by-stage grinding of technogenic polymer materials with various physical and mechanical characteristics. The results of theoretical studies of the processes of stage-by-stage grinding of technogenic polymer materials in the developed and patented combined-action rotary-centrifugal unit are presented. Analytical dependencies were obtained that describe the change in kinetic parameters during grinding of polymer waste using disk cutters. In the real production conditions of Ecotrans Transport Company LLC and Chernozemye Ecocentre LLC, granulate was produced from polymer waste crushed in a combined-action rotary-centrifugal unit.

Keywords: resource-saving technology, complex processing, technogenic polymer materials, staged grinding, combined effect

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-52-56

Введение

Проблема комплексной переработки техногенных материалов, в том числе твердых коммунальных отходов (ТКО), является одной из важнейших государственных задач в мире, не только с позиции защиты нашей планеты от загрязнений, но и с точки зрения необходимости создания ресурсоэнергосберегающих технологий с использованием вторичного минерального и органического сырья, а также обеспечения стран альтернативными источниками энергии.

Актуальность решения данной проблемы в нашей стране подтверждается реализацией Федеральных проектов «Экологическое благополучие» и «Экономика замкнутого цикла» на период до 2030 года, утверждённых Указом президента РФ В.В. Путина от 7 мая 2024 г. № 309.

В настоящее время важнейшей экологической и экономической задачей является разработка технологических способов и технических средств ресурсосбережения и комплексной переработки

техногенных полимерных материалов (ТПМ), каковыми являются отходы полимеров, в связи с возрастающими объёмами их образования (рис. 1) [1–3].

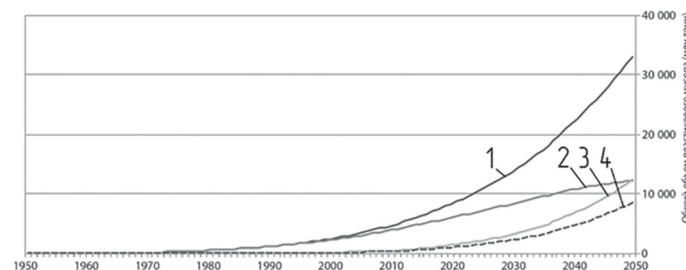


Рис. 1. Прогнозируемый рост количества техногенных полимерных материалов, их переработки и утилизации до 2050 года [4]: 1 – образование отходов; 2 – захоронение на полигонах; 3 – сжигание; 4 – получение вторичных материалов.

Перспективным направлением развития ресурсосберегающих технологий для комплексной переработки ТПМ является получение композиционных материалов на основе смесей полимеров и изделий из них различного технологического назначения.

Полимерные порошкообразные материалы находят все более широкое применение в промышленности. Тонкоизмельченные ТПМ применяются для производства композиционных полимерных материалов и изделий различного технологического назначения [4], что открывает большие перспективы развития ресурсоэнергосберегающих технологий.

Для измельчения ТПМ необходимо создание оборудования, учитывающего различные технологические условия их переработки, исходные физико-механические характеристики: геометрическую форму, размеры, плотность, сыпучесть и др.

Основываясь на теоретических и конструктивно-технологических положениях процессов предварительного разрушения и диспергирования ТПМ, нами разработан и запатентован роторно-центробежный агрегат комбинированного действия (РЦА КД) (рис. 2, 3) [5–7].

РЦА КД содержит корпус, состоящий из двух горизонтально размещенных друг за другом камер измельчения 1 и 2.

Для предварительной деформации полимерных отходов над первой камерой измельчения 1 установлен пресс-валковый уплотнитель с шипованными вальками 3.

Внутри первой камеры измельчения расположен эксцентрично установленный относительно центральной оси цилиндрического корпуса бандаж, который отфутерован съемными элементами (профильными пластинами). На валу расположен ротор с режущими элементами в виде дисковых фрез 4.

Во второй камере измельчения 2 установлены иглофрезерные рабочие органы 5, выполненные из набора стержневых элементов, собранных в пакеты и жестко закрепленных на держателе.

В РЦА КД реализован принцип постадийного измельчения с реализацией комбинированного воздействия на перерабатываемый материал. Это не только обеспечивает рациональный режим работы агрегата, но и расширяет его технологические возможности. В пресс-валковом уплотнителе происходит предварительная деформация полимерных отходов с удалением из них большей доли воздушной фазы или предварительное разрушение мелкокусковых ТПМ для стабилизации их крупности и сыпучести. В первой камере измельчения материал разрушается дисковыми фрезами до состояния флекса с размером полимерных частиц: длиной 5–10 мм, шириной 2–7 мм и толщиной 0,5–3 мм. Во второй камере измельчения полимерные отходы диспергируются иглофрезерными рабочими органами до порошкообразного состояния с размером частиц $d_{II} \leq 2$ мм.

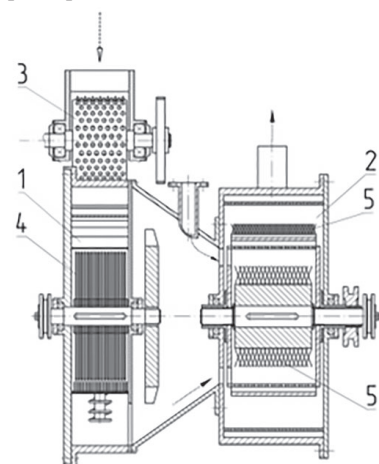


Рис. 2. Роторно-центробежный агрегат комбинированного действия:
1 и 2 – камеры измельчения;
3 – шипованные вальки;
4 – дисковые фрезы;
5 – иглофрезерные рабочие органы.

Получаемая крупность фракций измельченного материала задается размерами отверстий классифицирующих сеток, установленных в рабочих камерах РЦА КД. Для переработки ТПМ термомеханическим способом рекомендуемый размер частиц составляет $l = 5\text{--}15$ мм, при приготовлении полимерсодержащих смесей с их дальнейшим термоформованием – $d = 0,9\text{--}3$ мм.

Для практической реализации РЦА КД в производственных условиях нами проведены теоретические исследования по изучению постадийных процессов переработки ТПМ и получению анали-

тических выражений для расчёта силовых параметров и потребляемой мощности привода агрегата.

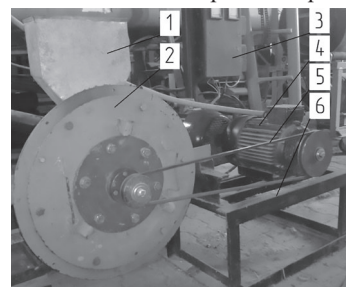


Рис. 3. Опытная установка роторно-центробежного агрегата комбинированного действия:
1 – загрузочный бункер;
2 – камера измельчения с дисковыми фрезами;
3 – блок управления;
4 – электродвигатель камеры измельчения;
5 – клиноременная передача;
6 – рама.

Процесс измельчения ТПМ в первой камере РЦА КД осуществляется постадийно в следующих зонах (по направлению движения материала) (рис. 4): I – в зонах подачи и захвата, деформации и измельчения материала, ограниченных, соответственно, углами α_{II} , α_3 и $\alpha_{\text{деф.изм.}}$; II – в зоне максимальных напряжений измельчения – $\alpha_{\text{изм.мах}}$.

Упругое расширение измельченного материала после выхода из зоны II происходит в зоне упругого расширения – $\alpha_{\text{упр.}}$.

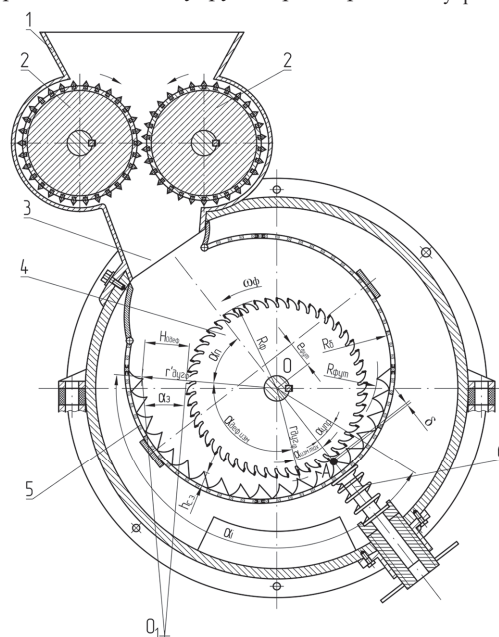


Рис. 4. Схема к расчёту геометрических и кинематических параметров агрегата: 1 – бункер; 2 – шипованные вальки пресс-валкового уплотнителя; 3 – загрузочное отверстие; 4 – дисковые фрезы; 5 – бандаж; 6 – демпферное устройство.

Определим основные аналитические выражения, характерные для процесса деформационно-сдвигового уплотнения и измельчения материала в зоне угла $\alpha_{\text{деф.изм.}}$.

Текущее значение толщины слоя материала:

$$h_{\text{деф.упл.}} = r_{\text{дуг}_\varphi} e^{q\alpha_{\text{деф.изм.}}} - R_\phi, \quad (1)$$

где $r_{\text{дуг}_\varphi}$ – полярный радиус спирали, м;

q – коэффициент роста спирали; R_ϕ – радиус дисковых фрез.

При вращении дисковых фрез в направлении стрелки (рис. 4) и уменьшении угла $\alpha_{\text{деф.изм.}}$ ($\alpha_{\text{деф.изм.мах}} \rightarrow 0$, относительно точки А) толщина слоя материала уменьшается. При достижении нулевого значения угла $\alpha_{\text{деф.изм.}}$ толщина слоя изменится от $H_{0\text{деф.}}$ до δ .

При $\alpha_{\text{деф.изм.}} = \alpha_{\text{деф.изм.мах}}$:

$$h_{\text{деф.упл.}} = r_{\text{дуг}_\varphi} e^{q\alpha_{\text{деф.изм.мах}}} - R_\phi = H_{0\text{деф.}} \quad (2)$$

При $\alpha_{\text{деф.изм.}} = 0$:

$$h_{\text{деф.упл.}} = r_{\text{дуг}_\varphi} - R_\phi = \delta \quad (3)$$

Текущее значение деформационного уплотнения материала:

$$H_{\text{деф.упл.}} = H_{0\text{деф.}} - h_{\text{деф.упл.}} = H_{0\text{деф.}} - (r_{\text{дуг}_\varphi} e^{q\alpha_{\text{деф.изм.}}} - R_\phi) \quad (4)$$

При $\alpha_{\text{деф.изм.}} = \alpha_{\text{деф.изм.мах}}$:

$$H_{\text{деф.упл.}} = H_{0\text{деф.}} - (r_{\text{дуг}_\varphi} e^{q\alpha_{\text{деф.изм.мах}}} - R_\phi) = H_{0\text{деф.}} - H_{0\text{деф.}} = 0 \quad (5)$$

При $\alpha_{\text{деф.изм.}} = 0$:

$$H_{\text{деф.упл.}} = H_{0\text{деф}} - (r_{\text{дуг}\phi} - R_{\phi}) \quad (6)$$

Текущее значение плотности материала:

$$\rho_{\text{деф.упл.}} = \rho_l \frac{H_{0\text{деф}}}{h_{\text{деф.упл.}}}, \quad (7)$$

где ρ_l – плотность материала после деформации шипованными валками, кг/м³.

Величину угла зоны деформации и измельчения материала находим по следующему выражению:

$$\alpha_{\text{деф.изм.}} = \frac{\ln(r'_{\text{дуг}\alpha_{\text{деф.изм.}}} / r_{\text{дуг}\alpha_{\text{деф.изм.}}})}{k} \quad (8)$$

Длина зоны деформации и измельчения материала:

$$l_{\text{деф.изм.}} = \frac{\pi R_{\phi} \alpha_{\text{деф.изм.}}}{180} \quad (9)$$

Длительность процессов деформации и измельчения материала:

$$\tau_{\text{деф.изм.}} = \frac{l_{\text{деф.изм.}}}{v_{\phi}} = \frac{\pi R_{\phi} \alpha_{\text{деф.изм.}}}{180 v_{\phi}}, \quad (10)$$

где v_{ϕ} – окружная скорость вращения дисковых фрез, м/с.

Текущее значение скорости деформационного уплотнения материала $v_{\text{деф.изм.}}$ при уменьшении толщины измельчаемого слоя материала от $H_{0\text{деф.}}$ до δ определяем по формуле (11):

$$v_{\text{деф.изм.}} = \frac{H_{0\text{деф.}} - h_{\text{деф.упл.}}}{\tau_{\text{деф.изм.}}} \quad (11)$$

В зоне максимальных напряжений, ограниченной углом $\alpha_{\text{изм.мах.}}$, происходит наиболее интенсивное измельчение материала, обусловленное суммарным воздействием нормальных и касательных напряжений, а также напряжений, возникающих от режущего силового воздействия дисковых фрез.

Длина зоны максимальных напряжений измельчения:

$$l_{\text{изм.мах.}} = \frac{\pi \cdot R_{\phi} \cdot \alpha_{\text{изм.мах.}}}{180} \quad (12)$$

Длительность процессов деформации и измельчения материала:

$$\tau_{\text{изм.мах.}} = \frac{l_{\text{изм.мах.}}}{v_{\phi}} = \frac{\pi \cdot R_{\phi} \cdot \alpha_{\text{изм.мах.}}}{180 v_{\phi}} \quad (13)$$

В зоне упругого расширения, ограниченной углом $\alpha_{\text{упр.}}$, происходит резкое снижение силового воздействия на материал. Величина упругого расширения полимерных материалов определяется не только вышеуказанным фактором, но и упругопластическими характеристиками самого материала.

Расчёт геометрических и кинетических параметров в зоне упругого расширения производится аналогично зоне деформации и измельчения материала.

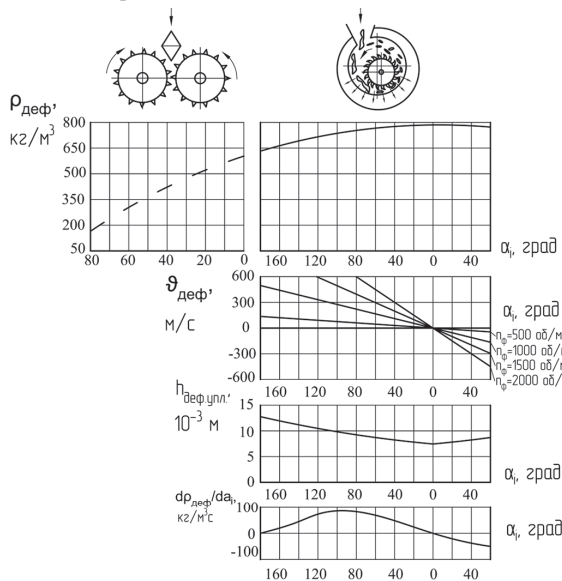


Рис. 5. Динамика изменения кинетических параметров ρ , v , $h_{\text{деф.упл.}}$, $d\rho/d\alpha$ от угла поворота рабочих органов РЦА КД.

Для практического использования по вышеуказанным зависимостям получены численные значения кинетических параметров при измельчении ТПМ рабочими органами РЦА КД (рис. 5):

$$D_{\phi} = 0,3 \text{ м}; n_{\phi} = 500\text{--}2000 \text{ мин}^{-1}; \rho_l = 600\text{--}800 \text{ кг/м}^3;$$

$$H_{0\text{деф.}} = 0,2\text{--}0,25 \text{ м}; \delta = 3 \text{ мм};$$

$$\alpha_{\text{деф.изм.}} = 110^\circ; \alpha_{\text{изм.мах.}} = 25^\circ; \alpha_{\text{упр.}} = 20^\circ.$$

На деформируемый и предварительно уплотнённый измельчаемый материал действуют следующие силы: сжимающее усилие P_{σ} со стороны фрезерного ротора, сила трения $F_{\text{тр}} = P_{\sigma} f$, обеспечивающая нагнетание материала в зону максимальных напряжений, режущее усилие P_{τ} со сдвиговым деформированием слоя материала [8].

Для определения усилия, необходимого для измельчения ТПМ дисковыми фрезами, рассмотрим равновесие сил, приложенных к материалу в зоне максимальных напряжений, ограниченной углом $\alpha_{\text{изм.мах.}}$.

Для рассмотрения в дифференциальном виде равновесия сил выделим в зоне максимальных напряжений элементарный слой, ограниченный сечениями АВ и CD, расположенными на расстоянии dx друг от друга (рис. 6).

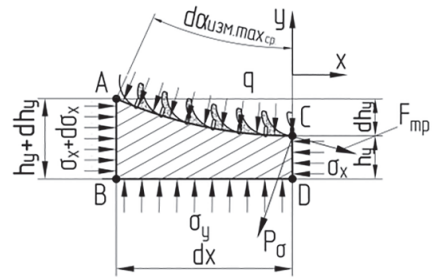


Рис. 6. Схема сил напряженного состояния элементарного слоя материала для определения напряжений.

Рассмотрим равновесие выделенного слоя ABCD при следующих условиях:

- напряжения σ_x и σ_y равномерно распределены на границе слоя, расположенного вдоль образующих дисковых фрез и бандажа;
- каждый элементарный слой измельчаемого материала по мере продвижения подвергается деформирующему и разрезающему сдвиговому напряжениям;
- максимальное результирующее напряжение возникает в зоне с наименьшим зазором δ между дисковыми фрезами и бандажом.

При рассмотрении равновесия слоя ТПМ его движение считаем установившимся. Вследствие характерных для ТПМ физико-механических характеристик (пластичность, упругость, низкая насыпная плотность и др.) силу инерции и силу тяжести материала не учитываем. Ввиду незначительной величины угла $\alpha_{\text{изм.мах.ср.}}$ элементарный слой деформируемого материала рассматриваем при его постоянной толщине $h_{\text{сл.}}$.

Рассмотрим равновесие сил относительно оси x :

$$\sum X = \frac{\sigma_x \cdot h_y \cdot B}{\cos \alpha_3} - \frac{(\sigma_x + d\sigma_x) \cdot (h_y + dh_y) \cdot B}{\cos \alpha_3} + \frac{q \cdot \sin \alpha_{\text{изм.мах.ср.}} \cdot l_{\sigma} \cdot B}{\cos \alpha_3} - \frac{f \cdot q \cdot \cos \alpha_{\text{изм.мах.ср.}} \cdot l_{\sigma} \cdot B}{\cos \alpha_3} = 0, \quad (14)$$

где σ_x – среднее нормальное напряжение деформации материала, МПа;

h_y – толщина деформируемого слоя материала, м;

B – ширина фрезерного рабочего органа, м;

f – коэффициент трения материала о дисковые фрезы;

q – удельное давление материала на контактируемые элементы, МПа;

l_{σ} – длина дуги контакта элементарного слоя и дисковых фрез, м,

$$l_{\sigma} = R_{\phi} \cdot d \cdot \alpha_{\text{изм.мах.ср.}}$$

При условии, что $h_y = \delta + R_{\phi} (1 - \cos \alpha_{\text{изм.мах.ср.}})$,

$dh_y = R_{\phi} \cdot \sin \alpha_{\text{изм.мах.ср.}} \cdot d\alpha_{\text{изм.мах.ср.}}$, получим:

$$R_{\phi} \cdot d\alpha_{\text{изм.мах.ср.}} = \frac{dh_y}{\sin \alpha_{\text{изм.мах.ср.}}} \quad (15)$$

С учётом вышеуказанных зависимостей, а также считая, что среднее давление фрез на измельчаемый материал P_{σ} и удельное давление материала на контактируемые элементы численно равны $P_{\sigma} = q$, $F_{\text{тр}} = qf$, получим уравнение (16):

$$d\sigma_x - (P_{\sigma} - \sigma_x) \frac{dh_y}{h_y} + F_{\text{тр}} \cdot \text{ctg} \alpha_{\text{изм.мах.ср.}} \frac{dh_y}{h_y} = 0 \quad (16)$$

После преобразования уравнения (16) получим следующее неоднородное дифференциальное уравнение:

$$\frac{dP_{\sigma}}{dh_y} + \frac{P_{\sigma} f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}}{h_y} = \frac{P_i}{\Delta h} \left(\frac{h_0}{h_y} - 2 \right), \quad (17)$$

$$h_0 = \Delta h + \delta = 2R_{\phi} \left(1 - \cos \alpha_{изм.т.а.х.ср.} \right) + \delta \quad (18)$$

Решение уравнения (17) ищем в виде:

$$P_{\sigma}(h_y) = \left[\int \frac{P_i}{\Delta h} \left(\frac{h_0}{h_y} - 2 \right) e^{\int \frac{f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}}{h_y} dh_y} + C \right] e^{-\int \frac{f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}}{h_y} dh_y} \quad (19)$$

Значение постоянной C для уравнения (19) находим из граничных условий при $h_y = h_0$ и $P_{\sigma} = 0$.

$$C = - \frac{P_i h_0 (1 - f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.})}{\Delta h f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} (f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} + 1)} h_0^{f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}} \quad (20)$$

Тогда уравнение (19) примет вид:

$$P_{\sigma}(h_y) = \frac{P_i h_0}{\Delta h \cdot f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} (f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} + 1)} \cdot \left[\left(1 + f \cdot \left(1 - \frac{2h_y}{h_0} \right) \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} \right) - \left(1 - f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} \right) \cdot \left(\frac{h_0}{h_y} \right)^{f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}} \right] \quad (21)$$

Режущее усилие P_{τ} со стороны фрезерного рабочего органа находим по формуле [9]:

$$P_{\tau} = \mu_{ТПМ} \vartheta_{\phi} \cdot R_{\phi} \cdot b_{р.п.} \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{h_{сл}} \right) \cdot k_{\Delta \sigma_{упр.}}, \quad (22)$$

где $\mu_{ТПМ}$ – коэффициент динамической вязкости ТПМ, Пас;

ϑ_{ϕ} – окружная скорость вращения дисковых фрез, м/с;

R_{ϕ} – радиус дисковых фрез, м;

$b_{р.п.}$ – ширина рабочей поверхности фрезерного ротора, м;

$k_{\Delta \sigma_{упр.}}$ – коэффициент снижения напряжений при упругом расширении деформированного слоя (фрикционного воздействия фрезерного ротора на материал);

$k_{\Delta \sigma_{упр.}} = 0,6-0,8$.

Коэффициент динамической вязкости ТПМ в расчётах принимается постоянным, т.к. процесс измельчения исследуется при установившихся технологических режимах. Для долговременной работы в технологическом комплексе рабочие узлы измельчителя оснащаются гидравлической системой охлаждения, а постоянная температура полимерных отходов обеспечивается за счёт воздушных потоков при пневмотранспортировании.

Учитывая, что

$$P_{\sigma\tau} = \sqrt{P_{\sigma}^2 + P_{\tau}^2},$$

выражения (21) и (22), обозначив

$$A = \left(1 + f \left(1 - \frac{2\delta}{h_{сл}} \right) ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} \right) - \left(1 - f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} \right) \left(\frac{h_{сл}}{\delta} \right)^{f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.}},$$

получим уравнение для расчёта результирующей силы:

$$P_{\sigma\tau} = \sqrt{\left(\frac{P_{\sigma 0} \left[1 - e^{-\frac{4f}{R_{гидр.соед.}} (h_{сл} - \delta)} \right] h_{сл}}{(h_{сл} - \delta) f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} (f \cdot ctg \alpha_{изм.т.а.х.ср.} + 1)} \right)^2 \cdot A} + \left(\mu_{ТПМ} \vartheta_{\phi} \cdot R_{\phi} \cdot b_{р.п.} \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{h_{сл}} \right) k_{\Delta \sigma_{упр.}} \right)^2 \quad (23)$$

Полученное выражение (23) используется для определения конструктивно-технологических и энергосиловых параметров РЦА КД, в т.ч. мощности, затрачиваемой на измельчение ТПМ дисковыми фрезами.

Проведённая нами научно-техническая разработка – теоретические исследования кинематических, геометрических и энергосиловых параметров патентозащищённой конструкции специального оборудования и физическое моделирование процессов измельчения ТПМ позволяют решить задачу энергоэффективного измельчения ТПМ с различными физико-механическими характеристиками. Полученные результаты необходимы для реализации разработок в производственных условиях.

Научным коллективом БГТУ им. В.Г. Шухова и инженерно-техническими работниками ООО «ТК «Экотранс» и ООО «Экоцентр «Черноземье» произведён гранулят из ТПМ: полиэтилена высокой и низкой плотности, измельчённых в РЦА КД. Получение гранулированных полимерсодержащих материалов производилось с использованием технологической линии экструдирования.

Технологическая линия включает следующее оборудование: измельчитель пластмасс – роторная дробилка SLF-1400с (Polimer Mechanical), ванна флотации (флотирующая жидкость – вода с ПАВ),

моечно-сушильный комплекс, бункер-дозатор (с объёмным дозированием), одношнековый экструдер SLE-1-150 (Mechanoplast) (рис. 7), устройство торцевой резки, блок досушки и пневмофасовки.



Рис. 7. Экструдер шнековый SLE-1-150.

Технические характеристики шнекового экструдера SLE-1-150: диаметр шнека $D_{ш} = 150$ мм; общая длина шнека $L_{ш} = 5,58$ м; рабочая длина шнека $L_{ш.р.} = 5,125$ м; отношение длины к диаметру шнека $L_{ш}/D_{ш} = 34$; диаметр фильер на головке $d_{\phi} = 2,5-5$ мм, число фильер $i_{\phi} = 34$ шт.; количество зон обогрева $i_{з.о.} = 9$; мощность электронагревателей $N_{н} = 65$ кВт; мощность электродвигателя $N_{дв} = 110$ кВт;

Конечным продуктом является экструдированный гранулят (рис. 8) со следующими физико-механическими характеристиками: размеры гранул $d = 2,5-5$ мм; $l = 5-15$ мм; насыпная плотность гранул $\rho_{гр} = 920-950$ кг/м³; механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж} = 10-25$ МПа; модуль упругости $E = 100-400$ МПа; температура плавления $T = 125-130^{\circ}\text{C}$.

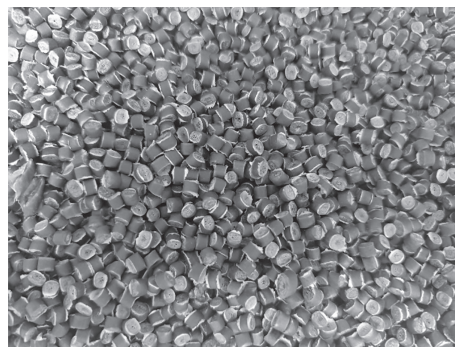


Рис. 8. Произведённый термоэкструдированный полимерный гранулят.

В настоящее время на производственных площадках ООО «ТК «Экотранс» и ООО «Экоцентр «Черноземье» проводится промышленная реализация выполненных научно-технических разработок получения из ТПМ гранулированных композиционных материалов с последующим производством изделий различного назначения: труб технического назначения, полимерного профиля, временного дорожного покрытия, плитки и др.

Выводы

Выполненные теоретические исследования предназначены для конструктивно-технологического проектирования рабочих органов роторно-центробежного агрегата комбинированного действия, реализующего поэтапное измельчение техногенных полимерных материалов.

Подтверждена целесообразность использования рабочих органов с развитой рабочей поверхностью для реализации комбинированного силового воздействия на измельчаемые материалы.

Получены аналитические выражения для определения основных конструктивно-технологических и энергосиловых параметров при измельчении техногенных полимерных материалов (полимерных отходов) дисковыми фрезами в камере роторно-центробежного агрегата комбинированного действия.

В условиях реального производства ООО «ТК «Экотранс» и ООО «Экоцентр «Черноземье» подтверждены результаты НИОКР по комплексной переработке ТПМ для получения композиционных материалов в экструдированном виде.

Полученный гранулят используется для производства различных видов товарной продукции широкой номенклатуры.

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках национального проекта «Наука и университет» по созданию новой лаборатории «Разработка, исследования и опытно-промышленная апробация наукоемких технологий и технических средств для производства полимерсодержащих композиционных смесей и изделий из техногенных органоминеральных компонентов» (проект FZWN-2024-0002) с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. Аншваев А.К., Овчинников И.Г. Полимерные материалы вторичного производства в мостостроении // Транспортные сооружения, 2022. Т. 9, №2. 37 с. EDN: KKSOWR.
2. Исаева И.Ю., Одиноква И.В., Остаева Г.Ю. Реализация способа утилизации отходов термопластичных полимеров // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2025. №2 (154). С. 181–187. EDN: BSFDFR.
3. Sevostyanov V.S., Goryagin P.Yu., Babukov V.A. Development and Research of Technological Equipment for Production of Polymer Composite Materials with Basalt Fiber Fillers from Man-Made Raw Materials. // Lecture Notes in Civil Engineering. 2022. 173. pp. 297–304. EDN: XPVVWI.
4. Пипия Л.К., Елкин А.Г. Переработка пластмасс: оценка рынка и перспективы // Наука за рубежом: ИПРАН РАН, 2018. 33 с. EDN: SOCKEL.
5. Патент на изобретение 2724667 Российская Федерация, МПК В02С 18/00 (2006.01). Роторно-центробежный агрегат комбинированного действия для переработки органических и минеральных материалов: № 2019129930: заявл. 23.09.2019, опубл. 25.06.2020 / Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Севостьянов М.В., Горягин П.Ю., Ермилов Р.А.; заявитель БГТУ им. В. Г. Шухова. 12 с.: илл. EDN: MZUXLC.
6. Патент на изобретение № 2755436 Российская Федерация, МПК В02С 18/00 (2006.01). Роторно-центробежный агрегат с иглофрезерными рабочими органами: № 2021101630: заявл. 26.01.2021, опубл. 16.09.2021 / Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Севостьянов М.В., Горягин П.Ю., Оболонский В.В., Перельгин Д.Н., Шамгулов Р.Ю.; заявитель БГТУ им. В. Г. Шухова. 13 с.: илл. EDN: ZUVWFU.
7. Патент на полезную модель №213199 Российская Федерация, МПК В02С 18/00 (2006.01). Роторно-центробежный агрегат комбинированного действия: № 2022115621: заявл. 09.06.2022, опубл. 30.08.2022 / Севостьянов В.С., Горягин П.Ю.; заявитель БГТУ им. В.Г. Шухова. 9 с.: илл. EDN: KVKFOA.
8. Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Оболонский В.В., Севостьянов М.В., Бережной О.Л., Горягин П.Ю., Проценко А.М. Ресурсосберегающая технология комплексной переработки техногенных полимерных материалов и технические средства для её реализации // СТИН: Станки. Инструмент. №9. 2024. С. 27–30. EDN: PHWEFX.
9. Ким В.С., Шерышев М.А. Оборудование заводов по переработке пластмасс: учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2025. 576 с. (Высшее образование). ISBN 978-5-534-19749-5. – Текст: электронный.

Определение и прогнозирование адгезионных свойств клеев на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов, модифицированных поверхностно-активными веществами

Determination and prediction of adhesive properties of glues based on butadiene-styrene thermoplastic elastomers modified with surfactants

М.Д. КОЗОРЕЗ, В.А. КУЗНЕЦОВ, С.В. КОТОВА, Л.Р. ЛЮСОВА, Ю.А. НАУМОВА

M.D. KOZORES, V.A. KUZNETSOV, S.V. KOTOVA, L.R. LYUSOVA, YU.A. NAUMOVA

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

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

Изучены адгезионные свойства клеев на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов, модифицированных поверхностно-активными веществами в количестве от 0,2 до 3,0 масс.% от массы термоэластопластов. Определена прочность связи термоэластопласт–термоэластопласт и ткань–ткань при расслаивании, измерены краевые углы смачивания, оценена поверхностная энергия и ее компоненты по методу Оунса–Вендта–Рабеля–Кельбле. Проведена первичная статистическая обработка данных, расчет коэффициента корреляции по Пирсону с использованием прикладных математических программ. Сформирован массив данных по прочности связи при расслаивании и краевым углам смачивания. Предложены математические модели для прогнозирования адгезионной прочности клеевых композиций на основе БСТЭП в зависимости от природы и содержания ПАВ, обладающие высокой адекватностью. Установлена корреляционная связь между адгезионной прочностью при расслаивании и суммарной поверхностной энергией.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный термоэластопласт, поверхностно-активные вещества, краевой угол смачивания, прочность связи, поверхностная энергия, метод Оунса–Вендта–Рабеля–Кельбле, статистическая обработка данных, коэффициент корреляции по Пирсону, математическая модель, прогнозирование

The adhesive properties of glues based on butadiene-styrene thermoplastic elastomers (TPE) modified with surfactants in amounts from 0.2 to 3.0 wt.% of the thermoplastic elastomer mass have been studied. The strength of the TPE–TPE and fabric–fabric bonds during delamination was determined, the contact angles were measured, and the surface energy and its components were estimated using the Owens–Wendt–Rabel–Kielble method. The primary statistical data processing and calculation of the Pearson correlation coefficient were carried out using mathematical applications. A data set on the bond strength during delamination and wetting angles has been generated. High-adequacy mathematical models for predicting the adhesive strength of adhesive compositions based on butadiene-styrene TPE, depending on the nature and content of surfactants, are proposed. A correlation has been established between adhesive strength during delamination and the total surface energy.

Keywords: butadiene-styrene thermoplastic elastomer, surfactants, contact angle, bond strength, surface energy, Ouns–Wendt–Rabel–Kielble method, statistical data processing, Pearson correlation coefficient, mathematical model, and forecasting

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-57-60

Современные тенденции развития технологий диктуют необходимость развития существующих способов крепления. Склеивание – один из наиболее популярных способов соединения материалов в резинотехнической, транспортной, строительной и многих других областях.

Разработка рецептур клеев является сложной многофакторной рецептурно-технологической задачей. Кроме выбора полимерной основы, необходим подбор растворителя или системы растворителей, учитывающий технологию изготовления и применения адгезива, а также поиск специальных добавок для придания адгезионному соединению требуемых эксплуатационных свойств.

В настоящее время актуальны исследования, направленные на изучение методов прогнозирования свойств при составлении новых рецептурных решений. С использованием математического анализа имеющегося комплекса данных можно выявить и визуализировать определенные закономерности и тенденции, найти корреляции между свойствами и подобрать модели для их прогнозирования.

Первичная статистическая обработка данных позволяет исследователям получить общее представление о данных, выявить закономерности, тенденции и качество данных, а также определить, какие методы дальнейшего анализа будут наиболее эффективными.

Целью данной работы являлась оценка возможности прогнозирования адгезионных свойств растворных клеевых композиций на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов (БСТЭП) по комплексу экспериментальных данных, полученных при изучении модифицирующего действия малых добавок поверхностно-активных веществ с применением методов корреляционного анализа.

Для математического анализа в работе были использованы данные, полученные при изучении влияния содержания поверхностно-активных веществ (далее ПАВ) как модифицирующих добавок в клеях на основе БСТЭП. Ранее была показана эффективность малых добавок ПАВ как промоторов адгезии в эластомерных клеях различной природы [1, 2].

В качестве объектов исследования использовали растворные композиции на основе БСТЭП (ПАО «СИБУР», Россия), в которые вводили ПАВ в количестве от 0,2 до 3,0 масс.% от массы БСТЭП – алкоксилат 2-этилгексанола (неионогенный ПАВ, ООО «НОРКЕМ», Россия) и фосфорный эфир 2-этилгексанола (анионоактивный ПАВ, ООО «НОРКЕМ», Россия).

Влияние ПАВ на свободную поверхностную энергию оценивали по расчету свободной поверхностной энергии подложки (клеевой пленки), полученной из раствора БСТЭП с введенным ПАВ в разных концентрациях, по методу Оунса–Вендта–Рабеля–Кельбле

(ОВРК) [3]. Характеристики тестовых жидкостей приведены в таблице 1 [4].

Таблица 1. Характеристики тестовых жидкостей.

№	Жидкость	γ_{lv}^D , * мДж/м ²	γ_{lv}^P , ** мДж/м ²	γ_{lv} , *** мДж/м ²
1	Глицерин (Г)	34,0	30,0	64,0
2	Диметилсульфоксид (Д)	34,9	8,7	43,6
3	Пропиленгликоль (П)	29,3	19,0	48,3

* γ_{lv}^D – дисперсионная составляющая поверхностной энергии;

** γ_{lv}^P – полярная составляющая поверхностной энергии;

*** γ_{lv} – суммарная поверхностная энергия.

При выполнении экспериментальных исследований всегда имеет место погрешность, которая зависит от ряда факторов. Адгезионным эластомерным материалам, в силу их особенностей, присуща высокая погрешность измерений. Этим фактом обусловлена важность проведения первичной статистической обработки данных, включающей исключение грубых промахов, а также вычисление ключевых характеристик, таких как дисперсия, среднеквадратическое отклонение, доверительные пределы, уточненное количество повторных экспериментов, коэффициент вариации, наряду со средними значениями откликов [5]. В связи с этим предварительно были проведены первичный анализ, систематизация полученного массива экспериментальных данных и его статистическая обработка. Результаты проведённых расчетов представлены

в табл. 2. Результаты расчета компонент поверхностной энергии методом ОВРК приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 2, величины всех коэффициентов вариации не превышают 15%, а для большинства опытов имеют значения ниже 10%, что свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости полученных данных. Поскольку результаты эксперимента имеют сравнительно малую погрешность, то можно провести в дальнейшем прогнозирование оцениваемой характеристики в зависимости от содержания поверхностно-активного вещества.

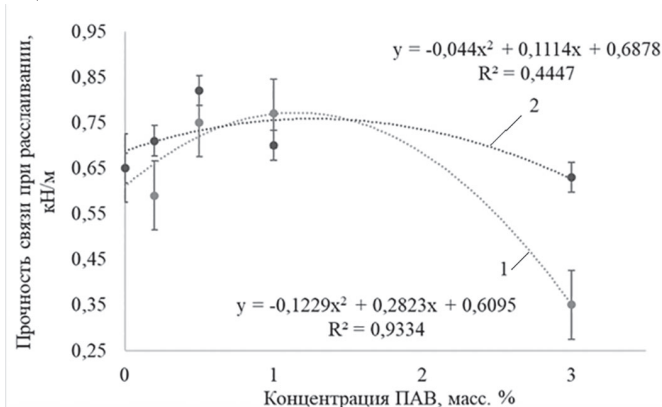


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности связи ткань-ткань при расслаивании для клеевой композиции на основе БСТЭП от содержания ПАВ: 1 – алкоксилат 2-этилгексанола; 2 – фосфорный эфир 2-этилгексанола.

Таблица 2. Сводные данные по первичной математической обработке результатов по измерению краевого угла смачивания.

Образец	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение	Доверительный интервал	Коэффициент вариации
Без ПАВ				
Глицерин	93,59	1,436	93,59±2,28	1,53
Диметилсульфоксид	47,41	1,823	47,41±2,90	3,85
Пропиленгликоль	57,38	4,143	57,38±4,35	7,22
0,2% Алкоксилата 2-этилгексанола				
Глицерин	86,51	3,309	86,51±3,06	3,83
Диметилсульфоксид	46,28	4,241	46,28±6,75	9,16
Пропиленгликоль	54,07	1,205	54,07±1,92	2,23
0,5% Алкоксилата 2-этилгексанола				
Глицерин	90,04	0,678	90,04±1,08	0,75
Диметилсульфоксид	50,98	1,379	50,98±2,19	2,70
Пропиленгликоль	55,36	1,896	55,36±1,99	3,43
1,0% Алкоксилата 2-этилгексанола				
Глицерин	88,03	3,331	88,03±3,50	3,78
Диметилсульфоксид	47,99	0,095	47,99±0,24	0,20
Пропиленгликоль	50,75	6,383	50,75±5,90	12,58
3,0% Алкоксилата 2-этилгексанола				
Глицерин	87,39	2,998	87,39±2,77	3,43
Диметилсульфоксид	49,78	2,512	49,78±2,64	5,05
Пропиленгликоль	45,02	1,820	45,02±2,26	4,04
0,2% Фосфорного эфира 2-этилгексанола				
Глицерин	89,47	2,465	89,47±2,28	2,75
Диметилсульфоксид	52,60	6,208	52,60±6,52	11,80
Пропиленгликоль	54,94	3,092	54,94±2,86	5,63
0,5% Фосфорного эфира 2-этилгексанола				
Глицерин	88,51	1,035	88,51±1,65	1,17
Диметилсульфоксид	66,37	1,414	66,37±2,25	2,13
Пропиленгликоль	61,72	2,721	61,72±2,27	4,41
1,0% Фосфорного эфира 2-этилгексанола				
Глицерин	81,44	3,635	81,44±4,51	4,46
Диметилсульфоксид	39,20	3,153	39,20±3,91	8,04
Пропиленгликоль	60,81	5,789	60,81±6,08	9,52
3,0% Фосфорного эфира 2-этилгексанола				
Глицерин	49,18	5,970	49,18±9,50	12,14
Диметилсульфоксид	37,44	5,330	37,44±9,33	14,24
Пропиленгликоль	47,72	7,122	47,72±8,81	14,92

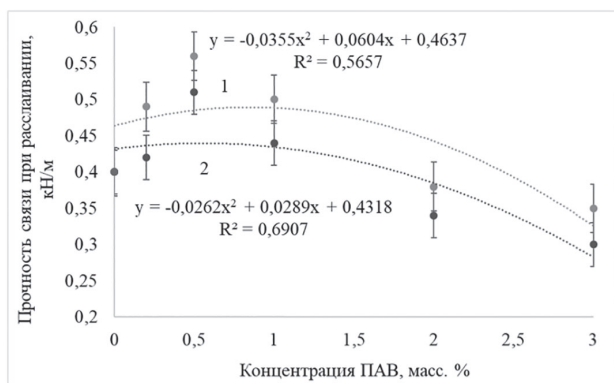


Рис. 2. Зависимость прочности связи БСКв – БСКв при расслаивании для клеевой композиции на основе БСТЭП от содержания ПАВ: 1 – алкоксилат 2-этилгексанола; 2 – фосфорный эфир 2-этилгексанола.

Аналогичным образом была проведена первичная математическая обработка данных по прочности связи при расслаивании и получены коэффициенты вариации, не превышающие 15%, что также свидетельствует о высокой воспроизводимости полученных данных. Полученные зависимости приведены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что зависимость адгезионной прочности связи при расслаивании от содержания ПАВ имеет экстремум, что также отмечалось в ранее опубликованной работе [2]. Причем данная особенность наблюдается на разных субстратах (ткань – ткань и БСКв – БСКв).

Таблица 3. Компоненты поверхностной энергии для клеевых пленок на основе БСТЭП, содержащих ПАВ.

Образец пленки	γ_{lv}^D , * мДж/м ²	γ_{lv}^P , ** мДж/м ²	γ_{lv} , *** мДж/м ²
Без ПАВ	43,3	0,4	43,7
алкоксилат 2-этилгексанола (1)			
0,2%	32,4	0,8	33,3
0,5%	33,1	0,5	33,6
1,0%	34,2	0,6	34,8
3,0%	30,6	2,8	33,4
фосфорный эфир 2-этилгексанола (2)			
0,2%	30,5	1,0	31,5
0,5%	15,5	17,6	23,1
1,0%	45,9	0,1	46,0
3,0%	12,5	29,0	41,4

* γ_{lv}^D – дисперсионная составляющая поверхностной энергии;

** γ_{lv}^P – полярная составляющая поверхностной энергии;

*** γ_{lv} – суммарная поверхностная энергия.

Таблица 4. Сводные данные по первичной математической обработке результатов по определению прочности при расслаивании соединений (субстраты – вулканизаты на основе сополимеров бутадиена и стирола БСКв).

Образец	Среднее значение	Средне-квадратичное отклонение	Доверительный интервал	Коэффициент вариации
0 %	0,40	0,05	0,40±0,05	12,5
Алкоксилат 2-этилгексанола				
0,2 % ПАВ	0,49	0,07	0,49±0,07	14,3
0,5 % ПАВ	0,56	0,03	0,56±0,03	5,4
1,0 % ПАВ	0,50	0,07	0,50±0,08	14,0
2,0 % ПАВ	0,38	0,05	0,38±0,06	13,2
3,0 % ПАВ	0,35	0,04	0,35±0,04	11,4
Фосфорный эфир 2-этилгексанола				
0,2 % ПАВ	0,42	0,06	0,42±0,07	14,3
0,5 % ПАВ	0,51	0,07	0,51±0,08	13,7
1,0 % ПАВ	0,44	0,06	0,44±0,06	13,6
2,0 % ПАВ	0,34	0,05	0,34±0,07	13,5
3,0 % ПАВ	0,30	0,04	0,30±0,04	13,3

Кроме прочностных характеристик и поверхностной энергии, дополнительно были получены значения краевого угла смачивания для клея на основе БСТЭП, модифицированного ПАВ, на стандартной подложке (по методике ГОСТ 17311–71) с использованием оптического гониометра. Корреляция данного показателя с прочными характеристиками является наиболее интересной, поскольку угол смачивания достаточно легко измерить, и поэтому наличие корреляционных зависимостей значительно упрощает моделирование технологических процессов получения и применения адгезионных композиций. В расчетах использовали данные по прочности связи БСКв – БСКв, т.к. получить достоверные данные по смачиванию ткани клеем не представляется возможным.

Из данных рис. 3 видно, что введение обоих видов ПАВ снизило значения краевого угла смачивания, следовательно, положительно повлияло на смачиваемость субстрата клеевой композицией.

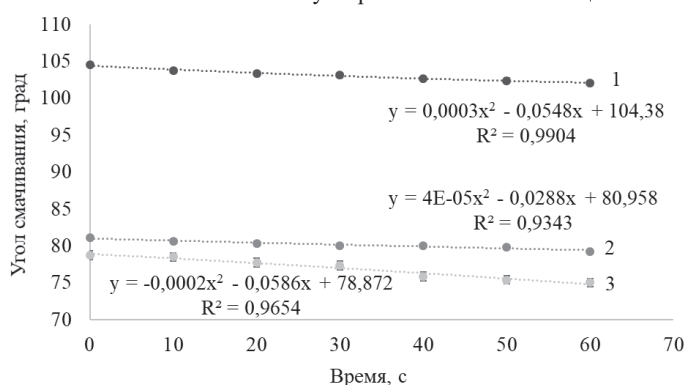


Рис. 3. Зависимость изменения краевого угла смачивания от времени: 1 – композиция без ПАВ; 2 – алкоксилат 2-этилгексанола; 3 – фосфорный эфир 2-этилгексанола.

Поскольку качественная оценка влияния содержания поверхностно-активных веществ на адгезионные характеристики требует проведения трудозатратного исследования, расчеты для прогнозирования прочности связи от содержания ПАВ осуществляли по уже полученным данным, представленным выше. Для имеющихся данных по адгезионной прочности клеевого соединения были подобраны несколько уравнений, которые могут быть использованы для прогнозирования прочности связи в зависимости от концентрации ПАВ, оценка их пригодности по коэффициенту детерминированности R^2 приведена в табл. 5.

Таблица 5. Оценка адекватности математических моделей для прогнозирования прочности связи БСКв – БСКв.

R^2	Вид уравнения
0,9999948537	$y = a + bx + cx^{1,5} + dx^{2,5}$
0,9999944625	$y^2 = (a + cx)/(1 + bx + dx^2)$
0,9999676689	$y = a + bx^{1,5} + cx^2 + de - x$
0,9999301589	$y = a + bx^3 + cex + de - x$
0,9997895223	$y = a + bx + cx^{1,5} + dx^3$
0,9997466043	$y = a + bx + cx^{1,5} + dx^2$
0,9996410651	$y = a + bx^{1,5} + cx^{2,5} + de - x$

R^2 (R -квадрат) – коэффициент детерминации, один из ключевых показателей в статистике и анализе данных. Он показывает, насколько хорошо модель объясняет изменчивость зависимой переменной.

Представленные на рис. 4 модели хорошо описывают эксперимент и могут быть использованы для предсказания прочности связи с большей концентрацией поверхностно-активных веществ.

Описанные выше особенности влияния содержания ПАВ на прочность связи могут быть использованы для прогнозирования свойств клеев в отдельности, но более интересно было выявить наличие и тесноту корреляционной связи между изучаемыми откликами [6]. По результатам проведенных исследований были определены коэффициенты парной корреляции (r_{xy}) между поверхностными свойствами клеевых композиций (углом смачивания, поверхностной энергией и ее составляющими) и адгезионными характеристиками (прочностью связи субстратов при расслаивании).

Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Матрица корреляционного анализа.

Параметр	Угол смачивания, град	γ_{lv} , *** мДж/м ²	γ_{lv}^D ,* мДж/м ²	γ_{lv}^P ,** мДж/м ²	B ****, кН/м
Угол смачивания, град	1,000	0,151	0,568	-0,585	0,010
γ_{lv} , мДж/м ²	0,151	1,000	0,635	-0,163	-0,657
γ_{lv}^D , мДж/м ²	0,568	0,635	1,000	-0,846	-0,168
γ_{lv}^P , мДж/м ²	-0,585	-0,163	-0,846	1,000	-0,140
B , кН/м	0,010	-0,657	-0,168	-0,140	1,000

* γ_{lv}^D – дисперсионная составляющая поверхностной энергии;
** γ_{lv}^P – полярная составляющая поверхностной энергии;
*** γ_{lv} – суммарная поверхностная энергия
**** B – адгезионная прочность при расслаивании, табличное значение коэффициента корреляции (гг) при уровне значимости 0,05 равно 0,63

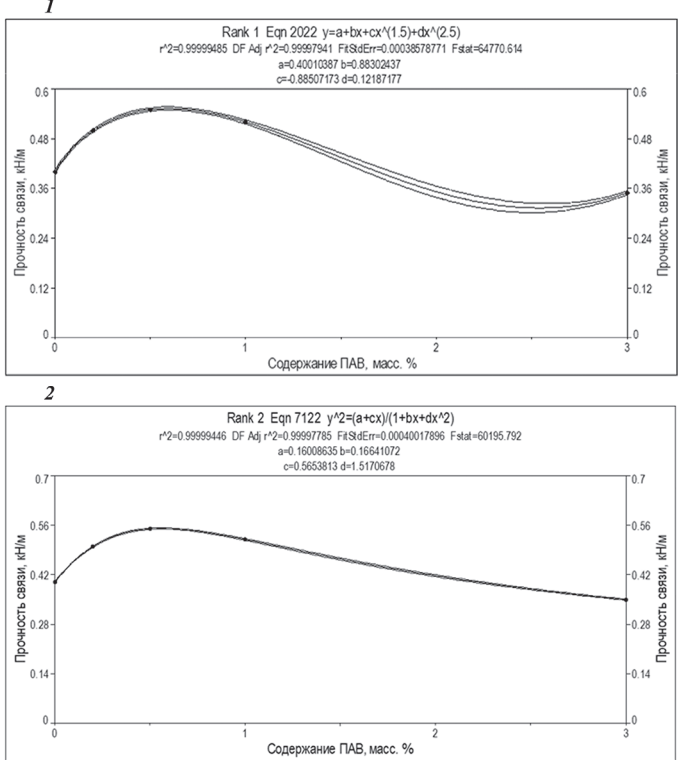


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности связи БСТЭП–БСТЭП на основе двух моделей:
1 – $y = a + bx + cx^{1.5} + dx^{2.5}$; 2 – $y^2 = (a + cx)/(1 + bx + dx^2)$.

Сравнивая рассчитанные r_{xy} и табличные r_T значения, получали информацию значимости отличия коэффициента корреляции от нуля [5, 6]. Из данных, представленных в таблице 5, видно, что для пар показателей $\gamma_{lv}^P - \gamma_{lv}^D$ и $\gamma_{lv} - B$ значение коэффициента корреляции выше критического значения, что говорит о наличии линейной взаимосвязи между данными характеристиками. Отрицательные значения рассчитанных r_{xy} свидетельствуют о том, что, когда

одна из переменных увеличивается, другая уменьшается. Наибольший интерес представляет наличие корреляционной связи между достигаемой адгезионной прочностью связи в системе БСКв–БСКв и суммарной поверхностной энергией, которая выражается для полученного массива данных как $B = 0,772436815 - 0,00923009 \cdot \gamma_{lv}$. Вместе с этим при использовании корреляционного анализа следует учитывать, что установленная корреляционная связь между изучаемыми переменными может быть обусловлена некоторыми другими факторами, которые не рассматривались при проведении исследования [7].

Выводы

1. Проведена статистическая математическая обработка массива данных, отражающих влияние поверхностных свойств растворных клеевых композиций на основе БСТЭП на их адгезионные свойства, оценено среднеквадратичное отклонение.
 2. Предложены математические модели для прогнозирования адгезионной прочности клеевых композиций из БСТЭП в зависимости от природы и содержания ПАВ, обладающие высокой адекватностью ($R^2 = 0,9999948537$ и $0,9999944625$).
- Получена матрица корреляционного анализа, которая продемонстрировала наличие и тесноту парной корреляционной связи между исследуемыми параметрами.

Литература

1. Люсова Л.Р., Евтушенко В.А., Старкова Е.С. и др. Модификация смолами клеев на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №2. С. 24–26. EDN: NEGPZV.
2. Козорез М.Д., Котова С.В., Люсова Л.Р. Роль поверхностно-активных веществ в клеях на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. 2023, Т. 82, №4. С. 186–90. DOI: 10.47664/0022-9466-2023-82-4-186-190.
3. Современные достижения в области клеев и герметиков: Материалы. Сырье. Технологии: сб. науч. тр. / АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»; [под ред. Д.А. Аронович, И.И. Козлова]. Н. Новгород: Гладкова О.В.. 2023. 293 с. ISBN: 978-5-93530-600-7.
4. Чалых А.Е., Бусыгин В.Б., Степаненко В.Ю. Определение поверхностного натяжения олигомеров и жидкостей с использованием тестовых поверхностей полимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 1999, Т. 41, №11. С. 1843–1846.
5. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии: Обработка экспериментальных данных. СПб.: Научные основы и технологии. 2015. 618 с. ISBN: 978-5-91703-044-9.
6. Саадалов Т., Мырзаибраимов Р., Абдуллаева Ж.Д. Методика расчета коэффициента корреляции Фехнера и Пирсона, и их области применения // Бюллетень науки и практики. 2021. Т. 7, №10. С. 270–276. DOI: 10.33619/2414-2948/71/31.
7. Люсова Л.Р., Наумова Ю.А., Котова С.В. О результатах применения корреляционного анализа при изучении структуры и свойств бутадиен-стирольных термоэластопластов // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №6. С. 32–39. DOI: 10.31044/1813-7008-2021-0-6-32-39.

**Высокотехнологичные легкие литые полимерные композиционные материалы
с полыми стеклянными микросферами на основе термопластов**
**Thermoplastics-based high-tech lightweight injection-molding polymer composites
filled with hollow glass microspheres**

*И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹, А.Н. ТРОФИМОВ², Д.А. ЕРМОЛАЕВ¹,
Д.А. ТРОФИМОВ², С.И. ШАЛГУНОВ², А.А. ЮРКИН¹, А.А. ПЫХТИН¹,
К.И. ХАРЛАМОВА¹, Ю.А. САВИЦКАЯ¹, С.С. ЗАЙЦЕВ¹*
*I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV¹, A.N. TROFIMOV², D.A. ERMOLAEV¹,
D.A. TROFIMOV², S.I. SHALGUNOV², A.A. YURKIN¹, A.A. PYKH'TIN¹,
K.I. KHARLAMOVA¹, YU.A. SAVITSKAYA¹, S.S. ZAYTSEV¹*

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

² АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова», г.о. Солнечногорск, п.г.т. Андреевка, Московская обл., Россия

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

² NPO Stekloplastik named after N.N. Trofimov JSC, Solnechnogorsk, Andreevka, Moscow Region, Russia
kharlamki@gmail.com

Рассмотрен алгоритм проектирования литых высокотехнологичных составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с пониженной плотностью и массой изделий при введении полых стеклянных микросфер (ПСМС).

Впервые приведены зависимости реологических характеристик для высокотехнологичных ДНПКМ на основе термопластов в координатах параметров решеток (координационное число Z_i) и дисперсной структуры (обобщенный параметр Θ).

Показаны возможности регулирования снижения плотности ДНПКМ с ПСМС и установлены рациональные типы, параметры решеток и дисперсной структуры для получения легких высокотехнологичных полимерных композиционных материалов на основе термопластичных матриц.

Ключевые слова: наполненные термопласты, наполнители, упаковка дисперсных частиц, структура, реологические свойства, плотность

An algorithm for designing high-tech injection-molding compositions of dispersed-filled polymer composite materials (DFPCMs) with reduced density and weight of products with the introduction of hollow glass microspheres (HGMs) is considered.

For the first time, the dependencies of the rheological characteristics of high-tech thermoplastic-based DFPCMs are presented in terms of lattice parameters (coordination number Z_i) and dispersed structure parameters (generalized parameter Θ).

The possibilities for controlling the density reduction of DFPCMs with HGMs are demonstrated, and rational types along with the parameters of the lattice and dispersed structure for producing lightweight, high-tech polymer composite materials based on thermoplastic matrices have been established.

Keywords: filled thermoplastics, fillers, packing of dispersed particles, structure, rheological properties, density

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-61-66

Создание легких полимерных композиционных материалов (ПКМ) всегда представляет существенный интерес, так как снижение плотности материала и веса изделий для некоторых областей техники является основным фактором их эксплуатации [1].

Известно много различных методов получения легких полимерных композиционных материалов (ПКМ) с разным содержанием газовой фазы (плотность воздуха составляет 0,00128 г/см³). Расчеты показывают, что плотность полимеров изменяется в пределах от 0,85 до 1,5 г/см³ (для фторопласта – 2,2 г/см³), и ее можно снизить до 0,03–0,05 г/см³, т.е. примерно в 50 раз (самый легкий ПКМ – Мипора). Однако содержание газовой фазы в ПКМ существенно зависит от метода ее введения в полимер и технологии переработки в изделие.

Основным недостатком получения легких ПКМ с газовой фазой (пенопласты, поропласты) является снижение модуля упругости, прочности и деформации.

С разработкой технологии получения отечественных полых стеклянных микросфер на АО «НПО Стеклопластик» с высоким уровнем характеристик, которые практически не уступают зарубежным аналогам, этот вопрос решается практически [2–5, 6].

Цель статьи – разработка алгоритма получения легких, высокотехнологичных наполненных полимерных термопластов различной природы с полыми стеклянными микросферами и расчета основных параметров и типов структуры, определения основных критериев и ограничений для проектирования наиболее рациональных составов литых ПКМ.

Предлагаемый алгоритм практически осуществляет переход к цифровизации проектирования составов ПКМ с заданными технологическими и эксплуатационными характеристиками дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе различных полимерных матриц [7–9].

На первом этапе работы следует выбрать исходные компоненты для получения легких литых ПКМ (техническое задание) и определить основную характеристику – плотность, как для исходных компонентов (ρ_n и ρ_p), так и для проектируемых составов ($\rho_{км}$) ДНПКМ, по известному уравнению [10]:

$$\rho_{км} = \varphi_n \rho_n + (1 - \varphi_n) \rho_p \quad (1)$$

где ρ_n и ρ_p – плотность наполнителя и полимера соответственно; φ_n – объемная доля наполнителя.

В табл. 1 приведены основные характеристики полых стеклянных микросфер (ПСМС) разных марок с различной плотностью, толщиной стенки, распределением частиц по размерам, которые выпускаются по ТУ 6-48-91-92 в АО «НПО Стеклопластик» (Россия).

Полые микросферы представляют собой твердый, жесткий высокомолекулярный наполнитель, который не изменяет своей шарообразной формы и характеристик в технологическом процессе получения ДНПКМ на основе термопластичной полимерной матрицы.

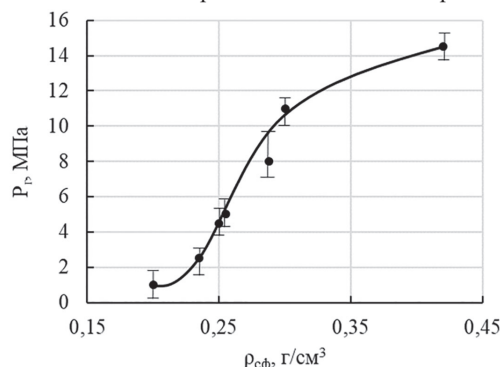


Рис. 1. Зависимость гидростатической прочности (P_g) ПСМС от плотности полых сфер.

Плотность ПСМС находится в интервале от 0,18 до 0,42 г/см³ при практически постоянном среднем диаметре микросфер 40–50 мкм. Прочность ПСМС зависит от их плотности, диаметра

и толщины оболочки, которая составляет примерно до 10% от внешнего диаметра полый сферы. С уменьшением плотности ПСМС их прочность снижается, что может приводить к их разрушению в процессе смешения в рабочих узлах машин при получении ДНПКМ, а также при литье изделий под высоким давлением.

На рис. 1 приведена зависимость гидростатической прочности ПСМС разных марок от их плотности (ГОСТ Р 57963–2017). С уменьшением плотности прочность ПСМС закономерно снижается.

Исходя из данных рис. 1, для создания ДНПКМ целесообразно использовать ПСМС марки МС-ВП-А9 (4) и МС-ВП-А9 (5) с плотностью 0,30 и 0,42 г/см³.

Экспериментально установлено, что полые сферы с плотностью менее 0,25 г/см³ начинают разрушаться в процессе смешения при получении композиционного материала различными методами, при этом прочность ПСМС, которую определяли по ГОСТ Р 57963–2017, составляет менее 5 МПа.

Существующие возможности по изменению плотности ДНПКМ на основе полимерной матрицы с плотностью 1,2 г/см³ при введении ПСМС с плотностью от 0,10 до 0,42 г/см³ представлены на рис. 2 и 3 в различных координатах.

На втором этапе работы для построения всех возможных составов с разными типами структуры ДНПКМ необходимо определить значение максимальной плотности упаковки ($k_{уп,м}$) для реального наполнителя, в нашем случае ПСМС [10].

Максимальная плотность упаковки ($k_{уп,м}$) шарообразных ПСМС определяет их максимально возможное содержание (параметр φ_m)

Таблица 1. Характеристики полых стеклянных микросфер, выпускаемых согласно номенклатуре АО «НПО Стеклопластик».

№ п/п	Характеристики ПСМС	Стеклянные полые микросферы марки						
		МС-В-1л	МС-ВП-А9 (1л)	МС-ВП-А9 (2л)	МС-В-2л	МС-ВП-А9 (3)	МС-ВП-А9 (4)	МС-ВП-А9 (5)
1	Истинная плотность ПСМС 10³, кг/м³ (ГОСТ 18995.1–73)	0,200	0,233	0,244	0,250	0,287	0,300	0,420
2	Насыпная плотность 10³, кг/м³ (ГОСТ 11035.1–93)	0,13	0,13	0,15	0,12	0,17	0,22	0,23
3	Истинная плотность стеклянной оболочки микросфер, 10³, кг/м³	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
4	Толщина стеклянной оболочки микросфер, мкм	–	–	7	7	7	7	11
5	Доля стеклянной оболочки в объеме полый микросферы, об. %	7,3	9,1	9,6	10,2	11,1	12,4	17,4
6	Доля газа в объеме полый микросферы, об. %	90,1	90,9	87,4	87,6	87,6	87,6	82,6
7	Отношение доли газа в оболочке к доле стеклянной оболочки полый микросферы	11	10	10,5	9	8	7	5
8	Форма частиц	сферическая	сферическая	сферическая	сферическая	сферическая	сферическая	сферическая
9	Коэффициент формы частиц (k_e)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
10	Средний диаметр частиц, мкм	50	50	50	50	45	40	40
11	Параметр φ_m , об.д. по кривой уплотнения	0,60	0,60	0,62	0,62	0,62	0,64	0,64
12	Гидростатическая прочность полых микросфер (10 % уровень разрушения) не менее, МПа (ГОСТ Р 57963–2017)	1,125	2,943	4,903	5,125	7,845	11,278	14,71
13	Критическое давление для полых стеклянных микросфер (по кривой уплотнения), МПа	1,0	2,7	2,9	3,0	–	7,5	8,5
14	Содержание влаги, не более, % (ГОСТ Р 57964–2017)	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
15	Показатель pH водной вытяжки	8	8	8	8	8	8	8

в ДНПКМ, тип решетки и дисперсной структуры, которые влияют на комплекс технологических и эксплуатационных характеристик [8, 9].

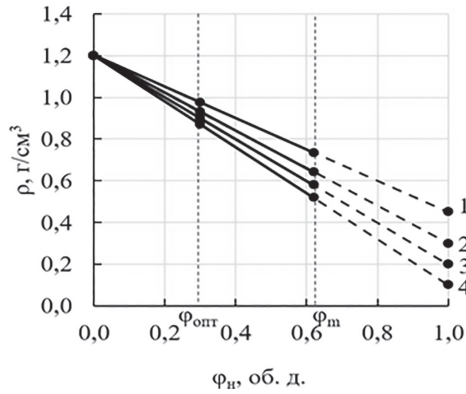


Рис. 2. Зависимость плотности ДНПКМ на основе полимера с плотностью 1,2 г/см³ и ПСМС с плотностью 0,42 (1), 0,3 (2), 0,2 (3) и 0,1 г/см³ (4) при $\phi_m = 0,62$ об.д. от содержания ПСМС.

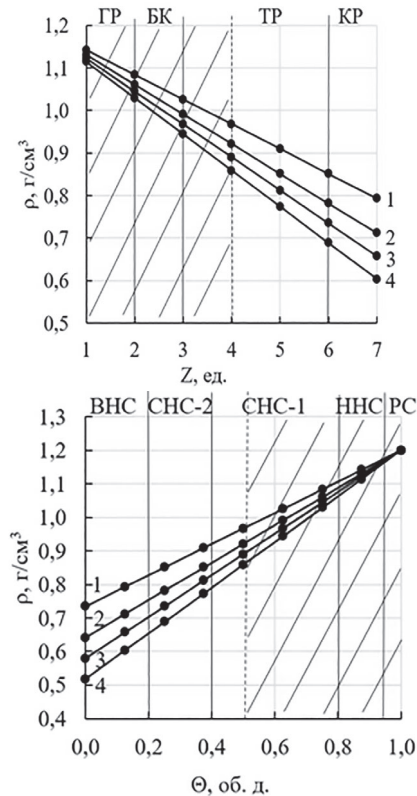


Рис. 3. Зависимость плотности ДНПКМ на основе полимера с плотностью 1,2 г/см³ и ПСМС с плотностью 0,42 (1), 0,3 (2), 0,2 (3) и 0,1 г/см³ (4) при $\phi_m = 0,62$ об.д. от координационного числа Z_i и типа решетки (а) и от обобщенного параметра дисперсной структуры Θ и типа дисперсной структуры (б).

Теоретическое значение $k_{уп,м}$ для шаров, которое используется в теории Шкловского–Де Жена для построения дисперсных структур с разными типами решеток, равно 0,68, что соответствует объемно-центрированной кубической упаковке частиц (тип решетки) в объеме при максимальном координационном числе $Z_m = 8$. С уменьшением значения Z_i от 8 до 1 изменяется тип решетки и, соответственно, содержание ПСМС и состав ДНПКМ [11, 12].

Максимальная плотность упаковки ПСМС разных марок с различной плотностью, определенная экспериментально по разработанным методикам [10], практически составила от 0,60 до 0,64 об.д. (среднее значение $k_{уп,м} = \phi_m = 0,62$ об.д.). При уплотнении ПСМС под давлением (кривые уплотнения) были получены значения максимальной плотности упаковки частиц (параметры $k_{уп,м}$ и ϕ_m), а также зависимость критического давления для полых стеклянных микросфер (по кривой уплотнения [13]) от плотности микросфер (рис. 4). Вид кривой хорошо коррелирует с данными по гидростатической прочности, полученными при испытании по ГОСТ Р 57963–2017 (рис. 1), что подтверждает выбор ПСМС с плотностью от 0,30 до 0,42 г/см³ для проектирования составов легких ДНПКМ.

Полученное максимальное значение содержания ПСМС ($\phi_m = 0,62$ об.д.) ограничивает максимально возможное снижение плотности монолитного ДНПКМ: для сфер с плотностью 0,10 г/см³ $\rho_{км} = 0,52$ г/см³ (снижение плотности примерно на 58%); при 0,20 г/см³ $\rho_{км} = 0,58$ г/см³ (снижение плотности на 52%); при 0,30 г/см³ $\rho_{км} = 0,62$ г/см³ (снижение плотности на 48%); при 0,42 г/см³ $\rho_{км} = 0,72$ г/см³ (снижение плотности около 40%).

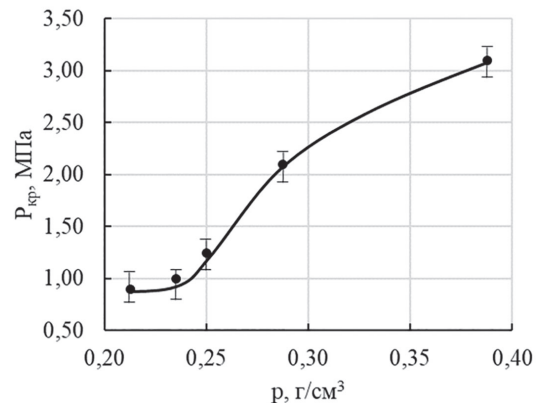


Рис. 4. Зависимость критического давления при сжатии ПСМС в процессе уплотнения под давлением от плотности полых сфер.

В работе [7] установлена связь максимального и текущего содержания дисперсной фазы в ДНПКМ с координационным числом Z_i и типом решетки с одной стороны, а с другой – с обобщенным параметром Θ дисперсионной среды (полимерная матрица) в ДНПКМ [8, 9].

Третий этап работы заключается в расчете всех возможных составов монолитных ДНПКМ на основе термопластов с ПСМС с известным значением максимальной плотности упаковки ПСМС ($\phi_m = 0,62$ об.д.) по формулам [8, 9]:

Таблица 2. Содержание ПСМС с $k_{уп,м} (\phi_m) = 0,62$ об.д. для построения различных типов решеток с Z_i от 8 до 1 и дисперсной структуры ДНПКМ.

Тип решетки	Координационное число Z_m и Z_i , ед.	Содержание ПСМС, ϕ_m и ϕ_n , об.д.	Обобщенный параметр Θ , об.д.	Тип дисперсной структуры ДНПКМ
Кубическая (КР)	8	0,620	0,0	Высоконаполненная (ВНС)
объемно-центрированная				ВНС
плотная				ВНС
хаотическая	6	0,465	0,250	ВНС
Тетраэдрическая (ТР)	5	0,387	0,375	Среднезаполненная (СНС)
	4	0,310	0,500	СНС-2
	3	0,232	0,625	СНС-1
Бесконечный кластер (БК)	2	0,155	0,75	Низконаполненная ННС
Гипотетическая решетка (ГР)	≤ 1	$\leq 0,0775$	$\leq 0,875$	Разбавленная РС

Примечание: СНС-2 – среднезаполненные системы с пределом текучести;
СНС-1 – среднезаполненные системы до предела текучести

– для заданного типа решетки:

$$\varphi_n = \varphi_m \times Z_i / Z_m \quad (2)$$

– для заданного типа дисперсной структуры:

$$\varphi_n = (1 - \Theta) \varphi_m \quad (3)$$

где Z_i – координационное число для заданного типа решетки, которое меняется от 7 до 1; Z_m – максимальное координационное число для объемно-центрированной кубической решетки, равное 8; Θ – доля полимерной матрицы (связующего) в ДНПКМ для раздвижки полых сфер на расстояние $a_{ср}$.

Следует отметить, что значения содержания ПСМС, рассчитанные по формулам (2) и (3), полностью совпадают.

В табл. 2 приведены расчетные данные по составам, типам решеток и дисперсной структуры для всех возможных ДНПКМ на основе термопластов и ПСМС (при среднем значении $k_{уп,м}(\varphi_m) = 0,62$ об.д.).

Тип решетки (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) определяют как технологические, так и эксплуатационные свойства ДНПКМ. Эти типы структур связаны между собой: КР→ВНС, ТР→СНС-2 и СНС-1, БК→ННС и ГР→РС.

Для максимального снижения плотности монолитного ДНПКМ с ПСМС и массы изделия необходимо ввести в состав как можно больше дисперсного полого наполнителя, но, как установлено экспериментально, для ПСМС – не более 0,62 об.д. (первое ограничение).

На четвертом этапе работы следует учитывать, что проектируются составы ДНПКМ с ПСМС для переработки методом литья под давлением, и значение вязкости расплава должно соответствовать данному технологическому процессу (второе ограничение).

Течение и реологические свойства ДНПКМ зависят от вязкости полимерного связующего (η_n) и его доли, заключенной между твердыми частицами дисперсного наполнителя (обобщенный параметр Θ).

Твердые частицы наполнителя в процессе течения сами не деформируются, а только сдерживают развитие деформации полимерного связующего (расплава термопласта). Этот процесс зависит от значения координационного числа Z_i и приводит к росту эффективной вязкости ДНПКМ ($\eta_{км}$).

В зависимости от содержания твердых частиц, типа и параметров структуры решетки вязкость расплава ДНПКМ существенно изменяется.

Резкий рост вязкости практически для всех ДНПКМ (для всех твердых наполнителей и различных термопластичных полимерных матриц) происходит при координационном числе $Z_i \geq 4$, когда формируется тетраэдрическая непрерывная решетка из контактирующих частиц наполнителей в объеме, а у наполненной системы появляется предел текучести и обобщенный параметр принимает значение $\Theta \leq 0,45$ об.д. [15, 16].

При течении (сдвиговые напряжения) такая непрерывная структура из дисперсных частиц наполнителя разрушается, и на это расходуется достаточная энергия, что сопровождается ростом вязкости. В этом случае ТР с $Z_i = 4$ входит в состав средненаполненной структуры ДНПКМ типа СНС-1 с $\Theta \approx 0,50$ об.д. (для ПСМС), которая начинает трансформироваться в тип СНС-2 с появлением предела текучести и ростом вязкости.

На рис. 5 приведены обобщенные зависимости относительной вязкости ($\eta_{отн} = \eta_{км}/\eta_n$) расплавов ДНПКМ с разными типами решеток и дисперсной структуры в зависимости от координационного числа (Z_i при $Z_m = 8$) и обобщенного параметра Θ .

Анализ типов структуры, реологических свойств и перерабатываемости ДНПКМ методом литья под давлением показал [17, 18], что литьевые высокотехнологичные полимерные композиционные материалы можно получить при следующих параметрах: тип решетки – ГР, БК и ТР с $Z_i \leq 4$; тип дисперсной структуры – РС, ННС и СНС-1 с обобщенным параметром $\Theta \geq 0,50$ об.д. (второе ограничение).

С увеличением количества ПСМС в объеме и числа контактов между ними (координационное число $Z_i > 4$) наблюдается их агломерация и разрушение при смешении.

Высоконаполненные (ВНС) и средненаполненные типа СНС-2 с пределом текучести ДНПКМ с ПСМС можно перерабатывать в

изделия методом экструзии (до $\Theta \approx 0,30$ об. д.) или пресс-литьем, или прессованием ($\Theta \rightarrow 0$) с ограничением по давлению прессования.

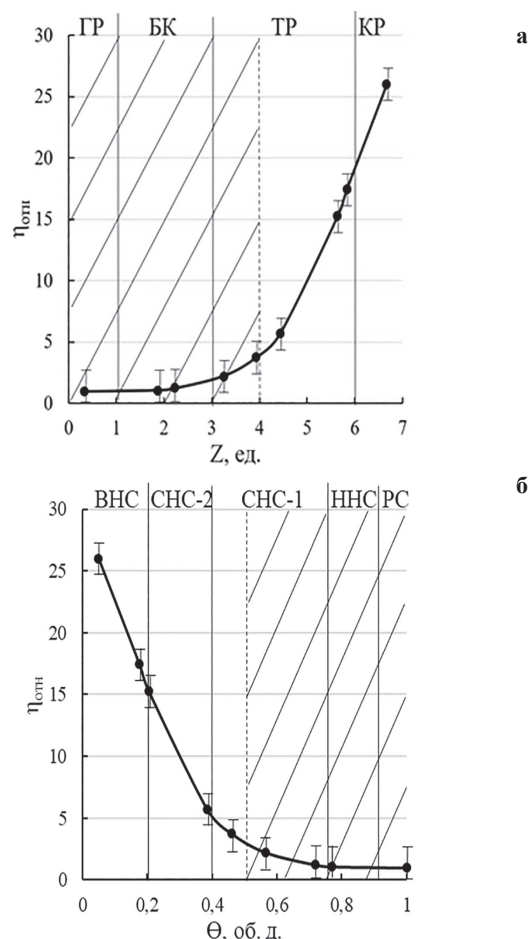


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости системы АБС + ПСМС от координационного числа Z_i и типа решетки (а) и от обобщенного параметра Θ и типа дисперсной структуры (б). Заштрихована область высокотехнологичных составов ДНПКМ.

Однако в этих случаях необходимо в состав ДНПКМ с такой структурой (ВНС и СНС-2) вводить ПАВ, аппреты и реологические (функциональные) добавки для улучшения их перерабатываемости. Влияние ПАВ, аппретов и реологических добавок (смазки, пластификаторы и др.) на текучесть хорошо изучено и представлено в научно-технической и патентной литературе [20], при этом практически отсутствуют данные о параметрах, типах решеток, дисперсной структуры и классификации ДНПКМ по структурному принципу, что требует проведения дальнейших комплексных исследований в этой области.

Таким образом, критическим (лимитирующим) параметром для получения легких литьевых высокотехнологичных ДНПКМ с пониженной плотностью и массой изделий является вязкость, которая зависит от координационного числа Z_i и обобщенного параметра Θ и определяет перерабатываемость методом литья под давлением.

Количество ПСМС с $k_{уп,м}(\varphi_m) = 0,62$ об.д. в структуре литьевых высокотехнологичных ДНПКМ с ТР с $Z_i = 4$ и дисперсной структурой с $\Theta = 0,50$ об.д. соответствует $\varphi_n = 0,31$ об.д.

Расчет плотности ДНПКМ на основе полимера с плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ (в качестве примера) и ПСМС с плотностью $0,42$ и $0,30 \text{ г/см}^3$ по формуле (1) показал, что достигается значение $\rho_{км} = 0,952$ и $0,921 \text{ г/см}^3$ соответственно. В этом случае снижение массы изделий из высокотехнологичных литьевых ДНПКМ составляет при использовании ПСМС с плотностью $0,3 \text{ г/см}^3$ – 23% и для $0,42 \text{ г/см}^3$ – 20% соответственно.

Основные направления дальнейшего развития работ для получения легких высокотехнологичных ДНПКМ с ПСМС направлены на:

- получение прочных полых стеклянных микросфер с пониженной плотностью (менее $0,15 \text{ г/см}^3$);
- получение ПСМС с диаметрами частиц от 5 до 10 мкм;

Таблица 4. Значение плотности ДНПКМ с ПСМС разной начальной плотности и максимальной упаковки частиц.

Тип решетки и Z_i	Плотность ПСМС, г/см ³	Плотность ДНПКМ (г/см ³) и снижение массы изделия (%) при различных значениях φ_m для ПСМС, об. д.					Параметр Θ , об.д.	Тип структуры ДНПКМ
		0,62	0,68	0,75	0,80	0,84		
ТР с $Z_i = 4$	0,10	0,86 (28)	0,82 (31)	0,78 (35)	0,76 (36)	0,72 (40)	0,50	СНС-1
	0,20	0,89 (26)	0,86 (28)	0,82 (31)	0,80 (33)	0,76 (36)		
	0,30	0,92 (23)	0,88 (26)	0,86 (28)	0,84 (30)	0,80 (33)		
	0,42	0,95 (21)	0,91 (24)	0,90 (25)	0,88 (26)	0,86 (28)		

Примечание: в скобках указано снижение плотности ДНПКМ по отношению к исходному полимеру (в %).

– получение плотных составов дисперсных частиц и увеличение максимальной плотности их упаковки $k_{уп.мi}$ (φ_m) > 0,62 об.д.

Получение прочных (более 5–8 МПа) легких ПСМС с низкой плотностью (менее 0,15 г/см³) по стабильной технологии является достаточно сложной технической проблемой, которая пока не решена в мировой практике.

Полые стеклянные микросферы с диаметром до 5–10 мкм в промышленности получают, однако толщина их оболочки уменьшается при снижении диаметра, что не обеспечивает достаточной прочности самих ПСМС.

Для создания так называемых «плотных» составов с высоким значением максимальной плотности упаковки частиц ПСМС (прерывистая и непрерывная гранулометрия), необходимо получить микросферы с различными размерами и распределением частиц по размерам [14, с. 129].

В результате, например, можно получить двухфракционные плотные составы ПСМС с диаметрами частиц, различающимися примерно в 6 раз, и с максимальной плотностью упаковки до 0,84 об.д., вместо 0,62 об.д. для рассматриваемых ПСМС (увеличение на 26%).

Содержание ПСМС с разным значением максимальной плотности упаковки частиц ($k_{уп.мi}$ и φ_m) для получения легких высокотехнологичных ДНПКМ с $Z_i = 4$ и дисперсной структурой с $\Theta = 0,50$ об.д. составляет:

Значение φ_m , об. д.	0,62	0,68	0,75	0,80	0,84
Содержание ПСМС, об.д.	0,31	0,34	0,375	0,40	0,42

Максимальное содержание ПСМС плотного состава увеличивается с 0,31 до 0,42 об.д., т.е. примерно на 26%, что способствует получению более легких высокотехнологичных ДНПКМ.

В табл. 3 приведены расчетные значения по снижению плотности ДНПКМ и массы изделий с использованием ПСМС разной плотности (ρ_n) и максимальной плотностью упаковки (φ_m).

Таблица 3. Плотность ДНПКМ с ПСМС разной плотности и различной максимальной упаковкой.

Плотность ПСМС, г/см ³	Плотность ДНПКМ ($\rho_{км}$, г/см ³) при разной максимальной упаковке ПСМС, φ_m , об.д.				
	0,62	0,68	0,75	0,80	0,84
0,10	0,52 (58%)	0,43 (64%)	0,36 (70%)	0,32 (73%)	0,26 (78%)
0,20	0,58 (52%)	0,51 (58%)	0,44 (63%)	0,40 (66%)	0,35 (71%)
0,30	0,65 (48%)	0,58 (52%)	0,52 (56%)	0,47 (61%)	0,44 (63%)
0,42	0,72 (40%)	0,66 (45%)	0,60 (50%)	0,57 (52%)	0,52 (56%)

Примечание: в скобках указано снижение плотности ДНПКМ по отношению к исходному полимеру (в %).

Однако получить данные по максимальному снижению плотности и массы изделий (табл. 3) для литьевых изделий из ДНПКМ с ПСМС с разной плотностью и различными максимальными значениями упаковки сфер не удастся.

В табл. 4 приведены расчетные данные по снижению плотности легких литьевых высокотехнологичных ДНПКМ на основе ПСМС с оптимальной структурой (ТР с $Z_i = 4$ и СНС-1 с $\Theta = 0,50$ об.д.) при различной упаковке полых сфер.

При снижении плотности ПСМС примерно в 4,2 раза (с 0,42 до 0,10 г/см³) плотность ДНПКМ при разной постоянной максимальной плотности упаковки сфер (параметр φ_m) уменьшится всего на 6–12%.

Максимального снижения плотности высокотехнологичных литьевых ДНПКМ около 40% можно достичь при введении в термопласты новых ПСМС с плотностью примерно 0,10 г/см³ и с максимальной упаковкой частиц $\varphi_m \approx 0,84$ об.д.

Реально для ПСМС с плотностью 0,30–0,42 г/см³ при использовании плотных составов ($\varphi_m = 0,84$ об.д.) плотность ДНПКМ можно снизить на 28–33%, т.е. всего на 7–10% больше, чем для существующих полых микросфер с $\rho_n = 0,30$ г/см³ и $\varphi_m = 0,62$ об.д.

Такой подход заслуживает внимания. Однако экономические затраты на получение ПСМС малых диаметров и составление плотных составов с разными диаметрами полых сфер в этом случае неоправданно высоки.

В промышленности наиболее целесообразным является получение ПСМС с плотностью 0,30 г/см³ с регулируемым распределением частиц по размерам с целью увеличения $k_{уп.м}$ (φ_m) > 0,62 об.д. в результате создания плотного состава по непрерывной гранулометрии до $k_{уп.м}$ (φ_m) 0,70–0,75 об.д.

Использование ПСМС с $\rho_n = 0,30$ г/см³ и $\varphi_m = 0,70$ –0,75 об.д. позволит снизить плотность и массу изделий из литьевых высокотехнологичных ДНПКМ на основе термопластов на 26–28% и решить ряд задач специальной техники.

В АО «НПО Стеклопластик им. Н.Н. Трофимова» работы в этом направлении продолжают. Это существенно расширит возможности применения новых высококачественных полых стеклянных микросфер с высокой плотностью упаковки.

Представленный подход к анализу построения структуры легких высокотехнологичных ДНПКМ и алгоритм проектирования типов и параметров структур с комплексом заданных свойств являются фундаментальной основой для создания легких, с пониженной массой, изделий из ДНПКМ + ПСМС и внедрения цифровизации в область конструирования полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

Работа выполняется в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Соглашение от 31.03.2025 №075-15-2025-020, федеральный проект «Университеты для поколения лидеров» национального проекта «Молодежь и дети»).

Литература

1. Trofimov A.N., Pleshkov L.V., Haslen Back. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. // Reinforced Plastics. Vol. 50, Issue 7. 2006. P. 44–50. DOI:10.1016/S0034-3617(06)71074-8.
2. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер // Пластические массы. 2020. №11–12. С. 15–19. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19.
3. Плешков Л.В., Трофимов А.Н., Байков А.В., Смирнов А.А. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств // Пластические массы. 2021. №1–2. С. 33–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37.
4. Горенберг А.Я., Трофимов А.Н., Иванова-Мумжиева В.Г., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 3. О толщине стенок промышленных полых стеклянных микросфер // Пластические массы. 2021. №3–4. С. 32–36. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-32-36.
5. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 4. О кинетике разрушения полых стеклянных микросфер под действием гидростатического давления и методах повышения их прочности // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 44–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-44-46.

6. Байков А.В., Турусов Р.А., Трофимов А.Н., Плешков Л.В. Численное моделирование упругого поведения синтактовых композитов на основе полых стеклянных микросфер при растяжении // Проблемы прочности и пластичности. 2021. №1. С. 22–34. DOI: 10.32326/1814-9146-2021-83-1-22-34.
7. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств. // Конструкции из композиционных материалов» 2019. №3. С. 37–46. EDN PEGJYQ.
8. Резниченко Д.С., Симонов-Емельянов И.Д. Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов // Пластические массы. 2025. № 2. С. 10–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-10-15.
9. Симонов-Емельянов И.Д., Резниченко Д.С. Структура полимерной матрицы в дисперсных системах и обобщенная классификация полимерных композиционных материалов по типам структур // Пластические массы. 2025. №4. С. 26–31. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-26-31.
10. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов // СПб: Профессия. 2024. 280 с. ISBN 978-5-91884-134-1.
11. Харламова К.И., Симонов-Емельянов И.Д. / Максимальная плотность упаковки дисперсных частиц – основа для моделирования структуры полимерных композиционных материалов с заданной структурой и свойствами // Пластические массы. 2025. №4. С. 61–66. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-61-66.
12. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975. Т. 117, вып. 3. С. 401–435. DOI: 10.3367/UFNr.0117.197511a.0401.
13. Де Жен П.–Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров / пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица. М.: Мир. 1982. 368 с.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами // Материаловедение. 2020. №6. С. 37–44. DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-6-37-44.
15. Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В. Обобщенная зависимость вязкости дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. №4. С. 445–453. DOI: 10.31857/S0040357123040115
16. Фам К.З., Суриков П.В. Реологические свойства расплавов дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики // Материалы конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «ПОЛИМЕРЫ-2020»» Москва. 9–13 ноября 2020. С. 136. EDN: SLHGPK.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Кречетов Д.Д., Харламова К.И. / Проектирование составов и типов структур литевых дисперсно-наполненных термопластов с хорошей перерабатываемостью и высокой прочностью // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 10–12. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-10-12.
18. Кречетов Д.Д., Симонов-Емельянов И.Д. Структура, обобщенные параметры и реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов // Материаловедение. 2020. №9. С. 38–44. DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-9-38-44.
19. Кречетов Д.Д., Ковалева А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при различных температурах переработки // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 19–22. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22.
20. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / перевод с англ. 6-го изд. (Plastic Additives Handbook), под. ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. / СПб.: Профессия. 2016. 1088 с. ISBN: 978-5-91884-008-5.

Сравнительный анализ рыночных образцов компостируемых термопластичных пленок Comparative analysis of market samples of compostable thermoplastic films

Л.Н. СТУДЕНИКИНА, А.В. ПРОТАСОВ, А.А. МЕЛЬНИКОВ, Ю.М. НЕЧЁСОВА, Н.Ю. САННИКОВА

L.N. STUDENIKINA, A.V. PROTASOV, A.A. MELNIKOV, YU.M. NECHESOVA, N.Y. SANNIKOVA

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Lubov-churkina@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования трех рыночных образцов термопластичных пленок на основе различных полимеров (по данным предприятий-производителей): полимолочной кислоты (ПМК, ТУ), термопластичного крахмала (ТПК) и поливинилового спирта (ПВС). Исходные образцы представляли собой упаковочные пакеты толщиной 30 ± 5 мкм с маркировкой «компостируемый материал». Проведено ИК-спектрометрическое исследование образцов, подтверждающее заявленный состав. Деструктивные процессы в полимерных матрицах до и после биотических (естественный биоценоз почвы) и абиотических воздействий (влаги, повышенная и пониженная температура воздуха, ультрафиолетовое излучение) оценивали через прочностные показатели. Установлено, что ни один из исследуемых образцов в естественных почвенных условиях за 6 месяцев экспозиции не подвергся полному биораспаду. Также установлено, что материалы с маркировкой «компостируемые» по-разному реагируют на внешние факторы, что необходимо учитывать при их практическом применении. В частности, пленки на основе ПМК стабильны в водной среде, нечувствительны к нагреву и УФ-излучению; пленки на основе ПВС, напротив, имеют слишком низкую влагостойкость, но более устойчивы к УФ-излучению и нагреву. Материалы на основе крахмала могут обладать устойчивостью к биотическим и абиотическим факторам среды. Результаты указывают на необходимость учета условий эксплуатации и утилизации при выборе «компостируемых» материалов.

Ключевые слова: компостируемый пластик, термопластичные пленки, поливиниловый спирт, полилактид, термопластичный крахмал, устойчивость к биотическим и абиотическим факторам среды

The paper presents the results of a study of three market samples of thermoplastic films based on various polymers (according to manufacturing enterprises): polylactic acid (PLA), thermoplastic starch (TPS) and polyvinyl alcohol (PVA). The initial samples were packaging bags with a thickness of 30 ± 5 microns, labeled "compostable material". An IR spectrometric study of the samples was carried out, confirming the claimed composition. Destructive processes in polymer matrices before and after biotic (natural soil biocenosis) and abiotic influences (moisture, high and low air temperature, ultraviolet radiation) were assessed using strength indicators. It was found that none of the studied samples in natural soil conditions underwent complete biodegradation during the 6 months of exposure. It has also been found that materials labeled "compostable" react differently to external factors, which must be taken into account in their practical application. In particular, PLA-based films are stable in aqueous environments and insensitive to heat and UV radiation; PVA-based films, on the contrary, have too low moisture resistance but are more resistant to UV radiation and heat. Starch-based materials, despite their name, may be resistant to biotic and abiotic environmental factors. The results indicate the need to take into account the operating and disposal conditions when choosing "compostable" materials.

Keywords: compostable plastics, thermoplastic films, polyvinyl alcohol, polylactide, thermoplastic starch, resistance to biotic and abiotic environmental factors

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-67-71

Введение

В последние годы рынок компостируемой пластиковой упаковки демонстрирует значительный рост и, как ожидается, будет продолжать расширяться [1]. Основная доля производства компостируемых пленок в настоящее время приходится на такие полимеры как PLA (polylactic acid, полимолочная кислота, ПМК), PHBH (polyhydroxybutyrate, полигидроксibuтират), PBS (polybutylene succinate, полибутилена сукцинат, ПБС), PBAT (polybutylene adipate terephthalate, полибутилена адипата терефталат, ПБАТ). Эти полимеры демонстрируют хорошие потребительские свойства (прозрачность, прочность, влаго- и термостойкость и пр.), поэтому они находят широкое применение на практике. Значительную долю рынка занимают также компостируемые материалы на основе термопластичного крахмала (для производства пленок крахмал обычно подвергают компаундированию с полимерами, обеспечивающими эластичность материала) и материалы на основе поливинилового спирта (ПВС). Сырьем для получения компостируемой упаковки могут служить как возобновляемые природные биоресурсы, так и искусственно синтезированные вещества.

Компостируемая пластиковая упаковка, часто называемая био-разлагаемой, предназначена для разложения в условиях промыш-

ленного или домашнего компоста до безопасных для окружающей среды продуктов. Однако условия биодеструкции для различных видов компостирования могут существенно отличаться. ГОСТ Р 57432–2017 классифицирует условия компостирования на пресноводные аэробные, морские аэробные, анаэробные, почвенные, домашний компост, промышленный компост. Маркировка «компостируемый пластик» не дает информации о том, в каких именно условиях разлагается материал, и полимеры, разлагаемые в условиях «жесткого» промышленного компостирования, могут не разлагаться в условиях более мягкого бытового компостирования, тем более в естественных условиях окружающей среды (ОС).

Для оценки компостируемости упаковочных материалов применяют методики, описанные в стандартах ГОСТ Р ИСО 16929–2024, ASTM D533, ASTM D 6400–04, ISO 17088, EN 13432 (2000), включающие испытание исследуемых образцов в условиях аэробного термофильного промышленного компостирования сроком до 6 месяцев (следует отметить, что на стадии созревания компоста температура среды составляет не менее 60°C , а также искусственно поддерживаются оптимальные условия кислотности и влажности). Согласно указанным стандартам, основными требованиями к компостируемым пластикам являются: разложение за

6 месяцев не менее чем на 90%, безопасность для ОС продуктов деградации, а также безопасность остатков материала для процесса компостирования и полученного компоста. Критерием оценки разлагаемости материала чаще всего является его фрагментация на частицы не более 2 мм, определяемая методом ситового анализа.

Понятно, что условия промышленного компостирования существенно отличаются от условий естественного почвенного разложения (а также условий других природных экосистем). Чтобы гарантировать полную деградацию компостируемых пластиков, необходимо обеспечить их сбор и соответствующую утилизацию, что в современных условиях представляется весьма затруднительным. Между тем, в научно-технических источниках очень противоречивы данные о способности к естественной биodeградации полилактида, ПВС и других искусственно синтезированных полимеров.

ПМК – один из первых промышленно освоенных компостируемых пластиков, его разложение в условиях компостирования путем химического гидролиза изучено достаточно хорошо, однако роль микроорганизмов в разложении полилактида все еще не ясна [2]. Ряд исследований подтверждает, что микроорганизмы не усиливают разложение ПМК, и расщепление полимера происходит исключительно за счет абиотического гидролиза сложноэфирных связей в присутствии или отсутствии микроорганизмов, однако другие исследования предоставляют доказательства, свидетельствующие о существовании микробных ферментов, способных непосредственно разлагать высокомолекулярную ПМК [3]. В работе [4] было обнаружено, что в естественных почвенных условиях полилактид плохо поддается биологическому разложению.

В ряде исследований отмечаются сложности применения и почвенного разложения ПБС и ПБСА (полибутиленсукцинат-адипат), в частности, авторы [5] утверждают, что хрупкость, термическая нестабильность и недостаточная молекулярная масса ограничивают коммерческое использование ПБС, поэтому для улучшения его физико-механических свойств используют различные стратегии (сополимеризация, получение композитов и смесей), однако это может приводить к снижению эффективности биodeградации материала. В исследовании [6] отмечено, что высокая концентрация ПБСА может негативно влиять на почвенный микробиом, разные царства микроорганизмов по-разному реагируют на присутствие ПБСА.

ПВС получает все большее распространение на рынке водорастворимой упаковки и перспективен для создания на его основе биоразлагаемых материалов для различных отраслей [7]. Дискуссии о безопасности этого полимера для ОС ведутся длительное время. Считается, что ПВС – биоразлагаемый полимер, и ГОСТ Р 57432–2017 относит его к категории компостируемых пластиков, однако ряд исследователей ставит под сомнение его экобезопасность. Например, в работе [8] отмечено, что ПВС накапливается в почве и меняет ее состав, поэтому его следует считать загрязняющим веществом, нарушающим баланс экосистем. Авторы [9] утверждают, что, учитывая низкие скорости биоразложения ПВС в морских условиях, полимеры на его основе все еще требуют дальнейшего изучения. В работе [10] отмечено, что конечная биodeградация ПВС в значительной степени зависит от микробиоценоза окружающей среды, в которую он попадает, и в незагрязненных ПВС природных средах адаптированные бактерии могут отсутствовать.

Термопластичный крахмал (ТПК) является альтернативой синтетическим полимерам, однако в работе [11] отмечено, что простая пластификация не превращает крахмал в термопластичный материал, пока его не смешают с «упрочняющим» полимером, обеспечивающим эластичность материала (пленки из крахмала по причине его высокой ретроградации слишком хрупки). В качестве «упрочняющего» полимера при получении пленок ТПК могут применяться ПМК, ПВС, желатин, полигидроксibuтират и пр. [12]. Если в качестве ТПК применяются компаунды, то эффективность биodeградации материала зависит от способности каждого компонента к естественному разложению.

Исследование свойств материалов, позиционируемых как биоразлагаемые (компостируемые), а особенно – их способности к биodeградации в различных условиях ОС, с корреляцией натурных и лабораторных методов оценки биodeградации, является актуальной научно-практической задачей.

Целью работы является сравнительный анализ рыночных образцов компостируемых термопластичных пленок различного состава и оценка их поведения в естественных условиях окружающей среды.

Объекты и методы исследования

Для исследования были приобретены три вида термопластичных пленок с маркировкой «компостируемый материал», которые представляли собой упаковочные пакеты толщиной 30±5 мкм. По данным предприятий-производителей, пакеты были изготовлены из следующих полимеров: образец №1 – полимолочная кислота (ПМК, производитель NatureWorks LLC, США), образец №2 – поливиниловый спирт (ПВС, производитель Invisible, Гонконг), образец №3 – термопластичный крахмал (ТУ ВУ 690663770.008-2019).

Для определения функциональных групп в составе образцов применяли ИК-Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08» (Компания «Люмэкс» г. Санкт-Петербург) с программным комплексом «СпектраЛЮМ».

Водопоглощение (набухаемость по массе) определяли весовым методом. Из исходных пленок вырезали квадраты размером 2×2 см, высушивали в термошкафу в течение 24 ч при температуре 50±3°C, после сушки образцы охлаждали в эксикаторе с осушителем и взвешивали с точностью 0,0001 г. Далее помещали образцы в стеклянный стакан с дистиллированной водой комнатной температуры (20°C) так, чтобы они были полностью покрыты водой и не соприкасались между собой и стенками стакана, и выдерживали в течение заданного времени. Затем образцы вынимали из воды, промокали фильтровальной бумагой и взвешивали (время от момента извлечения до момента взвешивания не превышало 1 мин.). Водопоглощение вычисляли в процентах к массе высушенного образца.

Деструктивные процессы в полимерных матрицах до и после биотических и абиотических воздействий оценивали через прочностные показатели, которые определяли по ГОСТ 14236-81 с использованием разрывной машины РМ-50 (изготовитель ООО «МАШПЛАСТ») при скорости растяжения 100 мм/мин. Образцы пленки 100×10 мм вырезали в продольном и поперечном направлениях пленочного полотна. Обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения StretchTest.

Влияние абиотических факторов на прочностные показатели материалов оценивали после 50 ч непрерывного воздействия:

- 1) ультрафиолетового излучения (мощность 15 Вт, $\lambda = 254$ нм),
- 2) повышенной температуры воздуха ($t = 60^\circ\text{C}$),
- 3) отрицательной температуры воздуха ($t = \text{минус } 20^\circ\text{C}$),
- 4) водной среды ($t = 20^\circ\text{C}$).

Поведение материалов в естественных условиях окружающей среды оценивали стандартным почвенным тестом: из пакетов вырезали квадраты 10×10 см, которые подвергали экспозиции в полевых условиях в почве (чернозем типичный) на глубине от 15 до 20 см в теплый период года с периодическим увлажнением грунта. Через 6 месяцев проводили изъятие образцов, их визуальную оценку и определение прочности, если образец материала сохранял целостность.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены ИК-спектрограммы исследуемых образцов в области 500–5000 см⁻¹. Для образца №1 (рис. 1а) отмечены характерные пики в областях 2800–3000, 1700–1800, 1400–1450 см⁻¹, а также близкорасположенные пики в областях 1000–1300 и 600–800 см⁻¹ (характерные для связей C–C, C–H, C–H₂, C–O, C=O), что соотносится с известными данными о строении полилактида и результатами его ИК-спектрометрических исследований [13]. На спектре образца №2 (рис. 1б) отмечены пики в областях 2800–3000, 3200–3600, 1400–1450, 1700–1750 см⁻¹, а также расположенные близко пики в области 800–1500 см⁻¹, что соответствует наличию связей C–C, C–H, –OH, C–O, C=O, C–H₂, C–H₃ и соответствует строению поливинилового спирта с остаточными ацетатными группами [14]. Образец №3 (рис. 1в) показал пики связей в областях 2800–3000, 3200–3600, 1700–1800 см⁻¹, а также расположенные близко пики в области 700–1500 см⁻¹, что говорит о наличии –OH, C–O, C=O связей в углеродной цепочке, а пик в области 1750 см⁻¹, вероятнее всего, свидетельствует о наличии в

составе материала алифатических сложных эфиров (это может быть связано с химической модификацией крахмала либо его компандированием с полиэфиром, например, ПМК).

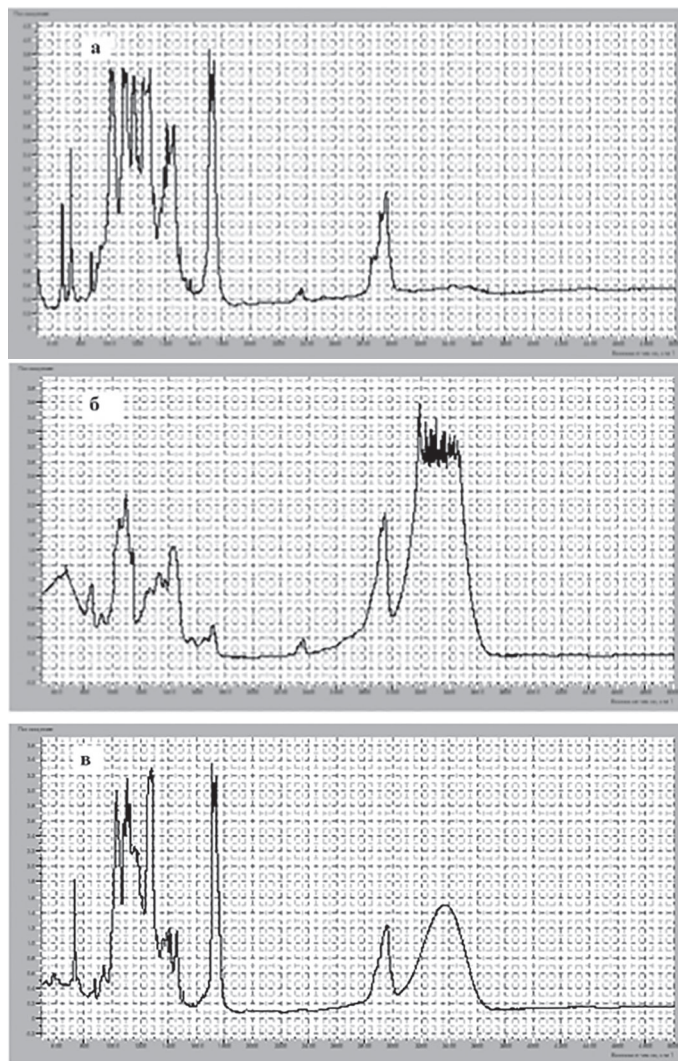


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: а – образец №1, б – образец №2, в – образец №3.

Скорость биодеструкции компостируемых пленок зачастую определяется их способностью к сорбции воды и интенсивностью водопоглощения, т.к. необходимым условием жизнедеятельности микроорганизмов является водная среда. Проникновение водных растворов в массу или как минимум в поверхностные слои изделия, подвергающегося биодegradации, является необходимой стадией, хотя даже высокие значения способности материала к сорбции воды и диффузии водяного пара не гарантируют эффективности его биоразложения, поскольку многие набухающие полимеры являются биостойкими [15].

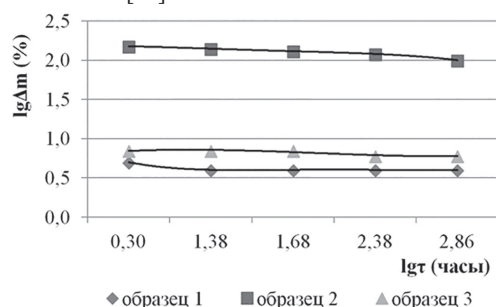


Рис. 2. Набухание (по массе) образцов №1, №2 и №3 в воде при $t = 20^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены зависимости набухаемости исследуемых пленок в воде ($t = 20^\circ\text{C}$) по изменению массы образца в течение одного месяца экспозиции. Установлено, что для образцов №1 и №3 набухание в воде составляет 4% и 7% соответственно, при этом показатель стабилен в течение всего времени экспозиции. Гидролитической деструкции, сопровождающейся снижением массы образца при длительном вымачивании, не наблюдали. Для

образца на основе ПВС набухаемость по массе достигает максимума (150%) за несколько минут экспозиции, и далее наблюдается сорбционное равновесие с постепенным снижением массы образца, очевидно связанным с гидролитической деструкцией ПВС и вымыванием низкомолекулярных продуктов.

Известно [16], что полилактид является гидрофобным ненабухающим полимером, для которого при протекании гидролиза молекулярная масса обычно уменьшается быстрее, чем масса образца (это связано с тем, что продукты разложения с $M > 1000$ не растворяются в воде и остаются в объеме полимера). ПВС, напротив, гидрофильный набухающий полимер, но его растворимость в воде лимитируется содержанием ВА-групп либо наличием межмолекулярной «сшивки» [7]. Марки ПВС, содержащие менее 10 масс.% ВА-групп, либо «сшитый» ПВС, не способны растворяться в воде при температуре 20°C и, следовательно, в реальных объектах окружающей среды.

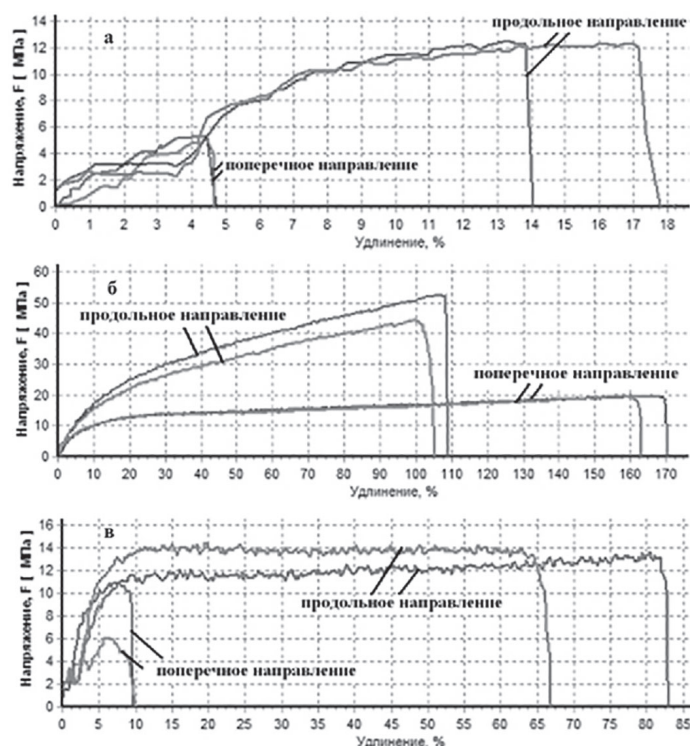


Рис. 3. Анизотропия прочностных показателей исследуемых образцов: а) образец №1, б) образец №2, в) образец №3.

На сегодняшний день одним из наиболее часто применяемых способов оценки деструкции материалов является оценка их прочностных показателей до и после внешних воздействий. Следует учитывать, что различная кратность вытяжки пленки при формировании полотна (например, раздуве рукава) по продольному и поперечному направлению формирования (технологическая анизотропия) приводит к анизотропии прочностных свойств пленок [17]. Она проявляется в различном поведении пленок при испытаниях на растяжение в продольном и поперечном направлениях полотна, что отчетливо видно на рис. 3 (для демонстрации сходимости результатов на каждой диаграмме представлены зависимости для двух параллельных испытаний одного и того же материала).

Определение параметров прочности (σ_r – напряжение при разрыве, МПа, и ε_r – относительное удлинение при разрыве, %) проводили по двум направлениям формирования полотна: продольному (σ_{r1} и ε_{r1}) и поперечному (σ_{r2} и ε_{r2}). Т.к. технологические параметры получения пленок (кратность раздува, кратность вытяжки) неизвестны, делать выводы об их влиянии на исследуемые параметры не представляется возможным. Отношение (σ_{r1}/σ_{r2}) для образцов №1, №2 и №3 составило соответственно 2,4, 2,5, 1,6, а отношение $\varepsilon_{r1}/\varepsilon_{r2}$ для образцов №1, №2 и №3 составило соответственно 3,6, 0,6 и 7,5.

Интересно отметить, что у образцов №1 и №3 весьма схожи диаграммы растяжения. В совокупности с данными ИК-спектроскопии и комплексной оценкой свойств материалов резонно предположить, что образец №3 может являться компандом ПМК и крахмала. Повышение прочности образца №3 в сравнении с образцом №1

Таблица 1. Прочностные показатели исследуемых образцов до и после внешних воздействий.

Параметр	Фактор внешнего воздействия*	Значение для образца **		
		№1	№2	№3
Прочность при разрыве, МПа	Исходный образец ¹	12	20	14
	Воздействие воды ²	11	–	12
	Воздействие повышенной температуры ³	7	26	11
	Воздействие отрицательной температуры ⁴	12	18	13
	Воздействие ультрафиолетового излучения ⁵	8	24	12
	Воздействие почвенного биоценоза ⁶	–	5	4
Относительное удлинение при разрыве, %	Исходный образец ¹	25	150	50
	Воздействие воды ²	23	-	55
	Воздействие повышенной температуры ³	20	90	40
	Воздействие отрицательной температуры ⁴	25	140	50
	Воздействие ультрафиолетового излучения ⁵	22	120	30
	Воздействие почвенного биоценоза ⁶	–	5	10

* *Примечание:*
1 – рыночный образец упаковочной пленки, кондиционированной на воздухе в течение 24 часов при н.у.;
2 – образец, подвергнутый экспозиции в воде при температуре 20°С в течение 50 ч;
3 – образец, подвергнутый термостатированию в среде воздуха в сухом состоянии при $t = 60^{\circ}\text{C}$ в течение 50 ч;
4 – образец, подвергнутый заморозке при температуре минус 20°С в течение 50 ч;
5 – образец, подвергнутый УФ-облучению при н.у. в течение 50 ч;
6 – образец, подвергнутый экспозиции в почве в естественных условиях в течение 6 мес.;
**прочерк в таблице означает, что состояние образца не позволяет провести испытание (образец рвется в руках /слишком хрупко/ слишком малы фрагменты для исследования).

в этом случае может объясняться влиянием тонкодисперсного наполнителя, совместимого с матрицей, либо наличием дополнительных технологических добавок, либо многослойностью пленки.

В таблице 1 представлены показатели прочности при разрыве исследуемых пленок: исходных и подвергнутых абиотическим воздействиям влаги, повышенной и отрицательной температуры воздуха, УФ-облучению, а также биотическому воздействию почвенного биоценоза.

Из таблицы 1 видно, что водная среда и отрицательная температура не оказывают существенного воздействия на образец №1, при этом УФ-излучение и повышенная температура значительно снижают его прочностные показатели (на 33% и 42% соответственно), вероятно, за счет фото- и термоокислительной деструкции сложноэфирных связей ПМК. Известно, что УФ-излучение значительно снижает степень кристалличности ПМК, в исследованиях [18, 19] установлено, что уже после 10 часов УФ-облучения, прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве заметно снижаются; а после 25 часов воздействия происходит охрупчивание. ПВС более устойчив к УФ-излучению благодаря способности гидроксильных групп к рекомбинации. Известно, что воздействие ультрафиолетового излучения приводит к дегидратации с последующей деструкцией макромолекул ПВС, которая вызывает образование первичных радикалов с последующим протеканием цепных радикальных процессов, но в то же время возникновение радикалов может приводить к образованию поперечных связей между макромолекулами [19]. Из данных табл. 1 видно, что прочность образца №2 после воздействия УФ-облучения возросла на 20%, при этом удлинение снизилось также на 20%, что может свидетельствовать о межмолекулярной сшивке. Также отмечено, что прочность образца №2 увеличилась на 30%, а удлинение снизилось на 40% после воздействия повышенной температуры. Это, вероятно, связано с удалением остаточной влаги из материала, которая является для ПВС пластификатором. При погружении в воду с $t = 20^{\circ}\text{C}$ образец №2 теряет свою форму и прочностные показатели, однако полной деструкции не наблюдается, материал переходит в устойчивое гелеобразное состояние. Отрицательная температура не оказывает существенного влияния на образец №2. Образец №3 демонстрирует наибольшую стойкость ко всем исследуемым абиотическим факторам, и некоторую схожесть с поведением образца №1. Если допустить, что образец ТПК является компаундом ПМК и крахмала, то можно предположить, что крахмал повышает стойкость материала на основе ПМК к УФ-излучению и повышенной температуре. Следует учитывать, что устойчивость рыночных образцов пленки к воздей-

вию УФ-излучения зависит от наличия в составе добавок-светостабилизаторов, поэтому оценка УФ-воздействия на деструкцию исследуемых образцов затруднительна.

На рис. 4 показаны образцы на момент начала (а) и окончания (б) почвенного теста, длительность 6 мес. в теплый период года (с апреля по октябрь 2024 г.). Визуальная оценка выявила для образца №1 значительную фрагментацию и потерю около половины площади образца материала; для образца №2 – сохранение целостности формы, но при этом изменение его структуры (наличие сквозных пор размером от 10 до 100 мкм по всей площади образца на расстоянии 5–10 мм друг от друга, что, видимо, связано с неравномерной гидро-биодеструкцией аморфных и кристаллических областей полимера и согласуется с данными исследования [20]; для образца №3 – сохранение формы и структуры материала, наличие некоторых дефектов, связанных с изъятием образца из почвы. Однако значительное снижение прочностных показателей образцов №2 и №3 (табл. 1) говорит о медленно протекающих деструктивных процессах.

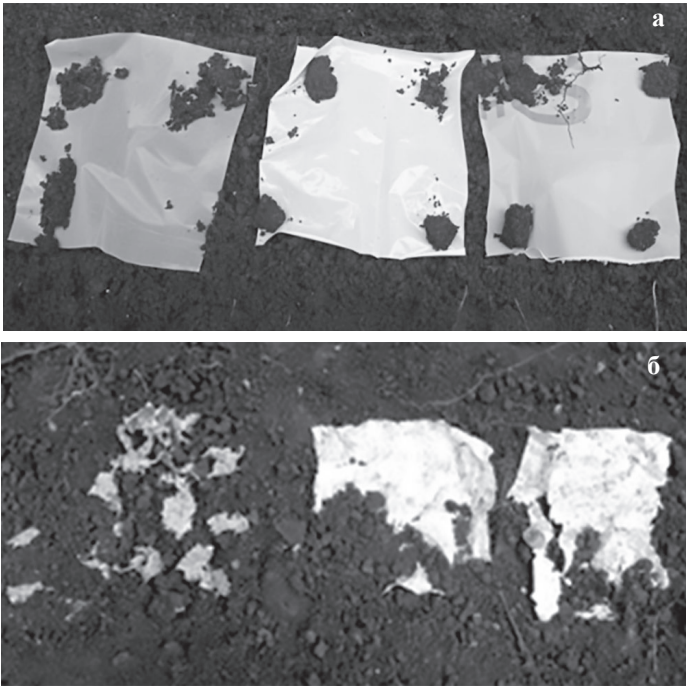


Рис. 4. Образцы на момент начала (а) и окончания (б) почвенного теста, слева направо: образец №1, образец №2, образец №3.

Заключение

Таким образом, ни один из исследуемых образцов в естественных почвенных условиях за 6 месяцев экспозиции не подвергся полному биораспаду, что согласуется с литературными данными о несоответствии поведения ПМК, ПВС, ТПК в условиях промышленного компостирования и в реальных условиях ОС. Также установлено, что материалы с маркировкой «компостируемые» по-разному реагируют на внешние факторы, это необходимо учитывать при их практическом применении. В частности, пленки на основе ПМК стабильны в водной среде, но чувствительны к нагреву и УФ-излучению; пленки на основе ПВС, напротив, имеют слишком низкую влагостойкость, но более устойчивы к УФ-излучению и нагреву. Материалы на основе крахмала, несмотря на отнесение по ГОСТ Р 57432-2017 к биоразлагаемым, могут обладать устойчивостью к биотическим и абиотическим факторам среды. Результаты указывают на необходимость учета условий эксплуатации и утилизации при выборе «компостируемых» материалов.

Литература

1. Taneepanichskul N., Hailes H. C., Miodownik M. Automatic identification and classification of compostable and biodegradable plastics using hyperspectral imaging // *Front. in Sustainability*. 4:11259542023. DOI: 10.3389/frsus.2023.1125954.
2. Karamanlioglu M., Robson G.D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. P. 2063–2071. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004.
3. Sangwan P., Wu D.Y. New Insights into Polylactide Biodegradation from Molecular Ecological Techniques // *Macromolecular Bioscience*. 2008. Vol. 8. P. 289–366. DOI: 10.1002/mabi.200700317.
4. Ertiletskaya N., Sukhanova A., Prokopchuk Yu. [et al.] Investigation of Biodegradation of Polylactide Product Samples under Various Temperature and Soil Conditions // *BIO Web of Conferences*. 2023. Vol. 67. Art. 03016. DOI: 10.1051/bioconf/20236703016.
5. Tang Y., Bian X., Zhang X. [et al.] Bio-based poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends with enhanced toughness: a reactive compatibilization strategy // *Polymer Chemistry*. 2022. Vol. 13, Iss. 17. P. 2489–2501. DOI: 10.1039/D2PY00204C.
6. Tanunchai B., Juncheed K., Wahdan S.F.M. [et al.] Analysis of microbial communities in soil-poly(butylene succinate) systems using high-resolution molecular methods // *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 856, Part 2. Art. 159213. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159213.
7. Студеникина Л.Н. Сорбция водяного пара композитами на основе низкогидролизованного поливинилового спирта и полисахаридов различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, №4. С. 512–519. DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12407.
8. Julinová M., Vaňharová L., Jurča M. Water-soluble Polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues: A brief review // *Journal of Environmental Management*. 2018. Vol. 228. P. 213–222. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
9. Alonso-López O., López-Ibáñez S., Beiras R. Assessment of Toxicity and Biodegradability of Poly(vinyl alcohol)-Based Materials in Marine Water // *Polymers (Basel)*. 2021. Vol. 13, N21. Art. 3742. DOI: 10.3390/polym13213742.
10. Chiellini E., Corti A., D'Antone S. [et al.] Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) Based Materials // *Progress in Polymer Science*. 2003. Vol. 28, N6. P. 963–1014. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
11. Surendren A. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives // *Green Chem*. 2022. Vol. 24. P. 8606–8636. DOI: 10.1039/D2GC02169B.
12. Студеникина Л.Н., Коленко И.В., Углова В.Е. [и др.] Технологические аспекты получения материалов на основе термопластичного крахмала // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2024. Т. 86, №2 (100). С. 284–289. DOI: 10.20914/2310-1202-2024-2-284-289.
13. D'Avila Carvalho Erbetta C., José Alves R., Magalhães Resende J. [et al.] Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2012. Vol. 3. P. 208–225. DOI: 10.4236/jbnt.2012.32027.
14. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М. [и др.] Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. 304 с. ISBN: 5-7245-0050-7.
15. Штильман М.И. Биодegradация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. 2015. Т. 8, №2. С. 113–130. DOI: 10.17516/1997-1389-2015-8-2-113-130.
16. Трофимчук Е.С., Поцелеев В.В., Хавпачев М.А. [и др.] Пористые материалы на основе полилактида: получение, особенности гидролитической деструкции и области применения // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2021. Т. 63, №2. С. 190–211. DOI: 10.31857/S2308114721020102.
17. Ольхов А.А., Власов С. В., Иорданский А.Л. [и др.] Влияние анизотропии на деградацию экструзионных саморазрушающихся полимерных пленок // Пластические массы. 2015. №1–2. С. 51–55. EDN: TKLWBL.
18. Белый В.А., Кузиванов И.М., Федорова И.В. [и др.] Оценка фотопротекторного действия терпенофенолов при защите полилактида от УФ-С излучения // Теоретическая и прикладная экология. 2022. №3. С. 26–33. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-3-026-033.
19. Некрасова Н.В., Хлебникова О.А., Ломовской В.А. [и др.] Исследование поведения водных растворов поливинилового спирта под воздействием ультрафиолетового излучения // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85, №1. С. 71–76. DOI: 10.31857/S0023291222600584.
20. Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. [и др.] Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, №1. С. 25–35. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.



ЭРИК ЛЕОНИДОВИЧ КАЛИНЧЕВ

1932–2025

В ноябре 2025 года на 93-м году жизни скончался выдающийся ученый и организатор промышленности пластмасс и переработки полимеров в нашей стране Эрик Леонидович Калининцев.

Эрик Леонидович Калининцев – доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, отличник химической промышленности СССР, член совета Союза переработчиков пластмасс.

Вклад Эрика Леонидовича Калининцева в российскую полимерную науку трудно переоценить.

В 1956 г. Э.Л. Калининцев окончил Московский институт химического машиностроения по кафедре «Оборудование для получения пластических масс и резины» и поступил на работу в Научно-исследовательский институт пластмасс (НИИПМ), и вся дальнейшая его жизнь была связана с родным институтом.

Начало его профессиональной деятельности совпало с началом развития Большой Химии в Советском Союзе. Многие новые полимерные материалы и изделия специальной техники рождались в творческих поисках и фундаментальных научных исследованиях в лабораториях НИИПМ при участии Э.Л. Калининцева.

С 1959 г. под руководством Э.Л. Калининцева коллектив специалистов проектно-конструкторских институтов и машиностроительных заводов в Одессе и Хмельницком впервые в СССР создавал новое оборудование для переработки термопластов и реактопластов литьем под давлением. Впервые в нашей стране в 1962 г. была создана литьевая машина с обратной связью и системой автоматического регулирования, которая на многие годы опередила аналогичные разработки передовых мировых фирм.

Специалистами НИИПМ, Дзержинского ПО «Пластик» и Дзержинского завода химического машиностроения «Заря» при непосредственном участии Эрика Леонидовича Калининцева были проведены системные исследования и организовано первое в стране производство тонких пленок из поликарбоната, которые нашли применение в электронной промышленности.

Э.Л. Калининцев вместе со специалистами НИИПМ, Московского института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Гипропласта и Свердловского завода пластмасс впервые в нашей стране создали производство тонких порошков из полиамидных материалов.

Научная деятельность Эрика Леонидовича была основой его многочисленных практических достижений и внедрений. Он достаточно быстро защитил кандидатскую и докторские диссертации. Обширные знания, эрудиция, нестандартное мышление, коммуникабельность, умение находить соратников и сплачивать разных людей в творческие коллективы позволяли ему быстро и рационально добиваться поставленных целей.

Педагогическая деятельность Э.Л. Калининцева была связана с МИТХТ им. М.В. Ломоносова, где на кафедре технологии переработки пластмасс он читал лекции и вел семинарские занятия, готовил высококвалифицированных молодых инженеров химиков-технологов по переработке пластмасс.

Его научные исследования и работы в области разработки новых методов оценки комплекса технологических свойств пластических масс позволили реализовать в Тульском филиале ОКБА «Химавтоматика» производство новых реологических приборов для определения показателя текучести расплава и термостабильности, ротационные вискозиметры для определения вязкости растворов и расплавов полимеров.

Эрик Леонидович Калининцев заложил фундаментальные основы технологии переработки термопластичных полимеров, которые он изложил в своей книге «Свойства и переработка термопластов» (в соавторстве с Мариной Борисовной Саковцевой).

Блестящий ученый воспитал целую плеяду талантливых учеников, работы которых до настоящего времени актуальны. Можно упомянуть работы Б.Е. Восторгова, М.Л. Кацевмана и многих других. Его ученики в настоящее время – успешные руководители разного уровня, эффективно совершенствующие технологию полимеров и композитов.

Профессор Э.Л. Калининцев – автор семи монографий, более 300 научных трудов и авторских свидетельств на изобретения, а также учебников по методам переработки, структуре и свойствам полимерных материалов, по которым и сегодня учатся студенты и готовятся специалисты по переработке пластмасс.

Многие годы профессор Э.Л. Калининцев занимался просветительской работой, в 1970 г. он организовал в НИИПМ Университет экономических и технических знаний, который возглавлял до 1987 г.

В 1987 г. Эрик Леонидович организовал и возглавлял до 1992 г. кафедру «Новой техники и прогрессивной технологии» в Московском институте повышения квалификации руководящих работников и специалистов химической промышленности, на которой повышали свою квалификацию специалисты высшего звена руководящих работников химической отрасли.

Более 60 лет Эрик Леонидович Калининцев был активным членом редколлегии нашего журнала «Пластические массы», активно формируя рубрику по оборудованию и процессам переработки полимерных материалов.

Мы простились с Эриком Леонидовичем Калининцевым – выдающимся организатором полимерной технологической науки и промышленности, талантливым ученым, педагогом, руководителем. Но память о коллеге и друге останется в наших сердцах, а дело его продолжится в делах его учеников.

Редакция и редакционная коллегия журнала «Пластические массы» выражают искренние соболезнования родным и близким Эрика Леонидовича.