

2026

№2

апрель

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Юбилей		
◇ 90 лет Всеволоду Васильевичу Абрамову. <i>Поздравляем!</i>	3	
Структура и свойства		
◇ Исследование стойкости материалов на основе полимочевины при гидроабразивном воздействии. <i>Ю.Ю. Федоров, Т.М. Соловьев, О.Н. Буренина</i>	5	
◇ Влияние типа сомомера в составе ЛПЭНП на реологические свойства расплавов и механические показатели плоских пленок. <i>О.И. Абрамушкина, П.В. Суриков, Г.С. Зернов</i>	8	
Синтез и технология		
◇ Синтез и свойства сополимеров на основе полиэфирэфиркетона с регулируемой степенью кристалличности. <i>А.А. Жанситов, К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, М.У. Шокумова, А.Х. Оразаев, И.Д. Симонов-Емельянов, С.Ю. Хаширова</i>	13	
◇ Синтез сополимеров акрилонитрила с бутилакрилатом в гетерофазных условиях: термическое поведение и реология расплавов. <i>Р.В. Томс, Д.А. Исмаилов, М.А. Мариничев, К.А. Киришинов, А.Ю. Гервальд, Е.В. Черникова, А.В. Плуталова, Н.И. Прокопов</i>	17	
Анализ и методы расчёта		
◇ Влияние состава дисперсий полиуретана на твердость композиционных полировальных материалов. <i>О.В. Кожевникова, Н.И. Годин, А.Ю. Жалыбина, А.С. Сорокина, А.В. Дедов</i>	23	
◇ Воздействие слабого магнитного поля на фазовые переходы типа расплав – кристалл в кремнийорганическом полимере СКТВ-1 в неоднородном температурном поле. <i>Н.Н. Матвеев, К.В. Жужукин, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова</i>	27	
◇ Квантово-химический расчёт олефинов, разветвленных в β -положении в толуоле, методом DFT. <i>В.А. Бабкин, А.В. Чулкова, А.П. Сеничкина, Е.Д. Сбойчакова, Д.С. Андреев, Н.С. Минаев, В.С. Белоусова, М.И. Арцис, А.Е. Харлов, Е.С. Титова</i>		30
◇ Воздухопроницаемость композиционных материалов, армированных нетканым иглопробивным полотном. <i>В.К. Нгуен, О.В. Кожевникова, А.В. Дедов</i>		34
Сырье и вспомогательные материалы		
◇ Пластификаторы сополимеров акрилонитрила: современные тенденции и перспективы (обзор). <i>Р.В. Томс, А.Ю. Гервальд, К.А. Киришинов, Д.А. Исмаилов, М.А. Мариничев, Е.В. Черникова, Н.И. Прокопов</i>		38
◇ Влияние типа углеродных нанотрубок на структурные характеристики полимерных композиций. <i>С.Ю. Воронина, О.В. Семенуха, В.Д. Ворончихин</i>		45
Переработка		
◇ Получение ненасыщенных полиэфирных смол на основе отходов, образующихся при аддитивном производстве изделий из полиэтилентерефталат-гликоля. <i>Г.О. Сторожек, М.Б. Аликин, Д.И. Сон, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров</i>		49
Информация		
◇ Приглашаем вас принять участие в V Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеевых и конструкционных полимерных материалов: сырьё, технологии, применение» («Адгезивы-2026»)		52

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

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

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., член-корр. РАН
А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН
И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф., член-корр. РАН

С.Ю. Хаширова

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 28.04.2026 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

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

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 339

Возрастное ограничение **16+**

Цена свободная



Всеволоду Васильевичу Абрамову 90 лет.

Поздравляем с юбилеем!

Всеволод Васильевич Абрамов – известный российский инженер-химик-технолог, ученый и педагог, один из выдающихся организаторов промышленности переработки пластмасс в СССР и России.

Вся долгая и плодотворная жизнь Всеволода Васильевича связана с полимерами и технологией переработки пластмасс в изделия различного назначения и организацией в стране новых высокотехнологичных производств, направленных на обеспечение технологического суверенитета и нашей безопасности.

Родился Всеволод Васильевич 11 марта 1936 года в городе Орехово-Зуево Московской области. В 1950 году после окончания седьмого класса поступил в Орехово-Зуевский химико-механический техникум и успешно окончил его по специальности «Механика химических производств».

Прекрасное высшее образование Всеволод Васильевич получил в Московском институте химического машиностроения (специальность – инженер-механик) и во всемирно известном Дрезденском Техническом Университете (г. Дрезден, Германия), куда был направлен для завершения учебы (1962 г.) по специальности «Технология переработки пластмасс».

После окончания вуза (1963 год) первым местом работы В.В. Абрамова был НИИПМ им. Г.С. Петрова, который являлся ведущим научно-исследовательским институтом страны в области создания и переработки полимеров. В НИИПМ в группе по технологии переработки пластмасс проводили комплексные исследования по новым методам формования изделий из пластмасс, в которых активное участие принимал старший инженер В.В. Абрамов.

С 1964 по 1972 г. он уже возглавляет технический отдел Загорского опытного завода пластмасс (г. Загорск, Московская обл.), а затем становится его главным инженером.

В условиях промышленного производства Всеволод Васильевич продолжает научные исследования, не теряет научные связи с НИИПМ, организывает новые опытные производства по переработке пластмасс – производство полимерных пленок, литьевых изделий, по сварке полимеров и т.д.

Результатом научно-организационной деятельности являлась кандидатская диссертация (технические науки) на тему: «Исследование влияния процесса литья под давлением на анизотропию свойств изделий из термопластов», которую Всеволод Васильевич Абрамов под руководством Ивана Федоровича Канавца защитил в РХТУ им. Д.И. Менделеева в 1970 году.

В стране с каждым годом область переработки пластмасс разрасталась, становилась все более значимой, и в 1970 году в Москве впервые создается новое научно-производственное объединение «Пластик» (НПО «Пластик»), которое призвано объединить науку и производство изделий из пластмасс в единую систему.

С 1972 по 2002 г., сначала в должности первого заместителя генерального директора НПО «Пластик», а затем и генерального директора Всесоюзного научно-исследовательского и конструкторско-технологического института – НПО «Пластик» – 30 лет активной деятельности Всеволода Васильевича Абрамова в этом институте.

В первые годы работы В.В. Абрамова в НПО «Пластик», наверное, не существовало ни одной проблемы в стране в области переработки пластмасс, будь то производство, прикладная или фундаментальная наука, которую Всеволод Васильевич бы не решил и не претворил в реальные дела. Это и создание армированных напорных шлангов, термоусадочных трубок и ориентированных пленок, листов из термопластов, армированных сеткой многослойных пленок, головных образцов новейшего оборудования и множество других пионерских процессов в переработке пластмасс.

Благодаря его активной позиции и организаторским способностям, в НПО «Пластик» создавались новые научно-исследовательские лаборатории, оснащенные современным лабораторным и опытным оборудованием, проводились исследования в области создания новых образцов оборудования, полимерных материалов и композитов, экономических исследований, информационного обслуживания отрасли переработки пластмасс.

На базе теоретических исследований в области технологии переработки пластмасс В.В. Абрамов руководил и принимал непосредственное участие в новейших разработках. Новые оригинальные решения позволили создать высокоэффективные технологические процессы литья под давлением изделий, которые ранее не удавалось получить с требуемым качеством. Созданию научных основ прогрессивной технологии производства изделий литьем под давлением посвящена его докторская диссертация, которую он успешно защитил в 1984 году в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, не оставляя основной производственно-административной деятельности. Ему была присуждена ученая степень доктора технических наук.

В.В. Абрамовым опубликовано более 180 научных работ и 30 авторских свидетельств и патентов РФ на изобретения в области переработки пластмасс.

В это же время, с 1984 по 1998 г., Всеволод Васильевич Абрамов много внимания уделяет научно-педагогической деятельности, подготовке молодых высококвалифицированных кадров на кафедре переработки пластмасс МХТИ им. Д.И. Менделеева. В 1985 году решением ВАК СССР ему присвоено ученое звание «профессор».

В девяностых годах 20-го века, в новых условиях «перестройки» и рыночной экономики, были утрачены связи управления с

ведущими предприятиями и промышленностью переработки пластмасс, необходимо было принимать меры для консолидации усилий технического сообщества по сохранению и дальнейшему развитию переработки пластических масс в России.

В 1995 г. Всеволод Васильевич по линии ТАСИС ЕС едет на стажировку по рыночной экономике для топ-менеджеров в Бельгию и Германию. Блестящее знание немецкого и английского языков, техническая эрудиция, коммуникабельность – все это способствовало получению и усвоению новых знаний для управления промышленностью переработки пластмасс в новых экономических условиях в стране.

С 2002 по 2016 гг. В.В. Абрамов занимает должность заместителя генерального директора ООО «Пластсупер».

Всеволод Васильевич Абрамов становится лидером в объединении ведущих ученых, организаторов промышленности, директоров ведущих заводов страны, химиков-технологов, и в 2006 году становится инициатором создания организации «Объединение переработчиков пластмасс» (в настоящее время «Союз переработчиков пластмасс»).

В.В. Абрамов был избран Председателем Совета Объединения переработчиков пластмасс, в котором работал в течение 10 лет (с 2006 по 2016 гг.), а в настоящее время является вице-президентом Союза переработчиков пластмасс и продолжает работать в самых разных сферах производства и применения пластмасс.

Много сил и энергии Всеволод Васильевич Абрамов уделяет организации и проведению «Конгрессов переработчиков пластмасс», а также конференций и семинаров по переработке пластмасс в стране.

В начале 2000-х годов основное внимание В.В. Абрамов уделял актуальным вопросам утилизации отходов полимерных материалов и изделий из них в России.

В 2003 году Всеволод Васильевич разрабатывал общую «Концепцию утилизации полимерных отходов» для Москвы. До настоящего времени он активно пропагандирует наиболее рациональные системы «экономики замкнутого цикла» в области переработки пластмасс, посещает заводы по сортировке отходов, проводит консультации, делает экспертные оценки состояния отрасли переработки отходов.

Всеволод Васильевич продолжает оказывать техническую помощь предприятиям по переработке пластмасс, читать лекции по методам переработки пластмасс слушателям программ повышения квалификации специалистов отрасли и на собственных жизненных примерах передавать опыт научно-практической и производственной деятельности молодому поколению химиков-технологов.

Многие годы Всеволод Васильевич Абрамов – бессменный заместитель главного редактора нашего журнала «Пластические массы», управляет его технической политикой, направляя ее к высоким научным достижениям и технологическому успеху России.

От всего сердца поздравляем нашего дорогого Всеволода Васильевича Абрамова с юбилеем! Желаем здоровья, жизненной энергии и дальнейшего плодотворного труда на благо любимой полимерной науки!

Редакционная коллегия журнала «Пластические массы»

Исследование стойкости материалов на основе полимочевины при гидроабразивном воздействии

Study of the resistance of polyurea-based materials to hydroabrasive effects

Ю.Ю. ФЕДОРОВ, Т.М. СОЛОВЬЕВ, О.Н. БУРЕНИНА

YU.YU. FEDOROV, T.M. SOLOVIEV, O.N. BURENINA

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

Проведены исследования стойкости полимочевинных покрытий к воздействию гидроабразивной среды, содержащей 60 масс.% карбида кремния с дисперсностью частиц 1–3 мм и 40 масс.% воды. Эксперименты проведены согласно СТО 52483924-001-2026. Продолжительность каждого эксперимента – 1 час, скорость вращения образцов – 400 об/мин, размеры образцов – 50×50×2 мм. Результаты исследований показали, что максимальной стойкостью обладают полимочевины типа Экстраплан-501 производства Huntsman-NMG. Достаточно высокие показатели стойкости характерны также для полимочевин производства АО «Химтраст». Стойкость указанных материалов превышает стойкость ранее исследованных сверхвысокомолекулярного полиэтилена GUR 4150, полимочевины Elastocoat C6335/134 и полиуретана ЭП СКУ ПТ-74.

Ключевые слова: покрытие, полимер, полимочевина, гидроабразивостойкость, долговечность

The resistance of polyurea coatings to the effects of a hydroabrasive medium containing 60 wt.% silicon carbide with a particle size of 1–3 mm and 40 wt.% water was studied. Experiments were carried out according to STO 52483924-001-2026. The duration of each experiment was 1 hour, the rotation speed of the samples was 400 rpm, and the dimensions of the samples were 50×50×2 mm. According to the research results, Huntsman-NMG's Extraplan-501 polyureas have the highest resistance. Polyureas produced by Khimtrust JSC also have fairly high resistance properties. The resistance of these materials exceeds the resistance of the previously studied ultra-high molecular weight polyethylene GUR 4150, polyurea Elastocoat C6335/134 and polyurethane EP MCS PT-74.

Keywords: coating, polymer, polyurea, water-abrasive resistance, durability

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-5-7

Введение

Защита от гидроабразивного воздействия является одной из актуальных задач повышения долговечности деталей машин, механизмов и технологического оборудования, эксплуатирующихся в горнодобывающей промышленности, особенно в процессах переработки и обогащения минерального сырья. Определение показателей стойкости защитных материалов и покрытий к гидроабразивному воздействию в лабораторных условиях является необходимым при выборе наиболее перспективных рецептурных составов для дальнейшего применения.

Наиболее широко в настоящее время в качестве защитных материалов и покрытий используют резины на основе натурального каучука и износостойкие марки стали и чугуна. Ранее проведенные исследования [1] показали перспективность применения для этих целей сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полиуретана и полимочевины. Наибольшую стойкость в лабораторных исследованиях показал сверхвысокомолекулярный полиэтилен GUR 4150. Полимочевина Elastocoat C6335/134 и полиуретан ЭП СКУ Т-74 тоже показали достаточно высокую стойкость. Несмотря на высокую износостойкость СВМПЭ, возможности его

применения достаточно ограничены, так как его закрепление на защищаемую поверхность возможно только механическими способами. Поэтому при продолжении работ были изучены различные марки полимочевины, покрытия из которых могут наноситься на металлические поверхности путем напыления с применением специального оборудования и вручную при помощи кисти или валика.

Объекты исследования

Исследованиям были подвергнуты покрытия из следующих образцов полимочевин: «Химтраст ПМ твердая» и «Химтраст ПМ стандартная» (производство АО «Химтраст», г. Нижнекамск), Starflex HR-E (производство предприятия MPM-Russia, г. Екатеринбург), «Экстраплан 501» (производство ЗАО «Хантсман-НМГ», г. Обнинск), PUA-100 и PUA-400 (производство компании RUITU, КНР). Их основные физико-механические характеристики представлены в табл. 1 (данные были взяты с официального сайта производителя испытанных полимочевин).

В целом можно отметить, что полимочевины «Химтраст ПМ твердая», «Химтраст ПМ стандартная» и «Экстраплан 501» имеют близкие значения по таким показателям, как прочность при

Таблица 1. Основные физико-механические характеристики образцов полимочевин.

Марка	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А	Стойкость к истиранию по Таберу, мг
Химтраст ПМ твердая	19–21	300–400	90–100	28,6 (Н-18, 1000 г, 1000 об.)
Химтраст ПМ стандартная	18–20	350–450	85–95	47 (Н-18, 1000 г, 1000 об.)
Starflex HR-E	14	600	70–80	40 (Н-22, 1000 г, 1000 об.)
Экстраплан 501	20	350	96	156 (Н-18, 1000 г, 1000 об.)
PUA-100	20	544	88	18 (750 г, 500 об.)
PUA-400	22	80	65–75	30 (750 г, 500 об.)

разрыве, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору А. При этом полимочевина «Экстраплан 501» обладает более низкой стойкостью к истиранию по Таберу [ГОСТ 20811–2025, метод В].

Полимочевина Starflex HR-E, по сравнению с остальными образцами полимочевин, характеризуется наименьшей прочностью при разрыве и наибольшим значением относительного удлинения при разрыве, а также имеет сравнительно низкую твердость по Шору А.

Марки полимочевин китайского производства имеют похожие значения по прочности при разрыве, однако существенно отличаются по показателю относительного удлинения при разрыве. Так, полимочевина марки PUA-400 имеет крайне низкую степень относительного удлинения при разрыве. Также следует обратить внимание на показатель их стойкости к истиранию по Таберу. К сожалению, в их техническом паспорте не указано, на каком абразивном диске проводилось испытание. Поэтому некорректно сравнивать по данному показателю полимочевин PUA-100 и PUA-400 с марками полимочевин российского производства.

Однако, как отметил автор статьи [2], показатель стойкости к истиранию по Таберу не подходит для оценки устойчивости материала к износу при гидроабразивном воздействии из-за различия в механизмах изнашивания материала в этих испытаниях. При испытании на приборе Табер-1700 (Taber Industries, США) действует абразивный механизм изнашивания материала в условиях трения скольжения закрепленным абразивом. При этом стойкость материала к истиранию больше зависит от его твердости. А при гидроабразивном воздействии на материал происходит сочетание абразивного механизма изнашивания с усталостным. При усталостном механизме изнашивания в условиях упругого и вязкоупругого контакта скорость изнашивания покрытия в значительной мере определяется его модулем упругости, с понижением которого она уменьшается. Этим объясняется успешное использование покрытий из эластомеров для внутренней изоляции трубопроводов, используемых для транспортирования жидкостей с высокой концентрацией механических примесей.

Метод исследования

В данной работе определение износостойкости материала проводилось по методике, разработанной в нашем институте. Методика экспериментов подробно изложена в стандарте организации СТО 52483924-001–2021 «Метод определения износостойкости материалов и покрытий при гидроабразивном воздействии» [2, 3].

Установка для определения износостойкости материалов и покрытий при гидроабразивном воздействии схематично представлена на рис. 1

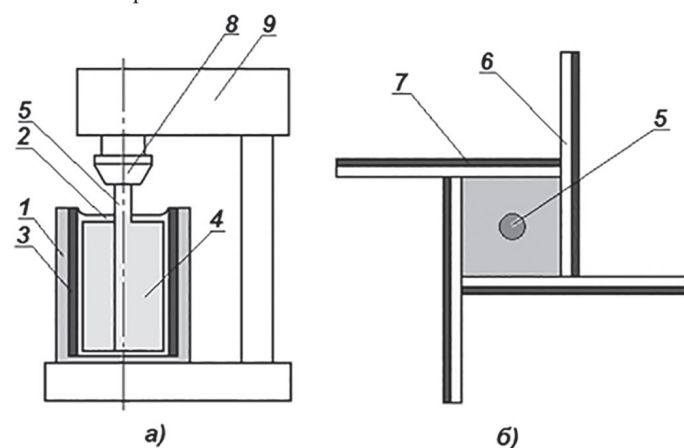


Рис. 1. Принципиальная схема устройства для исследования гидроабразивной стойкости материалов и покрытий: а) схема устройства в разрезе; б) схема лопасти (вид сверху).

Устройство содержит цилиндрический корпус (1), заполняемый гидроабразивной средой (2). На внутреннюю поверхность корпуса наносится или прикрепляется исследуемое покрытие или материал (3). В корпус concentрично помещается смеситель (4), нижняя часть которого выполняется в виде многогранного стержня (5), к граням которого прикреплены пластины (6) с нанесенными на их поверхности исследуемыми покрытиями или образцами материалов (7). Смеситель закрепляется в патроне (8) вер-

тикального сверлильного станка (9). Исследуемые образцы покрытий и материалов (7) могут иметь различный состав, и в ходе одного эксперимента можно получить информацию об их износостойкости при одинаковых условиях испытаний. Сверлильные станки обеспечивают возможность проведения испытаний в широком диапазоне фиксируемых скоростей вращения смесителя и имитации перекачивания гидроабразивных средств с различной скоростью.

Для проведения исследований из каждого вида полимочевин изготавливалось по 8 образцов с размерами 50×50×2 мм. Одновременно на экспериментальной установке испытывали четыре образца. Показатели гидроабразивной стойкости определяли как среднее арифметическое по результатам изменений веса. Гидроабразивная среда представляла собой смесь 60 масс.% карбида кремния с дисперсностью частиц 1–3 мм и 40 масс.% воды. Скорость вращения образцов составляла 400 об/мин. Продолжительность испытаний – один час.

Обсуждение результатов

Результаты определения гидроабразивной стойкости испытанных марок полимочевин представлены в табл. 2. В качестве сравнения также представлены значения гидроабразивной стойкости сверхвысокомолекулярного полиэтилена марки GUR 4150. Как видно из табл. 2, из всех марок полимочевин наибольшей стойкостью к воздействию гидроабразивной среды обладают образцы полимочевин «Химтраст ПМ твердая», «Химтраст ПМ стандартная» и «Экстраплан 501». Образцы двух последних из указанных марок полимочевин показали даже более высокую стойкость, чем аналогичный показатель для сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Таблица 2. Гидроабразивная стойкость различных полимерных материалов.

№ п/п	Материал	Интенсивность износа	
		мг·час ⁻¹	мг·час ⁻¹ м ⁻²
1	СВМПЭ GUR 4150	8,1	0,324
2	Полимочевина Elastocoat C6335/134	12,8	0,512
3	Полиуретан ЭП СКУ Т-74	15,7	0,628
4	Полимочевина Химтраст ПМ твердая	8,0	0,320
5	Полимочевина Химтраст ПМ стандартная	5,6	0,224
6	Полимочевина PUA-100	31,0	1,240
7	Полимочевина PUA-400	33,4	1,336
8	Полимочевина Starflex HR-E	14,3	0,572
9	Полимочевина Экстраплан 501	4,7	0,188

Сравнительно более сильный массовый износ материала происходит у образцов покрытий из полимочевин марок PUA-100 и PUA-400.

В полученных данных наблюдается определенная взаимосвязь между физико-механическими свойствами и показателем гидроабразивной стойкости полимочевин. Так, отмеченные выше марки полимочевин «Химтраст ПМ твердая», «Химтраст ПМ стандартная» и «Экстраплан 501» характеризуются близкими физико-механическими свойствами (по разрушающему напряжению при сжатии, по относительному удлинению при разрыве и твердости по Шору А).

Кроме того, стоит отметить, что у всех испытанных образцов на их изношенной поверхности наблюдалось изменение цвета материала вследствие импрегнирования абразивными частицами. Данный факт также был установлен в других работах [4–7] по исследованию гидроабразивной стойкости полимерных материалов. Внедрение частиц абразива вовнутрь материала во время гидроабразивного испытания характерен для более пластичных полимерных материалов. По этой причине в таких случаях определить абсолютное значение износа довольно трудно. Для решения этой проблемы предлагается применять различные подходы. Например, при обработке результатов испытаний учитывать плотность

исследуемого материала и объем перекаченной гидросмеси, или определять износ материала по деформированному объему, или оценивать гидроабразивостойкость материала по зависимости износа от скорости потока гидросмеси, и т.д. [4, 8–10].

Выводы

Представленные в настоящей работе данные по гидроабразивному износу (табл. 1) не отражают абсолютный износ материала. Полученные данные использованы для сравнительного анализа и предварительной оценки гидроабразивного износа исследованных марок полимочевины. Разработанная методика определения гидроабразивостойкости материалов может быть применена как экспресс-анализ для предварительной сравнительной оценки исследуемых образцов, так как не требует большого объема перекачиваемой гидросмеси и длительных испытаний.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FWRS-2025-0045, рег. № 125121014137-4 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН.

Литература

1. Антоев К.П., Попов С.Н., Заровняев Б.Н. Исследование стойкости к гидроабразивному воздействию перспективных футеровочных материалов // Известия Тульского государственного университета. Наука о земле. 2019. №1. С. 185–191. EDN: HGWRDJ.
2. Штырев О.О. О недопустимости использования установки Taber Abraser и подобных ей для контроля сопротивления материалов внутренних полимерных покрытий труб нефтяного сортамента гидроабразивному износу при воздействии потока жидкой среды, содержащей механические примеси // Территория Нефтегаз. 2015. №9. С. 86–90.
3. Попов С.Н., Антоев К.П. Метод определения износостойкости материалов и покрытий при гидроабразивном воздействии. Стандарт организации СТО 52483924-001-2021. ФГУ «Якутский ЦСМ» №037/001176 от 17.06.2021.
4. Патент на полезную модель № 166009U1 Российская Федерация, МПК G01N3/56 (2006.01). Устройство для исследования износостойкости материалов и покрытий при гидроабразивном воздействии. Заявка RU2016110209/28U: заявл. 2016-03-21; опубл. 2016-11-10 / Попов С.Н., Антоев К.П., Герасимов А.И., Заровняев Б.Н.; заявитель ФГБУН Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН.
5. Скребнев В.И., Сержан С.Л., Калугина Е.В. Исследование стойкости к гидроабразивному износу полимерных и стальных труб. Оценка основных параметров, влияющих на интенсивность износа гидротранспортных систем // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 40–44. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-40-44.
6. Klaus Friedrich. Erosive wear of polymers surfaces by steel ball blasting // Journal of Materials Science. 1986. Vol. 21(9). P. 3317–3332. DOI: 10.1007/BF00553375.
7. Barkoula N-M., Karger-Kocsis J. Review processes and influencing parameters of solid particle erosion of polymers and their composites // Journal of materials science. 2002. N37. P. 3807–3820. DOI: 10.1023/A:1019633515481.
8. Zhang S.W., Wang Deguo, Yin Weihua. Investigation of abrasive erosion of polymers // Journal of materials science. 1995. N30. P. 4561–4566. DOI: 10.1007/BF01153063.
9. Пенкин Н.С., Копченков В.Г. и др. Гуммированные детали машин: учебное пособие. 2 изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 2013. 245 с. ISBN 978-5-94275-701-4.
10. Смолдырев А.Е. Трубопроводный транспорт (основы расчета). 3 изд., перераб. и доп. М.: Недра. 1980. 293 с.
11. Никулин А.И., Татьков В.А., Юрин П.И., Борохович А.И. Некоторые вопросы износа, расчета и конструирования углесосно-насосного оборудования / под. общ. ред. П.И. Юрина. Министерство угольной промышленности СССР. Технич. управл. ВНИИГ гидроуголь. Новокузнецк: [б. и.]. 1968. 148 с.

Влияние типа сомономера в составе ЛПЭНП на реологические свойства расплавов и механические показатели плоских пленок

The influence of the type of comonomer in the composition of LLDPE on the rheological properties of melts and mechanical properties of flat films

О.И. АБРАМУШКИНА¹, П.В. СУРИКОВ², Г.С. ЗЕРНОВ²

O.I. ABRAMUSHKINA¹, P.V. SURIKOV², G.S. ZERNOV²

¹ АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, Россия

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

¹ Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic", JSC, Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
abramushkina@mail.ru

Исследованы реологические и механические характеристики нескольких пленочных марок ЛПЭНП разного строения. Показано, что реологические характеристики изученных марок существенно различаются по величине эффективной вязкости и характеру течения их расплавов при воздействии сдвиговых нагрузок. Проведено сравнение характеристик пленок, изготовленных из изученных материалов при одинаковых условиях. Стойкость пленок к раздиру неоднозначно связана со структурой ЛПЭНП. Более высокие значения сопротивления раздиру имеют пленки из ЛПЭНП с бутеновым сомономером. Пленки из ЛПЭНП с бутеновым сомономером имеют более низкие значения прочности при разрыве, чем пленки из ЛПЭНП с гексеновым сомономером. Существенное влияние на свойства пленок оказывают процессы ориентации при их получении.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, эффективная вязкость расплава, прочность при разрыве, сопротивление раздиру

The rheological and mechanical properties of several LLDPE film grades with different structures were studied. It was shown that the rheological properties of the studied grades differ significantly in terms of effective viscosity and melt flow patterns under shear loads. The properties of films produced from the studied materials under identical conditions were compared. Film tear resistance is ambiguously related to the LLDPE structure. Films made from butene-containing LLDPE exhibit higher tear resistance values. Films made from butene-containing LLDPE have lower tensile strength values than films made from hexene-containing LLDPE. Orientation processes during film production significantly affect the film properties.

Keywords: linear low-density polyethylene, effective viscosity, tensile strength, tear resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-8-12

Линейный полиэтилен низкой плотности применяют для производства многослойных пленок методами экструзии с раздувом рукава и плоскощелевой экструзии, которая позволяет получать пленки с несимметричной структурой, что важно для производства пленок со специальными свойствами. Отечественные предприятия выпускают пока небольшой ассортимент марок ЛПЭНП. Ассортимент марок зарубежных фирм более разнообразен.

Изучение реологических свойств образцов марок ЛПЭНП с близкими значениями показателя текучести расплава (ПТР) для производства пленочных изделий является актуальной задачей, поскольку ПТР определяют при стандартных условиях (низкая скорость и напряжение сдвига, одна температура) на стандартном капилляре, что не даёт информации о поведении полимера в каналах формирующей оснастки.

Известно, что для стабилизации течения расплава через зазор плоскощелевых головок при производстве пленок весьма существенно отношение длины течения расплава к высоте зазора [1, 2], поэтому при исследовании использовали капилляр с $l/d = 20$. В таком капилляре релаксация высокоэластической деформации, накопленной при переходе расплава из широкого канала в узкий, происходит по длине капилляра, наблюдаемое разбухание расплава на выходе из формирующего канала стабильно, невелико по величине, и коэффициент разбухания $K_p = 1,14-1,23$ в интервале температур от 200°C до 250°C [3].

Сравнение кривых течения для полимеров с близкими значениями ПТР важно с точки зрения поведения полимеров в реальных условиях переработки в различные изделия. Для ЛПЭНП это актуально еще и потому, что сополимер имеет линейное строение,

в зависимости от типа сомономера, разные по размеру и распределению вдоль цепи боковые заместители. Некоторые марки ЛПЭНП в определенном интервале скоростей сдвига проявляют характер течения, близкий к ньютоновскому, а затем переходящий в нестабильное течение при критических скоростях сдвига [2, 3]. На высокопроизводительных пленочных линиях с плоскощелевыми экструзионными головками при превышении критических скоростей течения расплава могут возникать поверхностные дефекты на полотне. Таким образом, важно иметь данные о поведении расплавов в интервалах скоростей сдвига и температур, отвечающих условиям технологического процесса и позволяющих моделировать эти процессы.

Целью данной работы являлось изучение и сравнение реологических показателей пленочных марок ЛПЭНП разного состава в условиях, моделирующих технологический процесс, а также их механических характеристик, определяющих поведение при эксплуатации.

Объектами исследования в работе были марки ЛПЭНП разных производителей, содержащие бутеновый (ЛПЭНП-Б), гексеновый (ЛПЭНП-Г) и октеновый (ЛПЭНП-О) сомомеры: LL09200 FE (ООО «Запсибнефтехим»), ЛПЭНП-Б), mLL10183 FE (ПАО «Казаньоргсинтез»), ЛПЭНП-Г), Lucene HP 1018BH (LG Chem, Южная Корея, ЛПЭНП-Г), InnoPlus LL7410A (PTT GC, Китай, ЛПЭНП-Б), Exceed m1020RA (Exxon Mobil, США, ЛПЭНП-Г), DOWLEX 6000G (Dow Chemical Company, США, ЛПЭНП-О), Sabic LLDPE 118NJ (Saudi Basic Industries Corporation, Саудовская Аравия, ЛПЭНП-Б).

Все марки применяются для производства пленок как методом раздува рукава, так и методом плоскощелевой экструзии, в том числе многослойных барьерных пленок.

В работе применяли следующие методы исследования: капиллярная вискозиметрия на микровискозиметре МВ-3 (ИНХС РАН им. Топчиева, РФ) с капилляром $l/d = 40/2$ в диапазоне температур от 200°C до 250°C. Для исключения влияния входных потерь на результаты измерений применяли набор капилляров диаметром 2 мм различной длины: 10, 20 и 30 мм.

Испытание пленок на растяжение по ГОСТ 14236-81 проводили на разрывной машине модели Р-5М (ПО «Точприбор», РФ) при скорости растяжения 500 мм/мин на образцах длиной 150 мм и шириной 10 мм.

Сопrotивление раздиру пленок определяли по ГОСТ 26128-84 на разрывной машине модели Р-5М при скорости растяжения 200 мм/мин на образцах типа 1.

Подготовку образцов для механических испытаний осуществляли по ГОСТ 14236-81.

Образцы пленок получали методом плоскощелевой экструзии на пластографе Брабендер, диаметр шнека 20 мм, $L/D = 25$, ширина щели плоскощелевой головки 230 мм, высота щели 1,0 мм. Режим получения образцов пленок: скорость вращения шнека 25 об/мин, температура по зонам экструдера, °C: I – 220, II – 240, III – 230.

Прием пленочного полотна осуществляли двумя тянущими вальцами с постоянной линейной скоростью вытяжки 0,75–0,8 м/мин. Толщина полученных пленок составляла от 90 до 110 мкм.

Паспортные характеристики указанных марок ЛПЭНП представлены в табл. 1.

Изученные марки ЛПЭНП имеют близкие значения ПТР, что ни в коей мере не говорит о близости вязкостных характеристик материалов в условиях их переработки. Состав материалов различен по типу сомомера и молекулярной массе, что вполне может сказаться на характере течения расплава полимера при его экструзии. От вязкостных характеристик полимера при его переработке зависят не только технологические параметры переработки, но и качество получаемой пленки. Известно, что марки ЛПЭНП имеют повышенную вязкость по сравнению с традиционно применяемым для производства пленочных изделий полиэтиленом низкой плотности ПЭНП [3]. Для сравнения в табл. 3 приведены реологические характеристики наиболее распространенной пленочной марки ПЭНП 15803-020 при одинаковых условиях измерения.

Пленки из ЛПЭНП с разными реологическими характеристиками могут отличаться механическими показателями, такими как прочность при растяжении и сопротивление раздиру, в силу формирования в них различной структуры. Указанные характеристики пленок определяют их потребительские свойства при эксплуатации.

Следует отметить, что сравнение в данной работе свойств пленок из ЛПЭНП отечественного и зарубежного производства, полученных в идентичных условиях, актуально, поскольку паспортные характеристики марок ЛПЭНП приводятся производителями для пленок не только разной толщины, но и полученных в различных условиях. При этом данные об условиях получения образцов пленок приведены не для всех марок. Поэтому сравнение характеристик пленок по паспортным данным не всегда корректно, в силу их разной надмолекулярной структуры, сформировавшейся в результате различной степени ориентации макромолекул в образцах материала при их получении.

Таблица 1. Паспортные характеристики марок ЛПЭНП.

Показатель	Марки ЛПЭНП						
	СИБУР LL09200 FE	DOWLEX 6000G	**Lucene mHP 1018BH	**СИБУР mLL10183 FE	InnoPlus LL7410A	**Exceed Flow m1020 RA	Sabic LLDPE 118NJ
Сомономер	бутен	октен	гексен	гексен	бутен	гексен	бутен
Плотность, г/см ³	0,920	0,916	0,918	0,920	0,918	0,920	0,918
ПТР, г/10 мин.	0,90	0,70	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Температура размягчения, °C	100	96	118	109	96	106	100
Характеристики пленок							
Толщина, мкм	38	50	25	15–20	25	25,4	50
Прочность при разрыве (MD*), МПа	44	36,7	52	46	28,0	50	30
Относительное удлинение при разрыве (MD*), %	800	570	550	535	790	510	850

*MD – вдоль направления экструзии

** mLL10183 FE, Exceed Flow m1020 RA и Lucene mHP 1018BH – сополимеры этилена с гексеном, полученные на металлоценовых катализаторах

Деформационно-прочностные показатели пленок при растяжении приведены вдоль направления экструзии (MD), поскольку в дальнейшем мы сравнивали показатели плоскощелевых пленок только в этом направлении.

Из данных табл. 1 видно, что технологические и физические показатели даны для гранулированных материалов. Механические характеристики приведены для пленок разной толщины.

Для ряда марок имеются ограниченные данные об условиях получения пленочных образцов на опытных установках [4–9]. Так, пленка толщиной 25,4 мкм из Exceed Flow m1020 RA фирмы ExxonMobil (США) (ЛПЭНП-Г) изготовлена на опытной установке раздува рукава при температуре расплава по зонам экструдера от 193°C до 204°C, с коэффициентом раздува 2,5, высотой щелевого зазора 0,76 мм и производительностью 1,79 кг/час/см (на 1 см окружности фильеры) [4].

Характеристики марки mLucene HP 1018BH фирмы LG Chem (Южная Корея) (ЛПЭНП-Г) приведены для пленки толщиной 25 мкм. Даны рекомендации для переработки материала этой марки в пленку: температура экструзии по зонам от 150°C до 180°C, степень раздува 1,5–3,0 [5].

Пленка из ЛПЭНП-Б марки InnoPlus LL7410A фирмы PTT Global Chemical Public Company (Китай) получена при коэффициенте раздува 2,5. Больше никаких условий не приведено [6].

Пленка из ЛПЭНП-Б Sabic LLDPE 118NJ толщиной 50 мкм изготовлена при коэффициенте раздува 2, диаметре головки 200 мм, высоте зазора 2,7 мм и производительности установки Kiefel IBC 140 кг/час [7].

Пленка из ЛПЭНП-О марки DOWLEX 6000G фирмы DOW Chemical Corp. (США) получена толщиной 50 мкм [8]. Условия получения не представлены.

Для отечественных марок компании СИБУР LL09200 FE и mLL10183 FE условия получения испытываемой пленки не приводятся [9, 10].

Отсюда можно предположить, что характеристики пленок, полученных в разных условиях, могут различаться в силу формирования разной надмолекулярной структуры.

Одной из задач работы было сравнение свойств пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии в идентичных условиях: пленки изготавливали при постоянной высоте щелевого зазора экструзионной головки и близких скоростях отвода пленок.

В настоящее время отечественная промышленность производит марки ЛПЭНП различного состава. Данные о характеристиках пленок из этих марок, полученных в идентичных условиях, позволяют оценить их характеристики в сравнении с зарубежными образцами.

Расплавы полимеров в вязкотекучем состоянии являются вязкоупругими жидкостями, способными накапливать высокоэластическую деформацию в процессе течения через узкие каналы. Одной из характеристик высокоэластической деформации являются входные потери давления.

На рис. 1 приведены кривые течения для образца марки LL09200 FE (ЛПЭНП-Б), полученные при температуре 210°C и рассчитанные без учета входовой поправки.

Как видно из рис. 1, результаты измерений на капилляре длиной 10 мм (кривая 1) демонстрируют наличие существенного вклада

входных потерь в общий перепад давления. В то же время для капилляров длиной 20 и 30 мм (кривые 2 и 3) величина перепада давления находится в пределах погрешности измерений, т.е. кривые течения практически совпадают. Аналогичная картина зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, полученная для трех капилляров, наблюдалась и для других марок ЛПЭНП.

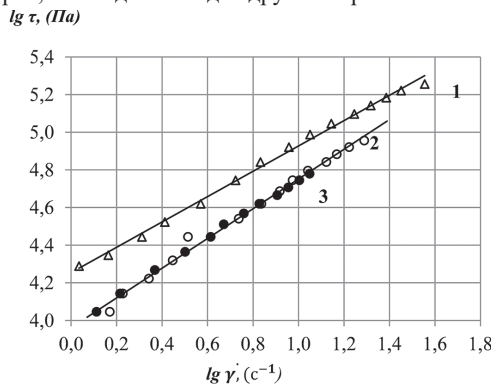


Рис. 1. Кривые течения для ЛПЭНП-Б марки LL09200 FE при 210°C для капилляров диаметром 2 мм и длиной: 1 – 10 мм, 2 – 20 мм и 3 – 30 мм.

В табл. 2 приведены значения давлений на капиллярах и входных потерь для трех марок ЛПЭНП при температуре испытания 210°C и двух значениях скорости сдвига.

Таблица 2. Расчетные значения входных потерь (ΔP) при измерении давления на капиллярах ($P_{\text{общ}}$) диаметром 2 мм и длиной 20 и 30 мм при 210°C.

Марка материала	Вид сомономера	Скорость сдвига 1 с ⁻¹		Скорость сдвига 10 с ⁻¹	
		Давление, $P_{\text{общ}}$, МПа	ΔP , МПа ($\Delta P/P_{\text{общ}}$, %)	Давление $P_{\text{общ}}$, МПа	ΔP , МПа ($\Delta P/P_{\text{общ}}$, %)
LL 09200FE	бутен	0,39	0,03 (7,7)	2,84	0,14 (4,9)
Lucene HP 1018BH	гексен	0,32	0,02 (6,3)	2,80	0,22 (7,9)
Dowlex 6000G	октен	0,59	0,02 (3,4)	3,16	0,12 (3,8)

Таким образом, небольшая величина входных потерь (не более 10% от общего перепада давления по длине капилляра) для исследованных марок ЛПЭНП позволила не вносить соответствующую поправку на входные потери при расчете напряжения сдвига на стенке канала капилляра. Напряжение сдвига рассчитывали по

Таблица 3. Реологические характеристики марок ЛПЭНП и ПЭНП.

Марка материала, ПТР, г/10 мин	Вид сомономера	Индекс течения, n , при 200–250 °C	Реологические характеристики расплавов		
			Эффективная вязкость, $\eta_{\text{эф}}$ (при $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$), Па·с		**Энергия активации вязкого течения, $E_{\text{акт}}$, кДж/моль
			200°C	250°C	
ЛПЭНП					
LL09200 FE, 0,9 г/10 мин	бутен	0,83–0,79	3070	1740	23,6
InnoPlus LL7412A 1,0 г/10 мин	бутен	0,80–0,74	3550	2190	27,1
SABIC 118 NJ 1,0 г/10 мин	бутен	0,85–0,82	4220	1820	23,2
mLL10183 FE 1,0 г/10 мин	гексен	0,98–0,93	5300	2800	29,3
mLucene HP 1018BH 1,0 г/10 мин	гексен	0,91–0,89	3480	1790	27,4
*Exceed m1020RA 1,0 г/10 мин	гексен	0,65–0,64	2880	1740	27,1
DOWLEX 6000 G 0,7 г/10 мин	октен	0,83–0,80	3910	2090	25,5
ПЭНП					
ПВД 158030–020 2,0 г/10 мин	–	0,62–0,58	2110	940	36,5

* в составе материала имеются фторсодержащие соединения;

** средняя расчетная энергия активации вязкого течения, определенная в изученном диапазоне скоростей сдвига и температур.

формуле [11], где P – давление, l/d – отношение длины к диаметру капилляра.

На рис. 2 представлены кривые течения для двух марок ЛПЭНП.

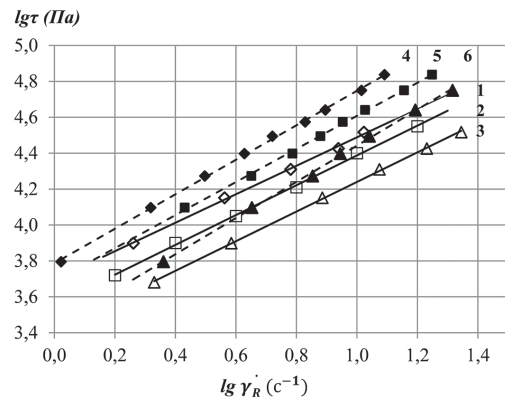


Рис. 2. Кривые течения для ЛПЭНП-Б марки LL09200 FE (кривые 1–3 сплошные линии) и ЛПЭНП-Г mLL10183 FE (кривые 4–6 пунктирные линии) при температурах 200°C (1, 4), 220°C (2, 5) и 250°C (3, 6).

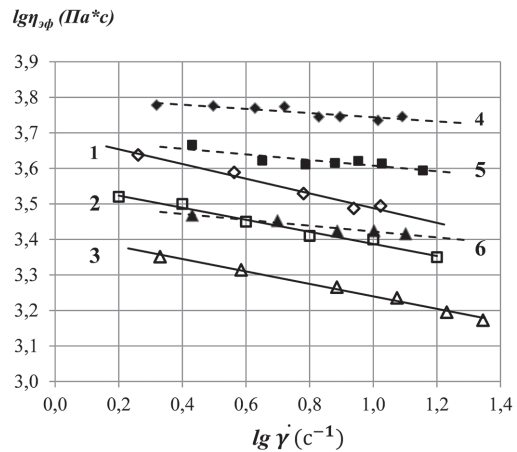


Рис. 3. Кривые вязкости ЛПЭНП-Б марки LL09200 FE (линии 1–3 сплошные) и ЛПЭНП-Г марки mLL10183 FE (линии 4–6 пунктирные) при температуре 200°C (1, 4), 220°C (2, 5) и 250°C (3, 6).

На представленной зависимости видна разница в наклоне кривых: для ЛПЭНП-Б наклон кривых меньше, чем для ЛПЭНП-Г. Это говорит о различиях в характере течения: для ЛПЭНП-Г, полученного на металлоценовых катализаторах, индекс течения близок к единице ($n = 0,98 - 0,93$), расплав течет как ньютоновская жидкость,

что, вероятно, связано с линейным строением и более узким его молекулярно-массовым распределением [12].

Более наглядно сравнивать зависимость «эффективная вязкость – скорость сдвига» (кривая вязкости), зависящую от числа оборотов шнека и, соответственно, производительности пленочной установки. Кривые вязкости представлены на рис. 3.

Представленные на рис. 3 кривые вязкости показывают, что в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 30 с⁻¹ вязкость расплава ЛПЭНП-Г марки mLL10183 FE выше, чем у марки LL09200 FE (ЛПЭНП-Б), и снижается в меньшей степени при увеличении скорости сдвига. Кроме того, ЛПЭНП-Г демонстрирует повышенную вязкость по сравнению с маркой ЛПЭНП-Б. Это может вызывать дополнительные трудности при переработке.

Анализ полученных реологических данных для пленочных марок ЛПЭНП отечественного и зарубежного производства представлен в табл. 3. Для сравнения реологического поведения расплавов приведены характеристики ПВД марки 158030-020 (ОАО «Уфаоргсинтез»).

Характерно, что для ЛПЭНП-Г марок mLL10183 FE и mLucene HP 1018BH в исследованном интервале скоростей сдвига в зависимости от температуры индексы течения составляют 0,98–0,93 и 0,91–0,89 соответственно, т.е. характер течения полимера близок к ньютоновскому. Для ЛПЭНП-Б значения индексов течения лежат в диапазоне 0,85–0,74, что значительно ниже, чем для марок ЛПЭНП-Г.

Следует отметить существенное различие величины эффективной вязкости расплавов отечественных марок ЛПЭНП в диапазоне температур 200–250 °С: вязкость ЛПЭНП-Г mLL10183 FE в 1,6–1,7 раза выше, чем у ЛПЭНП-Б LL09200 FE. При этом ПТР полимеров очень близки. Вероятно, при определении ПТР на стандартном капилляре ($d = 2$ мм, $l = 8$ мм) характер течения расплава существенно отличается от течения полимера в длинном капилляре.

Наличие фторсодержащих соединений в составе марки Exceed m1020RA приводит к сближению индекса течения марки Exceed m1020RA (ЛПЭНП-Г) с индексом течения ПЭВД, для которого снижение эффективной вязкости при увеличении скорости сдвига существенно. Производственники отмечают лучшую технологичность этой марки ЛПЭНП.

Переработка линейных полиэтиленов в пленки проводится при режимах, реализующих достаточно высокие скорости сдвига в расплаве на выходе из экструзионной головки. Поэтому снижение вязкостных характеристик при высоких скоростях сдвига положительно влияет на производительность и качество пленок. Чем выше вязкость полимера и меньше влияние на нее скоростных параметров пленочной линии, тем сложнее перерабатывать материал из-за сужения технологического окна переработки, а при одинаковых условиях переработки (в большей степени для высоковязких расплавов с узким ММР) создаются условия для ориентационных процессов, что в конечном счете оказывает положительное влияние на прочностные характеристики пленок при растяжении. Что

касается сопротивления пленок раздиру, то, по аналогии с пленками из ПЭВП, высокая ориентация вдоль направления экструзии приводит к упрочнению пленок в продольном направлении и ослаблению в поперечном.

Результаты испытания образцов пленок при одноосном растяжении в продольном направлении представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что отклонение показателей прочности при разрыве пленок из образцов изученных ЛПЭНП от паспортных значений для пленок, полученных методом раздува, у большинства изученных полимеров не превышает 10%. Исключение составляют пленки из LL09200 FE и DOWLEX 6000G, для них отклонение 33 % и 27 % соответственно. Это подтверждает ранее приведенные данные о существенном влиянии технологии получения на свойства пленок из ЛПЭНП [13].

Характер кривых растяжения образцов пленок из ЛПЭНП с бутеновым и гексеновым сомономерами даёт информацию о процессах, происходящих при растяжении образцов. Часть образцов визуально становилась непрозрачной, что свидетельствовало о процессе кристаллизации при ориентации пленок, что приводило к повышению механических характеристик.

На рис. 4 представлены характерные кривые растяжения на примере отечественных марок ЛПЭНП-Б и ЛПЭНП-Г.

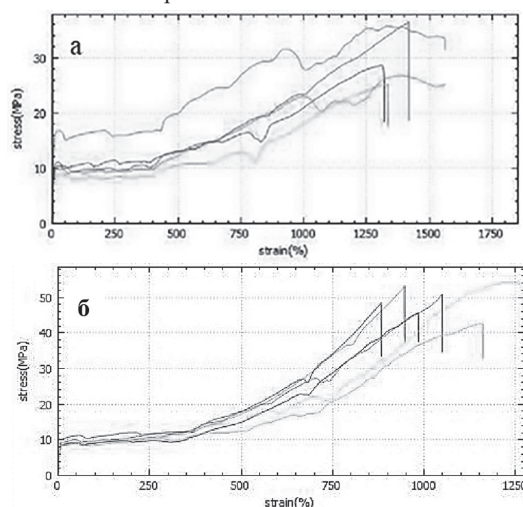


Рис. 4. Типичные кривые «напряжение–удлинение» для пленок из ЛПЭНП-Б LL09200 FE (а) и ЛПЭНП-Г mLL10183 FE 09200 (б).

Приведенные рисунки демонстрируют различие в характере растяжения образцов ЛПЭНП с разными сомономерами: ЛПЭНП-Г способен к высоким деформациям с резким ростом напряжения (после достижения деформации порядка 500% в процессе растяжения), по сравнению с постепенным для ЛПЭНП-Б, что, очевидно, является следствием существенной ориентации макроцепей в направлении растяжения и упрочнения образца. При этом толщина

Таблица 4. Характеристики пленок из ЛПЭНП при растяжении.

Показатель	Метод испытания ГОСТ	Марки ЛПЭНП					
		LL09200 FE	InnoPlus LL7410A	mLL10183 FE	mLucene HP 018BH	Exceed Flow m1020 RA	DOWLEX 6000G
Сомономер	-	бутен	бутен	гексен	гексен	гексен	октен
Толщина, мкм	17035–86	110	100	90	100	90	90
Прочность при разрыве, МПа*/S**	14236–81	29,6/5,8	30,8/1,9	47,8/4,3	47,5/7,3	46,2/7,6	50,6/2,8
Отклонение от паспортных значений, %	-	33	10	4	9	8	27
Относительное удлинение при разрыве, % *	14236–81	1070	1230	1040	980	930	970

* показатели для опытных образцов измеряли в направлении экструзии

** доверительный интервал с надежностью 0,95

Таблица 5. Результаты испытания пленок из ЛПЭНП на сопротивление раздиру.

Показатель	Метод испытания	Марки ЛПЭНП					
		LL09200 FE	InnoPlus LL7410A	mLL10183 FE	mLucene HP 1018BH	Exceed Flow m1020 RA	DOWLEX 6000G
Сомономер	-	бутен	бутен	гексен	гексен	гексен	октен
Средняя толщина, мкм	ГОСТ 17035–86	110	100	90	100	90	90
Сопротивление раздиру, Н/мм	ГОСТ 26128–84	204,6	184,7	103,0	82,2	99,7	135,9
Доверительный интервал, S		23,7	15,3	12,0	12,1	34,7	24,0

образца пленки уменьшается, и он белеет, что связано с кристаллизацией полимера при ориентации.

Сравнение полученных показателей с паспортными данными показывает относительно близкие значения прочности при разрыве и более высокие показатели относительного удлинения при растяжении экспериментальных образцов. Последнее обстоятельство объясняется, вероятно, тем, что относительное удлинение при разрыве в наших экспериментах оценивали по расстоянию между зажимами разрывной машины. По паспортным данным (и в сравнении с некоторыми нашими результатами) удлинение, определенное с использованием экстензомера, существенно ниже из-за измерения непосредственно длины рабочего участка образца.

Одной из важных потребительских характеристик пленочных материалов является сопротивление раздиру, например, при использовании пленок в качестве вкладышей тканых баулов, в качестве пищевых пакетов, т.е. в изделиях, которые могут подвергаться в процессе изготовления, транспортировки и эксплуатации образованию дефектов в виде царапин.

Испытания пленок на стойкость к раздиру показали различную величину этого показателя, обусловленную структурой линейного полиэтилена. Результаты представлены в табл. 5.

На рис. 5 показана схема испытания пленок на сопротивление раздиру по ГОСТ 26128–84.

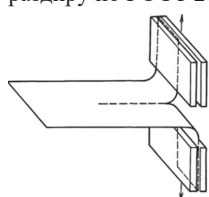


Рис. 5. Схема испытания пленок на сопротивление раздиру.

На рис. 6 представлены типичные кривые «нагрузка–деформация» при испытании пленок на сопротивление раздиру.

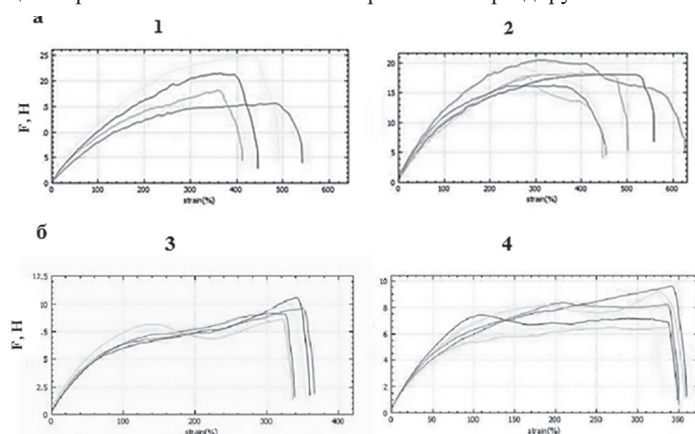


Рис. 6. Кривые растяжения пленок в условиях раздира: а – из марок ЛПЭНП-Б LL09200 FE (1), InnoPlus LL7410A (2); б – из марок ЛПЭНП-Г mLL10183 FE (3) и mLucene HP 1018BH (4).

Из данных рис. 6 видно, что характер деформации плёнок из марок ЛПЭНП-Б при раздире несколько отличается от таковой для плёнок из марок ЛПЭНП-Г. Если для первых в процессе раздира наблюдается плавное нарастание нагрузки по мере деформирования образца, то вторые проявляют некоторую способность к дополнительной ориентации. Однако, несмотря на это обстоятельство, пленки из марок ЛПЭНП-Б имеют более высокую стойкость к раздиру, примерно в 1,5–2 раза.

Более высокая стойкость к раздиру пленок из марок ЛПЭНП-Б, вероятно, связана со структурными характеристиками и меньшей способностью к ориентации по сравнению с марками ЛПЭНП-Г. В работах [14, 15] авторами изучено влияние состава ЛПЭНП и длинноцепочечных ответвлений на сопротивление раздиру. Авторами показано, что разница в стойкости пленок к раздиру связана с различной степенью ориентации макромолекул полимера даже при одинаковых условиях получения пленок. Кроме того, в работе показан дисбаланс прочности при растяжении и сопротивления

пленок на раздир в зависимости от наличия длинноцепочечных ответвлений [14]. Сравнение стойкости к раздиру пленок из ЛПЭНП с бутеновым, гексеновым и октеновым сомономерами разной молекулярной массы и ПТР изучено в [15]. Авторами показано, что образцы плоских пленок из сырья с ПТР 1,1 г/10 мин имеют повышенную стойкость к раздиру для марок ЛПЭНП-О и ЛПЭНП-Б.

Таким образом, в исследовании установлено, что марки ЛПЭНП-Б и ЛПЭНП-Г различаются по величине эффективной вязкости в диапазоне скоростей сдвига, реализуемых на опытной установке. При этом полученные в идентичных условиях пленки из марок ЛПЭНП-Г имеют более высокие значения прочности при разрыве, но более низкие показатели сопротивления раздиру, чем пленки из ЛПЭНП-Б. Эти два показателя определяют потребительские свойства пленочных материалов, а также возможность снижения или повышения материалоемкости изделий из полимерных пленок в зависимости от эксплуатационных условий.

Литература

- Шерышев М.А. Производство изделий из полимерных пленок. СПб.: НОТ. 2011. 556 с. ISBN: 978-5-91703-020-3.
- Film extrusion and conversion: technical guide. [Electronic resource] // ALKAMAX.com URL: <https://alkamax.com.au/wp-content/uploads/2017/12/tg3film.pdf>. (Дата обращения: 21.08.2025).
- Абрамушкина О.И., Батухин Г.А. Особенности экструзии пленок из смесей ПЭНП и ЛПЭНП современных марок // Пластические массы. 2024. №1. С. 6–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-6-10>.
- [Electronic resource] URL: exxonmobilchemical.com/en/chemicals/web. (Дата обращения 16.02.2026).
- [Electronic resource] URL: <https://ucgrus.com/upload/k/7da/7da29561899013015676b1b6eefb7e9.pdf> (Дата обращения 16.02.2026).
- [Electronic resource] URL: https://russianpolymer.com/pdf/DtXIfU_InnoPlus-LL7410A.pdf (Дата обращения 16.02.2026).
- [Electronic resource] URL: https://b2bpolymer.com/TDS/SAB-IC_118NJ.pdf (Дата обращения 16.02.2026).
- [Electronic resource] URL: https://russianpolymer.com/pdf/4B-VdaL_DOWLEX6000G.pdf (Дата обращения 16.02.2026).
- Сибур. Техническая информация о продукте LL09200 FE. [Electronic resource] URL: https://mirpolimerov.com/f/tds_ll09200_fe_rus.pdf (Дата обращения 16.02.2026).
- Техническая информация о продукте mLL10183 FE. [Electronic resource] URL: <https://catalog.sibur.ru/upload/iblock/d74/25isyg-3nbczf47f18jbbz9b17xrlt3qp/TDS-mLL10183-FE-RUS.pdf> (Дата обращения 16.02.2026).
- Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения. /Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 732 с., с. 239. ISBN: 978-5-91703-005-0.
- Dennis B. Malpass. Introduction to Industrial Polyethylene Properties, Catalysts, Processes. Wiley-Scrivener, 2010, 156 p., ISBN 10:0470625988. ISBN13: 9780470625989
- S.A. Furquan. Effect of blend ratio of h-LLDPE with LDPE on the processability and the mechanical properties of blown films // International Polymer Processing. 2012. 27 (3). P. 392–398. DOI:10.3139/217.2575.
- Paula Cristina Dartora, Ruth Marlene Campomanes Santana, Ana Cristina Fontes Moreir. The influence of long chain branches of LLDPE on processability and physical properties. // Material Science, Polyethylene, Science and Technology in the Field of Polymers 2015, Polymers. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1732>.
- McNally G.M. The Effect of Polymer Properties on the Mechanical Behavior and Morphological Characteristics of Cast Polyethylene Film for Stretch and Cling Film Applications // Journal of Plastic Film & Sheeting. 2005, 21(1). P. 39–54. DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/8756087905052804>.

Синтез и свойства сополимеров на основе полиэфирэфиркетона с регулируемой степенью кристалличности

Synthesis and properties of polyetheretherketone-based copolymers with controlled degree of crystallinity

А.А. ЖАНСИТОВ¹, К.Т. ШАХМУРЗОВА¹, Ж.И. КУРДАНОВА¹, М.У. ШОКУМОВА¹,

А.Х. ОРАЗАЕВ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ², С.Ю. ХАШИРОВА¹

A.A. ZHANSITOV¹, K.T. SHAKHMURZOVA¹, ZH.I. KURDANOVA¹, M.U. SHOKUMOVA¹,

A.KH. ORAZAEV¹, I.D. SIMONOV-YEMELYANOV², S.YU. KHASHIROVA¹

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

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

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

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

azamat-z@mail.ru

Методом нуклеофильной поликонденсации синтезированы сополимеры на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с введением 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) в качестве сомономера в количестве 5, 10 и 15 мол.%. Исследовано влияние концентрации карбоната калия и температуры синтеза на кинетику поликонденсации сополимеров. Методом ИК-спектроскопии подтверждена структура полученных сополимеров. Методами дифференциально-сканирующей калориметрии изучено влияние количества ДХДФС и молекулярной массы на такие характеристики сополимеров, как степень кристалличности, температуры стеклования, плавления и кристаллизации. Показано, что варьирование содержания ДХДФС позволяет контролируемо изменять степень кристалличности сополимеров, что открывает возможности для целенаправленного регулирования технологических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, сополимеры, 4,4'-дихлордифенилсульфон, степень кристалличности, показатель текучести расплава, поликонденсация, 3D-печать

Copolymers based on polyetheretherketone (PEEK) were synthesized by nucleophilic polycondensation with the introduction of 4,4'-dichlorodiphenylsulfone (DCDPS) as a comonomer in amounts of 5, 10, and 15 mol%. The effect of potassium carbonate concentration and synthesis temperature on the polycondensation kinetics of copolymers was investigated. The structure of the obtained copolymers has been confirmed by IR spectroscopy. The effect of the amount of DCDPS and the molecular weight on such characteristics of copolymers as the degree of crystallinity, glass transition, melting, and crystallization temperatures has been studied using differential scanning calorimetry. It has been shown that varying the content of DCDPS allows for a controlled change in the degree of crystallinity of the copolymers, which opens up opportunities for targeted regulation of their technological and operational properties.

Keywords: polyetheretherketone, copolymers, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, degree of crystallinity, melt flow index, polycondensation, 3D printing

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-13-16

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) занимает все более значимое место в высокотехнологичных отраслях промышленности. Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных характеристик – исключительной термической стабильности (длительной работе при температурах до 250°C), высокой химической стойкости к агрессивным средам и превосходным механическим свойствам – этот высокоэффективный термопластичный полимер находит всё более широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, медицинской промышленности, робототехнике и других передовых производственных секторах [1–4]. Однако традиционные методы обработки ПЭЭК сопряжены со значительными трудностями: сложность механической обработки, длительные производственные циклы и существенные потери материала. Эти факторы препятствуют реализации эффективного и гибкого производства, ориентированного на индивидуальные потребности.

Моделирование методом послойного нанесения расплавленной нити (FDM), широко известное как 3D-печать, открыло качественно

новые возможности для переработки высокоэффективных полимерных материалов [5, 6]. Технология 3D-печати обеспечивает высокую гибкость проектирования, быструю обработку и низкие производственные затраты, демонстрируя значительный потенциал в изготовлении сложных трехмерных структур. Сочетание превосходных свойств ПЭЭК с преимуществами аддитивного производства позволяет преодолеть ограничения традиционных методов изготовления, открывая перспективный путь для быстрого прототипирования и производства сложных деталей по индивидуальному заказу. В связи с этим данный подход рассматривается как ключевая стратегия для расширения областей применения ПЭЭК.

Большинство современных систем 3D-печати методом FDM основаны на применении коммерческих марок полиэфирэфиркетона, таких как Victrex PEEK 450 G [7, 8] и Victrex PEEK 150 G [9]. Следует отметить, что указанные марки ПЭЭК были оптимизированы для традиционных методов переработки полимеров, таких как литье под давлением, экструзия и т.д. Их молекулярно-массовое распределение, реологические характеристики и кинетика кристаллизации

не адаптированы к специфике аддитивных технологий. В результате экспериментальных исследований было установлено, что применение данных материалов в процессах 3D-печати приводит к ряду существенных технологических проблем [10–13]: короблению изделий вследствие неравномерного охлаждения, формированию значительных остаточных термических напряжений и недостаточной адгезии между слоями. Причиной указанных дефектов является сочетание высокой степени кристалличности ПЭЭК и значительного температурного градиента между расплавом (около 400°C) и подложкой, что обуславливает неравномерную усадку материала в процессе послойного формирования изделия.

В исследованиях [14, 15] было изучено влияние температуры сопла на возникновение деформации коробления при 3D-печати изделий из ПЭЭК. Установлено, что нагрев рабочей платформы до температуры стеклования полимера способствует существенному повышению прочности межслойного сцепления расплава, что эффективно препятствует образованию деформаций коробления. В работе [16] авторы исследовали влияние температуры рабочей камеры и температуры экструзии на формирование дефектов в изделиях. Показано, что контроль температуры камеры позволяет регулировать скорость охлаждения материала, обеспечивая равномерную кристаллизацию по всему объему изделия, что приводит к значительному снижению коробления и межслойного расслоения.

Таким образом, преобладающая часть современных исследований направлена на оптимизацию технологических параметров процесса печати для достижения требуемой степени кристалличности и контролируемой морфологии структуры. В то же время альтернативная стратегия, базирующаяся на направленной модификации молекулярной архитектуры ПЭЭК с целью снижения кристалличности и оптимизации реологического поведения расплава, представляет собой малоизученное, но перспективное направление для повышения качества аддитивного производства. Ключевым способом достижения такой модификации является введение сомономерных звеньев в макромолекулярную цепь, что нарушает ее конформационную регулярность и обеспечивает контролируемое снижение степени кристалличности [17, 18].

Целью данной работы является синтез сополимеров ПЭЭК с сульфоновыми фрагментами и исследование влияния состава полученных сополимеров на реологические и теплофизические свойства.

Объекты и методы исследования

Для синтеза сополиэфирэфиркетонов (СПЭЭК) применяли дифенилсульфон (ДФС) 99,9% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ) 99,94% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), гидрохинон (ГХ) 99,99% степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), калий углекислый безводный (K_2CO_3) квалификации ЧДА (ООО «НПО Химсинтез», Россия), натрий углекислый безводный (Na_2CO_3) квалификации ХЧ (Михайловский завод химических реактивов, Россия), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) ($\geq 99,5\%$) (Hebei Jianxin Chemical Co., Ltd. Китай), ацетон квалификации ХЧ (АО «ЭККОС-1», Россия).

Синтез СПЭЭК проводили в реакционном сосуде, снабженном мешалкой, терморпарой, капилляром для подачи инертного газа, ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, при варьировании содержания ДХДФС (табл. 1) в присутствии натрия углекислого и калия углекислого в соотношении 0,2:0,8 в дифенилсульфоне в токе инертного газа с непрерывным перемешиванием при постепенном повышении температуры до 300–320°C. После 1–6 часов синтеза при заданной температуре реакционную смесь выгружали, охлаждали, и образовавшееся твердое вещество измельчали. Дифенилсульфон и неорганические соли последовательно удаляли промыванием горячим ацетоном (дважды), водой (семь раз) и ацетоном (дважды). Полученный полимерный порошок сушили при 120°C в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 ч.

Анализ синтезированных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили согласно ГОСТ Р 55134–2012 на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer (США) в инертной среде в интервале температур от 30 до 370°C. Скорость сканирования составляла 10°C/мин. За результат анализа прини-

мали значения температуры стеклования и плавления, полученные при втором нагревании образца.

Таблица 1. Соотношения мономеров при синтезе сополимеров.

Образец	ДФБФ : ДХДФС
ПЭЭК	1 : 0
СПЭЭК-5	0,95 : 0,5
СПЭЭК-10	0,90 : 0,10
СПЭЭК-15	0,85 : 0,15

Исследование структуры полимеров проведено методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре Spectrum Two (PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} со спектральным разрешением 0,4 cm^{-1} .

Показатель текучести расплава (ПТР, ГОСТ 11645—2021) определяли на капиллярном вискозиметре ПТР Лаб-02 (ЛОИП, Россия) при температуре 380°C и нагрузке 5 кг, капилляр $l/d = 8/2$.

Обсуждение результатов

В настоящее время основным методом синтеза ароматических полиэфиркетонов является метод высокотемпературной поликонденсации по механизму нуклеофильного замещения дигалогенарилкетонов гидрохиноном в дифенилсульфоне при температуре 320°C в присутствии карбонатов щелочных металлов при эквивалентном соотношении, либо при его избытке 5 моль.% по отношению к ароматическому бисфенолу.

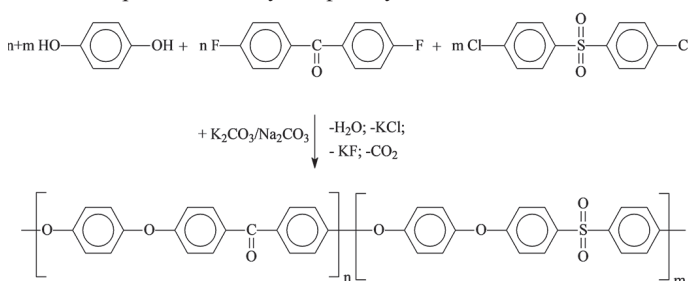


Рис. 1. Схема реакции синтеза ароматических полиэфиркетонов.

С целью изучения влияния концентрации карбоната калия на молекулярно-массовые характеристики сополимеров ПЭЭК, на примере сополимера, содержащего 5% ДХДФС (СПЭЭК-5), была проведена серия синтезов при температуре реакции 320°C с варьированием избытка карбоната калия по отношению к ГХ от 5% до 20%. Как видно из результатов, представленных на рис. 2, наблюдается четкая зависимость изменения значения ПТР от концентрации K_2CO_3 в реакционной смеси.

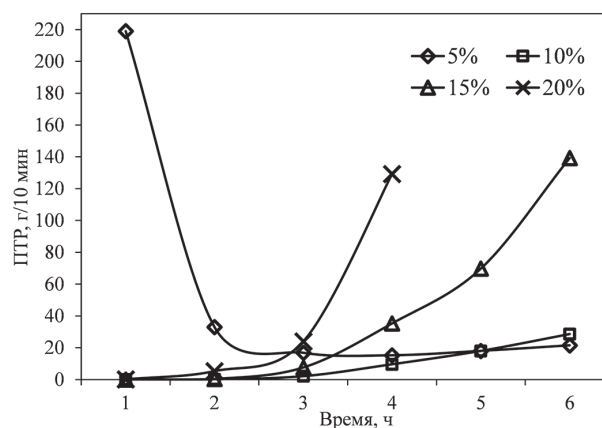


Рис. 2. Зависимость ПТР СПЭЭК-5 от избытка K_2CO_3 и продолжительности синтеза.

При введении 5% избытка K_2CO_3 наблюдается (рис. 2) постепенное увеличение молекулярной массы и, как следствие, снижение ПТР СПЭЭК-5 в первые три часа синтеза. Далее кривая выходит на плато.

При использовании карбоната калия в избытке от 10% до 20% по отношению к ароматическому бисфенолу наблюдается противоположный эффект. На первом часу синтеза синтезированные СПЭЭК-5 характеризуются низкими значениями ПТР, что обусловлено эффективной депротонизацией гидроксильных групп бис-

фенольного компонента с образованием высокорекреационных феноксид-анионов и последующим ускорением нуклеофильного ароматического замещения. Однако при увеличении продолжительности процесса до 6 часов фиксируется резкое возрастание ПТР вследствие активации деструктивных процессов. Мы связываем это с тем, что избыток сильного основания может инициировать гидролитическую деструкцию эфирных связей и нуклеофильную атаку кетонных групп, что приводит к перераспределению молекулярно-массового распределения со смещением в сторону меньших молекулярных масс. Таким образом, избыток карбоната калия играет двойную роль: на начальных стадиях он выступает эффективным активатором поликонденсации, однако при продолжительном воздействии инициирует деструкцию полимерной цепи.

Такая же картина наблюдается и в случае синтеза сополимера с содержанием 10% ДХДФС (СПЭЭК-10, рис. 3).

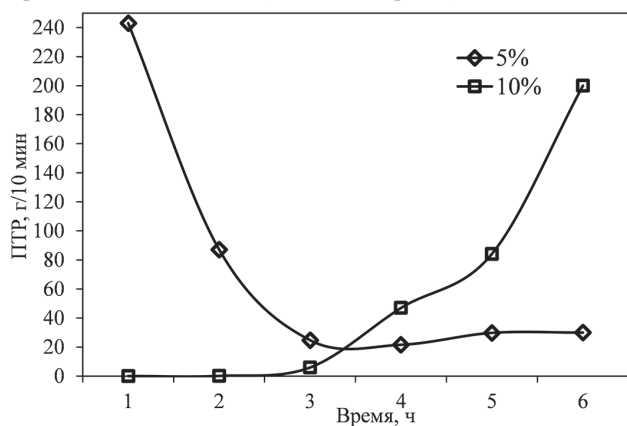


Рис. 3. Зависимость ПТР СПЭЭК-10 от избытка K_2CO_3 и продолжительности синтеза.

В связи с тем, что избыток карбоната калия приводит к резкому набору молекулярной массы, представляло интерес изучить влияние снижения температуры синтеза на ПТР сополимеров. Ранее было показано [19], что снижение температуры синтеза ПЭЭК до $300^\circ C$ приводит к снижению кинетики реакции и молекулярной массы полимера. На примере сополимера с 5% ДХДФС с избытком карбоната калия 20% были проведены синтезы при $300^\circ C$, $310^\circ C$ и $320^\circ C$ (рис. 4).

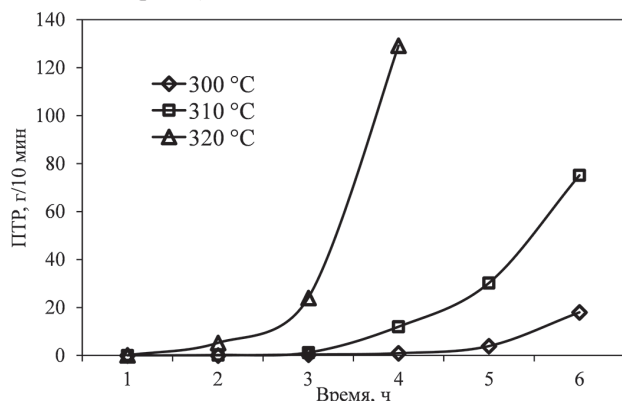


Рис. 4. Зависимость ПТР СПЭЭК-15 от температуры синтеза.

Анализ данных, приведенных на рис. 4, свидетельствует о существенном влиянии температурного режима на кинетику деструктивных процессов. Снижение температуры синтеза обеспечивает значительное замедление деструкции полимерной цепи, что проявляется в более плавном нарастании показателя текучести расплава во времени, при этом в первые часы синтеза ПТР по-прежнему имеет достаточно низкие значения.

Количественное сравнение полученных результатов демонстрирует выраженную температурную зависимость: для СПЭЭК-5, синтезированного при $320^\circ C$, значение ПТР достигает 129 г/10 мин уже на четвертом часу процесса, что указывает на интенсивную деструкцию макромолекул. В противоположность этому, снижение температуры до $300^\circ C$ приводит к кардинальному изменению картины – даже после шести часов синтеза показатель ПТР не превышает 18 г/10 мин, что свидетельствует о существенном подавлении

деструктивных процессов. Столь значительное (более чем семи-кратное) различие в конечных значениях ПТР убедительно доказывает роль температурного фактора в обеспечении баланса между процессами роста цепи и её деструкцией.

Структура синтезированных сополимеров была подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 5).

ИК-спектры СПЭЭК демонстрируют наличие всех характеристических полос, соответствующих данному полимеру. Скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей проявляются полосами с максимумами 1594 и 1488 см^{-1} .

Интенсивная полоса поглощения в области 1646 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы $-C=O$, интенсивность которой закономерно снижается с повышением концентрации сомономера ДХДФС в структуре СПЭЭК. Характерный пик поглощения в области 1072 см^{-1} обусловлен симметричными и асимметричными валентными колебаниями сульфоновой группы $-SO_2$, что подтверждает успешное включение ДХДФС в структуру сополимера.

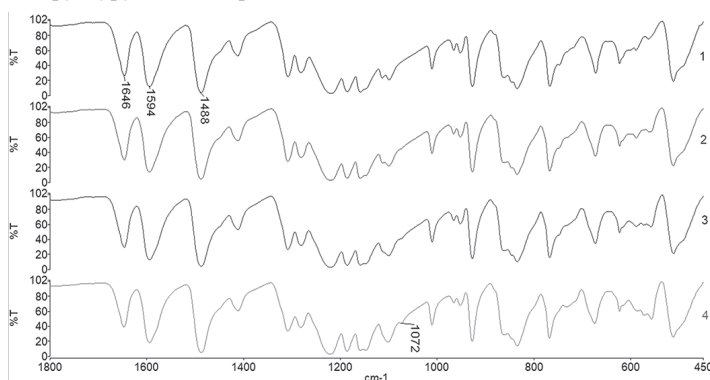


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-5; 3 – СПЭЭК-10; 4 – СПЭЭК-15.

С целью изучения влияния процентного содержания ДХДФС на теплофизические свойства сополимеров проведены исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Как видно из результатов, представленных в табл. 2 и на рис. 6, с повышением содержания ДХДФС последовательно снижается температура плавления сополимеров, также наблюдается смещение экзотермического пика кристаллизации в сторону более низких температур. При этом наблюдается снижение и уменьшение площади пиков плавления и кристаллизации, что указывает на снижение степени кристалличности. Температура стеклования с увеличением содержания ДХДФС равномерно повышается от $148,2^\circ C$ для гомополимера ПЭЭК до $158,1^\circ C$ для СПЭЭК-15.

Таблица 2. Теплофизические и реологические свойства сополимеров.

Образец	ПТР, г/10 мин	$T_{ст}^\circ C$	$T_{пл}^\circ C$	$T_{кр}^\circ C$	$\chi, \%$
ПЭЭК	14,6	148,2	340,7	302,7	31,5
СПЭЭК-5	21,5	152,4	334,4	289,5	22,3
СПЭЭК-10	17,1	156,4	323,4	272,2	17,6
СПЭЭК-15	7,5	158,1	318,4	264,4	16,3

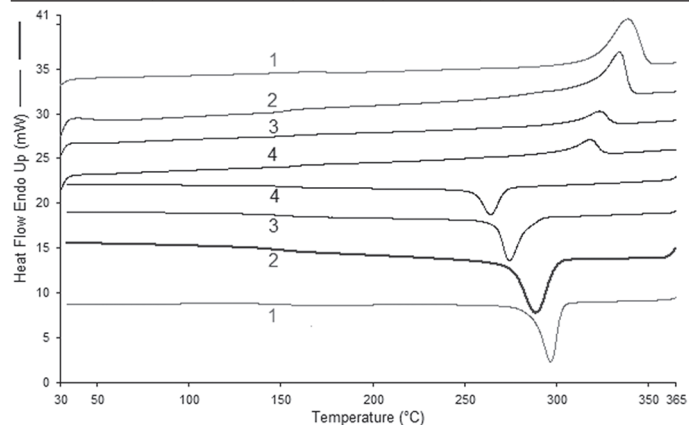


Рис. 6. ДСК кривые: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-5; 3 – СПЭЭК-10; 4 – СПЭЭК-15.

Заключение

В рамках проведённого исследования изучено влияние избытка карбоната калия, температуры синтеза и концентрации сомономера (дихлордифенилсульфона) на термические и технологические характеристики синтезированных образцов СПЭЭК.

Установлено, что варьирование концентрации карбоната калия оказывает существенное влияние на текучесть расплава сополимера: повышение содержания карбоната приводит к закономерному снижению показателя текучести расплава (ПТР) образцов СПЭЭК на начальных стадиях поликонденсации, что связано с интенсификацией роста полимерной цепи и увеличением молекулярной массы. При этом с увеличением продолжительности синтеза наблюдается обратная тенденция – постепенное возрастание значений ПТР, вероятно, обусловленное процессами гидролитической деструкции макромолекул в щелочной среде при длительной высокотемпературной обработке.

Введение дихлордифенилсульфона в структуру полиэфирэфиркетона приводит к существенной модификации надмолекулярной организации полимера: отмечается значительное снижение степени кристалличности материала и уменьшение температуры плавления кристаллической фазы. Целенаправленное регулирование степени кристалличности и, как следствие, комплекса эксплуатационных свойств сополиэфирэфиркетониров расширяет перспективы использования полимеров данного класса в 3D-печати как методом FDM, так и селективного лазерного спекания, за счет снижения деформации и коробления и изделий в процессе 3D-печати.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20234, <https://rscf.ru/project/25-23-20234/>.

Литература

1. Drozdov A.D., deClaville Christiansen J. Thermo-mechanical behavior of poly(ether ether ketone): Experiments and modeling // *Polymers*. 2021. V. 13, N11. P. 1779. DOI: 10.3390/polym13111779.
2. Ozturk F., Cobanoglu M., Ece R.E. Recent advancements in thermoplastic composite materials in aerospace industry // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2024. V. 37, N9. P. 3084–3116. DOI: 10.1177/08927057231222820.
3. Choudhury S.S., Pandey M., Bhattacharya S. Recent developments in surface modification of PEEK polymer for industrial applications: a critical review // *Reviews of Adhesion and Adhesives*. 2021. V. 9, N3. P. 410–433. DOI: 10.47750/RAA/9.3.03.
4. Moharil S., Reche A., Durge K., Moharil S.S. Polyetheretherketone (PEEK) as a biomaterial: an overview // *Cureus*. 2023. V. 15, N8. DOI: 10.7759/cureus.44307. eCollection 2023 Aug.
5. Solomon I.J., Sevvil P., Gunasekaran J. A review on the various processing parameters in FDM // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 37. P. 509–514. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.484.
6. Zharylkassyn B., Perveen A., Talamona D. Effect of process parameters and materials on the dimensional accuracy of FDM parts // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 44. P. 1307–1311. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.11.332.
7. Arif M.F., Kumar S., Varadarajan K.M., Cantwell W.J. Performance of biocompatible PEEK processed by fused deposition additive manufacturing // *Mater. Des.* 2018. V. 146. P. 249–259. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.03.015.
8. Rinaldi M., Ghidini T., Cecchini F., Brandao A., Nanni F. Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM // *Compos. Part B Eng.* 2018. V. 145. P. 162–172. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.03.029.
9. Chukov D.I., Stepashkin A.A., Senatov F.S., Salimon A.I., Korsunsky A.M., Kaloshkin S.D. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: structure and thermal properties // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 164. P. 319–326. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.05.032.
10. Challa B.T., Gummadi S.K., Elhattab K., Ahlstrom J., Sikder P. In-house processing of 3D printable polyetheretherketone (PEEK) filaments and the effect of fused deposition modeling parameters on 3D-printed PEEK structures // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022. V. 121, N3. P. 1675–1688. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1404978/v1.
11. Rinaldi M., Ferrara M., Pigliaru L., Allegranza C., Nanni F. Additive manufacturing of polyether ether ketone-based composites for space application: A mini-review // *CEAS Space Journal*. 2023. V. 15, N1. P. 77–87. DOI: 10.1007/s12567-021-00401-4.
12. Sikder P., Challa B.T., Gummadi S.K. A comprehensive analysis on the processing-structure-property relationships of FDM-based 3D printed polyetheretherketone (PEEK) structures // *Materialia*. 2022. V. 22. P. 101427. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101427.
13. Zhen H., Zhao B., Quan L., Fu J. Effect of 3D printing process parameters and heat treatment conditions on the mechanical properties and microstructure of PEEK parts // *Polymers*. 2023. V. 15, N9. P. 2209. DOI: 10.3390/polym15092209.
14. Wu W.Z., Geng P., Zhao J., Zhang Y., Rosen D.W., Zhang H.B. Manufacture and thermal deformation analysis of semicrystalline polymer polyether ether ketone by 3D printing // *Materials Research Innovations*. 2014. V. 18, N5. P. 5–16. DOI: 10.1179/1432891714Z.00000000898.
15. Vogel D., Weißmann V., Rührmund L., Hansmann H., Bader R. Influence of nozzle temperature and volumetric filling on the mechanical properties of 3D-printed PEEK // *Materials Testing*. 2020. V. 62, N4. P. 351–356. DOI: 10.3139/120.111490.
16. Ritter T., Mc Niffe E., Higgins T., Sam-Daliri O., Flanagan T., Walls M., Harrison N.M. Design and modification of a material extrusion 3D printer to manufacture functional gradient PEEK components // *Polymers*. 2023. V. 15, N18. P. 3825. DOI: 10.3390/polym15183825.
17. Chaplin A., Capra C. Polymeric materials. Pat. US20170218199A1, August 3, 2017.
18. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфирэфиркетониров на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2016. Т. 6, №3. С. 67–69. EDN: YLSFVK.
19. Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Слонов А.Л., Байказиев А.Э., Мусов И.В. Синтез и свойства полиэфиркетона для применения в аддитивных технологиях // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, №2. С. 546–552. EDN: PCJPWI.

Синтез сополимеров акрилонитрила с бутилакрилатом в гетерофазных условиях: термическое поведение и реология расплавов

Synthesis of acrylonitrile-butyl acrylate copolymers under heterophase conditions: thermal behavior and melt rheology

*Р.В. ТОМС¹, Д.А. ИСМАЙЛОВ¹, М.А. МАРИНИЧЕВ¹, К.А. КИРШАНОВ¹,
А.Ю. ГЕРВАЛЬД¹, Е.В. ЧЕРНИКОВА², А.В. ПЛУТАЛОВА², Н.И. ПРОКОПОВ¹*

*R.V. TOMS¹, D.A. ISMAILOV¹, M.A. MARINICHEV¹, K.A. KIRSHANOV¹,
A.YU. GERVALD¹, E.V. CHERNIKOVA², A.V. PLUTALOVA², N.I. PROKOPOV¹*

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

tomsroman@gmail.com

Методом гетерофазной полимеризации в воде и в водно-спиртовых смесях исследован синтез сополимеров акрилонитрила с н-бутилакрилатом для получения прекурсоров углеродных волокон, пригодных к переработке из расплава. Показано, что осадительная полимеризация в воде приводит к образованию сополимеров, неспособных к переходу в вязкотекучее состояние, что, вероятно, обусловлено их высокой композиционной неоднородностью.

Применение водно-спиртовых смесей (вода/изопропанол, вода/этанол) позволяет выровнять растворимость полярного и неполярного мономеров, что повышает однородность состава сополимеров. Установлены рецептурные параметры (соотношение вода/спирт, концентрация инициатора и регулятора молекулярной массы), позволяющие получать сополимеры с заданным содержанием звеньев н-бутилакрилата (10–15 мол.%) и среднечисловой молекулярной массой в диапазоне $(20–45) \times 10^3$ г/моль. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и реометрии изучено термическое поведение и вязкоупругие свойства сополимеров, в том числе в смесях с пластификатором (этилен- или пропиленкарбонатом). Показано, что для понижения вязкости расплава наиболее эффективно использование сополимеров с M_w около 20×10^3 г/моль и содержанием БА порядка 15 мол.%, полученных в системе вода/изопропанол, в сочетании с 10–15 масс.% этиленкарбоната.

Обнаружено, что поведение расплавов сополимеров, полученных в процессе гетерофазной полимеризации, отличается от поведения расплавов аналогичных сополимеров, полученных растворной полимеризацией, и требует более высоких температур или большего количества пластификатора для достижения текучести.

Ключевые слова: акрилонитрил, н-бутилакрилат, гетерофазная сополимеризация, осадительная полимеризация; углеродные волокна, ПАН-прекурсоры, переработка из расплава, реология расплавов, термическое поведение, пластификация

Synthesis of copolymers of acrylonitrile with n-butylacrylate for obtaining precursors of carbon fibres suitable for melt processing has been investigated by heterophase polymerisation in water and in water-alcohol mixtures. It has been shown that precipitation polymerization in water leads to the formation of copolymers that are unable to transition to a viscous state, which is probably due to their high compositional heterogeneity.

The use of water-alcohol mixtures (water/isopropanol, water/ethanol) allows equalizing the solubility of polar and low-polar monomers, which increases the uniformity of the copolymer composition. The formulation parameters (water/alcohol ratio, concentration of initiator and molecular weight regulator) have been established to obtain copolymers with a given content of n-butyl acrylate units (10–15 mol.%) and a weight-average molecular weight in the range of $(20–45) \times 10^3$ g/mol.

The thermal behavior and viscoelastic properties of copolymers, including mixtures with a plasticizer (ethylene or propylene carbonate), have been studied using differential scanning calorimetry and rheometry methods. Copolymers with M_w of about 20×10^3 g/mol and BA content of about 15 mol.%, obtained in a water/isopropanol system, in combination with 10–15 wt.% ethylene carbonate, have been shown to be most effective in reducing melt viscosity.

It has been found that the behavior of copolymer melts produced by heterophase polymerization differs from that of similar copolymers produced by solution polymerization and requires higher temperatures or more plasticizer to achieve flowability.

Keywords: acrylonitrile; butyl acrylate, heterophase copolymerization, precipitation polymerization, carbon fibers, PAN precursors, melt processing, melt rheology, thermal behavior, plasticization

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-17-22

Введение

Традиционным сырьем для производства прекурсоров углеродных волокон являются гомо- и сополимеры акрилонитрила (АН) [1]. Технологический процесс получения углеродных волокон состоит из нескольких последовательных стадий: синтез сополимера, формование волокна, термоокислительная стабилизация и

высокотемпературная карбонизация и графитизация [2]. Технология формования волокна допускает два подхода – из расплава и из раствора, однако для сополимеров на основе АН практически всегда используют второй способ [3]. Это связано с тем, что высокомолекулярный ПАН и его сополимеры с малой долей сомономеров переходят в вязкотекучее состояние лишь при темпе-

ратурах, которые превышают температуру начала циклизации нитрильных групп [4]. Попытка перевести такой полимер в расплав ведет к необратимым химическим изменениям (циклизация, окисление, дегидратация), из-за которых он теряет способность к растворению. Чтобы реализовать формование из расплава, необходимо обеспечить условия, при которых температура текучести стала бы ниже температуры циклизации. Решить проблему можно тремя способами: снижением молекулярной массы полимера, введением пластифицирующих добавок и/или повышением содержания сомономеров в цепи, выполняющих роль внутреннего пластификатора [5].

В качестве сомономеров, которые не ускоряют циклизацию нитрильных групп и, следовательно, приводят к снижению температуры перехода сополимера в расплав, используют алкилакрилаты [6–15]. Ранее были проведены исследования по определению влияния природы алкилакрилата и его содержания на термическое поведение сополимеров АН при термоокислительной стабилизации и реологию расплавов сополимеров [16, 17]. Растворной сополимеризацией в диметилсульфоксиде (ДМСО) были синтезированы двойные сополимеры АН с метилакрилатом (МА), этилакрилатом (ЭА), изо-пропилакрилатом (ИПА), н-бутилакрилатом (БА) и гидроксэтилакрилатом. Синтезированные сополимеры имели различные молекулярные массы и различное содержание звеньев алкилакрилатов. Среди сополимеров, полученных растворной сополимеризацией в ДМСО, наибольшее время жизни (стабильность) расплава до начала процессов циклизации и сравнительно низкое значение комплексной вязкости показали сополимеры АН с БА. Было установлено, что оптимальным содержанием БА с $M_w = (20-40) \times 10^3$ для дальнейших исследований в смеси с пластификаторами является 10 и 15 мол.%.

Для расплавной технологии формования волокон приемлемой товарной формой сополимеров, связанной с экономическими и технологическими аспектами, является порошкообразная форма или гранулы. Подходящим способом синтеза для этих целей является гетерофазная полимеризация. Очевидно, что самой дешевой и доступной дисперсионной средой является вода. Поэтому в работе исследовали синтез сополимеров АН с БА осадительной полимеризацией в воде или водно-спиртовых растворах с целью получения сополимеров с требуемым составом и молекулярно-массовыми характеристиками. Для полученных сополимеров была проведена оценка их способности к течению в расплавленном состоянии.

Экспериментальная часть

Мономеры – АН (99%) и БА (99%) очищали перегонкой при пониженном давлении. В качестве инициатора использовали без-

водный персульфат калия (ПСК, > 98%) и регулятор молекулярной массы меркаптоэтанол (МЭ, > 99%) фирмы Aldrich (Sigma-Aldrich Corporation, США), которые дополнительной очистке не подвергали. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, этанол, изопропиловый спирт (ИПС), а также растворители: диметилформамид (ДМФА) и ДМСО квалификации Х.Ч. В качестве пластификаторов использовали пропиленкарбонат (ПК, > 99%) и этиленкарбонат (ЭК, > 99%).

Гетерофазную сополимеризацию АН с БА проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной верхнеприводной мешалкой и масляной баней для термостатирования реакционной смеси. В колбу загружали дозированное количество инициатора, воду либо водно-спиртовую смесь, регулятор молекулярной массы МЭ и смесь мономеров АН и БА. Колбу с реакционной массой продували азотом в течение 10 мин и погружали в масляную баню, нагретую до 70°C. Температуру поддерживали нагревательной плиткой ИКА С-MAG HS-7 (Германия) с точностью измерения $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Контроль температуры внутри реакционной массы проводили по термопаре. В процессе синтеза отбирали пробы для определения конверсии мономеров, состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров. После завершения полимеризации реакционную систему фильтровали, промывали водно-спиртовым раствором и сушили при 60°C под вакуумом до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы Varian, Inc (США). Анализ проводили при 50°C в диметилформамиде (ДМФА), содержащем 0,1 масс.% LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$). Для исследований готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера не более 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для сополимеров акрилонитрила по известным коэффициентам Марка-Куна-Хаувинка для ПАН ($K_{\text{ПАН}} = 39,4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,75$, $K_{\text{ПММА}} = 17,7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,62$).

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании сополимеров (навеска 4–6 мг), исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре INSPIRION DSC 200L (Китай) в атмосфере аргона при скорости потока 20 мл/мин в интервале от 20°C до 400°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Состав сополимеров акрилонитрила изучали методом ИК-НПВО спектроскопии (кристалл алмаза) с использованием ИК-Фурье-спектрометра Spectrum Two фирмы PerkinElmer (США) в области 4000–400 cm^{-1} . Для количественного определения состава сополимеров в ИК-спектрах использовали калибровочную зависимость, полученную ранее [18].

Таблица 1. Условия и рецептуры синтеза двойных сополимеров АН–БА. Температура синтеза – 70°C. Объем реакционной системы – 250 мл. Для образцов БА-21 и БА-23 содержание БА в мономерной смеси – 15 мол.%, для остальных – 10 мол.%.

Обозначение образца	Содержание мономеров в системе, масс.%	ПСК, на мономер, масс.%	МЭ, на мономер, масс.%	Вода, масс.%	ИПС, масс.%	ЭС, масс.%	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
БА-1	10	2	5	100	–	–	19,9	1,9
БА-2	10	2	2	100	–	–	69,2	2,4
БА-3	10	2	3,5	100	–	–	28,7	2,2
БА-4 *	10	2	3,5	100	–	–	29,9	2,3
БА-5	10	2	3,5	80	20	–	7,15	1,63
БА-6	10	2	2	80	20	–	11,1	1,76
БА-8	15	2	2	80	20	–	14,0	1,76
БА-10	10	2	0	80	20	–	18,86	2,0
БА-11	10	2	0	70	30	–	14,9	1,86
БА-12	10	2	0	60	40	–	5,97	1,92
БА-13	10	1	0	70	30	–	9,5	2,1
БА-15	20	1	0	70	30	–	15,7	2,2
БА-16	20	1	0	80	20	–	22,7	1,74
БА-21	20	1	0	80	20	–	21,2	1,87
БА-17	20	1	0	80	–	20	63,6	3,4
БА-19	10	1	0	80	–	20	42,5	2,9
БА-20	15	1	0	80	–	20	62,5	2,8
БА-22 **	5+5	1	0	80	–	20	45,9	2,9
БА-23 **	5+5	1	0	80	–	20	36,6	3,4

* Непрерывное дозирование мономерной смеси.

** Изначально в смеси 5 масс.% мономеров, через 3 часа добавление еще 5 масс.%.

Реологию расплавов полимеров изучали с применением реометра MSR 102 (Anton Paar, Германия). Исследования проводили в режиме осцилляционного теста с контролируемой деформацией сдвига (CSD-режим). Скорость подъема температуры составляла 2 град/мин. Экспериментальные данные были получены с использованием геометрии измерительного блока пластина-пластина с диаметром 25 мм. Температурные и временные зависимости компонентов комплексного модуля (модуля накопления G' и модуля потерь G'') и комплексной вязкости измеряли при частоте 10 рад/с.

Результаты и их обсуждение

Осадительная полимеризация АН в воде позволяет получать суспензию полимера с высоким выходом около 90% [19]. Отделение частиц ПАН от дисперсионной среды проходит значительно легче, чем выделение полимера из раствора. Несомненно, перспективным способом получения сополимеров АН для расплавной технологии формования ПАН-прекурсора является гетерофазная полимеризация. Однако сложность гетерофазной сополимеризации АН в воде с акрилатами заключается в их разной растворимости в воде. Несмотря на близкие константы сополимеризации в гомофазных условиях, расходование мономеров в процессе синтеза будет неравномерным, что должно привести к высокой неоднородности по составу макромолекул, образующихся на начальных и глубоких степенях конверсии. При этом, чем длиннее алкильный заместитель, тем ниже растворимость акрилата в воде. Растворимость АН на 100 г воды при 20°C составляет примерно 7,5 г, МА – 5,5 г, ЭА – 1,9 г, а БА – 1,6 г [20]. Сополимеризация АН с МА в воде позволяет получать более однородные сополимеры, в отличие от сополимеризации АН с БА. Поэтому для снижения композиционной неоднородности сополимера АН-БА возможно применение таких подходов, как синтез в водно-спиртовых системах для повышения растворимости БА в среде или непрерывное введение мономеров в процессе полимеризации.

На начальном этапе исследований проводили синтез сополимеров АН-БА осадительной полимеризацией в воде без использования спиртов. Рецептуры, условия и значения ММ представлены в таблице 1. Для синтеза сополимеров АН с БА характерна низкая стабильность суспензии. Даже при малых концентрациях мономеров в полимеризационной системе (порядка 5–10 масс.%), при предельных конверсиях происходит образование большого количества коагулята (от 5 до 10 масс.%). Максимальная конверсия сополимеризации в воде составляла от 70 до 80%. При этом без введения регулятора МЭ молекулярная масса (M_w) сополимера составляла более 10^5 г/моль, что значительно выше требуемой, установленной в работе [17]. Введение от 2 до 5 масс.% МЭ на мономеры позволило снизить ММ сополимера (рис. 1, табл. 1). Также можно наблюдать небольшое сужение ММР и уменьшение выхода сополимера. Так, для синтеза БА-2 максимальная конверсия составила 85%, для БА-3 – 72%, а для БА-1 – 59%.

На рис. 2 представлены типичные ИК-спектры сополимеров. Видно, что соотношение полос поглощения карбонильной группы $C=O$ при 1730 см^{-1} и нитрильной группы при 2243 см^{-1} отличается в этих синтезах при разной конверсии. Чем выше предельная конверсия, тем больше суммарное содержание БА в сополимере. По данным ИК-спектроскопии, содержание БА в сополимерах составило 6,7 мол.% для БА-1, 8,9 мол.% – для ВА-3 и 11,1 мол.% – для БА-2. При этом молярное содержание БА в смеси мономеров было одинаковым, равным 10 мол.%. Очевидно, БА расходуется в начале реакции медленно, а затем быстрее.

Даже у самого низкомолекулярного сополимера БА-1 не наблюдали способности к переходу к вязкому течению до температуры 230°C . При этом сополимер, полученный растворной полимеризацией в ДМСО, с аналогичными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, переходил в расплав, который имел время жизни более 60 мин. Принимая во внимание значительную разницу растворимости АН и БА в воде, полученный результат можно объяснить образованием композиционно неоднородного по составу сополимера. В начале полимеризации образуются макромолекулы, в которых доля БА существенно ниже, чем в смеси мономеров, а на глубоких конверсиях формируются макромолекулы с более высоким содержанием БА. В результате

такой неоднородности содержание БА в значительной части макромолекул оказывается недостаточным для эффективной пластификации ПАН. Эту проблему не удалось решить переходом к непрерывному или порционному введению БА в синтез.

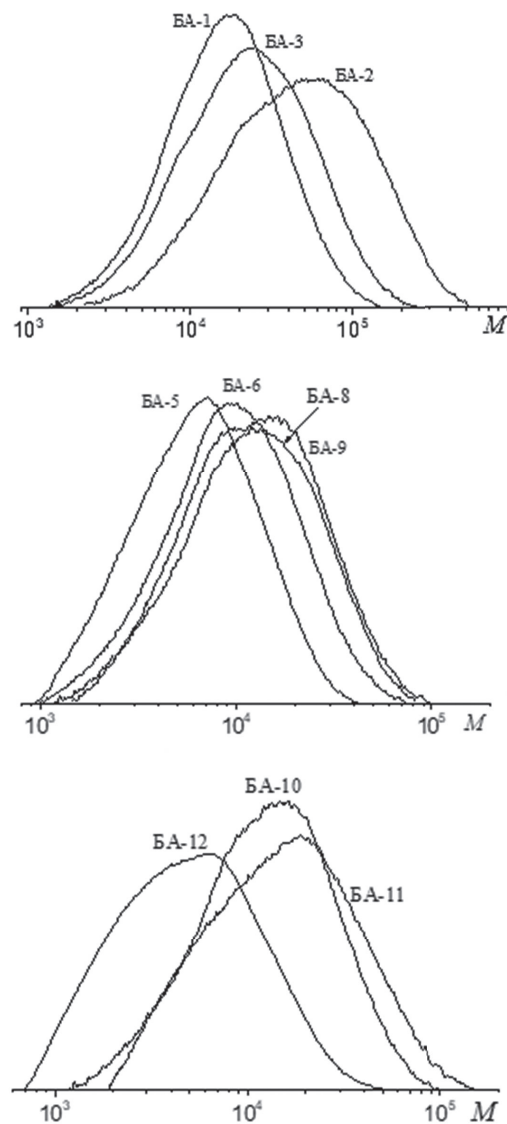


Рис. 1. ММР сополимеров АН-БА, полученных в воде в присутствии персульфата калия. Условия синтеза образцов приведены в табл. 1.

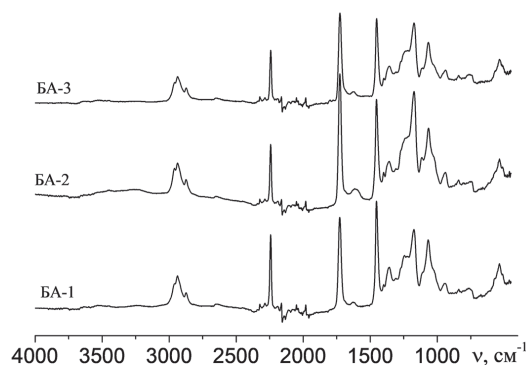


Рис. 2. ИК-спектры пленок сополимеров АН и БА, выделенные при предельной конверсии. Условия синтеза указаны в таблице 1.

Следовательно, необходимо понизить разницу в растворимости мономеров. Этого можно добиться применением водно-спиртовой смеси в качестве полимеризационной среды. Известно, что этанол и ИПС смешиваются с водой и являются активными передатчиками с высокими константами передачи цепи. Поэтому дальнейшие исследования сополимеризации АН с БА проводили в смесях вода/этанол и вода/ИПС.

Было установлено, что при содержании ИПС менее 20 масс.%, например, 10 масс.%, образуются сополимеры, неспособные к плавлению. Ситуация меняется при содержании более 20 масс.% спирта в дисперсионной среде. Тем не менее, эффект был

значительно ниже, чем у сополимеров с аналогичными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, полученных в растворе ДМСО. В дисперсионной среде, представляющей собой смесь вода/ИПС в массовом соотношении 80/20, были синтезированы сополимеры АН-БА в присутствии различного количества МЭ. Показано, что проведение сополимеризации в присутствии МЭ снижает ММ образующегося сополимера ниже требуемой (рис. 3, табл. 1). В отсутствие МЭ удалось достичь M_w порядка 20×10^3 . Также было установлено, что увеличение концентрации спирта более 20 масс.% в системе приводит к уменьшению как скорости полимеризации, так и ММ сополимера. Например, в синтезе БА-12 дисперсионная среда содержала 40 масс.% ИПС. При этом предельная конверсия за 4 ч составила 35 %, а M_w сополимера – 6×10^3 г/моль. Стоит отметить, что сополимеры имели более высокое содержание БА, чем полученные в воде без спирта. Так, для образца БА-10 содержание БА составило 9,9 мол.%, для БА-11 – 11,4 мол.%, а для БА-12 – 12,3 мол.% при начальном содержании БА в мономерной смеси 10 мол.%. Таким образом, чем больше содержание ИПС, тем лучше растворимость БА и тем выше его содержание в сополимере.

Синтез сополимера с более высокой ММ удалось провести в системе вода/этанол с содержанием спирта от 20 до 30 масс.% (рис. 3). При высоком начальном содержании мономеров (20 масс.%) наблюдали образование большого количества коагулюма (15–20 масс.%), а значение M_w сополимера составляло более 60×10^3 , что не подходит для формования из расплава. Уменьшение концентрации мономеров до 10 масс.% понижает M_w до требуемых значений. Подход с порционным периодическим введением мономеров позволил получить стабильную суспензию сополимеров с выходом 80–85 %, содержанием БА 10 и 15 мол.% и M_w , равной $(40 \pm 5) \times 10^3$ г/моль.

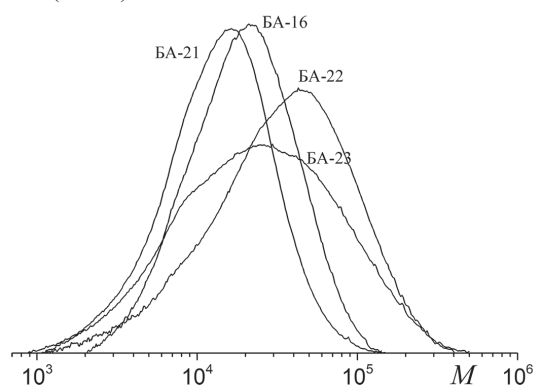


Рис. 3. ММР сополимеров АН с БА, полученных при предельной конверсии. Условья синтеза образцов приведены в таблице 1.

В результате синтетической части работы для дальнейших исследований были выбраны образцы БА-16 и БА-21 с относительно низкой ММ, а также БА-22 и БА-23 с более высокой ММ, отличающиеся содержанием БА (табл. 2). Изучали свойства как самих сополимеров, так и их смесей с пластификатором.

Таблица 2. Результаты анализа термограмм ДСК сополимеров АН с БА.

Образец	Доля БА в сополимере, мол.%	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	$T_{нач}$, °С	$T_{макс}$, °С	$-\Delta H$, Дж/г
БА-16	9,2	22,7	291	320	216
БА-21	14,3	21,2	312	332	139
БА-22	10,2	45,9	279	319	154
БА-23	13,7	36,6	252	316	298

Методом ДСК в инертной атмосфере были получены термограммы в инертной среде, результаты их обработки приведены в табл. 2. Для сополимеров, полученных в среде вода/ИПС, начало термических превращений в инертной среде наступает позже, чем у сополимеров, полученных в среде вода/этанол (рис. 4). На термограммах видно, что в режиме динамического нагревания экзо-эффекты наблюдаются при температурах выше 200°С. Таким образом, формование из расплава необходимо проводить при более низких температурах.

С этой целью были приготовлены смеси сополимеров с пластификаторами ЭК или ПК, содержание которых было в смеси 10 или 15 масс.%. На рис. 5 приведены зависимости тангенса угла

механических потерь от температуры. Образцы можно условно разделить на две группы. Первая группа – сополимеры, для которых во всем изученном температурном интервале тангенс угла механических потерь выше 1, т.е. у них вязкие свойства преобладают над упругими. К этой группе относятся сополимер БА-21 и его смеси с пластификаторами (рис. 5а), а также смеси БА-16 с пластификаторами (рис. 5б). При этом в отсутствие пластификатора значения тангенса угла механических потерь для БА-16 ниже 1. Вторая группа включает образцы, для которых в изученном температурном интервале значение тангенса ниже 1. К ней относятся сополимеры БА-22 и БА-23 и их смеси с пластификаторами (рис. 5в).

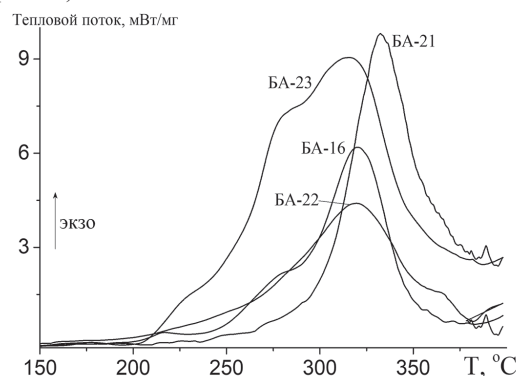


Рис. 4. ДСК-термограммы образцов АН с БА. Характеристики образцов приведены в таблице 2. Скорость сканирования 10 град/мин. Среда – аргон.

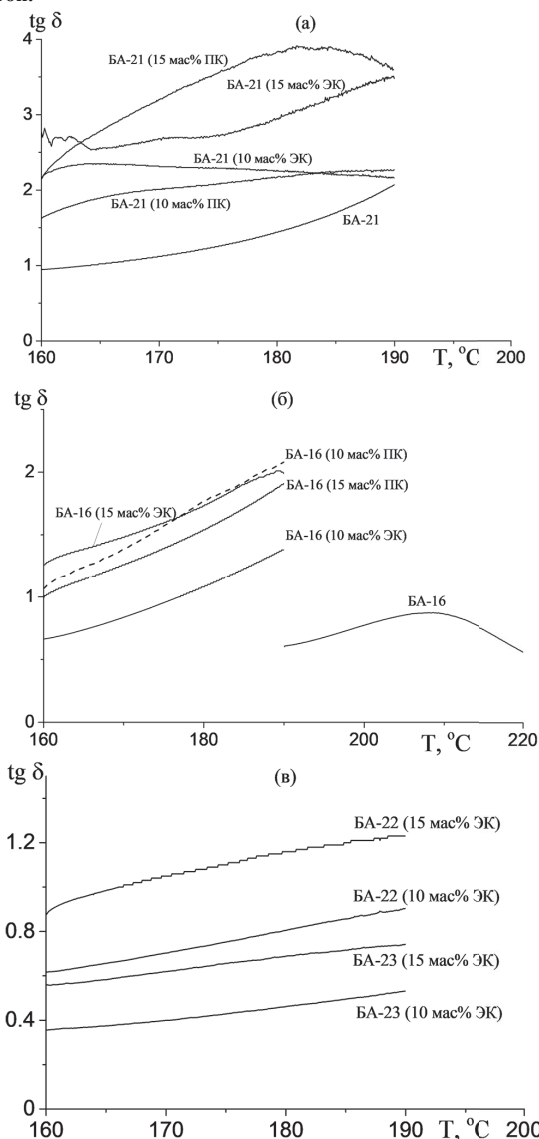


Рис. 5. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для сополимеров АН с БА. Характеристики образцов приведены в таблице 2, содержание пластификатора в скобках на рисунке. Скорость вращения шпинделя – 10 рад/сек. Среда – воздух.

Полезную информацию о возможности переработки полимера из расплава дает анализ значений комплексной вязкости от температуры при постоянной скорости нагрева (табл. 3). Как и ожидалось, введение пластификатора резко понижает вязкость расплава; этот эффект усиливается с ростом содержания пластификатора. Если сравнить эффективность самих карбонатов, то ЭК сильнее понижает вязкость расплава, чем ПК.

Таблица 3. Результаты комплексного исследования сополимеров акрилонитрила.

Образец	Пластификатор, масс.%	Температура испытаний, °С	Комплексная вязкость, Па·с
БА-16	0	190–220	19500–11000
	ЭК, 10	160–190	4650–470
	ЭК, 15		2900–320
	ПК, 10		10500–1370
	ПК, 15		3650–1450
БА-21	0	160–190	5700–515
	ЭК, 10		293–36
	ЭК, 15		75–28
	ПК, 10		785–40
	ПК, 15		430–44
БА-22	ЭК, 10	160–190	8380–2320
	ЭК, 15		4100–870
БА-23	ЭК, 10	160–190	37000–13700
	ЭК, 15		12900–4200

Сравнение свойств сополимеров, полученных растворной полимеризацией [17], со свойствами сополимеров, полученных гетерофазной полимеризацией, показало, что последние характеризуются более низкими значениями тангенса угла механических потерь и более высокой вязкостью, что делает их малопривлекательными для формования волокон из расплава по сравнению с первыми.

Заключение

В работе осуществлен гетерофазный синтез сополимеров АН и БА осадительной полимеризацией с молекулярно-массовыми характеристиками и составом, близкими к сополимерам, полученным ранее растворной полимеризацией в ДМСО. При этом для синтеза сополимера АН с невысокими ММ и содержанием БА от 1 до 15 мол.% более пригодна смесь вода/ИПС с содержанием ИПС от 20 до 30 масс.%. Изменение концентрации мономеров в системе и концентрации инициатора позволяют регулировать ММ сополимера. При этом даже при высокой концентрации мономеров и низком содержании инициатора в смеси вода/ИПС (80/20 масс.) не удалось получить сополимер с M_w более 20×10^3 г/моль. Для синтеза сополимера с более высокой ММ ($M_w \approx 40 \times 10^3$) подходит смесь вода/этанол с содержанием спирта от 20 до 30 масс.%. Реологические испытания показали, что, несмотря на близкие составы и ММ, сополимеры, полученные в растворе и полученные в воде или в водно-спиртовых смесях, отличаются своим поведением. Вязкость расплавов и температуры перехода в вязкотекучее состояние у сополимеров, полученных в гетерофазных условиях, были выше. При этом введение таких полярных веществ, как ЭК и ПК, в качестве пластификаторов с содержанием 10 и 15 масс.% является эффективным для снижения вязкости расплава. Их использование может быть альтернативой таким веществам, как диэтиленгликоль или глицерин. В дальнейшем будет проведено детальное изучение влияния их концентрации и температуры на реологию и время жизни расплавов.

Реологические испытания показали, что, несмотря на близкие составы и ММ, сополимеры, полученные в растворе и полученные в воде или в водно-спиртовых смесях, отличаются своим поведением. Вязкость расплавов и температуры перехода в вязкотекучее состояние у сополимеров, полученных в гетерофазных условиях, были выше. При этом введение таких полярных веществ, как ЭК и ПК, в качестве пластификаторов с содержанием 10 и 15 масс.% является эффективным для снижения вязкости расплава. Их использование может быть альтернативой таким веществам, как диэтиленгликоль или глицерин. В дальнейшем будет проведено детальное изучение влияния их концентрации и температуры на реологию и время жизни расплавов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства РФ от 4 июля 2023 г. номер 1789-р (соглашение от 27.02.2025 № 075-11-2025-007).

Литература

- Brown K.R., Harrell T.M., Skrzypczak L., Scherschel A., Wu H.F., Li X. Carbon fibers derived from commodity polymers: A review // Carbon. 2022. Vol. 196. P. 422–439. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.005.
- Bisheh H., Abdin Y. Carbon Fibers: From PAN to Asphaltene Precursors; A State-of-Art Review // C. 2023. Vol. 9, N1. P. 19. DOI: 10.3390/c9010019.
- Cao L., Zhang L., Zhao Z., Wang S., Li Z., Jing D., Zhang S. Evolution of Microstructure and Performance in Polyacrylonitrile Precursor Fibers: A Comparison of Spinning Processes // Polymers. 2025. Vol. 17, N18. P. 2504. DOI: 10.3390/polym17182504.
- Gao X., Han N., Zhang X., Yu W. Melt-processable acrylonitrile–methyl acrylate copolymers and melt-spun fibers containing MicroPCMs // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44, N21. P. 5877–5884. DOI: 10.1007/s10853-009-3830-z.
- Chernikova E.V., Osipova N.I., Plutalova A.V., Toms R.V., Gervald A.Y., Prokopov N.I., Kulichikhin V.G. Melt-Spinnable Polyacrylonitrile – An Alternative Carbon Fiber Precursor // Polymers. 2022. Vol. 14, N23. P. 5222. DOI: 10.3390/polym14235222.
- Ruhland K., Horny R., Wanzel A., Reisach S., Nizamutdinova A., Kirchhain H., Rehfuss U., van Wüllen L., Fischer A., Scheliga F., Hübner T. Investigation of the chemical changes during the thermal treatment of acrylonitrile-co-methyl acrylate-polymer (polyacrylonitrile-precursor) focusing on the fate of the methyl acrylate moiety // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139, N18. P. 52074. DOI: 10.1002/app.52074.
- Usselman M., Bansmann J., Kuehne A.J.C. Switchable Polyacrylonitrile – Copolymer for Melt-Processing and Thermal Carbonization – 3D Printing of Carbon Supercapacitor Electrodes with High Capacitance // Adv. Mater. 2023. Vol. 35, N6. P. 2208484. DOI: 10.1002/adma.202208484.
- Chen Q., He B., Chen Y., Zhu H., Malik H., Wang Y., He J., Ma B., Wang X., Zhang H., Liu Y. Terpolymers of acrylonitrile, methyl acrylate, and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid for carbon fiber precursor: Effect of comonomers on the thermal stabilization of polyacrylonitrile copolymers // J. Appl. Polym. Sci. 2023. Vol. 140, N42. P. e54552. DOI: 10.1002/app.54552.
- Alcalá-Sánchez D., Tapia-Picazo J.-C., Bonilla-Petriciolet A., Luna-Bárceñas G., López-Romero J.M., Álvarez-Castillo A. Analysis of Terpolymerization Systems for the Development of Carbon Fiber Precursors of PAN // Int. J. Polym. Sci. 2020. Vol. 2020. P. 1–13. DOI: 10.1155/2020/8029516.
- Wang B., Li C., Cao W. Effect of stretching on the orientation structure and reaction behavior of PAN fiber during the thermal stabilization // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8, N8. P. 085603. DOI: 10.1088/2053-1591/ac19e9.
- Wang B., Wu S., Li C., Cao W. Evolution mechanism of cyclized structure of PAN-based pre-oxidized fiber during low temperature carbonization process // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8, N11. P. 115602. DOI: 10.1088/2053-1591/ac3587.
- Cui Y., Liu L., Song L., Li S., Wang Y., Shi Y., Wang Y. In Situ Study and Improvement of the Temperature Increase and Isothermal Retention Stages in the Polyacrylonitrile (PAN) Fiber Pre-Oxidation Process // Polymers. 2024. Vol. 16, N4. P. 547. DOI: 10.3390/polym16040547.
- Ge Y., Fu Z., Deng Y., Zhang H. Effect of nitrogen pretreatment on the skin–core structure of thermal oxidative stabilization polyacrylonitrile fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2021. Vol. 138, N36. P. 50920. DOI: 10.1002/app.50920.
- Wang G., Lu C., Sun T., Li Y. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by nitrogen pretreatment // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139, N19. P. 52129. DOI: 10.1002/app.52129.
- Yang S., Chen Q., Liu J., Miao P., Wang C., Guo P., Wang X. Exothermic Behavior and Structural Transformation of Large-Tow Polyacrylonitrile Fibers during Thermo-Oxidative Stabilization // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. Vol. 62, N10. P. 4399–4409. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c04301.
- Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Мариничев М.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Термическое поведение сополимеров акрилонитрила с алкилакрилатами // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2025. Т. 67. С. 14–19. DOI: 10.7868/S2412986025010016.

17. Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В., Фокин Д.С., Цыпакин А.А., Клам А.А. Сополимеры акрилонитрила с алкил(мет)акрилатами для получения волокон по расплавной технологии // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2025. Vol. 67, №2. P. 101–111. DOI: 10.31857/S2308113925020054.
 18. Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Балашов М.С., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Контролируемая сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата в условиях обратимой передачи цепи и термическое поведение полученных сополимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2022. Vol. 64, №6. P. 417–421. DOI: 10.31857/S2308113922700255.
 19. Yan H., Jiao Y., Jin B., Zhang H., Fu Z., Jia S., Deng Y. Insights of mechanism and kinetics of acrylonitrile aqueous precipitation polymerization // J. Macromol. Sci. Part A. 2024. Vol. 61, N10. P. 805–821. DOI: 10.1080/10601325.2024.2401535.
 20. Staples C.A., Murphy S.R., McLaughlin J.E., Leung H.W., Cascieri T.C., Farr C.H. Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic and a series of acrylic esters // Chemosphere. 2000. Vol. 40, N1. P. 29–38. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00228-3.
-

Влияние состава дисперсий полиуретана на твердость композиционных полировальных материалов

Influence of composition of polyurethane dispersions on the hardness of composite polishing materials

О.В. КОЖЕВНИКОВА¹, Н.И. ГОДИН¹, А.Ю. ЖАЛЫБИНА², А.С. СОРОКИНА², А.В. ДЕДОВ²

O.V. KOZHEVNIKOVA¹, N.I. GODIN¹, A.YU. ZHALYBINA², A.S. SOROKINA², A.V. DEDOV²

¹ ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», Москва, Россия

¹ A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследовано влияние состава водных дисперсий полиуретана на твердость композиционных полировальных материалов, полученных пропиткой дисперсиями нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 текс. Дополнительно учитывали влияние на твердость материалов изменения объема полотна в процессе пропитки. Использовали дисперсии IMPRANIL DL 1380 (КНР) и отечественные дисперсии Аквапол-11 и Аквапол-21. Получены зависимости твердости композиционных материалов от степени пропитки и коэффициента пористости. При равной степени пропитки максимальную твердость имеют композиционные материалы, полученные пропиткой полотна дисперсией IMPRANIL DL 1380 (КНР). Твердость материалов зависит от подвижности волокон поверхностного слоя полотна и композиционных материалов. Изменение структуры поверхностного слоя полотна в процессе пропитки определяется смачиваемостью волокон дисперсиями полиуретанов.

Ключевые слова: нетканое полотно, дисперсии полиуретана, твердость композиционных материалов

The influence of the composition of aqueous polyurethane dispersions on the hardness of composite polishing materials obtained by impregnating a non-woven needle-punched fabric made of polyethylene terephthalate fibers with a linear density of 0.33 tex with the dispersions has been studied. Additionally, the effect of change in the fabric's volume during impregnation process on the hardness of the materials was taken into account. IMPRANIL DL 1380 (PRC) and domestic Aquapol-11 and Aquapol-21 dispersions were used. The relationships between the hardness of the composite materials and the degree of impregnation as well as the porosity coefficient have been obtained. At the same degree of impregnation, the composite materials obtained by impregnating the fabric with IMPRANIL DL 1380 dispersion (PRC) exhibit the maximum hardness. The hardness of materials depends on the mobility of the fibers of the surface layer of the fabric and composite materials. The change in the structure of the surface layer of the fabric during the impregnation process is determined by the wettability of the fibers by the polyurethane dispersions.

Keywords: nonwoven fabric, polyurethane dispersions, hardness of composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-23-26

Для полирования стекол, керамики и металлов используют пористые композиционные материалы, полученные пропиткой нетканых иглопробивных полотен из синтетических волокон [1, 2] водными дисперсиями полиуретанов [3–5]. Эффективность обработки поверхностей в основном определяется твердостью полировальных материалов [6–9], от которой также зависит продолжительность непрерывного процесса полирования.

Авторы статьи исследовали влияние степени пропитки на твердость композиционных материалов, полученных пропиткой водной дисперсией полиуретана IMPRANIL DL 1380 (КНР) полотен различного состава [10, 11]. В настоящее время предложены отечественные водные дисперсии полиуретанов [12, 13], что определяет практическое значение оценки применения различных дисперсий для получения композиционных полировальных материалов заданной твердости.

Кроме того, практическое значение имеет установление соотношения между твердостью и пористостью композиционных материалов, которая, наряду с твердостью, влияет на эффективность полирования, особенно при использовании химического полирования [14]. Оценка пористости композиционных материалов с учетом только степени пропитки или заполнения частицами полиуретана пространства между волокнами ограничена возможностью изменения объема полотен в процессе пропитки [15, 16].

Целью работы является исследование влияния состава водных дисперсий полиуретанов и изменения объема полотен в процессе

пропитки на твердость композиционных полировальных материалов.

В качестве объекта исследования использовали нетканое иглопробивное полотно из полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 текс или диаметром 20–25 мкм (ТУ 6-13-0204077-95–91). Волокнистый холст получали механическим способом формирования и упрочняли при плотности основного прокатывания 180 см⁻². Поверхностная плотность полотна составляла 0,30–0,35 кг/м², толщина – 3,0–3,5 мм и объемная плотность – 110–120 кг/м³.

Для пропитки полотна использовали водные дисперсии анионного стабилизированного алифатического полиуретана марки IMPRANIL DL 1380 (КНР) с концентрацией полиуретана 50 ± 5% и анионного стабилизированного ароматического полиуретана марок Аквапол-11 (АКВ-11) и Аквапол-21 (АКВ-21) производства ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) с концентрацией полиуретана 40 ± 5%. Свойства использованных в работе дисперсий исследованы в работе [12].

Образцы полотна размером 10×10 см погружали в емкость, заполненную водной дисперсией полиуретана комнатной температуры, и прокатывали валиком в течение 3–5 мин, что достаточно для полного заполнения дисперсией объема полотна. Степень пропитки регулировали разбавлением исходных дисперсий дистиллированной водой. После извлечения из емкости образцы прокатывали между отжимными валами с зазором, равным 1/10 толщины полот-

на. Термообработку пропитанного полотна выполняли при температуре 160°C до постоянной массы.

Степень пропитки рассчитывали по формуле:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (1)$$

где m_1 и m – масса образца после и до пропитки соответственно, кг.

Твердость полотна и композиционных материалов определяли на приборе ТШМ-2 [11] по ГОСТ 20403–75 и рассчитывали из уравнения:

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

где H – твердость, Н/см²; P – постоянная нагрузка на образец, равная 10 Н; d – диаметр металлического шарика, равный 0,5 см; h – глубина вдавливания шарика в образец, см.

Глубину вдавливания шарика в полотно и композиционные материалы измеряли в пяти точках, равномерно распределенных по площади образцов размеров 10×10 см. Максимальная относительная ошибка определения твердости полотна и материалов различного состава не превышала ± 8%.

Коэффициент пористости (δ , отн. ед.) композиционных материалов, рассчитывали из уравнения:

$$\delta = 1 - \frac{m_f/p_f + m_{PY}/p_{PY}}{V}, \quad (3)$$

где m_f – масса образца полотна до пропитки, кг; p_f – плотность полиэтилентерефталатного волокна, кг/м³, равная 1370 кг/м³; m_{PY} – масса полиуретана в образце, кг; p_{PY} – плотность полиуретана, кг/м³, равная 920 кг/м³; V – объем образцов композиционных материалов, м³.

Зависимости H от C_M и δ представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

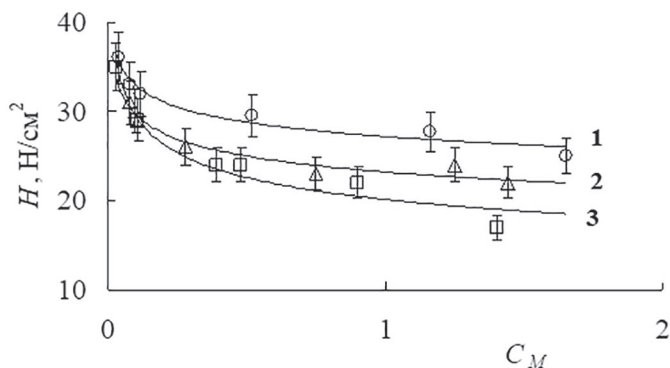


Рис. 1. Зависимости твердости образцов композиционных материалов от степени пропитки дисперсиями IMPRANIL (1), АКВ-1 (2) и АКВ-21 (3).

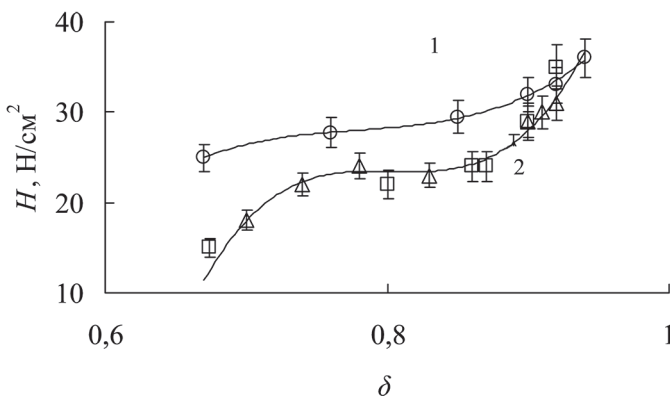


Рис. 2. Зависимости твердости образцов от коэффициента пористости композиционных материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL (1), АКВ-11 (2) и АКВ-21 (3) – обобщенная зависимость 2.

Из зависимостей H от C_M и δ следует, что при возрастании степени пропитки и, соответственно, уменьшении коэффициента пористости твердость композиционных материалов различного состава снижается. По сравнению с зависимостями H от C_M (рис. 1) зависимости H от δ (рис. 2) отражают более сложное соотношение между твердостью и коэффициентом пористости материалов.

Соотношение между H и C_M с коэффициентом корреляции не менее 0,92 отражается зависимостями экспоненциального вида,

согласно которым твердость композиционных материалов непрерывно уменьшается по мере возрастания степени пропитки. Твердость образцов материалов заметно снижается при возрастании степени пропитки от 0 до 0,2. Дальнейшее увеличение степени пропитки незначительно влияет на твердость (рис. 1). При равной степени пропитки максимальную твердость имеют материалы, полученные при использовании дисперсии IMPRANIL, минимальную твердость – материалы, полученные при использовании дисперсии АКВ-21 (рис. 1, зависимости 1 и 3 соответственно).

Соотношение между H и δ зависит от состава дисперсий. Влияние пористости на твердость материалов, полученных при использовании дисперсий АКВ-11 и АКВ-21, описывается обобщенной зависимостью (рис. 2, зависимость 2) и индивидуальной зависимостью для материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL (рис. 2, зависимость 1).

Заметное снижение твердости наблюдается при уменьшении коэффициента пористости от 0,94 (коэффициент пористости полотна) до 0,85. Для материалов, полученных при использовании дисперсии IMPRANIL, при изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,68 происходит относительно небольшое снижение твердости (рис. 2, зависимость 1). При использовании для пропитки дисперсий полиуретанов марки АКВ-11 и АКВ-21 при изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,72 твердость практически не изменяется, и при коэффициенте пористости менее 0,72 резко падает (рис. 2, зависимость 2).

Метод определения изменения объема полотна в процессе пропитки включает установление величины отношения между коэффициентами уравнений следующего общего вида [15, 16]:

$$\frac{p_c}{p} - 1 = \frac{k_p}{p} C_M, \quad (4)$$

где p_c – плотность композиционного материала, полученного при определенной степени пропитки, кг/м³; p – плотность полотна, кг/м³; k_p – коэффициент размерности, кг/м³.

Отношение k_p/p используется для определения изменения объема полотна при пропитке. Постоянный объем отражается выполнением условия $k_p/p = 1$, что свидетельствует о зависимости плотности композиционных материалов от степени пропитки или от заполнения частицами полиуретана пространства между волокнами. Уменьшение объема полотна соответствует условию $k_p/p > 1$, а возрастание объема полотна – $k_p/p < 1$ [15, 16].

Уравнение (4) описывает линейные зависимости $[p_c/p - 1] = f(C_M)$, тангенс угла наклона которых равен отношению k_p/p , для композиционных материалов различной степени пропитки, представленные на рис. 3.

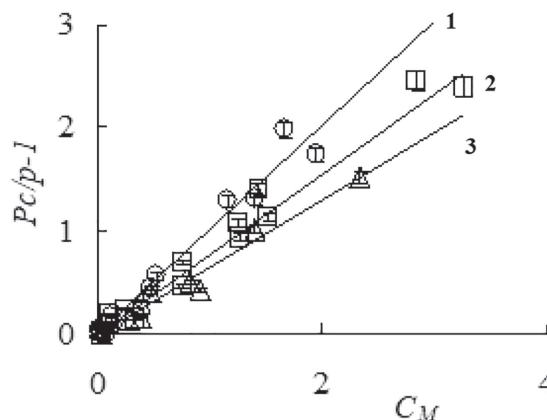


Рис. 3. Влияние степени пропитки на параметр $[p_c/p - 1]$ композиционных материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL (1), АКВ-21 (2) и АКВ-11 (3).

В уравнениях, которые описывают зависимости $[p_c/p - 1]$ от C_M композиционных материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL, АКВ-11 и АКВ-21, отношение k_p/p имеет значения 1,00; 0,78 и 0,65 соответственно. Из значений отношения k_p/p следует, что при применении дисперсии IMPRANIL объем полотна не изменяется, при использовании дисперсий АКВ-11 и АКВ-21 объем полотна возрастает на 22 и 35% соответственно.

Глубина вдавливания шарика в полотно зависит от подвижности волокон. Следствием относительно высокой подвижности является сдвиг волокон в плоскости поверхности полотна, что приводит к значительной глубине погружения шарика. При ограниченной подвижности волокон перемещаются в направлении движения шарика, что приводит к уплотнению волокон под шариком и снижает глубину проникновения.

При пропитке частицы полиуретана формируют между волокнами мостики, которые ограничивают подвижность волокон [15–18]. Подвижность волокон снижается при увеличении степени пропитки, что является следствием возрастания числа и прочности мостиков. Поэтому твердость композиционных материалов должна возрастать с увеличением степени пропитки, что не соответствует экспериментальным данным работы (рис. 1) и ранее полученным результатам [10–12].

Глубина вдавливания шарика в полотно составила 1,5–1,6 мм, что соответствует половине толщины полотна. При степени пропитки, равной 1,0, больше которой твердость композиционных материалов практически не зависит от степени пропитки (рис. 1), глубина вдавливания шарика в материал на основе дисперсии IMPRANIL составляет 1,8 мм. Для материалов на основе дисперсий АКВ-11 и АКВ-21 шарик вдавливается на глубину 2,4 и 3,0 мм соответственно, что с учетом возрастания объема полотна в процессе пропитки на 22 и 35% соответственно (смотри выше значения отношения k_p/p для этих материалов) также приближается к половине толщины материалов.

При степени пропитки меньше 1,0 получены материалы с повышенной твердостью (рис. 1), что, согласно уравнению (2), отражает уменьшение глубины вдавливания шарика. Полученные результаты свидетельствуют о том, что твердость композиционных материалов зависит от подвижности волокон в поверхностном слое, изменение которой в процессе пропитки зависит от состава дисперсий.

В процессе прокаливания первоначально происходит уплотнение поверхностного слоя иглопробивного полотна, а после достижения определенной плотности слоя возрастает вероятность захвата волокон зубринами игл и их переориентации в направлении, перпендикулярном поверхности полотна. При уплотнении и переориентации волокна поверхностного слоя изменяют конфигурацию и переходят в деформируемое состояние.

Различная твердость материалов, полученных при использовании дисперсий IMPRANIL, АКВ-11 и АКВ-21, объясняется влиянием состава дисперсий на смачиваемость ими поверхности волокон. Следствием относительно низкой смачиваемости волокон дисперсией IMPRANIL является сохранение в процессе пропитки поверхностного уплотненного слоя, который удерживает разбавленные дисперсии, что приводит к формированию мостиков между волокнами поверхностного слоя и повышенной по сравнению с другими дисперсиями твердостью материалов с относительно небольшой степенью пропитки.

Смачивание поверхности волокон дисперсиями АКВ-11 и АКВ-21 уменьшает трение между ними, что приводит к выходу волокон поверхностного слоя из зацепления друг с другом с увеличением толщины полотна (рис. 3). Следствием снижения плотности упаковки волокон является небольшая способность поверхностного слоя удерживать дисперсии, что снижает образование мостиков и ведет к пониженной твердости материалов по сравнению с материалами на основе дисперсии IMPRANIL (рис. 1).

При степени пропитки больше 1,0 между волокнами образуется предельное количество мостиков, и дальнейшее возрастание степени пропитки практически не влияет на твердость материалов (рис. 1). Различное смачивание волокон водными дисперсиями полиуретанов разных марок объясняет отличия между твердостью материалов. Однако требуется объяснение снижения твердости композиционных материалов различного состава по сравнению с твердостью полотна (рис. 1).

Можно предположить, что подвижность волокон в различной степени влияет на твердость полотна. С одной стороны, относительно высокая подвижность волокон снижает твердость. С другой стороны, увеличенная подвижность волокон приводит к равномерному распределению давления шарика на большую поверхность,

что отражается возрастанием твердости. При пропитке фиксируется положение волокон, что снижает площадь распределения давления шарика на поверхности материалов с возрастанием глубины вдавливания шарика и уменьшением твердости материалов.

Сложное соотношение между H и δ , которое зависит от состава дисперсий разных марок (рис. 2), определяется влиянием увеличения объема полотна на неравномерное распределение частиц полиуретана в полотне. При коэффициенте пористости 0,85 дисперсии АКВ-11 и АКВ-21 концентрируются на границе раздела поверхностного слоя с пониженной плотностью упаковки волокон и объема с образованием мембраны, которая определяет твердость материалов. При изменении коэффициента пористости от 0,85 до 0,68 происходит увеличение содержания частиц полиуретана в мембране, что выражается в постоянной твердости материалов. Повышенная твердость этих материалов по сравнению с материалами, коэффициент пористости которых меньше 0,68, объясняется достаточно высокой подвижностью волокон в мембране, что приводит к равномерному распределению давления при вдавливании шарика. Для материалов с коэффициентом пористости ниже 0,68, получение которых связано с использованием концентрированных дисперсий, значительное ограничение подвижности волокон в мембране отражается резким падением твердости (рис. 2).

Выводы

1. При равной степени пропитки твердость композиционных материалов, полученных пропиткой нетканого иглопробивного полотна дисперсией IMPRANIL DL 1380 (КНР), превосходит твердость материалов на основе дисперсий АКВ-11 и АКВ-21.

2. Твердость композиционных материалов зависит от изменения объема полотна в процессе пропитки, следствием увеличения которого является снижение твердости.

3. Твердость композиционных материалов зависит от подвижности волокон поверхностного слоя полотна и композиционных материалов.

Литература

1. Dubrovski P.D., Brezocnik M. The modelling of porous properties regarding PES/CV-blended nonwoven wipes // *Fibers and Polymers*. 2012. V. 13, N4. P. 363–370. DOI: 10.1007/s12221-012-0363-x.
2. Thirumurugan V., Kumar M.R. Design of an Instrument to Determine the Acoustic Characteristics of Non Wovens Made from Recycled Polyester, Jute and Flax // *Fibers and Polymers*. 2020. V. 21, N12. P. 3009–3015. DOI: 10.1007/s12221-020-0096-1.
3. Lokhande G. P., Chambhare S. U., Jagtap R. N. Anionic water-based polyurethane dispersions for antimicrobial coating application // *Polym. Bulletin* 2017. V. 74, N11. P. 4781–4798. DOI: 10.1007/s00289-017-1965-7.
4. Zhang F., Wei X. Study of ionic/nonionic polyurethane dispersions with high solid content and low viscosity using a complex hydrophilic chain-extending agent // *J. Coatings Technol. Research* 2018. V. 15, N1. P. 141–148. DOI: 10.1007/s11998-017-9965-y.
5. Mestry S.U., Khuntia S.P., Mhaske S.T. Correction to: Development of waterborne polyurethane dispersions (WPUDs) from novel cardanol based reactive dispersing agent // *Polym. Bulletin* 2021. V. 78, N1. P. 6835–6840. DOI: 10.1007/s00289-020-03504-w.
6. Lichtner A., Roussel D., Röhrrens D., Jauffres D., Villanova J., Martin C.L., Bordia R. K. Anisotropic sintering behavior of freeze-cast ceramics by optical dilatometry and discrete-element simulations // *Acta Mater.* 2018. V. 155. P. 343. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.06.001.
7. Rakshit R., Das A. K. A review on cutting of industrial ceramic materials // *Precis. Eng.* 2019. V. 59, N2. P. 90. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2019.05.009.
8. Keerthi P. P.S., Anoop Kumar S., Prasad P. P.C., Hemalatha K. A review of partial ductile mode machining for brittle materials // *IOP Conference Series: Mater Sci Eng.* 2018. V. 455, N1. P. 12057. DOI: 10.1088/1757-899X/455/1/012057.
9. Quan J., Fang Q., Chen J., Xie C., Liu Y., Wen P. Investigation of subsurface damage considering the abrasive particle rotation in brittle material grinding // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. V. 90, N9/12. P. 2461. DOI: 10.1088/2631-7990/ab103b.
10. Бокова Е.С., Кожевникова О.В., Асметков И.Д., Дедов А.В. Твердость композиционного полиуретанового материала на

- основе нетканого полотна, пропитанного водной дисперсией полиуретана // В сборнике: Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума IV Международного Косыгинского Форума «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета». Москва. 2024. С. 213–217. EDN: HPIALO.
11. Годин Н.И., Назаров В.Г., Дедов А.В. Твердость обработанного нетканого иглопробивного полотна на основе смеси синтетических волокон // Пластические массы. 2025. №2. С. 42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-02-42-45>.
 12. Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В. Разработка жестких полировальных материалов для применения в микроэлектронике // Пластические массы. 2024. №2. С. 39–44. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-02-39-44>.
 13. Kovalenko G.M., Kozhevnikova O.V., Bokova E.S., Lomotskii N.R. Electrospinning of Akvapol® Modified Polyurethane Aqueous Dispersions // Fibre Chemistry. 2024. V. 55, N2. P. 313–317. DOI: 10.1007/s10692-024-10482-6.
 14. Ein-Eli Y., Starosvetsky D. Review on copper chemical–mechanical polishing (CMP) and post-CMP cleaning in ultra large system integrated (ULSI)-An electrochemical perspective // Electrochimica Acta. 2007. V. 52, N5. P. 1825–1838. DOI:10.1016/j.electacta.2006.07.039.
 15. Pereverzeva T.A., Efremova E.Yu., Chernousova N.V., Dedov A.V. Compressibility of composite materials based on fibrous fillers of various compositions // Inorganic Mater: Appl. Res. 2024. V. 15, N2. P. 414–419. DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-57-64.
 16. Асметков И.Д., Годин Н.И., Дедов А.В. Влияние режимов пропитки на пористую структуру композиционных материалов с волокнистым наполнителем из полипропиленовых волокон // Пластические массы. 2024. №6. С. 19–22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-06-19-22>.
 17. Dedov A.V. Needle-punched material structure of small impregnation with latex // Polym. Sci. Series D. 2012. V. 5, N3. P. 231–233. DOI:10.1134/S1995421212030045.
 18. Dedov A.V., Nazarov V.G. Mechanical Properties of Composite Materials Based on Latex-Impregnated Needle-Punched Nonwoven Fabrics from Fibers of Different Nature // Inorganic Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9, N1. P. 47–51. DOI: 10.1134/S2075113318010094.
-
-

Воздействие слабого магнитного поля на фазовые переходы типа расплав – кристалл в кремнийорганическом полимере СКТВ-1 в неоднородном температурном поле

The effect of a weak magnetic field on melt-crystal phase transitions in the organosilicon polymer SKTV-1 in a non-uniform temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, К.В. ЖУЖУКИН, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, K.V. ZHUZHUKIN, V.I. LISITSYN, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

Как известно, действие слабых магнитных полей (менее 0,5 Тл) на диэлектрик приводит к изменению спинового состояния радикальных пар (переходы типа триплет – синглет), что, в свою очередь, интенсифицирует протекание реакций, запрещённых по спину в исходном состоянии. Это приводит к тому, что меняется надмолекулярная структура полимеров и, как следствие, изменяются температуры их кристаллизации и плавления. Целью данной работы является экспериментальная проверка изменения температур фазового перехода типа «расплав – кристалл» после воздействия импульсного магнитного поля (ИМП). Используя метод регистрации поляризационных явлений в неоднородном температурном поле, было установлено на примере кристаллизующегося линейного кремнийорганического полимера СКТВ-1 изменение положения температур, характеризующих процессы кристаллизации и плавления.

Ключевые слова: диэлектрик, слабые магнитные поля, спиновое состояние, радикальные пары, триплет – синглет, реакции, запрещенные по спину, надмолекулярная структура полимеров, температуры кристаллизации, температуры плавления, импульсное магнитное поле, температурный поляризационный метод, кристаллизация, кремнийорганический полимер

The effect of weak magnetic fields (less than 0.5 T) on a dielectric is known to lead to a change in the spin state of radical pairs (triplet–singlet transitions), which, in turn, intensifies the occurrence of reactions that are spin-forbidden in the initial state. This leads to a change in the supramolecular structure of polymers, resulting in changes in their crystallization and melting temperatures. The aim of this work is to experimentally verify the change in the temperature of the melt-to-crystal phase transition after exposure to a pulsed magnetic field (PMF). Using the method of recording polarization phenomena in a non-uniform temperature field, a change in the position of temperatures characterizing the crystallization and melting processes was established using the example of the crystallizing linear organosilicon polymer SKTV-1.

Keywords: dielectric, weak magnetic fields, spin state, radical pairs, triplet-singlet, spin-forbidden reactions, supramolecular structure of polymers, crystallization temperatures, melting temperatures, pulsed magnetic field, temperature polarization method, crystallization, organosilicon polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-27-29

В данной работе исследуется влияние импульсных магнитных полей (ИМП) на поляризационные процессы в кремнийорганическом полимере СКТВ-1. Воздействие ИМП вызывает структурные перестройки в полимерной матрице, что, в свою очередь, приводит к изменению температур кристаллизации и плавления [1–3]. Методика регистрации поляризационных эффектов в условиях неоднородного температурного поля изложена в работах [4, 5]. Следует отметить, что полимер СКТВ-1 находит широкое применение в качестве компонента клеев [6], защитных покрытий для поверхностей, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, а также для пропитки древесины с целью повышения её огнестойкости [7].

Объектом исследования в работе является полимер СКТВ-1, представляющий собой модификацию полидиметилсилоксана (ПДМС) с содержанием 0,5% метилвиниловых групп. Структурная формула и свойства ПДМС представлены в работах [8, 9].

Известно [6, 7], что органосилоксаны обладают как высокой морозостойкостью (до 143 К), так и высокой теплостойкостью (до 573 К). Эти температурные свойства объясняются большой прочностью связей Si–O и Si–C (термостойкость) и высокой гибкостью цепи при вращении вокруг валентного угла O–Si–O. Наличие органического радикала R в боковой цепи, в основном, определяет реологию, термодинамику, акустику и другие свойства [7]. При комнатных температурах СКТВ-1 находится в высокоэластичном аморфном (каучукоподобном) состоянии.

Эксперимент был построен на изучении термодинамических характеристик исследуемых образцов СКТВ-1 после воздействия ИМП. Применяемый метод исследования связан с регистрацией токов поляризации и деполяризации в неоднородных температурных полях, теория метода описана в работах [4, 5]. Измерения температурных зависимостей плотности токов поляризации и деполяризации $j(T)$ проводили в ячейке, устройство которой описано в работах [5, 8]. В начале эксперимента для получения кристаллической фазы в СКТВ-1 образец помещали в неоднородное температурное поле с градиентом $(\partial T/\partial Z = 1,2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^{-1})$, в результате действия которого возникало электрическое поле термического происхождения [5, 10, 11]. Естественно предположить, что в этом случае скорость кристаллизации является функцией градиента температуры, и здесь уместно говорить о процессе направленной кристаллизации, скорость которого определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\partial T}{\partial Z} \frac{h}{T_k^2}, \quad (1)$$

где h – эффективная толщина полимерной пленки, T_k – температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации.

В эксперименте образец охлаждали до 140 К, т.к. при этой температуре процесс кристаллизации считается полностью завершённым, таким образом, степень кристалличности была максимальной. Скорость изменения температуры при этом составила $\beta = 4 \pm 1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Значение скорости изменения температуры выбрано экспериментально [9] так, чтобы максимальное количество кинетических полярных фрагментов макромолекул полимера было ориентировано по градиенту температуры. Выполнение этих условий определяет максимальное значение поляризации. В этом случае поверхностная плотность гетерозарядов тоже становится максимальной. При этих условиях записывали токи поляризации и деполяризации, представленные на рис. 1. На зависимостях $J = f(T)$ появляются экстремумы, которые соответствуют температурам кристаллизации и плавления. Это подтверждается результатами дифференциальной сканирующей калориметрии [8].

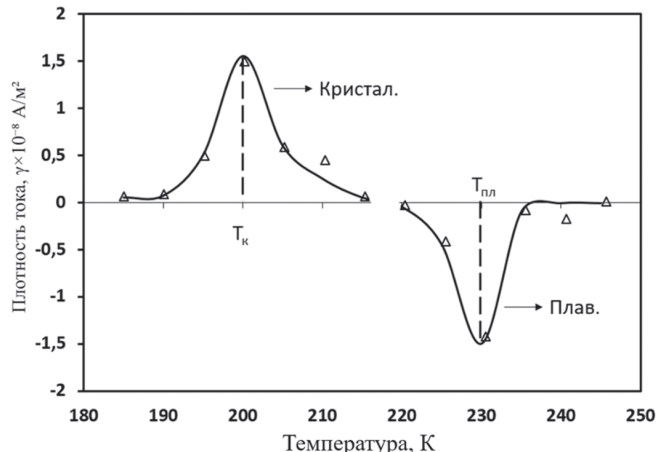


Рис. 1. Термограммы плотностей токов поляризации и деполяризации при кристаллизации и плавлении СКТВ-1.

В экспериментальных исследованиях обнаружено, что после воздействия ИМП изменяются температурные положения экстремумов на зависимостях $J = f(T)$. ИМП имело следующие параметры: индукция $B = 0,015$ Тл, частота $f = 50$ Гц, длительность импульса $t_0 = 500$ мкс, а время облучения $t = 60$ с. Изменения кинетики положения температурных максимумов при плавлении и кристаллизации СКТВ-1 в зависимости от времени после воздействия ИМП показаны на рис. 2.

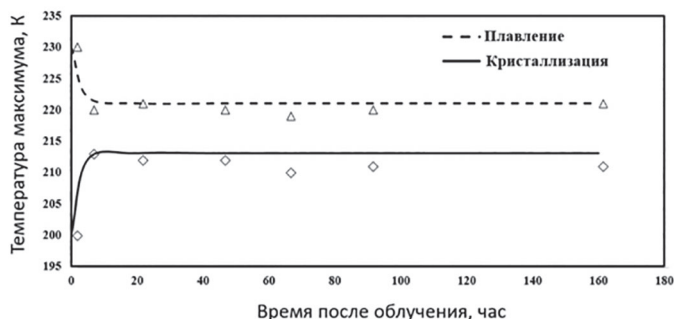


Рис. 2. Положение температурных максимумов от времени после облучения ИМП.

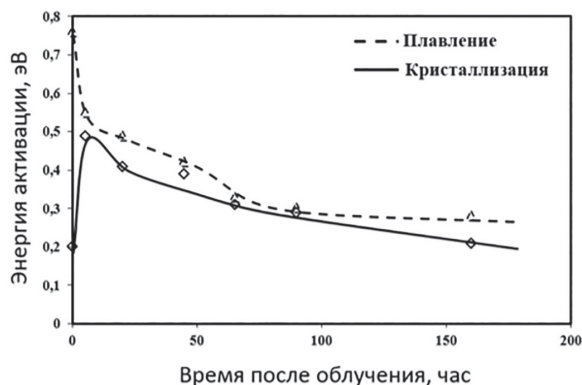


Рис. 3. Энергия активации процессов кристаллизации и плавления после облучения ИМП.

На рис. 3 приведена временная зависимость энергии активации рассматриваемых процессов кристаллизации и плавления, которую рассчитывали методом Гарлика-Гибсона [4]. Через 1640 часов после обработки образца СКТВ-1 ИМП проведены повторные

измерения токов поляризации и деполяризации. Эксперимент показал, что положение температурных экстремумов (температуры кристаллизации $T_{кр}$ и температуры плавления $T_{пл}$) и численные значения энергий активации этих процессов существенно не изменились. Это позволило авторам данной статьи утверждать, что процесс носит необратимый характер.

На рис. 4 представлены результаты исследований влияния ИМП в зависимости от длительности обработки, т.е. числа импульсов, на характеристики фазовых переходов в СКТВ-1.

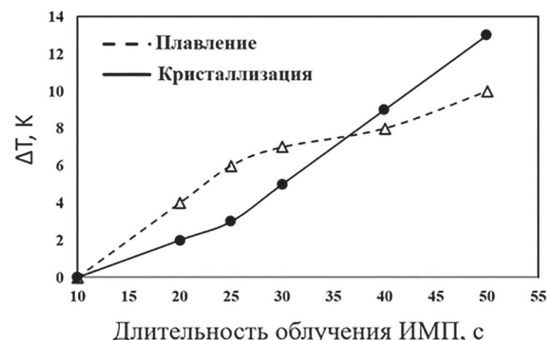


Рис. 4. Изменение положения температурных максимумов от длительности облучения ИМП.

Наши предположения об изменении положения температур $T_{кр}$ и $T_{пл}$ при фазовых переходах типа «расплав – кристалл» базируются на воздействии постоянной составляющей переменного магнитного поля. Чтобы исключить влияние постоянного магнитного поля на СКТВ-1, исследуемый образец был помещён между полюсами постоянного магнита с индукцией $B = 0,3$ Тл. После 24 часов выдержки в постоянном магнитном поле смещения температурных экстремумов на зависимости $J = f(T)$ и изменения энергии активации процессов кристаллизации и плавления не обнаружено.

Эффект изменения температур кристаллизации и плавления теоретически может быть обусловлен и переменной электрической составляющей электромагнитного поля [12]. Для подтверждения или опровержения этого предположения СКТВ-1 был подвержен воздействию импульсного электрического поля с напряженностью $E = 25$ кВ/см и частотой $f = 100$ Гц. Длительность обработки составила $t = 35$ с. В этом эксперименте было обнаружено, что изменение положения температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и температуры плавления ($T_{пл}$) изучаемого образца под влиянием импульсного электрического поля не превышает погрешность эксперимента.

В данной работе также было исследовано влияние ИМП на образцы в закристаллизованном состоянии. Эксперимент показал, что ИМП – индуцированный эффект изменения положения $T_{кр}$ и $T_{пл}$ существенно подавляется, если температура обработки полем $T < T_{кр}$, и изменение времени обработки не влияет на результат.

Таким образом, воздействие ИМП приводит к уменьшению гистерезиса, характеризующего температурную разницу между экстремумами поляризационных и деполяризационных токов, что соответствует процессам кристаллизации и плавления [1], т.е. температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и плавления ($T_{пл}$) сближаются, что может быть признаком изменения структуры СКТВ-1, которая становится более совершенной.

Обнаруженный эффект может свидетельствовать об изменении характера межмолекулярного взаимодействия боковых групп полимера, который изменяется под воздействием ИМП.

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 25-26-00470, <https://rscf.ru/project/25-25-00470>.

Литература

1. Франкевич Е.Л. О возможном механизме влияния магнитного поля на свойства диамагнитных твердых тел, кристаллизующихся из расплава // Теоретическая и экспериментальная химия. 1977. Т. 13, №5. С. 690–693.
2. Мирошниченко В.Ф., Семенов Н.И. Термодинамические основы влияния электромагнитных полей на расплавы полимеров // Пластические массы. 1970. №10. С. 35–36.

3. Levin M.N., Postnikov V.V., Matveev N.N. The effects of pulsed magnetic treatment on the crystallization of flexible-chain polymers // *Polymer Science Series A*. 2003. Т. 45, N2. P. 110–115. EDN: ONPUJD.
4. Гороховатский Ю.А. Термоактивационная спектроскопия (физическая теория, экспериментальная методика, примеры применения). СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена. 2023. 158 с. ISBN 978-5-8064-3344-3.
5. Korotkikh N.I., Matveev N.N., Kamalova N.S. Electric fields of thermal origin in crystallizing polymers // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2010. Т. 74, N9. С. 1317–1318. <https://doi.org/10.3103/S1062873810090376>.
6. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы. Справочник. Л.: Химия. 1982. 317 с.
7. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М: Химия. 1975. 296 с.
8. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокomпозитных материалах в неоднородном температурном поле. ФГБОУВО ВГЛТУ. Воронеж: Изд-во ВГЛТУ имени Г. Ф. Морозова. 2022. 310 с. ISBN: 978-5-7994-0970-8.
9. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Пироэлектрические свойства и фазовые переходы в полидиметилсилоксане // *Доклады Академии наук СССР*, 1983. Т. 273, №3. С. 647–649. EDN: RUUJRL.
10. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. Термополяризация кремнийорганических полимеров при переходах кристаллизация – плавление // *Физика твердого тела*. 1994. Т. 36, №9. С. 2791–2794. EDN: RUUIWR.
11. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Исследование зависимости спонтанной поляризации от градиента температуры в полидиметилсилоксане // *Доклады Академии наук СССР*. 1985. Т. 281. №6. С. 1390–1392. EDN: RTRLPP.

**Квантово-химический расчёт олефинов,
разветвленных в β -положении в толуоле, методом DFT**
**Quantum-chemical calculation of olefins
branched in the β -position in toluene by the DFT method**

*В.А. БАБКИН¹, А.В. ЧУЛКОВА¹, А.П. СЕНИЧКИНА¹, Е.Д. СБОЙЧАКОВА¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹,
Н.С. МИНАЕВ¹, В.С. БЕЛОУСОВА², М.И. АРЦИС³, А.Е. ХАРЛОВ⁴, Е.С. ТИТОВА⁵*
*V.A. BABKIN¹, A.V. CHULKOVA¹, A.P. SENICHKINA¹, E.D. SBOYCHAKOVA¹, D.S. ANDREEV¹,
N.S. MINAEV¹, V.S. BELOUSOVA², M.I. ARTSIS³, A.E. KHARLOV⁴, E.S. TITOVA⁵*

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

² Первый Московский Государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

³ Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Mikhaylovka, Volgograd region, Russia

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

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

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁵ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

babkin_v.a@mail.ru

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1, 4,4-диметилпентена-1 в толуоле классическим методом DFT. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 30-29$). Установлено, что изучаемые олефины относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод DFT, 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4- диметилпентен-1, толуол, кислотная сила

For the first time, the quantum chemical calculation of the 4-methylpentene-1, 4-methylhexene-1, 4,4-dimethylpentene-1 molecule in toluene was performed using the classical DFT method. Their acid strength is theoretically estimated ($pK_a = 30-29$). It has been established that the studied olefins belong to the class of very weak H-acids ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum-chemical calculation, DFT, 4-methylpentene-1, 4-methylhexene-1, 4,4-dimethylpentene-1, tolyol, acid strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-30-33

Введение

Олефины 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1 и 4,4-диметилпентен-1, содержащие разветвление в β -положении к двойной связи, представляют собой классические мономеры для катионной полимеризации и служат основой для получения широкого спектра полимерных материалов [1]. Дж.П. Кеннеди, анализируя в известном обзоре [1] свои работы и работы Р.Ф. Килли, Д.Х. Велча, С.А. Маккензи, Дж.Дж. Эллиота, В. Найгела, Р. Бакскайя, В.Р. Эдвардса, Н.Ф. Чемберлена, Г. Сартона, Х. Ламменса, Дж. Сифферта, отмечает следующее: олефин 4-метилпентен-1 – активный катионный мономер, который является субстратом для получения высокомолекулярных каучукообразных полимеров. Контролируемую, весьма быструю полимеризацию этого олефина в присутствии кислот Льюиса можно провести при минус 78°C [1].

Мономер 4-метилгексен-1, как и другие β -разветвлённые олефины, представляет собой классический объект для изучения катионной полимеризации, позволяющий получать ряд полимерных продуктов [1]. Его полимеризация до высокомолекулярных соединений эффективно протекает в присутствии кислот Фриделя–Крафтса в среде алкилгалогенидных растворителей. Бакскайя пришел к аналогичным выводам, изучая исчезновение оптической активности, обусловленной наличием асимметрического атома углерода в концевой группе. В работе с использованием ЯМР-

спектрометра с рабочей частотой 300 МГц в этом полимере обнаружено значительное количество неизомеризованных звеньев в цепи.

Мономер 4,4-диметилпентен-1 тоже относится к классическим олефинам, способным к катионной полимеризации, из которых можно получать различные полимеры [1]. Эдвардс и Чемберлен отметили, что после полимеризации чистого 4,4-диметилпентена-1 в присутствии твердого $AlCl_3$ при 0°C [1] получены полимеры с высокой степенью изотактичности.

Хотя изучаемые олефины были синтезированы ещё в середине XX века, их квантово-химическое исследование методом DFT до сих пор не проводилось, особенно в среде такого классического для подобных реакций растворителя, как толуол. В связи с этим целью данной работы является проведение DFT-расчётов для молекул указанных мономеров в растворе толуола.

Методическая часть

Для квантово-химического расчета 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1 и 4,4-диметилпентена-1 в толуоле был выбран метод DFT, за который в 1998 году В. Конн получил Нобелевскую премию [2], в базе 6-311G**, наилучшим образом учитывающем корреляцию электронов [3]. Для этого был выбран расчёт пяти возможных конфигураций для каждого из изучаемых олефинов в растворителе. Для оптимизации геометрии молекул применяли стандартный

градиентный метод, доступный в рамках программного пакета Firefly [4]. Эта программа частично основана на исходном коде GAMESS (US) [5], что подтверждает ее высокую научную репутацию и надежность.

В рамках данного исследования также проведена теоретическая оценка кислотной силы молекул, что позволит глубже понять их химические свойства. Для визуализации моделей молекул использована программа MacMolPlt [6], которая позволяет создавать наглядные трехмерные изображения молекул, что существенно облегчает анализ и интерпретацию полученных данных.

Результаты расчётов

При расчете молекула толуола была поставлена в несколько позиций относительно изучаемых олефинов, и после расчета были выбраны наиболее энергетически выгодные конфигурации.

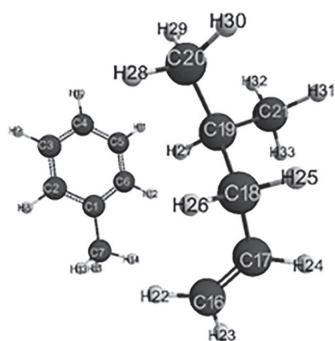


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы 4-метилпентена-1 в толуоле ($E_0 = -1330632$ кДж/моль, $E_{эл} = -3109871$ кДж/моль).

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия выбранных конфигураций молекул 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1 и 4,4-диметилпентена-1 в толуоле получены методом DFT в базе 6-311G** и показаны на рис. 1–3 и в табл. 1–3. Используя формулу:

$$pK_a = 50,048 - 150,078q_{\max}^{H^+} [7],$$

Таблица 1. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4-метилпентена-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,39	C(2)-C(1)-C(6)	118	C(1)	-0,140
C(3)-C(2)	1,39	C(3)-C(2)-C(1)	121	C(2)	-0,063
C(4)-C(3)	1,39	C(4)-C(3)-C(2)	120	C(3)	-0,110
C(5)-C(4)	1,39	C(5)-C(4)-C(3)	119	C(4)	-0,098
C(6)-C(5)	1,39	C(6)-C(5)-C(4)	120	C(5)	-0,108
C(6)-C(1)	1,40	C(7)-C(1)-C(2)	121	C(6)	-0,070
C(7)-C(1)	1,50	H(8)-C(1)-C(2)	119	C(7)	-0,299
H(8)-C(2)	1,09	H(9)-C(3)-C(2)	120	H(8)	+0,092
H(9)-C(3)	1,09	H(10)-C(4)-C(3)	120	H(9)	+0,101
H(10)-C(4)	1,08	H(11)-C(5)-C(4)	120	H(10)	+0,101
H(11)-C(5)	1,09	H(12)-C(6)-C(5)	120	H(11)	+0,101
H(12)-C(6)	1,09	H(13)-C(7)-C(1)	111	H(12)	+0,093
H(13)-C(7)	1,09	H(14)-C(7)-C(1)	111	H(13)	+0,122
H(14)-C(7)	1,09	H(15)-C(7)-C(1)	111	H(14)	+0,140
H(15)-C(7)	1,09	C(16)-C(17)-C(18)	127	H(15)	+0,140
C(17)-C(16)	1,33	C(18)-C(17)-C(16)	125	C(16)	-0,218
C(18)-C(17)	1,50	C(19)-C(18)-C(17)	115	C(17)	-0,147
C(19)-C(18)	1,54	C(20)-C(19)-C(18)	110	C(18)	-0,223
C(20)-C(19)	1,53	C(21)-C(19)-C(18)	112	C(19)	-0,257
C(21)-C(19)	1,53	H(22)-C(16)-C(17)	124	C(20)	-0,308
H(22)-C(16)	1,09	H(23)-C(16)-C(17)	122	C(21)	-0,317
H(23)-C(16)	1,09	H(24)-C(17)-C(16)	119	H(22)	+0,110
H(24)-C(17)	1,09	H(25)-C(18)-C(17)	109	H(23)	+0,117
H(25)-C(18)	1,10	H(26)-C(18)-C(17)	109	H(24)	+0,115
H(26)-C(18)	1,10	H(27)-C(19)-C(18)	107	H(25)	+0,132
H(27)-C(19)	1,10	H(28)-C(20)-C(19)	112	H(26)	+0,126
H(28)-C(20)	1,09	H(29)-C(20)-C(19)	111	H(27)	+0,139
H(29)-C(20)	1,09	H(30)-C(20)-C(19)	111	H(28)	+0,119
H(30)-C(20)	1,10	H(31)-C(21)-C(19)	111	H(29)	+0,130
H(31)-C(21)	1,10	H(32)-C(21)-C(19)	111	H(30)	+0,115
H(32)-C(21)	1,09	H(33)-C(21)-C(19)	112	H(31)	+0,115
H(33)-C(21)	1,09			H(32)	+0,126
				H(33)	+0,124

($q_{\max}^{H^+} = +0,140; +0,144$ и $+0,141$, соответственно, табл. 1–3), где pK_a – универсальный показатель кислотности, $q_{\max}^{H^+}$ – максимальный заряд на атоме водорода), находим значение кислотной силы $pK_a = 30, 29$ и 30 , соответственно.

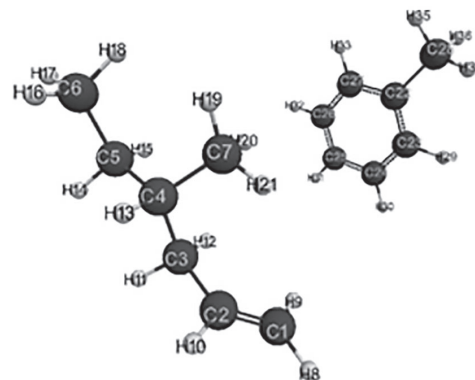


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы 4-метилгексена-1 в толуоле ($E_0 = -1433728$ кДж/моль, $E_{эл} = -3472078$ кДж/моль).

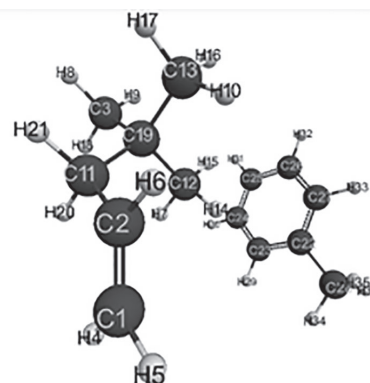


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение молекулы 4,4-диметилпентена-1 в толуоле ($E_0 = -1433733$ кДж/моль, $E_{эл} = -3621782$ кДж/моль).

Таблица 2. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4-метилгексена-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,33	C(2)-C(1)-H(8)	122	C(1)	-0,211
C(3)-C(2)	1,49	C(3)-C(2)-C(1)	125	C(2)	-0,150
C(4)-C(3)	1,54	C(4)-C(3)-C(2)	114	C(3)	-0,218
C(5)-C(4)	1,53	C(5)-C(4)-C(3)	110	C(4)	-0,256
C(6)-C(5)	1,52	C(6)-C(5)-C(4)	115	C(5)	-0,252
C(7)-C(4)	1,53	C(7)-C(4)-C(3)	111	C(6)	-0,330
H(8)-C(1)	1,09	H(9)-C(1)-C(2)	121	C(7)	-0,297
H(9)-C(1)	1,09	H(10)-C(2)-C(1)	119	H(8)	+0,116
H(10)-C(2)	1,09	H(11)-C(3)-C(2)	109	H(9)	+0,114
H(11)-C(3)	1,10	H(12)-C(3)-C(2)	110	H(10)	+0,107
H(12)-C(3)	1,10	H(13)-C(4)-C(3)	108	H(11)	+0,136
H(13)-C(4)	1,10	H(14)-C(5)-C(4)	108	H(12)	+0,126
H(14)-C(5)	1,10	H(15)-C(5)-C(4)	109	H(13)	+0,130
H(15)-C(5)	1,10	H(16)-C(6)-C(5)	111	H(14)	+0,123
H(16)-C(6)	1,10	H(17)-C(6)-C(5)	111	H(15)	+0,124
H(17)-C(6)	1,09	H(18)-C(6)-C(5)	112	H(16)	+0,118
H(18)-C(6)	1,09	H(19)-C(7)-C(4)	112	H(17)	+0,124
H(19)-C(7)	1,09	H(20)-C(7)-C(4)	111	H(18)	+0,123
H(20)-C(7)	1,10	H(21)-C(7)-C(4)	111	H(19)	+0,122
H(21)-C(7)	1,09	C(22)-C(27)-C(26)	121	H(20)	+0,119
C(22)-C(27)	1,40	C(23)-C(22)-C(27)	118	H(21)	+0,130
C(23)-C(22)	1,40	C(24)-C(23)-C(22)	121	C(22)	-0,136
C(24)-C(23)	1,39	C(25)-C(24)-C(23)	120	C(23)	-0,067
C(25)-C(24)	1,39	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(24)	-0,110
C(26)-C(25)	1,39	C(27)-C(26)-C(25)	120	C(25)	-0,097
C(27)-C(26)	1,39	C(28)-C(22)-C(27)	121	C(26)	-0,110
C(28)-C(22)	1,50	H(29)-C(23)-C(22)	119	C(27)	-0,069
H(29)-C(23)	1,09	H(30)-C(24)-C(23)	120	C(28)	-0,300
H(30)-C(24)	1,09	H(31)-C(25)-C(24)	120	H(29)	+0,093
H(31)-C(25)	1,08	H(32)-C(26)-C(25)	120	H(30)	+0,100
H(32)-C(26)	1,09	H(33)-C(27)-C(26)	120	H(31)	+0,100
H(33)-C(27)	1,09	H(34)-C(28)-C(22)	111	H(32)	+0,100
H(34)-C(28)	1,09	H(35)-C(28)-C(22)	111	H(33)	+0,093
H(35)-C(28)	1,09	H(36)-C(28)-C(22)	111	H(34)	+0,129
H(36)-C(28)	1,10			H(35)	+0,130
				H(36)	+0,144

Таблица 3. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4,4-диметилпентена-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,33	C(2)-C(1)-H(4)	121	C(1)	-0,209
C(3)-C(19)	1,53	C(3)-C(19)-C(11)	108	C(2)	-0,150
H(4)-C(1)	1,09	H(5)-C(1)-C(2)	122	C(3)	-0,274
H(5)-C(1)	1,09	H(6)-C(2)-C(1)	118	H(4)	+0,110
H(6)-C(2)	1,09	H(7)-C(12)-C(19)	111	H(5)	+0,115
H(7)-C(12)	1,10	H(8)-C(3)-C(19)	111	H(6)	+0,112
H(8)-C(3)	1,10	H(9)-C(3)-C(19)	111	H(7)	+0,112
H(9)-C(3)	1,09	H(10)-C(13)-C(19)	112	H(8)	+0,117
H(10)-C(13)	1,09	C(11)-C(2)-C(1)	125	H(9)	+0,122
C(11)-C(2)	1,50	C(12)-C(19)-C(11)	110	H(10)	+0,123
C(12)-C(19)	1,53	C(13)-C(19)-C(11)	111	C(11)	-0,195
C(13)-C(19)	1,53	H(14)-C(12)-C(19)	111	C(12)	-0,265
H(14)-C(12)	1,09	H(15)-C(12)-C(19)	111	C(13)	-0,283
H(15)-C(12)	1,09	H(16)-C(13)-C(19)	110	H(14)	+0,126
H(16)-C(13)	1,09	H(17)-C(13)-C(19)	111	H(15)	+0,138
H(17)-C(13)	1,10	H(18)-C(3)-C(19)	111	H(16)	+0,123
H(18)-C(3)	1,10	C(19)-C(11)-C(2)	116	H(17)	+0,118
C(19)-C(11)	1,55	H(20)-C(11)-C(2)	109	H(18)	+0,119
H(20)-C(11)	1,10	H(21)-C(11)-C(2)	109	C(19)	-0,324
H(21)-C(11)	1,10	C(22)-C(27)-C(26)	121	H(20)	+0,126
C(22)-C(27)	1,40	C(23)-C(22)-C(27)	118	H(21)	+0,137
C(23)-C(22)	1,39	C(24)-C(23)-C(22)	121	C(22)	-0,129
C(24)-C(23)	1,39	C(25)-C(24)-C(23)	120	C(23)	-0,067
C(25)-C(24)	1,39	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(24)	-0,103
C(26)-C(25)	1,39	C(27)-C(26)-C(25)	120	C(25)	-0,104
C(27)-C(26)	1,39	C(28)-C(22)-C(27)	121	C(26)	-0,109
C(28)-C(22)	1,50	H(29)-C(23)-C(22)	119	C(27)	-0,073
H(29)-C(23)	1,09	H(30)-C(24)-C(23)	120	C(28)	-0,298
H(30)-C(24)	1,09	H(31)-C(25)-C(24)	120	H(29)	+0,092
H(31)-C(25)	1,08	H(32)-C(26)-C(25)	120	H(30)	+0,100
H(32)-C(26)	1,09	H(33)-C(27)-C(26)	120	H(31)	+0,100
H(33)-C(27)	1,09	H(34)-C(28)-C(22)	111	H(32)	+0,100
H(34)-C(28)	1,09	H(35)-C(28)-C(22)	111	H(33)	+0,092
H(35)-C(28)	1,09	H(36)-C(28)-C(22)	111	H(34)	+0,123
H(36)-C(28)	1,10			H(35)	+0,138
				H(36)	+0,141

Таблица 4. Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд атома водорода ($q_{\max}^{H^+}$), универсальный показатель кислотности (рКа).

№	Олефин в толуоле ($C_6H_5CH_3$)	E_0 , кДж/моль	$E_{эл}$, кДж/моль	$q_{\max}^{H^+}$	рКа
1	4-метилпентен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1330632	-3109871	+0,140	30
2	4-метилгексен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1433728	-3472078	+0,144	29
3	4,4- диметилпентен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1433733	-3621782	+0,141	30

Заключение

Таким образом, впервые проведено квантово-химическое исследование молекул олефинов 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4-диметилпентен-1 в толуоле, с использованием теории функционала плотности (DFT). Расчёт позволил получить не только оптимизированную геометрическую структуру молекулы, то есть пространственное расположение всех атомов с учетом длин связей и валентных углов, но и детальную информацию о ее электронном строении, включая распределение электронной плотности.

Из всех возможных конфигураций выбраны модели с наибольшей энергией. В результате расчетов были теоретически определены для этих конфигураций значения рКа 4-метилпентена-1 в толуоле, равное 30, рКа 4-метилгексена-1 в толуоле, равное 29, и рКа 4,4-диметилпентена-1 в толуоле, равное 30. Полученные значения 30, 29 и 30 указывают на то, что 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4-диметилпентен-1 в толуоле являются чрезвычайно слабыми Н-кислотами (рКа значительно больше 14).

Сравнительный расчет изучаемых молекул олефинов, разветвленных в β -положении, и теоретическая оценка кислотной силы показали, что толуол не влияет на величину максимального заряда атома водорода и, как следствие, на величину кислотной силы.

Литература

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 431 с.
2. Кон, Вальтер [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энциклопедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Кон,_Вальтер (дата обращения: 12.11.2025).
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинوم, 2010. 496 с. ISBN 978-5-9963-0080-8.
4. Granovsky A.A. Firefly version 8 [Электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program, 2013. URL: <https://classic.chem.msu.su/firefly/index.html> (дата обращения: 20.11.2025).
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. PP. 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
6. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 1998. Vol. 16, N3. PP. 133–138. DOI: 10.1016/s1093-3263(99)00002-9.
7. Babkin V.A., Kozhuhova A.V. Andreev D.S., Ignatov A.V., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A., Belousova V.S., Titova E.S., Denisyuk A.R., Prochukhan K.Yu. Quantum-Chemical Calculation of Some Molecules of Trifluoromethylstyroles by the DFT Method // Fluorine notes. 2019. N2 (123). PP. 5–6. URL: http://en.notes.fluorine1.ru/public/2019/2_2019/article_3.html. DOI 10.17677/fn20714807.2019.02.03.

Воздухопроницаемость композиционных материалов, армированных нетканым иглопробивным полотном

The breathability of composite materials reinforced with non-woven needle-punched fabric

В.К. НГУЕН¹, О.В. КОЖЕВНИКОВА¹, А.В. ДЕДОВ²

V.K. NGUYEN¹, O.V. KOZHEVNIKOVA¹, A.V. DEDOV²

¹ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследована зависимость коэффициента проницаемости по воздуху от степени пропитки композиционных материалов, полученных пропиткой высокопористого нетканого иглопробивного полотна водной дисперсией полиуретана. Образцы композиционных материалов получены методом пропитки полотна без отжима между валами каландра. Избыток дисперсии удаляли при свободном стекании из образца на сетке. Коэффициент проницаемости увеличивается при возрастании степени пропитки от 0 до 0,6 и снижается при степени пропитки больше 0,6. Рост воздухопроницаемости композиционных материалов связали с фиксацией волокон частицами полиуретана. Методом электронной микроскопии исследована структура композиционных материалов со степенью пропитки 0,60 и 1,32.

Ключевые слова: нетканое иглопробивное полотно, водная дисперсия полиуретана, композиционный материал, воздухопроницаемость

The dependence of the air permeability coefficient on the degree of impregnation of composite materials obtained by impregnating highly porous non-woven needle-punched fabric with an aqueous dispersion of polyurethane has been studied. Samples of composite materials were obtained by impregnating the fabric without squeezing between the calender rolls. Excess dispersion was removed by free flow from the sample on a grid. The permeability coefficient increases with the degree of impregnation from 0 to 0.6 and decreases with the degree of impregnation greater than 0.6. The increase in breathability of composite materials was associated with the fixation of fibers by polyurethane particles. The structure of composite materials with impregnation degrees of 0.60 and 1.32 was studied using electron microscopy.

Keywords: nonwoven needle-punched cloth, water dispersion of polyurethane, composite material, air permeability

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-34-37

Нетканые иглопробивные полотна, которые используются для тепло- [1–3], звукоизоляции [4–6] и фильтрации газовоздушных выбросов [7–9], должны обладать высокой воздухопроницаемостью и достаточными для практического применения механическими свойствами, которые не достигаются при использовании стандартной технологии изготовления полотен. Композиционные материалы с требуемым комплексом физико-механических свойств получают при пропитке полотен водными дисперсиями полиуретанов [10, 11]. Производство пористых материалов достигается при относительно небольшой степени пропитки и использовании высокопористых полотен.

Стандартная технология пропитки включает протаскивание полотна через пропиточную ванну, отжим полотна между валами каландра для удаления избыточной дисперсии и тепловую обработку пропитанных полотен. Механические воздействия на полотно, возникающие на различных стадиях стандартной технологии пропитки, ограничивают применение высокопористых полотен с относительно низкими механическими свойствами [12–14]. Для получения пористых композиционных материалов предлагается использовать метод, связанный с погружением в дисперсию полиуретана высокопористого полотна в свободном состоянии и исключение последующего отжима пропитанного полотна между валами каландра. Определение зависимости воздухопроницаемости композиционных материалов от степени пропитки и коэффициента пористости является целью работы.

В качестве объекта исследования использовали образцы композиционных материалов, полученных пропиткой образцов нетканого иглопробивного полотна из полиэтилентерефталатных волокон линейной плотности 0,33 текс (диаметром 20–25 мкм) производства ОАО «Могилевхимволокно», Республика Беларусь, по ТУ ВУ

700117487.067–2018. Волокнистый холст получали механическим способом формирования и упрочняли при плотности основного прокальвания 140 см² и глубине прокальвания 6 мм. Поверхностная плотность полотна составляла 320 ± 20 г/м², толщина 4,2 ± 0,4 мм, плотность 72 ± 6 кг/м³ и коэффициент пористости 0,94. Плотность образцов нетканых полотен определяли делением массы образца на его объем, точность определения длины и ширины образцов составляла ±0,5 мм, точность измерения толщины под давлением 10 кПа составляла ±0,01 мм. Плотность волокон устанавливали согласно требованиям ОФС.1.1.2.0009 «Определение плотности полимерных материалов», которая заключается в измерении массы образца полотна на воздухе и при погружении в жидкости, в качестве которой использовали 5 масс.% раствор этилового спирта в воде.

Для пропитки образцов полотна использовали водную дисперсию анионно-стабилизированного ароматического полиуретана марки Аквапол-11 (АКВ-11) производства ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) с концентрацией полимера 40 ± 2 масс.%. Основные свойства дисперсии АКВ-11 исследованы в работе [15].

Образцы полотна размером 18×18 см погружали в емкость, заполненную водной дисперсией полиуретана комнатной температуры, и выдерживали в дисперсии в течение 15–20 мин. Степень пропитки полотна регулировали разбавлением исходных дисперсий дистиллированной водой. После извлечения из емкости образцы выдерживали на металлической сетке до полного стекания избыточной дисперсии с последующей тепловой обработкой при температуре 140°C до постоянной массы образцов.

Степень пропитки полотна (C_M , отн. ед.) рассчитывали из уравнения:

$$C_M = \frac{m_1 - m}{m}, \quad (1)$$

где m_1 и m – масса образцов полотна после и до пропитки соответственно, кг.

Массу образцов полотна и композиционных материалов определяли при использовании электронных весов с точностью $\pm 0,002$ г, толщину – по ГОСТ 12023–93 с применением толщиномера по ГОСТ 11358–70 с ценой деления 0,01 мм. Относительная ошибка определения массы образцов композиционных материалов не превышала $\pm 8\%$.

Длину и ширину образцов определяли с точностью $\pm 0,5$ мм. Толщину образцов, которая, в основном, влияла на точность определения плотности композиционных материалов, измеряли в шести равномерно удаленных друг от друга точках на поверхности образцов размером 18×18 см. Максимальная относительная ошибка определения толщины и, соответственно, плотности композиционных материалов составляла $\pm 9\%$.

Коэффициент пористости (δ , отн. ед.) образцов полотна и композиционных материалов рассчитывали из уравнений (2) и (3) соответственно:

$$\delta = \rho_0 / \rho_f \quad (2)$$

$$\delta = 1 - \frac{m_f / \rho_f + m_{py} / \rho_{py}}{V}, \quad (3)$$

где ρ_0 – плотность образцов полотна, $\text{кг}/\text{м}^3$; m_f – масса волокон, кг, которая соответствовала массе образца полотна до пропитки; ρ_f – плотность полиэтилентерефталатного волокна, $\text{кг}/\text{м}^3$, равная $1370 \text{ кг}/\text{м}^3$; m_{py} – масса полиуретана в образцах композиционных материалов, кг, которую определяли как $(m_1 - m)$ (уравнение (1)); ρ_{py} – плотность полиуретана, $\text{кг}/\text{м}^3$, равная $920 \text{ кг}/\text{м}^3$; V – объем образцов композиционных материалов, м^3 .

Воздухопроницаемость образцов полотна и композиционных материалов определяли согласно требованиям ГОСТ 12.088–77 при использовании прибора FF-12/A (Великобритания) и постоянном давлении воздуха, равном 49 Па. Воздухопроницаемость образцов оценивали коэффициентом проницаемости, который рассчитывается из линейного закона Дарси и позволяет учесть влияние переменной толщины композиционных материалов на воздухопроницаемость [16, 17]:

$$w = K \frac{\Delta P}{\eta d}, \quad (4)$$

где w – скорость фильтрации воздуха, $\text{м}/\text{с}$; K – коэффициент проницаемости, м^2 ; ΔP – перепад давления воздуха, Па; d – толщина образцов полотна и композиционных материалов, м; η – вязкость воздуха, Па·с, равная $1,8 \cdot 10^{-5}$ Па·с.

Относительная ошибка определения коэффициента проницаемости композиционных материалов не превышала $\pm 6\%$.

Зависимости коэффициента проницаемости образцов композиционных материалов от степени пропитки и коэффициента пористости представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

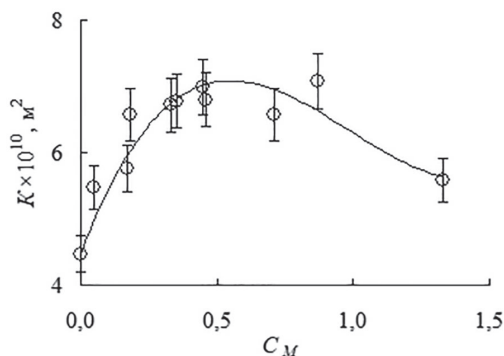


Рис. 1. Зависимость коэффициента проницаемости композиционных материалов от степени пропитки (при $C_M = 0$ показатель коэффициента проницаемости полотна без пропитки).

Из зависимостей K от C_M (рис. 1) и δ (рис. 2) следует, что по сравнению с коэффициентом проницаемости полотна коэффициент проницаемости композиционных материалов увеличивается при возрастании степени пропитки от 0 до 0,6 или снижении коэффи-

циента пористости от 0,94 до 0,91. При $C_M = 0,6$ ($\delta = 0,91$) получен композиционный материал с максимальным коэффициентом проницаемости, равным $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$, который в 1,75 раза превышает коэффициент проницаемости полотна ($4,29 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$), использованного для пропитки. Дальнейшее возрастание степени пропитки и уменьшение коэффициента пористости приводит к снижению коэффициента проницаемости (рис. 1 и рис. 2).

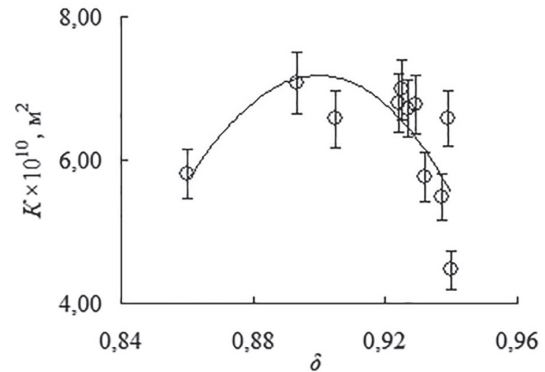


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости композиционных материалов от коэффициента пористости (коэффициент пористости полотна равен 0,94).

Авторами статьи установлено, что в начальный момент испытаний образцов полотна коэффициент проницаемости уменьшается при увеличении продолжительности измерений. Постоянное значение коэффициента проницаемости достигается через определенное время испытаний.

Для образцов композиционных материалов продолжительность испытаний практически не влияет на результаты определения коэффициента проницаемости. Относительно небольшое давление воздуха, равное 49 Па, ограничивает значительное сжатие полотна и уменьшение пористости, что могло бы привести к снижению коэффициента проницаемости на начальной стадии испытаний. Зависимость коэффициента проницаемости полотна от времени измерений определяется тем, что под действием потока воздуха волокна перемещаются из мелких пор в крупные поры. Следствием заполнения крупных пор волокнами является увеличение сопротивления движению потока воздуха, что отражается снижением коэффициента проницаемости в течение начального периода испытаний.

При относительно небольшой степени пропитки композиционных материалов (в зависимости от плотности полотна, менее 0,3–0,5), полученных при использовании стандартной технологии, на поверхности волокон из частиц полиуретана образуются оболочки, которые увеличивают жесткость волокон со снижением их подвижности. При более высокой степени пропитки (более 0,3–0,5) волокна соединяются мостиками из частиц полиуретана, которые также снижают подвижность волокон [18, 19].

Следствием фиксации положения волокон композиционных материалов является сохранение пористой структуры на различных стадиях испытаний, что ограничивает влияние продолжительности процесса на величину коэффициента проницаемости. Кроме того, фиксация волокон объясняет получение композиционных материалов с повышенным относительно полотна коэффициентом проницаемости (рис. 1 и рис. 2).

В работах авторов статей [18, 19] установлена возможность изменения объема полотна в процессе стандартной пропитки, что также может влиять на формирование пористой структуры и воздухопроницаемость композиционных материалов. Подход к определению изменения объема полотен в процессе стандартной пропитки водными дисперсиями полиуретанов основан на определении величины безразмерного коэффициента уравнений, описывающих зависимости $(p/p_0 - 1)$ от C_M (где p – плотность образцов композиционных материалов). Особенностью зависимостей в данной системе координат является то, что при условии $C_M = 0$ выполняется $(p/p_0 - 1) = 0$ и зависимости $(p/p_0 - 1)$ от C_M выходят из начала координат. Это повышает точность построения зависимостей в предложенной системе координат [18, 19].

Зависимость $(p/p_0 - 1)$ от C_M для образцов композиционных материалов, полученных пропиткой полотна в свободном состоянии и без отжима между валами каландра, представлена на рис. 3.

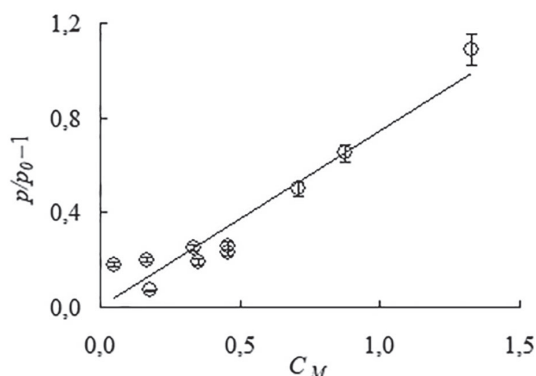


Рис. 3. Зависимость параметра $(p/p_0 - 1)$ от степени пропитки полотна.

Зависимость на рис. 3 описывается уравнением общего вида:

$$p/p_0 - 1 = k_p \cdot C_M, \quad (5)$$

В уравнении (5) $k_p = 0,75$. Выполнение условия $k_p < 1$ свидетельствует о возрастании объема полотна в процессе его пропитки в свободном состоянии и без отжима. При сохранении объема полотна выполняется условие $k_p = 1$, а при снижении объема – $k_p > 1$ [18, 19].

Выполнен расчет плотности композиционного материала с оптимальной степенью пропитки, равной 0,6 (p , кг/м³), при которой получен композиционный материал с максимальным коэффициентом проницаемости (рис. 1), и теоретической плотности (p_T , кг/м³), которую имел бы композиционный материал при условии сохранения объема полотна в процессе пропитки без отжима ($k_p = 1$). Получили, что $p = 104$ кг/м³, а $p_T = 115$ кг/м³.

Из отношения p_T/p , приблизительно равного 1,1, следует, что при оптимальной степени пропитки объем полотна возрастает примерно на 10% и не может существенно влиять на коэффициент проницаемости. Поэтому увеличение коэффициента проницаемости композиционных материалов, полученных при изменении степени пропитки от 0 до 0,6, является следствием фиксации положения волокон, количество которых возрастает с ростом степени пропитки.

Микрофотографии поперечного среза композиционных материалов с оптимальной и максимальной степенью пропитки представлены на рис. 4.

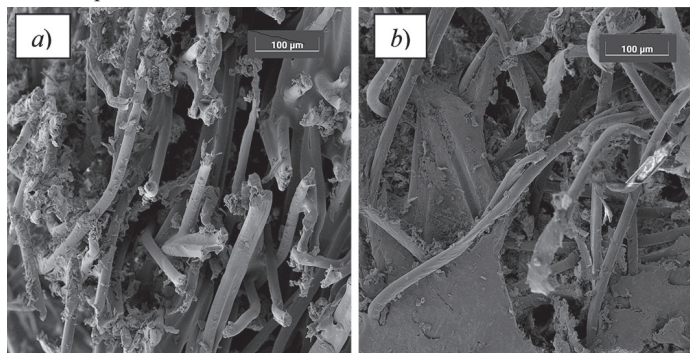


Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза образцов композиционных материалов со степенью пропитки 0,6 (a) и 1,32 (b).

Из рис. 4 следует, что при оптимальной степени пропитки получен композиционный материал, в котором волокна соединены между собой только в местах точечных контактов. Относительно небольшая поверхность волокон покрыта частицами полиуретана, которые не образуют сплошных оболочек. Следствием соединения волокон в местах точечных контактов и распределения частиц полиуретана на поверхности волокон является значительный объем порового пространства между волокнами, доступного для фильтрации воздуха (рис. 4a).

Возрастание коэффициента проницаемости при увеличении степени пропитки от 0 до 0,6 является следствием технологии получения образцов композиционных материалов, степень пропитки которых регулировали разбавлением исходной дисперсии. Для получения образцов с $C_M < 0,6$ использовали разбавленные дисперсии с относительно небольшим содержанием полиуретана, концентрация которого влияет на вязкость дисперсии, определяющей её

способность в процессе стекания из полотна удерживаться между волокнами.

При использовании разбавленных и низковязких дисперсий они удерживаются в местах непосредственного контакта волокон друг с другом. Увеличение концентрации полиуретана приводит к тому, что дисперсии удерживаются между волокнами, расположенными на относительно большом расстоянии друг от друга, что увеличивает количество фиксированных волокон и определяет постоянное возрастание коэффициента проницаемости при увеличении степени пропитки от 0 до 0,6.

При увеличении степени пропитки выше 0,6 пространство между волокнами начинает заполняться частицами полиуретана, которые образуют сплошную пленку между волокнами (рис. 4b), что отражается в снижении коэффициента проницаемости относительно показателя материала с оптимальной степенью пропитки, равной 0,6.

Выводы

- при пропитке высокопористого нетканого иглопробивного полотна плотностью 72 кг/м³ и коэффициентом пористости 0,94 водной дисперсией Аквапол-11 (в свободном состоянии и без отжима) получены пористые композиционные материалы, коэффициент проницаемости которых при степени пропитки менее 1,32 превышает коэффициент проницаемости полотна;
- при степени пропитки, равной 0,6, получен композиционный материал с коэффициентом пористости 0,91 и максимальным коэффициентом проницаемости $7,5 \times 10^{-10}$ м², который в 1,75 раза превышает коэффициент проницаемости полотна;
- проницаемость нетканого иглопробивного полотна зависит от подвижности волокон под действием потока воздуха; для композиционных материалов подвижность волокон снижается за счет фиксации волокон в местах их контакта между собой частицами полиуретана;
- уменьшение коэффициента проницаемости композиционных материалов со степенью пропитки большей 0,6 является следствием заполнения пространства между волокнами частицами полиуретана.

Литература

1. Hadded A., Bentoufa S., Fayala F. Thermo physical characterisation of recycled textile materials used for building insulating // J. Build. Eng. 2016. V. 5, N1. P. 34–40. DOI: 10.1016/j.jobte.2015.10.007.
2. Venkataraman M., Mishra R., Miltky J., Bijoya M., Bijoya K.B. Modelling and simulation of heat transfer by convection in aerogel treated nonwovens // J. Textil. Instit. 2016. V. 108, N8. P. 1–12. DOI: 10.1080/00405000.2016.1255124.
3. Wazna M.E., Gounni A., Abdeslam E.B., Cherkaoui O. Development, characterization and thermal performance of insulating nonwoven fabrics made from textile waste // J. Indust. Textil. 2019. V. 48, N7. P. 1167–1185. DOI: 10.1177/1528083718757526.
4. Kucuk M., Korkmaz Y. Sound absorption properties of bilayered nonwoven composites // Fibers Polym. 2015. V. 16, N4. P. 941–948. DOI: 10.1007/s12221-015-0941-9.
5. Yang Y., Chen Z., Chen Z., Fu R., Li Y. Sound insulation properties of sandwich structures on glass fiber felts // Fibers Polym. 2015. V. 16, N7. P. 1568–1577. DOI: 10.1007/s12221-015-5200-6.
6. Murugan T., Ramesh V., Manickam K., Sundararajan P. A Study on the Effect of Natural Regenerated and Synthetic Non-woven Fabric Properties on Acoustic Applications // J. Natural Fibers. 2021. V. 19, N2. P. 1–11. DOI: 10.1080/15440478.2021.1929645.
7. Brochocka A. Filtration properties of nonwoven structures with superabsorbents for respiratory protective devices // Fibres and Textiles in Eastern Europe. 2017. V. 25, N3. P. 62–67. DOI: 10.5604/12303666.1237232.
8. Makarov B.P., Shablygin M.V., Matrokhin A.Yu., Mikhailova M.P. Method for Producing Nonwoven Fabrics Based on Arcelon Fibre for Filtering Air Mixtures // Fibre Chem. 2022. V. 53, N4. P. 1–3. DOI: 10.1007/s10692-022-10286-6.
9. Datta M., Chatterjee B., Chatterjee B., Ray P. Air Resistivity Model Of Jute Needled Nonwoven // J. Natural Fibers. 2022. V. 19, N2. P. 1–15. DOI: 10.1080/15440478.2021.2018085.
10. Wang L., Xu F., Li H., Liu Y., Liu Y. Preparation and stability of aqueous acrylic polyol dispersions for two-component waterborne polyurethane // J. Coatings Technol. Res. 2017. V 14, N1. P. 215–223. DOI: 10.1007/s11998-016-9845-x.

11. Arshad N., Zia K.M., Hussain M.T., Zuber M., Arshad M.M. Synthesis of novel curcumin-based aqueous polyurethane dispersions for medical textile diligences with potential of antibacterial activities // *Polym. Bulletin*. 2022. V. 79, N10. P. 7711–7727. DOI: 10.1007/s00289-021-03871-y.
 12. Senthil K.P., Punitha V. An Overview of Nonwoven Product Development and Modelling of Their Properties // *J. Textile Sci. Eng.* 2017. V. 7, N4. P. 1–6. DOI: 10.4172/2165-8064.1000310.
 13. Dedov A.V., Roev B.A., Bobrov V.I., Nazarov V.G. Mechanism of Stretching and Breaking of Needle-Punched Nonwovens // *Fibre Chem.* 2018. V. 49, N5. P. 334–337. DOI: 10.1007/s10692-018-9893-3.
 14. Nazarov V.G., Dedov A.V., Evdokimov A.G. Nonwoven needle-punched materials with high tensile strength // *Fibre Chem.* 2022. V. 54, N4. P. 248–251. DOI: 10.1007/s10692-023-10387-w.
 15. Евсюкова Н.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож // *Пластические массы*. 2021. №5–6. С. 36–39.
 16. Yang T., Xiong X., Mishra R., Novák J. Investigation on Acoustic Behavior and Air Permeability of Struto Nonwovens // *Fibers Polym.* 2016. V. 17, N12. P. 2078-2084. DOI 10.1007/s12221-016-6967-9.
 17. Pradhan A.K., Das D., Rabisankar C., Sidh N.S. Studies on air permeability of multi-constituent nonwovens // *J. Textil. Institute*. 2016. V. 108, N5. P. 1–6. DOI: 10.1080/00405000.2016.1191720.
 18. Асметков И.Д., Годин Н.И., Дедов А.В. Влияние режимов пропитки на пористую структуру композиционных материалов с волокнистым наполнителем из полипропиленовых волокон // *Пластические массы*. 2024. №5–6. С. 19–22.
 19. Kozhevnikova O.V., Bokova E.S., Dedov A.V., Ivanov L.A. Construction heat and sound insulating composite materials with high tensile strength // *Nanotechnologies in Construction A Scientific Internet-Journal*. 2024. V. 16, N1. P. 22–31. DOI: 10.15828/2075-8545-2024-16-1-22-31.
-

Пластификаторы сополимеров акрилонитрила: современные тенденции и перспективы (обзор)

Plasticizers of acrylonitrile copolymers: recent developments and perspectives (review)

*P.B. ТОМС¹, А.Ю. ГЕРВАЛЬД¹, К.А. КИРШАНОВ¹, Д.А. ИСМАЙЛОВ¹,
М.А. МАРИНИЧЕВ¹, Е.В. ЧЕРНИКОВА², Н.И. ПРОКОПОВ¹*

*R.V. TOMS¹, A.YU. GERVALD¹, K.A. KIRSHANOV¹, D.A. ISMAILOV¹,
M.A. MARINICHEV¹, E.V. CHERNIKOVA², N.I. PROKOPOV¹*

¹ «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ "MIREA – Russian Technological University", Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

prokopov@mirea.ru

Представлен обзор современных подходов к пластификации сополимеров акрилонитрила, потенциально используемых для получения прекурсоров углеродных волокон при расплавном формовании. Рассмотрены основные типы внешних пластификаторов, включающие водорастворимые полимеры, лигнин, ионные жидкости. Обсуждается применение мономеров – внутренних пластификаторов и реакционноспособных пластификаторов для получения прекурсоров на основе (со)полимеров акрилонитрила формованием из расплава. Сформулированы основные направления развития пластифицирующих систем для расплавных композиций сополимеров на основе акрилонитрила.

Ключевые слова: пластификаторы, мономеры-пластификаторы, реакционноспособные пластификаторы, акрилонитрил, расплавная технология формования

An overview of modern approaches to the plasticization of acrylonitrile copolymers potentially used to produce carbon fiber precursors during melt molding is presented. The main types of external plasticizers, including water-soluble polymers, lignin, and ionic liquids, are considered. The use of monomers – internal plasticizers and reactive plasticizers for the production of precursors based on (co)polymers of acrylonitrile by melt molding is discussed. The main directions of development of plasticizing systems for molten compositions of copolymers based on acrylonitrile are formulated.

Keywords: plasticizers, plasticizer monomers, reactive plasticizers, acrylonitrile, melt-spun polyacrylonitrile

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-38-44

Введение

В настоящее время производство углеродных волокон с использованием прекурсоров на основе (со)полимеров акрилонитрила (АН) [1, 2] лимитировано сложностью и высокой стоимостью технологии получения этих прекурсоров. Наиболее распространенным способом получения ПАН-прекурсоров является формование волокон из раствора [3], что требует использования дорогостоящих растворителей и негативно влияет на экологию с точки зрения принципов «зеленой» химии и углеродного следа [4]. Альтернативным вариантом является формование волокон из расплава [1]. Отсутствие растворителей позволяет существенно упростить процесс, исключив стадии растворения полимера, осаждения и сушки волокон, очистки и регенерации растворителя. Однако для применения этого способа необходимо понизить температуру текучести (со)полимеров АН, чтобы предотвратить протекание процессов циклизации в процессе формования. Понижение температуры текучести ПАН основано либо на введении сомономеров в ПАН (среди которых наиболее распространенными являются алкилакрилаты [5] и алкилметакрилаты [6]), либо на использовании пластификаторов [1]. В настоящее время пластификаторы применяются для получения расплавных композиций на основе ПАН реже, чем сополимеризация. Тем не менее, стоит выделить наиболее популярные из них: воду [7, 8], глицерин [9], диметилсульфоксид (ДМСО) [10, 11], диметилацетамид (ДМАА) и диметилформамид (ДМФА), а также водные растворы роданида натрия, азотной кислоты и хлорида цинка [11]. Одной из наиболее серьезных проблем использования пластификаторов при получе-

нии углеродного волокна является плавление прекурсора при последующей термоокислительной стабилизации (ТОС). Для предотвращения этого необходимо удалить пластификатор или снизить его пластифицирующее действие. Потенциальным решением является использование реакционноспособных пластификаторов. Такие пластификаторы способны за счет своих функциональных групп образовывать межмолекулярные сшивки и предотвращать течение полимера.

Целью данного обзора является анализ возможных решений данной задачи – понижения температуры текучести (со)полимеров АН для получения прекурсора из расплава и предотвращение плавления прекурсора при проведении ТОС.

Внешние пластификаторы

Наиболее простым способом удаления пластификатора после формования ПАН-прекурсора является выщелачивание. С этой точки зрения наибольшую перспективу представляют водорастворимые пластификаторы, в том числе высокомолекулярные. Типичным примером такого пластификатора является полиэтиленгликоль (ПЭГ) [12]. По кривым вязкости сополимера, содержащего 82 мол.% АН и 18 мол.% винилимидазола, проведено сравнение влияния полиэтиленгликолей разных молекулярных масс (ПЭГ-200, ПЭГ-300 и ПЭГ-400) как пластификаторов. При одинаковом содержании пластификатора и одинаковой скорости сдвига происходит понижение вязкости композиции в ряду ПЭГ-400 > ПЭГ-300 > ПЭГ-200. Для ПЭГ-200 при одинаковой скорости сдвига происходит уменьшение вязкости при увеличении концентрации пластификатора от 5 до 15% масс. В другой работе ПЭГ-200 использован в качестве

пластификатора для получения волокна из расплава ПАН в интервале температур от 100°C до 190°C [13].

Тенденция к использованию водорастворимых полимеров в составе композиций на основе сополимеров АН для расплавного формования волокон отражена в патентной литературе на примере поливинилового спирта, поливинилпирролидона и других. Примечательно, что в различных патентах их роль в рецептуре обозначена по-разному: пластификатор, компатибилизатор, порообразователь или загуститель. Так, в [14] используют пластифицированную композицию на основе ПАН или сополимера АН для получения пленки толщиной от 0,025 до 3 мм. Композиция включает от 60 до 90 масс.% полимера и от 10 до 40 масс.% вспомогательного агента. Агент содержит до 30 масс.% загустителя: ПЭГ, поливинилового спирта, гидроксэтилцеллюлозы, полиакриламида. Оставшаяся часть составляет один из классических растворителей ПАН: ДМСО, ДМАА, ДМФА или водный раствор роданида натрия, азотной кислоты или хлорида цинка с концентрацией от 60 масс.% и выше. Пластифицируемый полимер также должен включать не менее 90 масс.% акрилонитрила, а также две группы сомономеров. В первую входят метилакрилат, метилметакрилат, метакрилонитрил, винилацетат или акриламид, во вторую – итаконовая кислота, аллилсульфонат и металилсульфонат натрия, винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, диметиламиноэтилакрилат. Водорастворимые поливинилпирролидон, ПЭГ или поливиниловый спирт в соотношении сополимер АН : водорастворимый полимер : пластификатор от 1:0,1:5 до 9:3:1 использованы также в патенте [15]. В качестве пластификаторов сополимера АН с метилакрилатом, метилметакрилатом, итаконовой кислотой, акриламидом, метакриловой кислотой со средневязкостной молекулярной массой (M_v) от 30 до 100 кг/моль могут быть использованы этилен- и пропиленкарбонат, вода и ионные жидкости: галогениды, ацетаты, нитраты, тетрафторбораты, трифторацетаты алкиламмония и фосфония, N,N-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния [16]. После формования и вытяжки волокна при температуре от 80°C до 350°C со скоростью от 100 до 1500 метров в минуту волокно промывают экстрагентом при температуре от 30°C до 200°C. В качестве экстрагента используют метанол, этанол, пропанол, бутанолы, октанол, этиленгликоль, бутандиол, глицерин, н-гексан, ацетон, этилацетат, изоамилацетат, фосфат, карбоновую кислоту, серную кислоту, сульфоновую кислоту и воду. Экстракция водорастворимого полимера водой или органическим растворителем для отделения от ПАН-прекурсора после расплавного формования предложена также компанией Boeing [17]. В качестве такого полимера могут быть использованы полилактид или другие полиэферы, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полиакриламид в соотношении от 20:80 до 80:20. При этом сополимер АН включает не менее 85 масс.% звеньев акрилонитрила, а также звенья винилхлорида или винилиденхлорида.

В качестве со-пластификатора для сополимеров АН используют не только водорастворимые полимеры, но также лигнин и целлюлозу. Применение лигнина имеет несколько преимуществ [18]. Во-первых, он хорошо совместим с ПАН, поскольку содержит большое количество полярных групп, образующих водородные связи с цианогруппой в полиакрилонитриле. Во-вторых, в процессе окисления лигнина происходит выделение кислорода, что способствует более равномерному окислению ПАН. В патенте [19] в качестве со-пластификатора для ПАН и сополимеров АН, смеси ПАН или сополимера с лигнином использован диметилсульфон. Компонд в форме гранул получали смешением порошков ПАН или сополимера, лигнина и диметилсульфона с последующей экструзией при температуре до 180°C. Доля диметилсульфона в смеси составляет от 40 до 60 масс.%. При использовании лигнина массовое соотношение ПАН и лигнина составляет от 50:50 до 70:30. Используемый сополимер содержит до 15 мол.% метилакрилата, винилацетата, этилвинилового эфира, винилбромид, винилиденхлорида или винилхлорида и обладает M_v от 50 до 250 кг/моль. По утверждению авторов, оптимальный сополимер характеризуется $M_v = 80$ кг/моль и содержит 8 масс.% метилакрилата. Прекурсор углеродного волокна получают экструзией через капилляр диаметром 200 мкм при температуре от 150°C до 220°C со скоростью намотки от 40 до 100 м/мин. Для удаления

пластификатора после формования волокно промывают в воде при температуре порядка 95°C в течение 10–300 секунд. Пластифицированную смесь ПАН и лигнина для формования волокон используют также в патенте [18]. В патенте не раскрыты конкретные пластификаторы, но указано, что используют ионные жидкости. Смещение компонентов и формование волокон ведут при температурах от 140°C до 220°C. Перед окислением волокна промывают в воде при температуре от 20°C до 100°C. Окисление ведут при температурах от 160°C до 290°C в течение 30–40 мин. Влажность воздуха в процессе формования и окисления волокон составляет от 5 до 10%.

Для получения композита, пригодного для расплавного формования, в [20] в ПАН вводили гемицеллюлозу. Гемицеллюлоза представляет собой полисахарид, аналогичный по структуре целлюлозе, но обладающий меньшей молекулярной массой. Для этого ПАН и гемицеллюлозу смешивали в массовом соотношении от 100:20 до 100:40, а затем формовали волокно. Примечательно, что предложенная технология исключает операцию удаления гемицеллюлозы. Для получения углеродного волокна диаметром от 14 до 15 мкм с пределом прочности более 5,7 ГПа и модулем упругости более 230 ГПа полученное волокно последовательно подвергают стадиям окисления, низкотемпературной и высокотемпературной карбонизации. Окисление ведут в аэробной атмосфере в течение 1 ч при последовательном увеличении температуры от 150°C до 200°C со скоростью 10°C/10 минут. По завершении окисления прекурсор теряет способность к плавлению. После этого низкотемпературную карбонизацию ведут при пониженном давлении при температурах от 260°C до 350°C в течение 45–180 с, затем ведут высокотемпературную карбонизацию при температурах от 450°C до 600°C в течение от 1–2 мин и при температурах от 900°C до 1400°C также в течение от 1–2 мин.

Помимо совмещения ПАН с водорастворимыми полимерами или лигнином, наиболее исследуемыми внешними пластификаторами в настоящее время являются ионные жидкости. В обзоре [21] рассмотрены вопросы механизма пластификации, параметров процесса расплавного формования, а также химических реакций, протекающих в ходе формования волокон. Показано, что, в первую очередь, пластифицирующий эффект зависит от температуры переработки и полярности пластификатора. Одним из наиболее перспективных пластификаторов является хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ([Bmim]Cl), который образует водородные связи не только с нитрильной, но и с другими полярными группами полимера, что обеспечивает возможность использования [Bmim]Cl для пластификации сополимеров на основе акрилонитрила. Предполагаемое взаимодействие пластификатора и полимера показано на рис. 1.

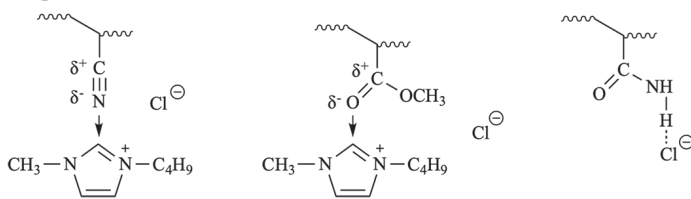


Рис. 1. Схемы взаимодействия между звеньями сополимера и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия.

В зависимости от молекулярной массы и состава сополимера используют [Bmim]Cl в количестве от 40 до 70 масс.%. В ходе формования волокна при температуре 180°C можно достичь постоянного значения вязкости в течение 25 мин. При температурах выше 180°C происходит увеличение вязкости, которое связывают с протеканием реакций циклизации. Начало циклизации подтверждает также появление полосы при 1620 см⁻¹ в ИК-спектре, соответствующей C=C и C=N группам. После формования волокна проводят его вытяжку в воде. Одновременно происходит выщелачивание хорошо растворимого в воде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия. Поскольку вода также является пластификатором для ПАН, в водной среде вытяжку можно проводить при температуре 60°C, хотя температура стеклования ПАН волокон составляет порядка 90°C.

Использование в качестве пластификаторов ионных жидкостей является также и основным направлением патентования. Согласно

пластификаторов иной. Такие пластификаторы сшивают макромолекулы ПАН и тем самым препятствуют плавлению волокон. При поиске реакционноспособных пластификаторов сополимеров на основе акрилонитрила должны быть учтены:

- звенья, которые могут быть внесены в цепь ПАН-сополимера для последующей модификации по боковым группам;
- реакции, в том числе клик-реакции, приводящие к образованию связи между звеньями полимера и пластификатора;
- структуры пластификаторов, разработанные в настоящее время для различных полимеров.

Данные о пластификаторах, реагирующих с нитрильной группой, на данный момент не были обнаружены в научной или патентной литературе. При этом известно, что нитрильная группа вступает в реакции, позволяющие привить к полиакрилонитрилу органические вещества различного строения: реакции с производными гидразина, с аминами, в том числе диаминами, аминокислотами [33]. Отдельный потенциальный интерес представляют собой клик-реакции циклоприсоединения к нитрильным группам азидов. Так, в работе [34] описана реакция нитрильных групп ПАН с триметилазидосилоном, показанная на рис. 5. Циклоприсоединение вели в диметилформамиде при 60°C в течение 2 ч. Подобный подход может быть использован для получения реакционноспособных пластификаторов с азидными концевыми группами, способных реагировать со звеньями акрилонитрила.

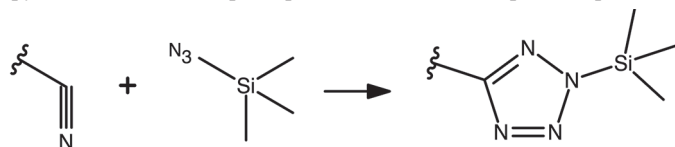


Рис. 5. Схема реакции полиакрилонитрила и триметилазидосилона.

Среди существующих подходов основной потенциал для акрилонитрил-содержащих сополимеров представляет модификация по атому хлора распространенных сомономеров – винилхлорида и винилиденхлорида. Так, расплавный ПАН-прекурсор, запатентованный компанией Boeing [17], может включать до 15 масс.% звеньев винилхлорида или винилиденхлорида. Также до 15 масс.% этих сомономеров может содержать сополимер на основе акрилонитрила со средневязкостной молекулярной массой от 50 до 250 кг/моль, пластифицированный диметилсульфоном [19]. Реакционноспособные пластификаторы, реагирующие со звеньями винилхлорида, хорошо известны [35, 36]. При разработке реакционноспособных пластификаторов для ПВХ решается задача снижения их выпотевания, а не образования поперечных связей между макромолекулами. Тем не менее, те же принципы могут быть использованы и для пластификаторов ПАН-сополимеров. Предложенные Наварро и др. [37] реакционноспособные пластификаторы для ПВХ на основе фталатов – бис(2-этилгексил)-4-меркаптофталат и бис(2-этилгексил)-4-меркаптоизофталат – образуют ковалентные связи с поливинилхлоридом за счет реакции атома хлора винилхлорида и меркаптана, как показано на рис. 6. Чтобы доказать образование ковалентных связей, авторы сравнивают скорость миграции этих пластификаторов и коммерческого бис(2-этилгексил)фталата.

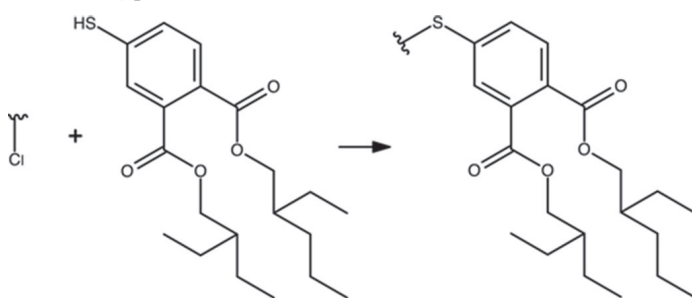


Рис. 6. Схема реакции поливинилхлорида и бис(2-этилгексил)-4-меркаптофталата.

Модификацию ПВХ реакционноспособным пластификатором проводят в растворе в циклогексаноне при 60°C в атмосфере азота в присутствии карбоната калия. Полученный продукт высаживают в смесь метанола и воды в соотношении 2:1. Авторами показано, что бис(2-этилгексил)фталат сильнее снижает температуру стек-

лования, чем модифицированные тиолсодержащие пластификаторы, связанные с ПВХ. Если при содержании 20 мол.% диизооктилфталата температура стеклования композиции на основе ПВХ составляет порядка минус 60°C, то добавление до 30 мол.% реакционноспособных пластификаторов не позволяет снизить температуру стеклования ПВХ с 85°C до значений ниже 0°C. При этом миграция пластификатора при экстракции практически полностью отсутствует, что подтверждает реакционную способность тиолов при пластификации полимеров, содержащих звенья винилхлорида.

В другой работе [38] те же авторы исследовали пластификатор, связывание которого с ПВХ происходит при взаимодействии атома хлора винилхлорида и тиолята натрия (рис. 7). R₁ – R₄ на рис. 7 могут представлять собой как алифатические углеводороды, так и коммерчески доступные олигомерные моноамины на основе полиэтилен- или полипропиленгликоля. Примечательно, что именно полиэфирамины позволили максимально снизить температуру стеклования композиции.

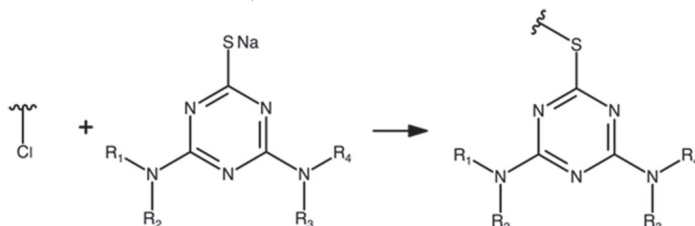


Рис. 7. Схема реакции поливинилхлорида и тиолята натрия.

Авторами патента [39] предложен другой подход к прикреплению сложноэфирного пластификатора к поливинилхлориду. Процесс модификации поливинилхлорида включает реакцию атома хлора винилхлорида и диамина с последующим прикреплением ко второй непрореагировавшей аминогруппе галогенированного пластификатора на основе фталата, как показано на рис. 8. В качестве амина авторы используют этилендиамин, а сложноэфирный пластификатор получен конденсацией 4-бромфталевого ангидрида и изогептилового или изононилового спирта. Реакцию ведут в растворе тетрагидрофурана в избытке этилендиамина при температуре не выше 55°C.

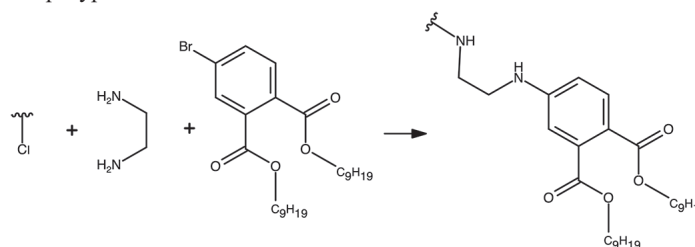


Рис. 8. Схема реакции поливинилхлорида, диамина и галогенированного пластификатора.

Схожий способ модификации использован в работе [40]. Авторы используют пластификатор на основе бутилового эфира карданола (рис. 9). Реакцию ведут в растворе ДМФА при 80°C. Авторы показали, что увеличение соотношения ПВХ и пластификатора в ходе реакции с 0 до 5:4 снижает температуру стеклования с 85,6°C до 49,3°C.

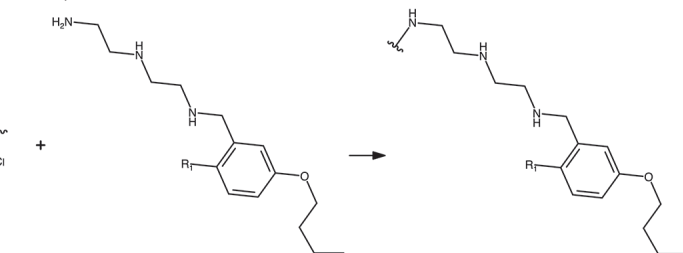


Рис. 9. Схема реакции поливинилхлорида и пластификатора на основе бутилового эфира карданола.

Другим известным подходом к получению реакционноспособных пластификаторов является использование клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения [35], показанной на рис. 10. Примечательно, что триазолы, продукты этой реакции, схожи по строению с винилимидазолом, который является одним из распро-

страненных сомономеров для получения расплавных ПАН-прекурсоров. Так, например, он использован в качестве сомономера для получения расплавного ПАН-прекурсора в работах [41, 42]. Можно предположить, что триазолы потенциально могут оказывать схожее воздействие на свойства акрилонитрил-содержащих сополимеров.

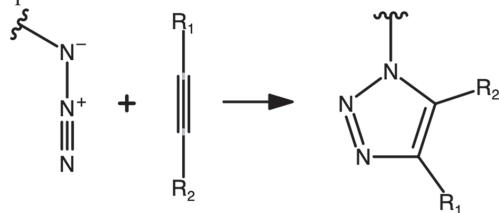


Рис. 10. Схема реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Сополимеры акрилонитрила и винилтриазола в настоящее время описаны в литературе. Поздняков и др. [43] получали и охарактеризовывали сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола и акрилонитрила в соотношении звеньев 1:1. Исследование термических свойств или циклизации не было целью этой работы, однако авторы показали, что полимеры термически стабильны до температур от 270°C до 320°C.

Для протекания реакции азид-алкинового циклоприсоединения необходимо, чтобы полимер содержал боковую азидную функциональную группу. В настоящее время эту клик-реакцию используют при модификации ПВХ реакционноспособным пластификатором, для чего изначально ПВХ модифицируют азидом натрия, как показано на рис. 11, а пластификатор, в свою очередь, должен содержать алкин.

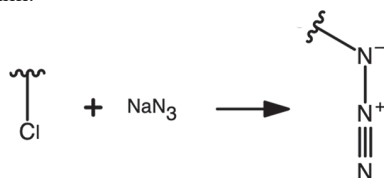


Рис. 11. Схема реакции поливинилхлорида и азиды натрия.

В работе [44] предложен способ связывания с поливинилхлоридом классических для него пластификаторов на основе фталата. Эти пластификаторы модифицируют таким образом, чтобы они содержали концевые алкины. Прикрепление пластификатора к полимерной цепи ведут двумя различными способами. В первом случае реакцию проводят в смеси ТГФ и воды в соотношении 6:1 в течение 24 ч. Особенностью процесса является использование катализатора – сульфата меди и аскорбиновой кислоты. Во втором случае процесс ускоряют повышением температуры – для этого его ведут в ДМФА при 100°C также в течение 24 ч. В другой работе тех же авторов [45] описано использование веществ, которые образуют триазольные структуры, схожие по строению с известными пластификаторами на основе фталата: ди(2-этилгексил)-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата, ди(п-бутил)-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата, диметил-1Н-триазол-4,5-дикарбоксилата. Реакцию азид-алкинового циклоприсоединения проводят в ТГФ в течение 27 ч. В работе [46] авторами использован пластификатор на основе триэтилцитрата. Реакцию осуществляют в ДМФА при температуре 30°C в присутствии бромиды меди и 5,5-диметил-2,2-дипиридила в течение 24 ч. Авторы показали, что привитый пластификатор обладает практически нулевой миграцией при экстракции в воде, этаноле, уксусной кислоте и петролейном эфире.

Авторы работы [47] в качестве модификатора использовали модифицированный сверхразветвленный полиглицерин. Среднечисловая молекулярная масса пластификатора составила порядка 1600 г/моль. Степень азидирования ПВХ авторы контролировали изменением времени реакции с NaN_3 в ДМФА при 60°C. За 0,5, 1, 1,5 и 2 ч были достигнуты степени азидирования 1,8, 3,6, 5,8 и 9% соответственно. Также авторы показали, что в ходе клик-реакции была достигнута конверсия азидных групп, близкая к 100%. Можно предположить, что пластификаторы на основе полиглицеринов будут так же актуальны. В работе [48] также описан альтернативный способ прививки через реакцию азид-алкинового циклоприсоединения пластификатора на основе карданола, аналогичного полученному ранее в другой работе [40].

Другой подход может быть основан на использовании эпоксидных групп, которые, как известно, обладают высокой активностью в реакциях с аминами, гидроксильными и кислотными группами. В патенте [49] описана композиция, в которой сополимер этилена виниловыми эфирами связан с реакционноспособным пластификатором. В качестве пластификатора использовано эпоксидированное льняное или соевое масло. Кроме пластификатора, композиция содержит органический пероксид. Органический пероксид при активации дает радикалы, инициирующие отщепление радикала водорода, появление активных радикалов на цепи и образование углерод-углеродных сшивок в полимере. Реакционноспособный пластификатор содержит эпоксидные группы, которые реагируют с гидроксильными группами в сополимере и образуют ковалентные связи или соединения между пластификатором и сополимером.

Авторами патента [50] реакционная способность эпоксидов при взаимодействии с кислотными группами использована для пластификации крахмала. Композиция включает от 25 до 40 м.ч. реакционноспособного пластификатора на 55–70 м.ч. крахмала. Пластификатор представляет собой эпоксидированное растительное масло.

Во многих других патентах, где описаны реакционноспособные эпоксидные пластификаторы, не используют реакции эпоксидной группы с реакционноспособными группами полимера. Так, например, в патенте [51] реакционноспособный эпоксидный пластификатор добавляют до проведения катионной полимеризации мономеров. Аналогично такие пластификаторы добавляют к эпоксидным смолам до отверждения, как в патентах [52–54]. Также авторами работы [55] была изучена пластификация поливинилхлорида жидким эпоксидированным натуральным каучуком. В патенте [56] описан пластификатор для поливинилхлорида на основе акриловой кислоты, метакриловой кислоты, диаллилмалеата, эпоксиакрилата и ненасыщенных полиэфиров. В обоих случаях проводят УФ-отверждение пластификаторов.

Наконец, интерес представляет модификация сополимеров на основе акрилонитрила пластификаторами посредством реакций переэтерификации. Эфиры акриловых и метакриловых кислот, в частности, метилакрилат [14, 16, 19, 21], являются наиболее распространенными сомономерами для получения акрилонитрил-содержащих сополимеров. Сведений о реакционноспособных пластификаторах для полимеров на основе эфиров акриловых и метакриловых кислот не было обнаружено в научной и патентной литературе. Однако известно, что сложные эфиры вступают в реакции переэтерификации, что отражено в различных публикациях, посвященных модификации полиметилметакрилата [57–60]. Наибольшую активность проявляют мономеры, содержащие гидроксильные группы. Известно также, что процесс может протекать в твердой фазе, как с катализатором переэтерификации, так и без катализатора. Таким образом, переэтерификация является еще одним потенциальным подходом к разработке пластификаторов для расплавных ПАН-сополимеров, содержащих звенья метилакрилата.

Заключение

Проведенный анализ научной и патентной литературы показывает, что использование пластификаторов является эффективным инструментом регулирования свойств сополимеров акрилонитрила при их переработке по расплавной технологии. Показано, что наибольшее распространение получили внешние пластификаторы, как классические (вода, глицерин и органические растворители), так и водорастворимые полимеры и лигнин, используемые в качестве со-пластификаторов. Наиболее перспективными внешними пластификаторами в настоящее время являются ионные жидкости.

Поскольку использование традиционных пластификаторов сопряжено с риском плавления прекурсора на стадии термоокислительной стабилизации, перспективным направлением является разработка мономеров-пластификаторов и реакционноспособных пластификаторов, способных химически взаимодействовать с полимерной матрицей. Рассмотрены существующие решения, касающиеся пластификаторов, реагирующих с сомономерными звеньями винилхлорида, и предложены направления для создания пластификаторов, реагирующих со звеньями акрилонитрила, акрилатов и метакрилатов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства РФ от 4 июля 2023 г. номер 1789-р (соглашение от 27.02.2025 № 075-11-2025-007).

Литература

- Chernikova E.V., Osipova N.I., Plutalova A.V., Toms R.V., Gervald A.Y., Prokopov N.I., Kulichikhin V.G. Melt-Spinable Polyacrylonitrile – An Alternative Carbon Fiber Precursor // *Polymers*. 2022. Vol. 14, N23. P. 5222. DOI: 10.3390/polym14235222.
- Bisheh H., Abidin Y. Carbon Fibers: From PAN to Asphaltene Precursors; A State-of-Art Review // *C*. 2023. Vol. 9, N1. P. 19. DOI: 10.3390/c9010019.
- Ahn H., Yeo S.Y., Lee B.-S. Designing Materials and Processes for Strong Polyacrylonitrile Precursor Fibers // *Polym*. 2021. Vol. 13, N17. P. 2863. DOI: 10.3390/polym13172863.
- Morishita T., Narita M., Matsushita M., Hayashida K., Nomura K., Taniguchi S., Kikuzawa Y., Sakakura N., Tanaka H., Katagiri Y., Okamoto A., Mouri M., Mori H., Kunitomo A., Kawai H., Shigemitsu N. Carbon fibre production using an ecofriendly water-soluble precursor // *Nat. Commun*. 2025. Vol. 16. P. 4614. DOI: 10.1038/s41467-025-59841-9.
- Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Мариничев М.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Термическое поведение сополимеров акрилонитрила с алкилакрилатами // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. С. 2025. Т. 67. С. 14–19. DOI: 10.7868/S2412986025010016.
- Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В., Фокин Д.С., Цыпакин А.А., Клам А.А. Соплимеры акрилонитрила с алкил(мет)акрилатами для получения волокон по расплавной технологии // *Высокомолекулярные соединения*. Сер. Б. 2025. Т. 67. С. 101–111.
- Ludwig K.B., Correll-Brown R., Freidlin M., Garaga M.N., Bhat-tacharyya S., Gonzales P.M., Cresce A.V., Greenbaum S., Wang C.S., Kofinas P. Highly conductive polyacrylonitrile-based hybrid aqueous/ionic liquid solid polymer electrolytes with tunable passivation for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2023. Vol. 453. P. 142349. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142349.
- Патент №102242408 Китай, МПК D01D 5/08, D01D 10/00, D01F 6/54. High-Fibrillated Polyacrylonitrile (PAN) Pulp Manufactured by Spinning of Water-Plasticized Melt Colloid: N 201010174671.1: заявл. 13.05.2010: опубл. 16.11.2011 / You X., You S., Chen H. – 6 с.
- Shamsuri N.A., Rojudi Z.E., Vicxeant V.T., Noor I.M., Kadir M.F.Z., Shukur M.F. Plasticized lithium iodide-doped polyacrylonitrile-methylcellulose blend electrolytes for supercapacitor application // *Ionic*. 2023. Vol. 29, N10. P. 4243–4252. DOI: 10.1007/s11581-023-05122-8.
- Pignanelli F., Romero M., Faccio R., Momburá A.W. Short- and long-range structure correlations with ionic transport near the glass transition for lithium-ion polyacrylonitrile-based electrolytes using DMSO plasticizer // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. Vol. 561. P. 120744. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120744.
- Патент №20150035183 США, МПК C01B 31/02, D01D 1/02, D01D 5/12, D01D 5/16, D02J 1/22, D01F 9/22, D01D 1/04, D01D 5/08, D01D 10/02, D01F 1/10, D01F 6/18, D01D 5/06, D01D 10/06, D01F 1/02, B05D 1/00, B05D 1/18. Process of Melt-Spinning Polyacrylonitrile Fiber: N 14519076: заявл. 20.10.2014: опубл. 05.02.2015 / Muhuo Y., Huaiping R., Keqing H., Zhaohua W., Yiwei Z., Qinli D. – 19 с.
- Im Y.M., Nathanael A.J., Jung M.H., Lee S.O., Oh T.H. Effect of Polyethylene Glycol on Melt Spinning of Poly(Acrylonitrile-co-1-Vinylimidazole) // *Fibers Polym*. 2022. Vol. 23, N2. P. 321–326. DOI: 10.1007/s12221-021-0180-1.
- Патент №1020210025231 Южная Корея, МПК D01F 6/18, D01D 5/098, D01F 1/10, D01F 9/22. Polyacrylonitrile Fiber and Method for Manufacturing Same: 1020190104938: заявл. 27.08.2019: опубл. 09.03.2021 / Yun S.N., Cha J.H., Lee S.O., Lee J.H.
- Патент №103540070 Китай, МПК C08L 33/20, C08L 71/08, C08L 29/04, C08L 33/26, C08K 5/20, C08K 5/41, B29C 69/00, B29C 47/92, C01B 31/04. Polyacrylonitrile Film and Preparation Method Thereof: N 201310474373.8: заявл. 11.10.2013: опубл. 29.01.2014 / Tian J. – 18 с.
- Патент № 03521098 Китай, МПК B01D 71/42, B01D 69/08, B01D 67/00. Method for Preparing Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membrane: N 201310507300.4: заявл. 24.10.2013: опубл. 22.01.2014 / He C., Li X., Ma B., Zhao X. – 12 с.
- Патент №103556282 Китай, МПК D01F 6/54, D01F 1/10, D01F 1/08, D01D 5/08, D01D 5/24. Preparation Method for Novel Warm-Keeping Type Polyacrylonitrile Hollow Fiber: N 201310509055.0: заявл. 24.10.2013: опубл. 05.02.2014 / He C., Li X., Zhao X., Ma B. – 13 с.
- Патент №20120213985 США, МПК C08L 33/20, C08L 71/08, C08L 29/04, C08L 33/26, C08K 5/20, C08K 5/41, B29C 69/00, B29C 47/92, C01B 31/04. Continuous, Carbon-Nanotube-Reinforced Polymer Precursors and Carbon Fibers: N 13463336: заявл. 03.05.2012: опубл. 23.08.2012 / Tsotsis T.K. – 11 с.
- Патент №103993382 Китай, МПК D01F 8/08, D01F 8/18, D01F 1/10, D01F 11/06, D01F 9/22, D01D 5/08, D01D 1/04, D01D 5/14, D01D 10/02. Method for Improving Pre-Oxidation Speed of Polyacrylonitrile Fiber through Physical Blending: N 201410240740.2: заявл. 30.05.2014: опубл. 20.08.2014 / Yu M., Chen L., Liu S., Zheng Y., Han K. – 8 с.
- Патент №2023225010 международный, МПК D01D 5/10, D01F 9/17, D01F 9/22, D01F 8/08. Melt Spinning Lignin/Acrylic Fibers: N PCT/US2023/022408: заявл. 16.05.2023: опубл. 23.11.2023 / Ford E.N., Jimenez J., Salzmann I. – 60 с.
- Патент №115874312 Китай, МПК D01F 9/16, D01F 9/22, D01F 8/18, D01F 8/08, D01D 5/08. Hemicellulose/Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber and Preparation Method Thereof: N 202211610449.0: заявл. 12.12.2022: опубл. 31.03.2023 / Li N., Peng X., Deng J., Zhou J., Dong H., Liu Y., Xia D. – 8 с.
- Wang G., Lu C., Sun T., Li Y. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by nitrogen pretreatment // *J. Appl. Polym. Sci*. 2022. Vol. 139, N19. P. 52129. DOI: 10.1002/app.52129.
- Патент №20220235493 США, МПК D01D 5/08, D01D 10/06, D01F 6/18, D01F 9/22, D01F 6/54, D01D 5/10. Plasticized Melt Spinning Process Using Ionic Liquids for Production of Polyacrylonitrile Fibers: N 17580851: заявл. 21.01.2022: опубл. 28.07.2022 / Sheng D., Huimin L., Martin H.J. – 37 с.
- Патент №112723771 Китай, МПК C04B 16/06, D01D 1/04, D01D 5/098, C04B 28/00. Preparation Method and Application of Polyacrylonitrile-Functionalized Carbon Nanotube Composite Fiber: N 202011582446.1: заявл. 28.12.2020: опубл. 30.04.2021 / Li X., Liu F. – 12 с.
- Патент №111155201 Китай, МПК D01F 8/08, D01F 1/09, D01D 5/34. Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fiber and Preparation Method and Application Thereof: N 202010005230.2: заявл. 03.01.2020: опубл. 15.05.2020 / Li X., Xie J. – 7 с.
- Патент №111101225 Китай, МПК D01F 6/54, D01F 1/10, D01F 11/06. Preparation Method of Polyacrylonitrile Nano-Fiber: N 202010005244.4: заявл. 03.01.2020: опубл. 05.05.2020 / Li X., Shao S., Zhu G., Huang C. – 6 с.
- Патент №102251320 Китай, МПК D01F 11/06, D01F 6/18. Method for Preparing Fast-Oxidized Polyacrylonitrile Fiber: N 201110182715.X: заявл. 30.06.2011: опубл. 23.11.2011 / Yu M., Tian Y., Han K., Rong H., Qin H., Yan B., Wang D. – 8 с.
- Патент №101545148 Китай, МПК D01D 5/08, D01D 1/02, D01D 10/00, D01D 10/02, D01D 10/06, D01F 6/54. Method for Melt Spinning of Polyacrylonitrile PAN by Taking Imidazole Ionic Fluid as Plasticizing Agent: N 200910048603.8: заявл. 31.03.2009: опубл. 30.09.2009 / Yu M., Wang Z., Han K., Rong H., Zhang Y., Teng C., Deng Z. – 10 с.
- Патент №101586265 Китай, МПК D01F 6/54, D01D 5/08, D01F 9/22. Method for Preparing Pre-Oxidized Polyacrylonitrile Fiber by Melt Spinning: N 200910053212.5: заявл. 17.06.2009: опубл. 25.11.2009 / Yu M., Rong H., Han K., Wang Z., Teng C., Zhang Y., Tian Y., Deng Z., Dong Q. – 11 с.
- Патент №111155237 Китай, МПК D04H 3/005, D01D 5/34, D01F 8/06, D01F 8/08, D01F 1/10. Composite Spinning Melt-Blown Non-Woven Fabric with Antibacterial Function and Preparation Method and Application Thereof: N 202010000406.5: заявл. 02.01.2020: опубл. 15.05.2020 / Wu L., Chen L., Wang Y., Song B., Liu S. – 8 с.
- Патент №113089182 Китай, МПК D04H 1/541, D04H 1/56, D06B 3/10, D06B 23/04, D01F 8/06, D01F 8/08, D01F 8/18, D01F 8/02,

- DOI: 10.1002/adma.202208484.
32. Yılmaz M., Sür N.C., Eren T., Akar A. Alendronic acid bearing acrylic monomer to produce heat resistant polyacrylonitrile copolymer and nanofibers // *J. Polym.-Plast. Technol. Mater.* 2021. Vol. 60, N17. P. 1833–1844. DOI: 10.1080/25740881.2021.1934015.
33. Sruthi P.R., Anas S. An overview of synthetic modification of nitrile group in polymers and applications // *J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 58, N8. P. 1039–1061. DOI: 10.1002/pol.20190190.
34. Umirov N., Moon S., Park G., Kim H.-Y., Lee K.J., Kim S.-S. Novel silane-treated polyacrylonitrile as a promising negative electrode binder for LIBs // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 815. P. 152481. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152481.
35. Bodaghi A. An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers // *Polym. Adv. Technol.* 2020. Vol. 31, N3. P. 355–367. DOI: 10.1002/pat.4790.
36. Патент №3557049 США, МПК C08F 259/00, C08F 259/04. Reactive mixtures of thermoplastic vinyl chloride polymers with reactive plasticizers : N 3557049D: заявл. 17.09.1968: опубл. 19.01.1971 / Muskat I.E. – 5 с.
37. Navarro R., Pérez Perrino M. N., Gómez Tardajos M., Reinecke H. Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, N5. P. 2377–2381. DOI: 10.1021/ma902740t.
38. Navarro R., Pérez Perrino M., García C., Elvira C., Gallardo A., Reinecke H. Highly Flexible PVC Materials without Plasticizer Migration As Obtained by Efficient One-Pot Procedure Using Trichlorotriazine Chemistry // *Macromolecules.* 2016. Vol. 49, N6. P. 2224–2227. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00214.
39. Патент №9567417 США, МПК C08F 8/32, C08J 3/18, C08F 114/06, C08L 27/24, C08L 27/22, C08L 27/06. Polymeric materials having phthalate plasticizers covalently bonded to a polymer chain: N 14871348: заявл. 30.09.2015: опубл. 14.02.2017 / Muskat I.E. – 7 с.
40. Jia P., Hu L., Shang Q., Wang R., Zhang M., Zhou Y. Self-Plasticization of PVC Materials via Chemical Modification of Mannich Base of Cardanol Butyl Ether // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5, N8. P. 6665–6673. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00900.
41. Rusli W., Tan S.W.B., Parthiban A., van Herk A. M. Free radical solution copolymerization of monomers of dissimilar reactivity – influencing chemical composition distribution and properties of copolymers of methyl methacrylate and N-vinyl imidazole by varying monomer feeding profiles // *Polymer.* 2022. Vol. 247. P. 124774. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124774.
42. Abeykoon N.C., Mahmood S.F., Alahakoon S.B., Wunch M., Smaldone R. A., Yang D.J., Ferraris J.P. High Surface Area Carbon Fiber Supercapacitor Electrodes Derived from an In Situ Porogen Containing Terpolymer: Poly(acrylonitrile-co-1-vinylimidazole-co-itaconic Acid) // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. Vol. 4, N9. P. 8988–8999. DOI: 10.1021/acsaem.1c01253.
43. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Korzhova S.A., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Prozorova G.F. Synthesis and Characterization of Silver-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolymer // *J. Nanomater.* 2019. Vol. 2019. P. 4895192. DOI: 10.1155/2019/4895192.
44. Earla A., Li L., Costanzo P., Braslau R. Phthalate plasticizers covalently linked to PVC via copper-free or copper catalyzed azide-alkyne cycloadditions // *Polymer.* 2017. Vol. 109. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.014.
45. Earla A., Braslau R. Covalently linked plasticizers: triazole analogues of phthalate plasticizers prepared by mild copper-free “click” reactions with azide-functionalized PVC // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. Vol. 35, N6. P. 666–671. DOI: 10.1002/marc.201300865.
46. Jia P., Hu L., Feng G., Bo C., Zhang M., Zhou Y. PVC materials without migration obtained by chemical modification of azide-functionalized BODAGHI PVC and triethyl citrate plasticizer // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 190. P. 25–30. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.005.
47. Lee K.W., Chung J.W., Kwak S.-Y. Structurally enhanced self plasticization of poly (vinyl chloride) via click grafting of hyperbranched polyglycerol // *Macromol. Rapid Commun.* 2016. Vol. 37, N24. P. 2045–2051. DOI: 10.1002/marc.201600533.
48. Yang P., Yan J., Sun H., Fan H., Chen Y., Wang F., Shi B. Novel environmentally sustainable cardanol-based plasticizer covalently bound to PVC via click chemistry: synthesis and properties // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 16980–16985. DOI: 10.1039/C4RA15527K.
49. Патент №6476134 США, МПК C08L 33/06, C08L 31/02, C08K 5/00, C08L 75/04, C08K 5/103, C08K 5/14, C08L 75/00. Thermoplastic polymer material including a microdisperse distributed cross-linked synthetic rubber as a secondary phase and its preparation: N 09701108: заявл. 07.06.2001: опубл. 05.11.2002 / Bolz U., Fritz H.G. – 6 с.
50. Патент №116285015 Китай, МПК C08L 3/02, C08L 91/00, C08L 1/04. Water-resistant starch-based biodegradable plastic and preparation method thereof : N 202310344880.3: заявл. 03.04.2023: опубл. 23.06.2023 / Yang J., Xu S., Wang W., Wang J., Wang R. – 8 с.
51. Патент №20150004374 США, МПК C09D 183/06, C09D 11/101, C08K 5/00, C08K 5/5435, C08G 77/14. Plasticized UV/EB cured coatings: N 13930393: заявл. 28.06.2013: опубл. 01.01.2015 / Nahm S., Venable L.G. – 12 с.
52. Патент №020190044711 Корея, МПК C09D 163/00, C09D 5/24, C09D 7/40, H01B 1/12. Antistatic water-soluble clear epoxy coating composition and floor coating method using same: N 1020170136305: заявл. 20.10.2017: опубл. 02.05.2019 / Anh G.H., Leong G.W., Kim T.Y. – 5 с.
53. Патент №100787646* Корея, МПК C04B 14/02, C04B 24/24, C04B 24/08. Mortar composition for repairing and reinforcing marine concrete structures, which comprises a base epoxy resin, a reactive plasticizer, a curing agent and a mixed aggregate, and a method for repairing and reinforcing concrete structures by using the same: N 1020070025337: заявл. 15.03.2007: опубл. 13.12.2007 / Kim E.Y., Kim D.Y. – 5 с.
54. Патент №4859268 США, МПК C04B 26/00, C04B 26/14, H01B 1/22, H05K 3/32. Method of using electrically conductive composition: N 07199875: заявл. 27.05.1988: опубл. 22.08.1989 / Joseph C.A., Petrozello J.R. – 5 с.
55. Liew J.J., Yusof N.H., Ang D.T.-C. Enhancing flexibility and durability of PVC with liquid epoxidized natural rubber: Innovative UV treatment to mitigate plasticizer migration // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2024. Vol. 30, N6. P. 1635–1649. DOI: 10.1002/vnl.22147.
56. Патент №1019830000515* Корея, МПК C08J 7/18, C08L 27/06. Nonflammable PVC sheet-like articles: N 1019790002672: заявл. 06.08.1979: опубл. 11.03.1983 / Kazuya K., Shigeru M., Ryōzo S., Kiyoshi H. – 5 с.
57. Easterling C.P., Kubo T., Orr Z.M., Fanucci G.E., Sumerlin B.S. Synthetic upcycling of polyacrylates through organocatalyzed post-polymerization modification // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 7705–7709. DOI: 10.1039/C7SC02574B.
58. Ng J.Q., Arima H., Mochizuki T., Toh K., Matsui K., Ratanasak M., Hasegawa J.Y., Hatano M., Ishihara K. Chemoselective Transesterification of Methyl (Meth)acrylates Catalyzed by Sodium (I) or Magnesium (II) Aryloxides // *ACS Catal.* 2021. Vol. 11, N1. P. 199–207. DOI: 10.1021/acscatal.0c04217.
59. Fleischmann C., Anastasaki A., Hawker B. P., Perrier S. Direct Access to Functional (Meth)acrylate Copolymers through Transesterification with Lithium Alkoxides // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2017. Vol. 55, N23. P. 3683–3689. DOI: 10.1002/pola.28524.
60. Wijeyatunga S.K., Derr K.M., Maladeniya C.P., Saucedo-Oloño P.Y., Tennyson A.G., Smith R.C. Upcycling waste PMMA to durable composites via a transesterification-inverse vulcanization process // *J. Polym. Sci.* 2024. Vol. 62, N3. P. 554–563. DOI: 10.1002/pol.20230609.

Влияние типа углеродных нанотрубок на структурные характеристики полимерных композиций

The influence of the type of carbon nanotubes on the structural characteristics of polymer composites

С.Ю. ВОРОНИНА¹, О.В. СЕМЕНУХА², В.Д. ВОРОНЧИХИН¹

S.YU. VORONINA¹, O.V. SEMENUKHA², V.D. VORONCHIKHIN¹

¹ СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² АО «РЕШЕТНЁВ», Железногорск, Красноярский край, Россия

¹ Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

² RESHETNEV JSC, Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, Russia

simkina_svetlana@mail.ru

Определено влияние однослойных и многослойных углеродных нанотрубок на структурные характеристики полимерных композиций на основе полидиметилсилоксана (ПДМС). Проведено исследование по установлению взаимосвязи их морфологии и структуры с динамической вязкостью образующихся композиций. Установлено, что многослойные углеродные нанотрубки можно вводить в большем количестве, чем однослойные, без критического увеличения вязкости, что расширяет диапазон технологических решений режимов изготовления и формования композиций. Однослойные нанотрубки обладают большей удельной поверхностью и большей длиной по сравнению с многослойными, что способствует формированию более развитой трёхмерной сетки физических связей между нанотрубками и макромолекулами полидиметилсилоксана.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки, многослойные углеродные нанотрубки, реологические свойства, полимер, полидиметилсилоксан

The influence of single-walled and multi-walled carbon nanotubes on the structural characteristics of polymer composites based on polydimethylsiloxane (PDMS) has been determined. The study was conducted to establish the relationship between their morphology and structure and the dynamic viscosity of the resulting compositions. It was found that multi-walled carbon nanotubes can be introduced in greater quantities than single-walled ones without a significant increase in viscosity, expanding the range of technological solutions for manufacturing modes and molding methods for the composites. Single-walled nanotubes have a larger specific surface area and are longer than multi-walled nanotubes, which facilitates the formation of a more developed three-dimensional network of physical bonds between the nanotubes and polydimethylsiloxane macromolecules.

Keywords: single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, rheological properties, polymer, polydimethylsiloxane

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-45-48

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными ингредиентами для модификации полимеров, улучшающими механические, электро- и теплопроводные характеристики полимерного композиционного материала (ПКМ). Введение УНТ также приводит к изменению реологических свойств полимерных композиций. При этом выбор технологии переработки композита напрямую зависит от исходной вязкости полимера [1]. Поэтому данный параметр влияет на выбор метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия. УНТ, в зависимости от их размера, структурных и электромеханических характеристик, подразделяются на два типа – однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Применение изделий, изготовленных из ПДМС/УНТ, распространено в широком диапазоне областей промышленности в качестве элементов конструкций [2, 3, 4]. Ранее нами показана возможность получения гибких электропроводящих полимерных нанокомпозитных материалов с различными типами УНТ для использования в растягиваемых элементах конструкций и представлена разработанная технология [5]. Однако влияние различных типов УНТ на технологические параметры при создании электропроводящих и тензочувствительных элементов при этом остается неизученным. Так, Prusty R.K. с соавторами [6] отметили, что меньший диаметр ОУНТ обеспечивает большее контактное взаимодействие углеродного наноматериала и полимерной матрицы.

В работе Анпиловой В.С. с соавторами [7] показано влияние удельной поверхности УНТ на реологические характеристики полимерного нанокомпозита, обусловленное изменением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя.

В исследовании Москалюк О.А. с соавторами [8] подчеркивается важность комплексного подхода для оптимизации создания электропроводящих полимерных композитов на основе углеродных наноматериалов, при котором учитывается форма и тип наполнителя при его выборе.

В работе Аллахвердиевой Х.В. и др. [9] отмечаются различия в изменении свойств полимерных композиций при введении электропроводящих добавок различного типа. Для создания электропроводящих полимерных композитов с удельным сопротивлением порядка 10^3 Ом·м необходимо формирование непрерывной проводящей сети в полимерной матрице, что достигается введением наноструктурированных добавок, таких как углеродные нанотрубки.

Исследование сочетания электропроводящих и морфологических характеристик необходимо при определении связи между углеродными структурами и полимерной матрицей при моделировании свойств нанокомпозитов и определении технологий их изготовления [10]. Для успешного изготовления функциональных элементов при переработке таких наноматериалов требуется оптимизация технологических параметров, в частности, вязкости матрицы, чтобы обеспечить эффективное формование. В зависимости

от используемого метода формирования предпочтительная вязкость может варьироваться в диапазоне 200–1000 мПа·с [11], что способствует формированию монолитного электропроводящего композита.

Экспериментальная часть и анализ результатов

В качестве полимерной матрицы выбран двухкомпонентный полидиметилсилоксан (ПДМС) (производство Германия) – жидкость заливочного типа с низкой вязкостью 0,8 Па·с (объемное электрическое сопротивление 10^{15} Ом·см, плотность 0,97 г/см³). Компонент А содержит платиновый катализатор, компонент Б содержит связующее. Компоненты перемешиваются в соотношении 9:1 по массе.

Структурно-морфологические особенности исходных углеродных наноструктур оказывают влияние на комплекс технологических и функциональных свойств ПКМ. Электропроводящими добавками являлись углеродные нанотрубки ОУНТ производства фирмы OCSiAl (Новосибирск, Россия) и МУНТ, изготовленные по ТУ 2166-001-02069289–2007 ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия), основные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры УНТ различного типа.

Наименование	I(D)/I(G)**	Размеры		Кол-во слоев*, ед.	S_{BET}^{**} , м ² /г	l/d*
		d*, нм	l*, мкм			
ОУНТ	0,57	1,2–2	> 5	1	462±23	~3125
МУНТ	0,96	8–15	> 2	10–25	314±15	~133

* данные из паспорта материала;

** данные, полученные экспериментально.

Методы диспергирования углеродных наноструктур оказывают большое влияние на реологические свойства полимерной композиции [12]. В данной работе использована комбинация механического и ультразвукового диспергирования УНТ в ПДМС, разработанная ранее [13]. На первой стадии диспергирования осуществлено механическое перемешивание смеси ПДМС с УНТ для получения композиций с помощью высокоскоростного диспергатора ИКА (Т 18 digital ULTRA-TURRAX, Германия). Вторая стадия включала ультразвуковое перемешивание ПДМС с УНТ гомогенизатором модели И100-6/840 при частоте 22500 Гц (Utinlab, Россия). Учитывая, что при ультразвуковом диспергировании возможны локальные нагревы композиции [14], для предотвращения деструкции полимера процесс диспергирования сопровождался поддержанием температуры не выше 40°C путем водяного охлаждения реактора, в котором проводилось перемешивание.

Реологические свойства полимерных систем были исследованы с помощью ротационного реометра Discovery HR2 производства TA Instruments (США) с использованием геометрии «плоскость – плоскость» ($d = 25$ мм). Значения вязкости определяли по кривым течения, полученным в режиме аксиального сжатия при температуре 25°C, скорости сдвига 10 с⁻¹ и изменении зазора между плоскостями в диапазоне от 700 до 100 мкм. Контроль температуры осуществляли с применением охлаждающей системы со столиком Пельтье.

Определение удельной поверхности УНТ осуществлено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием газового анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) [15].

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) порошков нанотрубок были получены в геометрии рассеяния назад на тройном спектрометре комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon T64000 с помощью охлаждаемой жидким азотом CCD матрицы в режиме вычитания дисперсии. В качестве источника возбуждения использовался лазер Spectra Physics DPSS Excelsior с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью 0,5 МВт на образце. Падающий лазерный луч фокусировали на образец 50-кратным объективом Olympus LMPlanFl с числовой апертурой (NA) 0,75. Рассеянный свет собирался этим же объективом в геометрии обратного рассеяния. Показатель I(D)/I(G) – это отношение интенсивностей пиков D и G в КР-спектрах наполнителей, характеризующее степень дефектности [16].

Электропроводящие свойства образцов материала были определены по ГОСТ 20214–74 при постоянном напряжении. Предварительно на образец прямоугольной формы с двух сторон были вы-

ложены медные пластины, которые служили электродами. Определение электросопротивления образцов материала осуществляли с использованием цифрового мультиметра APPA 80. Расчет удельного объемного электросопротивления (ρ_v) произведен по формуле:

$$\rho_v = R_{изм} \frac{S}{l}, \quad (1)$$

где S – поперечное сечение образца, м²; l – расстояние между электродами, м.

Частицы МУНТ состоят из нескольких графеновых слоев (табл. 1) и имеют диаметр от 8 до 15 нм, диаметр ОУНТ составляет не более 2 нм. Особенность геометрических характеристик УНТ обуславливает возможность создания ПКМ с высокими значениями электропроводности.

Однако вследствие большой удельной поверхности (S_{BET}) нанотрубки склонны к образованию агломератов и неравномерному распределению в полимере, а графеновая поверхность УНТ может образовывать только слабые Ван-дер-Ваальсовы связи с полимерной матрицей. Поэтому обычно адгезия полимера к УНТ невысокая. При этом нанотрубки теряют большую часть своей активности [17].

В работах [18, 19] отмечено, что высокая удельная поверхность УНТ обеспечивает эффективное перераспределение нагрузки по матрице композита при малых концентрациях нанонаполнителя и затрудняет разрушение исходных агломератов. Кроме того, нанометровые частицы в низкой концентрации, в отличие от микро- и более крупных включений, не являются концентраторами напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств нанокомпозитов.

Среди выбранных электропроводящих углеродных добавок ОУНТ обладает самой высокой S_{BET} . Оба типа УНТ, с учетом их достаточно высокой S_{BET} , будут обладать склонностью к агломерированию в полимере. Согласно полученным данным, представленным на рис. 1, материалы с ОУНТ имеют преимущественно микро- и мезопористую структуру.

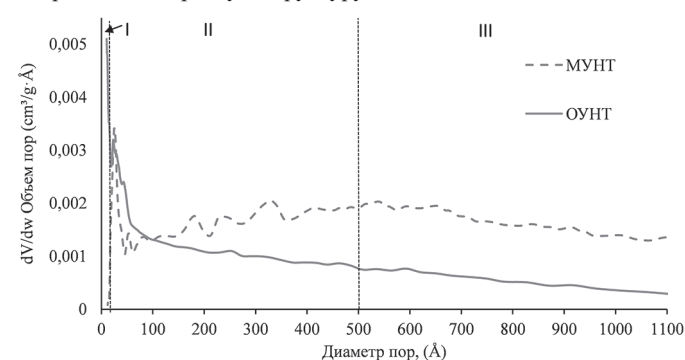


Рис. 1. Распределение пор по размерам (по изотерме десорбции) образцов углеродных наноструктур (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры).

Распределение пор по размерам показывает, что в материалах, имеющих в своем составе МУНТ, наблюдается значительное количество мезо- и макропор.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения углеродных наноструктур с увеличением 50,0 к. УНТ представляют собой сплетенные в жгуты структуры (рис. 2а). На рис. 2б также визуализируются жгуты МУНТ, однако их количество существенно меньше, и их основная часть представлена более короткими наноструктурами в сравнении с ОУНТ.

Основным идентификатором определения УНТ является наличие двух КР-полос: полосы, соответствующие С–С решеточным колебаниям симметрии E_{2g} (1585 см⁻¹) и 2D полосе двухфононного рассеяния с частотным положением вблизи 2700 см⁻¹ [20, 21]. На КР-спектрах наполнителей ОУНТ и МУНТ идентифицированы D-, G- и 2D-полосы, расположенные при 1365, 1580 и 2720 см⁻¹ (рис. 3).

Соотношение интенсивностей D- и G-полос, характеризующее степень дефектности УНТ, различно. Для МУНТ оно практически в два раза выше, чем для ОУНТ, что указывает на большее количество дефектов в них. При этом полученные значения отношения I(D)/I(G) для МУНТ (0,97) близки к данным, опубликованным в работе [15], что подтверждает сопоставимость наших результатов.

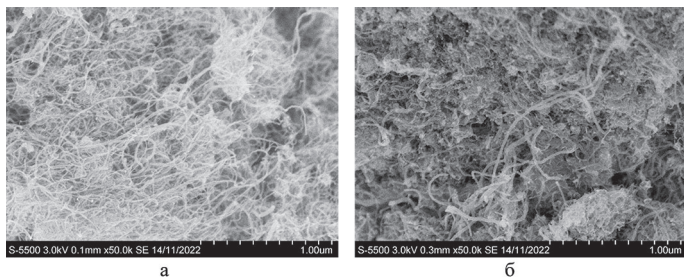


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных углеродных наноструктур с увеличением 50,0 к: а – ОУНТ, б – МУНТ.

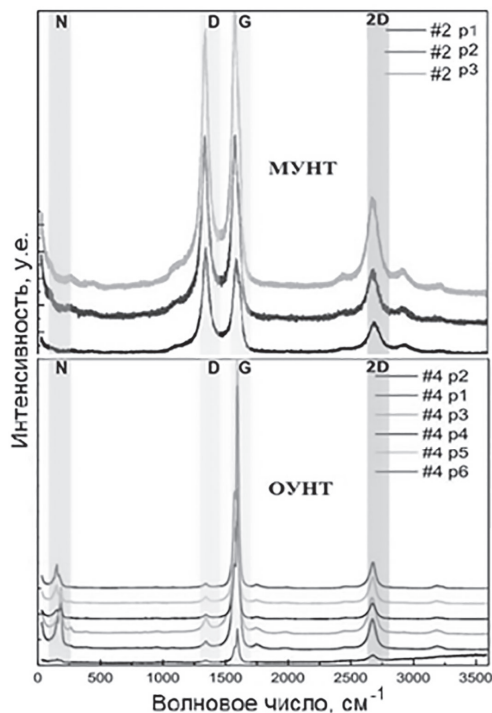


Рис. 3. КР-спектры двух типов УНТ.

Технология изготовления полимерного нанокомпозита значительно зависит от реологических свойств композиции полимера с наполнителем, т.к. они часто определяют метод переработки наноматериала. Вязкость композиции также имеет значение для иницирования процесса кавитации при ультразвуковой обработке изготавливаемой композиции. Равномерно распределенные наноструктуры и их агломераты могут образовывать перколяционную сеть и препятствовать седиментации. Поэтому вязкость как характеристика материала влияет на выбор метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия. Введение нанотрубок в полимерную матрицу ПДМС приводит к изменению её надмолекулярной структуры – у макромолекул полимера ограничивается свобода конформационного движения, что проявляется в увеличении вязкости. И чем выше площадь поверхности наночастиц, тем сильнее выражен этот эффект.

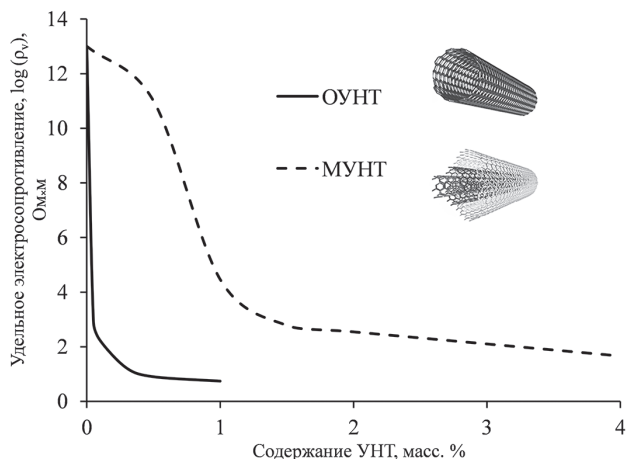


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления от содержания УНТ разного типа.

Для ПДМС с ОУНТ порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,3 масс.%, для ПДМС с МУНТ – от 1 до 1,5 масс.% (рис. 4). Высокое аспектное соотношение ОУНТ оказывает положительное влияние на формирование протяжённой сети УНТ. Поэтому добавление всего 0,05 масс.% ОУНТ приводит к созданию электропроводящего материала с электросопротивлением ρ_v , равным около 800 Ом·м.

Вязкость исходного ПДМС составляла 0,8 Па·с. Концентрации однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ПДМС варьировались в диапазоне от 0,03 до 1 масс.% (рис. 5). Следует отметить, что при превышении содержания ОУНТ свыше 1 масс.% наблюдается значительное повышение вязкости композиции – примерно до 16 Па·с. Это может существенно затруднить процессы последующей переработки композита ПДМС/ОУНТ и ограничивает применимость методов формирования образцов с такими реологическими характеристиками.

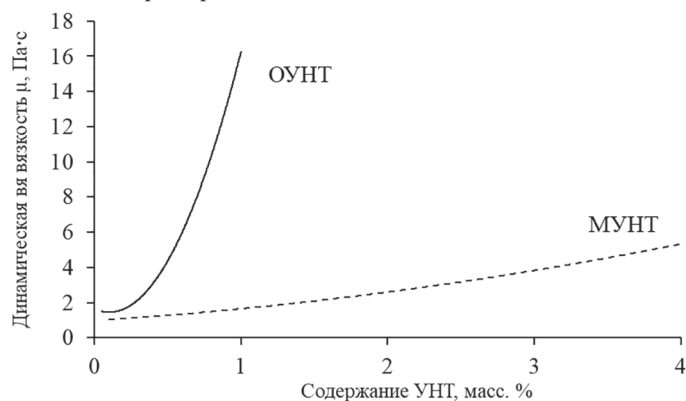


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости композиции от содержания углеродных наноструктур.

Порог перколяции для частиц МУНТ достигается при более высоких концентрациях, что обусловлено их морфологическими особенностями и меньшей удельной поверхностью по сравнению с ОУНТ. В связи с этим концентрации МУНТ в полимерной матрице были выбраны в диапазоне от 0,5 до 4 масс.%. Установлено, что динамическая вязкость композиций ПДМС/МУНТ изменяется от 1,3 до 5,3 Па·с (рис. 5).

Экспериментальные данные демонстрируют (рис. 5), что введение 1 масс.% однослойных нанотрубок приводит к увеличению вязкости полимерной композиции примерно в 20 раз по сравнению с исходным ПДМС.

Динамическая вязкость композитов ПДМС с углеродными наноструктурами (рис. 5) существенно зависит от концентрации наполнителя: для ПДМС/ОУНТ она находится в интервале от 1,5 до 16 Па·с, тогда как для ПДМС/МУНТ – от 1,3 до 5,3 Па·с.

Механизм данного явления связан с тем, что наночастицы выступают в роли дополнительных физических узлов в надмолекулярной структуре ПДМС, обеспечивающих формирование более плотной сетчатой структуры и, как следствие, увеличение вязкости системы «полимер + наполнитель». Таким образом, высокая удельная поверхность и морфология однослойных нанотрубок способствуют более интенсивному взаимодействию с полимерной матрицей и значительному изменению реологических свойств композита по сравнению с многослойными нанотрубками.

Заключение

Одно- и многослойные нанотрубки оказывают влияние на организацию надмолекулярной структуры полимера, но, благодаря разной морфологии и степени агрегации, их влияние отличается по интенсивности и характеру. Введение углеродных наночастиц существенно меняет реологические свойства системы «полимер + наполнитель» и возможности переработки полимерной композиции с УНТ. Вязкость нанокомпозитов с многослойными углеродными нанотрубками позволяет использовать различные методы переработки для изготовления образцов с удельным сопротивлением около 10^3 Ом·м при концентрациях наполнителя около 1,5 масс.% и выше.

Полимерные композиты, содержащие однослойные углеродные нанотрубки, способны обеспечивать заданную электропроводность

при более низких концентрациях (около 0,1 масс.%). Однако для получения высоких значений электропроводности в изделиях с однослойными нанотрубками необходимо снизить вязкость материала в процессе формования, поскольку высокая вязкость ограничивает технологические возможности и качество переработки.

При разработке электропроводящих композитов на основе ПДМС и углеродных наноструктур необходимо тщательно подбирать тип и концентрацию нанотрубок, исходя из баланса между требуемыми эксплуатационными свойствами и технологичностью переработки. ОУНТ обеспечивают более выраженное изменение вязкости ПКМ, но требуют более строгого контроля рецептуры и ограничивают количество методов формования. ОУНТ обладают большей площадью удельной поверхности и большей длиной по сравнению с МУНТ, что, вероятно, способствует формированию более развитой трёхмерной сетки физических связей между нанотрубками и макромолекулами ПДМС.

Литература

1. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Петрова А.П., Соловьянчик Л.В. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №3(97). С. 78–86. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-78-86.
2. Yin F., et al. Stretchable, highly durable ternary nanocomposite strain sensor for structural health monitoring of flexible aircraft // Sensors. 2017. Vol. 17. P. 2677. DOI: 10.3390/s17112677.
3. Ryu C., et al. Measurement of pulsating flow using a self-attachable flexible strain sensor based on adhesive PDMS and CNT // Chemosensors. 2022. Vol. 10, N5. P. 187. DOI: 10.3390/chemosensors10050187.
4. Voronina S., et al. The influence of the carbon nanofiller in the PDMS-based composites on the strain resistive effect // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2025. P. 1–12. DOI: 10.1080/1536383X.2025.2454397.
5. Miranda I., et al. Properties and applications of PDMS for biomedical engineering: A review // Journal of functional biomaterials. 2021. T. 13, N1. P. 2. DOI: 10.3390/jfb13010002.
6. Prusty R.K., et al. CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. Vol. 240. P. 77–106. DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.008.
7. Анпилогова В.С., Ней З.Л., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Николаева Н.Ю., Крылов А.В. Реологические и физико-механические характеристики нанокомпозитов полиэтилена низкого давления // Пластические массы. 2017. №3–4. С. 19–21. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-3-4-19-21.
8. Moskalyuk O.A., Tsobkallo E.S., Yudin V.E., et al. Mechanical and conducting properties of polypropylene fibers filled with carbon nanotubes with functionalized surface // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85, N6. P. 957–962. DOI: 10.1134/S1070427212050213.
9. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Дадашева Э.В. Электропроводящие нанокомпозиты на основе полиэтилена высокой плотности и различных типов углеродсодержащих наполнителей // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 53–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-53-56.
10. Sulym I., Terpilowski K., Goncharuk O., et al. Electrical characteristics and surface topography of elastomeric nanocomposites based on multiwalled carbon nanotubes and poly(dimethylsiloxane) // 2024 IEEE 5th International Conference on Dielectrics (ICD). 12 August 2024. Toulouse, France. P. 1–4. DOI: 10.1109/ICD59037.2024.10613199.
11. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалунов С.И. [и др.]. Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №7. С. 21–27. DOI 10.31044/1813-7008-2020-0-7-21-27. EDN VWXLHN.
12. Селькин В.П., Григорьев Ф.А., Карсакова М.В., Копылов С.В. Влияние введения одностенных углеродных нанотрубок на электрические и механические характеристики сополимера тетрафторэтилена с этиленом // Пластические массы. 2023. №7–8. С. 44–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-44-46.
13. Семенуха О.В., Воронина С.Ю., Воронин И.А. Влияние технологических параметров на свойства электропроводящих материалов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2024. Т. 70, №6. С. 45–50. DOI: 10.46418/0021-3489_2024_70_06_08.
14. Бульгчев Н.А. Получение наноразмерных материалов в плазменных разрядах и ультразвуковой кавитации // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59, №4. С. 600–633. DOI: 10.31857/S0040364421040074.
15. Новикова С.А., Парфенов В.А., Зайцева Ю.Н. Золь-гель синтез и адсорбционные свойства мезопористого силиката с меркаптогруппами // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. №4. С. 518–530. DOI: 10.17516/1998-2836-0096.
16. Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Орлова Н.В., Кондрашов С.В. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. №2. С. 323–333. DOI: 10.17277/vestnik.2016.02. pp.323–333.
17. Гуляев Г.М., Каблов Е.Н., Алексакин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. №1. С. 5–11. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10.
18. Merkulova Y.I., Kondrashov S.V., D'yachkova T. P., et al. Effect of carbon nanotubes dispersed in binder on properties of epoxy nanocomposite // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 88, N11. P. 1848–1854. DOI: 10.1134/S10704272150110166.
19. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. Эпоксидные нанокомпозиты // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. №6. С. 485–522. DOI: 10.7868/S2308112017060049.
20. Миронов Ю.М. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследований полимерных композиционных материалов // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. №7. С. 4. DOI: 10.7463/0712.0431524.
21. Biswas S., et al. Does the type of polymer and carbon nanotube structure control the electromagnetic shielding in melt-mixed polymer nanocomposites // Journal of Composites Science. 2020. N1. P. 9. DOI: 10.3390/jcs4010009.

Получение ненасыщенных полиэфирных смол на основе отходов, образующихся при аддитивном производстве изделий из полиэтилентерефталат-гликоля

Obtaining of unsaturated polyester resins based on waste generated during the additive production of polyethylene terephthalate glycol products

Г.О. СТОРОЖЕК, М.Б. АЛИКИН, Д.И. СОН, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

G.O. STOROZHEK, M.B. ALIKIN, D.I. SON, 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
saintreinhard@yandex.ru

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе вторичного ПЭТГ-пластика, образующегося в процессе 3D-печати. Изучен процесс её отверждения с использованием стирила, перекиси метилэтилкетона (Бутанокс 50М) и ускорителя (октоат кобальта). Установлено, что физико-механические свойства полученного материала (разрушающее напряжение при изгибе до 143 МПа, твердость по Бринеллю 65–92 МПа) соответствуют параметрам промышленных ненасыщенных полиэфирных смол. Результаты демонстрируют возможность создания значимых для промышленности материалов на основе отходов 3D-печати.

Ключевые слова: ПЭТГ-пластик, 3D-печать, сольволиз, ненасыщенная полиэфирная смола, олигоэфирполиол, переработка полимерных отходов

A method for obtaining unsaturated polyester resin based on recycled PETG plastic from 3D printing has been developed. The process of its curing using styrene, methyl ethyl ketone peroxide (Butanox 50M), and an accelerator (cobalt octoate) has been studied. It has been established that the physical and mechanical properties of the obtained material (breaking stress in bending up to 143 MPa, Brinell hardness of 65–92 MPa) correspond to the parameters of industrial unsaturated polyester resins. The results demonstrate the possibility of creating materials of industrial significance based on 3D printing waste.

Keywords: PETG plastic, 3D printing, solvolysis, unsaturated polyester resin, oligoether polyol, polymer waste recycling

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-49-51

Введение

Полиэфирные смолы – класс реакционноспособных олигомеров, синтезируемых ступенчатой поликонденсацией дикарбоновых кислот и диолов, способных в процессе переработки превращаться в неплавкие и нерастворимые полимеры (отверждаться) либо формировать линейные полимерные структуры [8]. Благодаря сочетанию низкой стоимости, высокой химической стойкости и адгезионных свойств, они нашли широкое применение в качестве связующих при производстве композитов, клеевых систем, лакокрасочных покрытий и строительных материалов. Однако современные экологические требования и необходимость устойчивого развития стимулируют пересмотр подходов к синтезу этих материалов с акцентом на использование возобновляемого сырья и вторичных полимеров [1–4].

В последние годы наблюдается стремительный рост аддитивного производства, что стимулирует спрос на специализированные филаменты, включая получаемые из полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г). Этот материал, сочетающий ударную вязкость, прозрачность и низкую усадку, стал одним из лидеров в технологии послойного наплавления (FDM). Однако массовое внедрение 3D-печати сопровождается накоплением отходов: поддержки, бракованные модели и остатки филамента. В процессе переработки часть исходного материала превращается в неиспользуемые отходы, что может приводить к экологическим и экономическим издержкам.

Попытки механической переработки ПЭТ-Г сталкиваются с фундаментальными ограничениями. Во-первых, наличие модифицирующих добавок (антиоксидантов, пигментов, смазок) осложняет процесс. Например, антиоксиданты типа трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфат (торговое название IRGANOX-168, BASF, Германия) и пентаэритрит тетраакс[β-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат] (торговое название IRGANOX-1010), предотвращающие термоокислительную деструкцию при печати, расходуются, а продукты их превращений могут катализировать побочные реакции при повторной переработке [7–8]. Во-вторых, пигменты

(например, диоксид титана) и смазки (стеарат кальция) изменяют реологию расплава, повышая риск засора сопел экструдеров. В-третьих, разнородность отходов (смесь ПЭТ-Г разных производителей) делает невозможным стандартизацию свойств вторичного сырья из филамента.

Альтернативой выступает химическая переработка, в частности, гликолиз, в ходе которого ПЭТ-Г превращается в олигоэфирполиолы. Эти соединения служат основой для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол (НПС), востребованных в качестве связующих при производстве стеклопластиков, шпатлевок и наливных полов. Такой подход решает две задачи:

- устраняет проблему совместимости добавок, так как гликолиз разрушает макромолекулы ПЭТ-Г до олигомеров;
- расширяет сферу применения отходов, переводя их из категории «непригодных для FDM» в «сырье для производства композитных материалов».

Цель данной работы – разработка технологии получения НПС из продуктов гликолиза отходов ПЭТ-Г-пластика, образующихся при 3D-печати, и исследование влияния состава олигоэфирполиолов на физико-механические свойства материалов.

Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступили отходы ПЭТ-Г-пластика, образующиеся при 3D-печати (бракованные модели, поддержки, остатки филамента), с температурой плавления 180°C (филамент ПЭТ-Г, марка НИТ). В качестве агента сольволиза использовали диэтиленгликоль (ДЭГ) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений (молярная масса 106 кг/кмоль, температура кипения 244°C, ООО ПКФ «Химвангард», ГОСТ 10136–77).

Модификацию олигоэфирполиола проводили малеиновым ангидридом – белый порошок (температура плавления 52,8°C, молярная масса 98,06 кг/кмоль, ПАО «Сибур-холдинг», ТУ 20.14.33-022-81060768–2021).

В качестве инициатора отверждения ненасыщенных полиэфирных смол использовали пероксид этилметилкетона (Бутанокс 50М)

– жидкое органическое соединение (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02). Пероксид этилметилкетона применяли в количестве 2% от массы смолы.

В качестве катализатора использовали 6% раствор изоктоната кобальта в стироле – вязкая фиолетовая жидкость (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02).

Смола ПН-1, использованная для сравнительного анализа: желтая вязкая жидкость (АО «ЭлектрозолиТ» ГОСТ 27952-88). При получении образцов для отверждения использовали те же компоненты, что и для отверждения НПС на основе отходов ПЭТ-Г и ПЭТ.

Методы анализа

Кислотное число олигоэфирполиолов определяли титрованием по ГОСТ 22304–2015 (ISO 2114:2000), гидроксильное число – ацетилированием с последующим титрованием по ГОСТ 25261–82.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе Shimadzu DSC-60 Plus (Япония) со скоростью нагрева 20 К/мин в потоке азота. Были использованы данные первого нагрева образцов, охлаждение образцов проводили в инертной атмосфере. Образцы массой 5–10 мг помещали в алюминиевые тигли, температурный диапазон сканирования составил от 20°C до 150°C.

ИК-спектры получали методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием спектрофотометра Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu Corporation, Япония) с приставкой для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) производства компании SpecAc (Великобритания). Образцы полученных олигоэфирполиолов и ненасыщенной полиэфирной смолы готовили методом тонких пленок. Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Изгибающее напряжение при разрушении отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010) методом А на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония). Скорость деформации составляла 1%/мин (что соответствует 2,56 мм/мин при толщине образца 6 мм). Образцы (брусочки 12×6×80 мм) изготавливали методом заливки в открытые силиконовые формы с последующей вакуумной дегазацией для удаления воздушных пузырей. За результат испытания принимали среднее значение показателя для пяти образцов с расчетом стандартного отклонения в соответствии с требованиями ГОСТ.

Прочность при разрыве отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 11262–2017 (ISO 527-1:2012). Образцы (тип 1 ВА), полученные заливкой в силиконовые формы с последующей вакуумной дегазацией, испытывали на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus со скоростью нагружения 10 мм/мин. За результат испытания принимали среднее значение показателя для пяти образцов с расчетом стандартного отклонения в соответствии с требованиями ГОСТ 11262–2017.

Твердость полимерных материалов определяли по ГОСТ 4670–2015 (ISO 2039-1:2001) методом вдавливания шарика (твердость по Бринеллю) на приборе КМ-02 (Венгрия) с диаметром индентора 5 мм. Образцы толщиной 12 мм готовили методом заливки в силиконовые формы с последующей термической обработкой при 105°C (2 ч). На каждом образце проводили пять испытаний в различных местах, за результат испытания принимали среднее значение твердости с расчетом стандартного отклонения.

Результаты и их обсуждение

Измельченные отходы ПЭТ-Г и диэтиленгликоль при мольном соотношении 1:6 загружали в лабораторный реактор с мешалкой, снабженный обратным холодильником, термометром и газоотводной трубкой. В систему подавали азот для создания инертной атмосферы. Добавляли катализатор (ацетат цинка в количестве от 0,1% до 0,5% от массы ПЭТ). Смесь нагревали до 180–220°C с постоянным перемешиванием при 200–300 об/мин. Процесс проводили в течение 3–5 часов до полного растворения полимера.

По завершении гликолиза реакционную массу охлаждали до 100–120°C и подвергали горячему фильтрованию через бумажный фильтр (зеленая лента, размер пор 3–5 мкм) для удаления механических примесей и нерастворимых остатков. Затем проводили вакуумную отгонку избыточного диэтиленгликоля и низкомолекулярных продуктов (температура от 165°C до 200°C, давле-

ние 150 мм рт.ст.). Степень отгонки контролировали по изменению массы реакционной смеси, остаточное содержание ДЭГ не превышало 2 масс.%.

Полученный олигоэфирполиол характеризовали по гидроксильному числу, составившему от 210 до 280 мг КОН/г, и среднечисловой молекулярной массе – 400–600 кг/кмоль [5]. Далее очищенный олигоэфирполиол и малеиновый ангидрид в эквивалентном соотношении 1:1 (по гидроксильным группам) загружали в реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником и системой подачи инертного газа. Нагрев осуществлялся до 130°C до полного растворения ангидрида, после чего температуру повышали до 200°C [6].

Процесс синтеза НПС контролировали по изменению кислотного числа (ГОСТ 22304–2015), которое снижали до значений от 68 до 100 мг КОН/г. По достижении заданных параметров реакционную массу охлаждали до 60°C и растворяли в стироле (40% масс.).

Для получения отверждаемой композиции в смолу вводили 0,5 масс.% раствора октоата кобальта (катализатор) и 1 масс.% пероксида метилэтилкетона (Бутанокс 50М, инициатор).

Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с последующей термической обработкой при 105°C (2 ч).

ИК-спектроскопия

Методом ИК-Фурье спектроскопии проведена идентификация функциональных групп продуктов гликолиза отходов ПЭТ-Г (рис. 1). В спектре ненасыщенного полиэфирного олигомера наблюдаются характерные полосы поглощения, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Характеристические полосы ИК-Фурье спектра поглощения ненасыщенного полиэфирного олигомера.

Волновое число, см ⁻¹	Характер колебаний	Интерпретация
3421	Валентные колебания О–Н	Наличие остаточных гидроксильных групп (–ОН) в олигоэфирполиоле
1721	Валентные колебания С=О	Наличие сложноэфирных (–COO–) и карбоксильных групп (–COOH)
1645	Валентные колебания С=C	Наличие ненасыщенных связей в структуре смолы.
1247–1097	Валентные колебания С–О	Наличие сложноэфирных групп
731	Деформационные колебания С–Н в 1,4-дизамещенных ароматических кольцах	Наличие терефталевых фрагментов

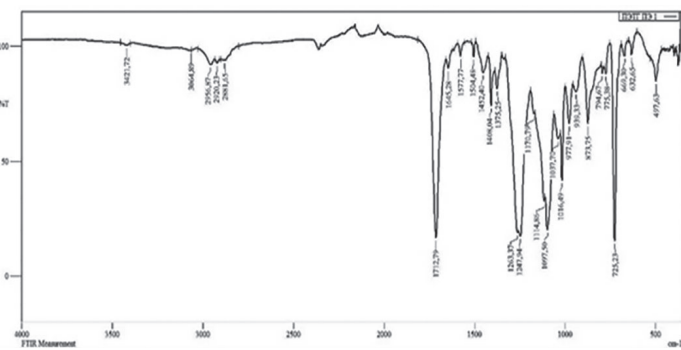


Рис. 1. ИК-Фурье спектр ненасыщенного полиэфирного олигомера на основе продуктов гликолиза ПЭТ-Г.

Таким образом, ИК-спектр подтверждает образование при гликолизе ПЭТ-Г ненасыщенной полиэфирной смолы с гидроксильными, карбоксильными, сложноэфирными и ароматическими группами.

Анализ термограмм (рис. 2) показал, что температура стеклования НПС на основе ПЭТ-Г ниже почти на 30°C, чем у аналогичной смолы из отходов ПЭТ. Это обусловлено особенностями исходного сырья: в структуре ПЭТ-Г присутствует гликоль-модификатор (циклогександиметанол).

Результаты физико-механических испытаний отвержденных образцов представлены в табл. 2. При сравнении НПС на основе ПЭТ-Г с результатами для смолы на основе ПЭТ установлено, что

напряжение при разрыве составило $32,4 \pm 0,9$ МПа, что ниже значений для НПС на основе ПЭТ – $48,2 \pm 14,5$ МПа. Однако относительное удлинение при разрыве для смол на основе ПЭТ-Г составило $5,2 \pm 0,3\%$, что ниже значений для НПС на основе ПЭТ $6,8 \pm 0,6\%$. Это обусловлено наличием в структуре ПЭТ-Г гликоль-модификатора (циклогександиметанола), фрагменты молекул которого остаются в структуре смолы, что и повышает жесткость полимерной сетки, снижая деформируемость при растяжении.

Таблица 2. Физико-механические свойства НПС на основе ПЭТ-Г и НПС близкой химической структуры.

Показатель	Значения показателей для образцов НПС на основе		
	ПЭТ-Г	ПЭТ [1]	ПН-1
Прочность при разрыве, МПа	$32,4 \pm 0,9$	$48,2 \pm 14,5$	$51,5 \pm 12,2$
Относительное удлинение при разрыве, %	$5,2 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,4$
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	$142,6 \pm 7,2$	$102,8 \pm 9,8$	$83,3 \pm 7,4$
Твердость по Бринеллю, МПа	79 ± 14	63 ± 18	83 ± 8

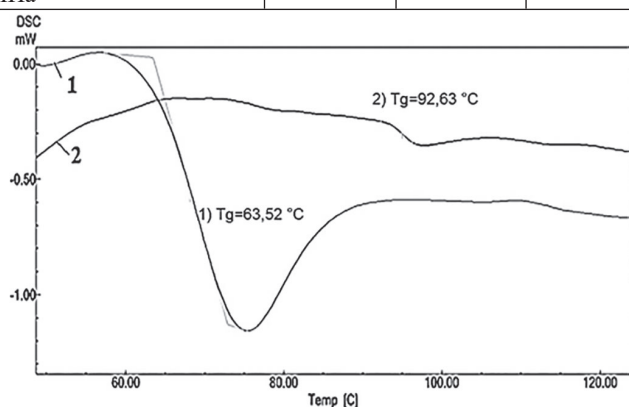


Рис. 2. ДСК-термограммы НПС на основе ПЭТ-Г (1) и НПС на основе ПЭТ (2).

Выводы

Разработана технология синтеза ненасыщенных полиэфирных смол из отходов ПЭТ-Г методом гликолиза с последующей конденсацией с малеиновым ангидридом. Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация продуктов, определено наличие целевых функциональных групп в разработанной НПС.

ДСК-анализ выявил снижение температуры стеклования почти на 30°C по сравнению с аналогичным продуктом на основе отходов ПЭТ, что обусловлено введением гибких фрагментов в структуру полимерной цепи и приводит к увеличению сегментальной подвижности макромолекул.

Полученные смолы характеризуются высоким показателем изгибающего напряжения при разрушении (до $142,6$ МПа), что делает их перспективными для применения в качестве связующих для композитных материалов, а совокупность результатов подчёркивает экологическую и экономическую целесообразность переработки ПЭТ-Г-отходов в функциональные полимерные материалы.

Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of disposed plastic waste materials in different aquatic environments // *Chemical Engineering Transactions*. 2022. Т. 94. С. 1249–1254. DOI:10.3303/CET2294208.
2. Аликин М.Б., Муравский Д.А., Панфилов А.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. N 6. С. 32–38. DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38.
3. Mahdi F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles // *Construction and Building Materials*. 2013. Т. 44. Р. 798–811. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.081.
4. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2006. 400 с. ISBN 5 93913 116 6.
5. Сторожек Г.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пластические массы*. 2023. №5–6. С. 41–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-41-43.
6. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение 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.
7. Khan R., Perez B. A., Toraman H. E. Comparative analysis of additive decomposition using one-dimensional and two-dimensional gas chromatography: Part I-Irganox 1010, Irganox 1076, and BHT // *Journal of Chromatography A*. 2024. Т. 1732. Р. 465–467. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.017.
8. Yang D. et al. The behavior of antioxidant Irganox 1010 during the thermal degradation of a plastic bonded explosive // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Т. 200. Р. 109–112. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109928.
9. Полиэфирные смолы. *Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 92. ISBN 5-82270-092-4.*

V Международная научно-техническая конференция
СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ОБЛАСТИ КЛЕЕВЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СЫРЬЁ, ТЕХНОЛОГИИ, ПРИМЕНЕНИЕ

16-18 сентября 2026 года

НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина
г. Дзержинск Нижегородской области

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в V Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеевых и конструкционных полимерных материалов: сырьё, технологии, применение» («Адгезивы-2026»). Председатель Программного комитета конференции – академик РАН, профессор **Александр Александрович Берлин**.

В рамках конференции будут обсуждаться следующие вопросы:

- современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых, герметизирующих и полимерных конструкционных материалов для различных отраслей промышленности;
- новое в технологии получения и применения адгезионных и конструкционных полимерных материалов;
- исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для клеевых и конструкционных материалов;
- синтез и модификация свойств полимеров и мономеров, отвердителей, наполнителей, пластификаторов и других добавок для получения адгезивных и конструкционных материалов, перспективы их производства, в т.ч. с использованием российского сырья; современные приборы и методы исследований полимерных адгезионных и конструкционных материалов.

Информация для участников конференции опубликована на сайте нашего института <https://nicp.ru/conferences-seminars/>.

Оргкомитет конференции