

2026

№3

ИЮНЬ

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ
МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Исторический обзор			
◇ Реологическое общество им. Г.В. Виноградова – всё течёт и ничто не остаётся на месте. <i>М.В. Миронова</i>	3	Сырье и вспомогательные материалы	
Структура и свойства		◇ Получение и свойства ПВХ-композиций, содержащих люминофоры. <i>А.Б. Глазырин, А.Ю. Белова</i>	33
◇ Влияние термического воздействия на физико-химические характеристики термопластов. <i>И.В. Клаптюк, М.Ю. Принцева, Ю.Н. Бельшина, Ю.Н. Елисеев</i>	9	Анализ и методы расчёта	
◇ Основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам. <i>М.С. Бурмицкий, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, И.Н. Байков, А.В. Савельев, С.И. Ходева</i>	13	◇ Моделирование процесса отверждения ПКМ на основе данных термического анализа и рассчитанных кинетических параметров. <i>Н.В. Антюфеева, В.А. Большаков</i>	37
◇ Влияние отвердителя NaOH на структуру и физико-механические свойства отвержденных ацетонаформальдегидных смол. <i>Е.К. Самойлов, Н.А. Ахмедов, А.В. Гречухин, И.В. Нечаев, Е.Л. Красных</i>	21	Применение	
Синтез и технология		◇ Исследование влияния первичных пластификаторов на свойства ПВХ-пластизолов для покрытий тентовых материалов. <i>А.О. Пащинко, Н.Р. Лотоцкий, Г.М. Коваленко</i>	41
◇ Синтез, структура и термические свойства полиарилатов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты. <i>В.А. Клушин, Д.С. Петренко, Т.М. Юрьева, А.А. Петренко, А.А. Ульяновкина</i>	25	◇ Избирательная сорбция воды из углеводородных топлив пористыми фильтрами-сорбентами на основе поливинилформаль. <i>А.А. Акимова, И.Д. Симонов-Емельянов, В.А. Ломовской</i>	45
◇ Полиперилбензимидазолы на основе диангида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Синтез. Свойства. <i>Р.М. Кумыков, Ю.А. Кумышева</i>	30	Переработка	
		◇ Технологическая концепция и технические средства для комплексной переработки техногенных полимерсодержащих материалов. <i>В.С. Севостьянов, Н.Т. Шеин, В.В. Оболонский, П.Ю. Горягин, А.П. Гаевой</i>	49

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

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

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

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 30.06.2026 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 60х90/8

Тираж 500 экз.

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

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 507

Возрастное ограничение 16+

Цена свободная



**Реологическое общество им. Г.В. Виноградова –
всё течёт и ничто не остаётся на месте**

The Vinogradov Society of Rheology – everything flows and nothing remains

М.В. МИРОНОВА

M.V. MIRONOVA

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

mvmironova@ips.ac.ru

В статье приводится краткая история развития реологии как самостоятельной науки в нашей стране и становления Российского реологического общества.

Ключевые слова: Реологическое общество им. Г.В. Виноградова, лаборатория реологии полимеров, симпозиум по реологии

A brief history of the development of rheology as an independent science in Russia and the formation of the Russian Rheological Society.

Keywords: Vinogradov Rheological Society, Polymer Rheology Laboratory, Rheology Symposium

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-3-8

Российскому Реологическому обществу имени Г.В. Виноградова 60 лет!

Реология как самостоятельная ветвь естественных наук возникла в начале XX века и впервые приняла организационные формы в США.

Термин «реология» был предложен Юджином Бингамом (E.C. Bingham) и Маркусом Райнером (M. Reiner) для описания «изучения течения и деформации всех форм материалов» [1–3].

В 1929 году группа выдающихся учёных, среди которых были Юджин К. Бингам, Вольфганг Оствальд, Людвиг Прандтль, Маркус Райнер и др., в рамках Третьего Симпозиума по пластичности (The Plasticity Symposium at Lafayette College, Пенсильвания, США) приняли решение о создании постоянной организации для развития новой дисциплины и определили основные направления деятельности Общества реологии (Society of Rheology) [4, 5]. Цитата Гераклита «*panta rei*» («всё течёт») стала девизом этой организации [6]. Первоначально общество было задумано как международное, но позже трансформировалось в Американское реологическое общество.

С 1929 по 1932 гг. реологическое общество издавало профессиональный журнал – *Journal of Rheology*. С 1957 года журнал был восстановлен как отдельное издание – *Transactions of the Society of Rheology*, а с 1977 года по настоящее время вновь выпускается под историческим названием.

В отличие от США, в Европе научное направление в области реологии приняло организационные формы несколько позднее. Одним из первых был основан Британский клуб реологов (1940 г.), президентом которого стал математик Дж. Тейлор. В 1948 году Комитетом по изучению вязкости и пластичности Королевской академии наук и искусств Нидерландов был организован первый Международный конгресс по реологии. Среди приглашенных были Ф.Р. Эйрих, М. Райнер, К. Вайссенберг и другие выдающиеся учёные. Более 200 участников из разных стран Европы приняли участие в конгрессе. Успех первого конгресса способствовал проведению второго. Второй конгресс был проведен Британским обществом реологии в 1953 году в Оксфорде. На Оксфордском конгрессе было принято решение о создании Международного комитета по реологии (International Committee on Rheology) [7]. В 50-х годах сформировалось немецкое реологическое общество, а по итогам третьего Международного конгресса, прошедшего в 1958 году (Бад-Энхаузен, Западная Германия), был основан международный журнал *Rheologica Acta* [8].

По мере расширения круга учёных, поддерживающих развитие реологии как самостоятельной науки, зарождались национальные реологические общества в странах Европы и мира. Так произошло и в СССР. В 1963 году по инициативе выдающегося ученого, про-

фессора Георгия Владимировича Виноградова в Институте нефтехимического синтеза АН СССР (ИНХС РАН) была организована первая в стране лаборатория реологии полимеров.



Профессор Георгий Владимирович Виноградов (1910–1988), основатель лаборатории реологии полимеров ИНХС АН СССР.

Широкую мировую известность Виноградову принесли систематические исследования смазочных материалов, выполнявшиеся в 40–60-е годы в Военной Академии бронетанковых войск и Институте нефти АН СССР. Работами Г.В. Виноградова были заложены основы оценки физико-механических свойств дисперсных систем (пластичных смазок). Виноградов показал, что реологические свойства могут быть использованы для контроля технологических режимов получения консистентных смазок [9, 10]. Он опубликовал результаты своих фундаментальных исследований по реологии пластичных смазок в самом первом томе журнала *Rheologica Acta*.

За выдающийся вклад в науку и технологию трения и износа в области физической химии и реологии консистентных смазок профессор Виноградов был в 1982 году удостоен высокой международной награды – Золотой медали по трибологии [11].

С середины 60-х годов фокус научной деятельности Виноградова постепенно смещается в область реологии полимерных систем.

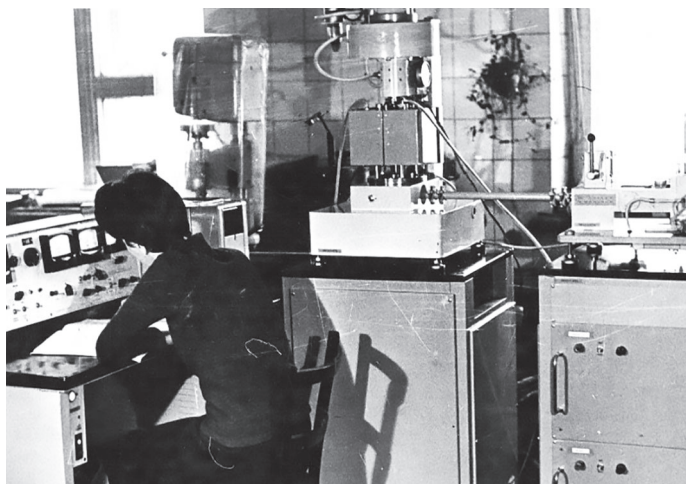
Работая на стыке взаимосвязанных проблем структуры полимеров, реологических свойств и специфики переработки полимеров, Г.В. Виноградов выявил эффективность реологических методов для определения структурных особенностей и критериев «технологичности» полимерных систем. Фундаментальные исследования Г.В. Виноградова и его учеников (А.Я. Малкина, Е.А. Дзюры, Ю.Г. Яновского, А.И. Исаева, А.И. Леонова, Ю.Я. Подольского, В.Г. Куличихина и др.) в области вязкоупругих свойств растворов и расплавов полимеров позволили найти универсальную характеристику вязкости при различных температурах и режимах деформирования, широко используемую в научных исследованиях и практических расчетах [12]. Среди научных достижений школы Г.В. Виноградова – открытие явления «срыва» (spurt) – перехода от течения к скольжению при высоких скоростях деформации,

одного из важнейших эффектов, связанных с упругостью расплавов полимеров [13, 14]. В лаборатории были проведены первые систематические и углубленные исследования реологии наполненных полимеров. Цикл работ, выполненных в лаборатории реологии полимеров ИНХС АН СССР, получил признание научного сообщества в нашей стране и за рубежом.



Ученики Г.В. Виноградова, сотрудники лаборатории реологии полимеров ИНХС АН СССР Ю.Г. Яновский и А.И. Исаев, 1970-е годы.

В лаборатории реологии полимеров были разработаны принципиально новые методы и приборы, положившие начало созданию отечественной экспериментальной базы реологических исследований [15].

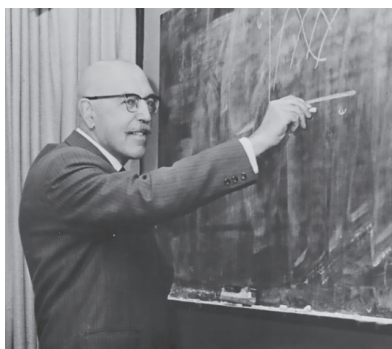


Первый отечественный ротационный реометр – прибор для исследования реологических свойств полимеров (ПИРСР), разработанный лабораторией реологии полимеров совместно с СКБ ИНХС АН СССР, 1970-е годы.

Виноградов рассматривал советскую реологию как часть мировой науки. В 1965 г. был проведен первый симпозиум по реологии и основано Реологическое общество в СССР.

Лаборатория реологии полимеров становится ядром научного реологического сообщества СССР и инициатором проведения Всесоюзных симпозиумов по реологии.

В 1974 году решением Президиума Центрального Правления Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева была создана секция реологии. В задачу работы секции входило осуществление научных контактов и обмена опытом и знаниями между специалистами в области реологии и смежных областей науки и промышленности.



Профессор Георгий Владимирович Виноградов выступает с докладом на Международном конгрессе по твердым смазочным материалам, США, 1971 год.

Секция реологии регулярно проводила Всесоюзные симпозиумы и школы по реологии на базе научных и учебных центров. Кроме того, секцией по реологии на базе ИНХС АН СССР был организован постоянно действующий семинар по различным проблемам реологии, реологических методов и исследований химической и смежных отраслей промышленности.

До 1967 года симпозиумы по реологии проводили в Москве, в ИНХС. Благодаря большому интересу к реологии ученых и различных организаций, их масштаб и место проведения были изменены – в последующие годы симпозиумы проходили в доме культуры завода «Красный пролетарий», способном вместить до 300 участников. Начиная с третьего симпозиума, в некоторых научных журналах появились краткие отчеты о мероприятиях, составленные А.Я. Малкиным и соавторами [16–19]. Вот выдержка из публикации в «Коллоидном журнале» (1968 г.): «С 21 по 24 мая 1968 года в Москве проходил Симпозиум по реологии полимеров, почетный председатель которого акад. П.А. Ребиндер выступил с изложением основных задач в этой области. Симпозиум, организованный лабораторией реологии полимеров Института нефтехимического синтеза АН СССР, привлёк внимание широкого круга специалистов, работающих в различных областях физико-химической механики полимеров в Институтах АН СССР и АН Союзных республик, в научно-исследовательских институтах и на промышленных предприятиях. В пленарном докладе Г.В. Виноградов сделал обзор современного состояния научных исследований в этой области, а также перспектив дальнейших работ...».

В отечественных симпозиумах по реологии активное участие принимали выдающиеся советские ученые: академики П.А. Ребиндер (ИФХ АН СССР, Москва), А.Ю. Ишлинский (Институт проблем механики АН СССР, Москва), С.Н. Журков (ЛГУ, Ленинград), Н.А. Платэ (МГУ, ИНХС РАН, Москва), профессора Г.Л. Слонимский (ИНЭОС АН СССР, Москва), А.А. Тагер (Уральский ГУ), С.Я. Френкель (ИВС АН СССР, Ленинград), С.Б. Айнбиндер (Институт механики полимеров АН Латвийской ССР, Рига), З.П. Шульман (ИТМО АН БССР, Минск), Л.А. Файтельсон (Институт механики полимеров АН Латвийской ССР, Рига), В.Р. Регель (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, АН СССР, Ленинград) и многие другие.



Оргкомитет X Всесоюзного Симпозиума по реологии: Э.И. Френкин, З.П. Шульман, А.Я. Малкин, Е.М. Хабахпашева, Н.В. Шакиров, Г.В. Виноградов, Л.И. Иванова, Л.А. Файтельсон, С.Б. Айнбиндер. Пермь, 1978 год.



Участники X Всесоюзного Симпозиума по реологии, Пермь, 1978 год.

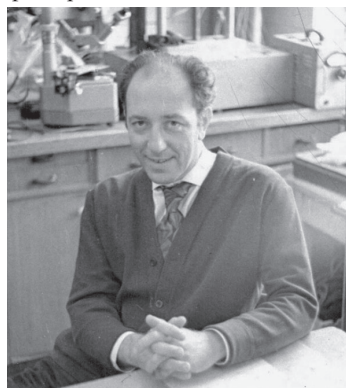
В работе симпозиумов всегда принимали участие молодые ученые, аспиранты и студенты. Из молодежного круга участников

симпозиумов впоследствии вышел ряд известных ученых, докторов наук, мирового уровня – А.И. Леонов (США), А.Я. Малкин, Ю.Г. Яновский, А.Н. Прокунин, В.Г. Куличихин, В.Е. Древаль, А.И. Исаев (США), В.Ф. Шумский (Украина), Е.А. Дзюра (Украина), М. Курбаналиев (Таджикистан), С.Г. Куличихин, А.М. Столин, Г. Шамбилова (Казахстан), Н. Ашуров (Узбекистан), А.В. Семаков, А.В. Субботин и др.

Начиная буквально с первых симпозиумов, всегда заметную часть участников составляли видные ученые из самых разных стран – Польши, Болгарии, ГДР, позднее ФРГ, Бельгии, Италии, США, Израйля.

С годами расширялась и география проведения симпозиумов. Начало было положено в маленьком зале на 25 человек в ИНХС АН СССР, а в последующие годы они проводились в Новосибирске, Клайпед, Гомеле, Риге, Одессе, Твери, Ярославле, Волгограде в аудиториях, рассчитанных не менее, чем на 200 человек. В отдельных городах страны после симпозиумов формировались реологические «ячейки», и в проблемы реологии вовлекалось всё больше учёных.

В начале 70-х годов было организовано Европейское реологическое общество (European Society of Rheology), куда одним из первых в качестве полноправного члена вошло реологическое общество СССР, одновременно с вхождением в Международный комитет по реологии (International Committee on Rheology). Это зонтичная организация, объединяющая национальные реологические общества разных стран во всем мире. В качестве представителя в международных объединениях от советского общества был избран профессор А.Я. Малкин.



Д.ф.-м.н. А.Я. Малкин, представитель Советского реологического общества в Международном комитете по реологии и Европейском реологическом обществе. 1970-е годы.

В октябре 1990 г. в Одессе состоялся XV Всесоюзный симпозиум по реологии. Это мероприятие было посвящено 80-летию со дня рождения профессора Г.В. Виноградова, основателя Реологического общества.



Участники XV Всесоюзного Симпозиума по реологии, Одесса, 1990 год.

В работе симпозиума приняли участие выдающиеся зарубежные реологи – Роджер Портер (США), Ян Мевис (Бельгия), Пино Марруччи (Италия), Крис Петри (Великобритания), Иван Коваж

(Чехословакия), Тадахиро Асада (Япония), Джим Уайт (США), Иохим Майсснер (Германия), Ячко Иванов (Болгария), Хан-Ши-Фанг (КНР) и др.

На симпозиуме было принято важное решение о преобразовании секции реологии при ВХО им. Д.И. Менделеева и об учреждении Ассоциации советских реологов.

В январе 1991 г. в Институте нефтехимического синтеза впервые состоялось учредительное собрание Ассоциации советских реологов, на котором был принят Устав и организованы выборы Бюро и Исполкома Ассоциации.

Президентом Ассоциации был избран профессор В.Г. Куличихин, который к этому времени занял пост заведующего лабораторией реологии полимеров ИНХС АН СССР, вице-президентами – профессор А.Я. Малкин (НИИПМ) и профессор З.П. Шульман (ИТМО АН Белорусской ССР). Они образовали Бюро Ассоциации, в состав которого также вошли Э.И. Френкин, Л.И. Иванова и В.Е. Древаль (ИНХС АН СССР). Членами Исполкома были выбраны А.В. Горбатов (Московский институт прикладной биотехнологии), Ю.Ф. Дейнега (Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского АН Украинской ССР), В.М. Ентов (ИПМех АН СССР), В.Н. Кулезнёв (МИТХТ), Л.С. Присс (НИИШП), О.Ю. Сабсай (НИИПМ), А.Н. Семёнов (МГУ), А.М. Столин (ИСМАН), Л.П. Ульянов (ЦКБ УП РАН), Л.А. Файтельсон (Институт механики полимеров АН Латвийской ССР), Н.В. Шакиров (ИМСС УНЦ АН СССР).

Ассоциация советских реологов была принята в международный комитет по реологии. К началу 1992 года Ассоциация насчитывала около 150 членов. Целью ассоциации являлось содействие развитию теоретической и прикладной реологии в СССР путем проведения симпозиумов, семинаров и школ; организация консультаций и помощи производственным коллективам в решении практических задач; организация циклов лекций; координация деятельности с другими научно-общественными организациями внутри СССР; поддержание связей с реологическими обществами других стран.

После распада Советского Союза возникла необходимость изменения названия «Ассоциации советских реологов», по понятным причинам прежнее название утратило политическую и географическую актуальность. Историческое решение было принято 2 октября 1992 года на XVI Всесоюзном Симпозиуме по реологии в Днепропетровске. На общем собрании в память о выдающемся учёном Реологическому обществу было присвоено имя Георгия Владимировича Виноградова. Имя Г.В. Виноградова стало тем объединяющим началом и смысловым стержнем, который удерживал профессиональные связи, позволив реологам постсоветского пространства сохранить диалог и общее научное направление в условиях новых государственных границ.



Оргкомитет XVI Всесоюзного Симпозиума по реологии, г. Днепропетровск, 1992 год. Ю.Я. Подольский, Е.А. Дзюра, В.Г. Куличихин, З.П. Шульман, Л.И. Иванова

Именно под таким официальным названием реологическое общество стало известно в России и мире – Реологическое общество им. Г.В. Виноградова (Vinogradov Society of Rheology). Председателем общества был избран профессор В.Г. Куличихин, а представителем в Международном комитете по реологии – профессор А.Я. Малкин.

Основной идеей было сохранение традиций этой организации как объединяющей структуры русскоязычных ученых-реологов. Таким образом, Реологическое общество имени Г.В. Виноградова является одной из старейших научных организаций России.

В 1993 году у реологического общества появилась собственная эмблема. Символом общества стал цветок. В эмблеме было обыграно английское написание слова цветок – «flower», созвучное слову «течение» – flow (реология – буквально, «наука о течении»).



Эмблема Реологического общества имени Г. В. Виноградова

Символизм, заложенный в изображении цветка, заключался в следующем: лепестки условно обозначали запутанные полимерные цепи, а стебель цветка – ориентацию молекулярных цепей при течении через канал капиллярного вискозиметра. С 1994 года логотип общества присутствует во всех печатных изданиях сборников трудов реологических симпозиумов.



Председатель Реологического общества им. Г.В. Виноградова профессор В.Г. Куличихин.



Представитель Реологического общества им. Г.В. Виноградова в Международном комитете по реологии профессор А.Я. Малкин

Реологическое общество имени Г.В. Виноградова успешно продолжало развивать свою научную деятельность и в 2000-х годах.

Важным событием стал XX Симпозиум в Карачарово (2000 г.), посвященный 90-летию со дня рождения Г.В. Виноградова [20]. Наряду с российскими учеными в работе симпозиума активное участие приняли реологи из Белоруссии, Украины, Латвии, а также США, Португалии, Германии, Польши, Канады, Чехии.



Участники XXIII симпозиума по реологии, Валдай, 2006 год.

В своем приветствии один из председателей симпозиума, академик Николай Альфредович Платэ отметил: «Немного можно

найти научных сообществ на территории бывшего Советского Союза, которые бы продолжали жить столь полнокровной жизнью как Реологическое общество им. Г.В. Виноградова. Это говорит о прочности творческого союза, основанного замечательным русским ученым. Конечно, экономические и социальные трудности стран нашего проживания наложили свой отпечаток и на деятельность Реологического общества. Похоже, теряются передовые позиции в этой «очень инструментальной» области из-за нехватки средств для разработки и закупки новой техники. Однако российская и советская научные школы всегда славились предприимчивостью (в хорошем смысле слова) и блестящим полетом научной мысли. Это приводило и приводит сейчас к генерированию новых идей, гипотез, их теоретическому осмыслению и экспериментальной проверке, может быть, на устаревшем, но надежном оборудовании. Я уже не говорю о наших достижениях в области теоретической реологии, которые вписаны золотыми буквами в историю этой науки ...». Эти слова не утратили актуальности и в наши дни.

Знаменательным событием для Реологического общества имени Г.В. Виноградова стало проведение в 2011 году VII Европейской конференции по реологии (AERC-2011) в городе Суздаль. Представители стран-участниц Европейского реологического общества (ESR) выбрали в качестве организатора и хозяина мероприятия Российское реологическое общество, что явилось важным признанием международным сообществом его объединяющей роли и научных достижений.



Представители оргкомитета VII Европейской конференции по реологии, Суздаль, 2011 год. Председатель – чл.-корр. РАН, профессор В.Г. Куличихин

Конференция AERC-2011 была посвящена 100-летию со дня рождения профессора Г.В. Виноградова – основателя современной реологии в Советском Союзе и организатора первой лаборатории реологии полимеров в Академии наук. В работе конференции приняло участие более 500 человек из 34 стран мира.



Доклад чл.-корр. РАН В.Г. Куличихина, посвященный научной деятельности В.Г. Виноградова. Европейская конференция по реологии, Суздаль, 2011 год.

Среди участников – члены международного совета по реологии – Мартин Вагнер (Германия), Петер Фишер (Швейцария), Джерри Фуллер (США), Александр Яковлевич Малкин (Россия), Димитрис Власопулос (Греция), Кен Уолтерс (Великобритания), Хироси Ватанабе (Япония), Эдвард Валицкий (Польша), Игорь Эмри (Словения), Нино Гризутти (Италия), Роланд Кенингс (Бельгия), Матс Стадинг (Швеция), а также представители научного реологическо-

го сообщества постсоветского пространства – Н.А. Ашуров (Узбекистан), С.Р. Деркач (Россия), Е.В. Коробко (Белоруссия), В.Ф. Шумский (Украина), Г. Шамбилова (Казахстан), В.С. Волков (Россия), Б.А. Носков (Россия), А.М. Столин (Россия), С.А. Патлажан (Россия), В.Я. Черных (Россия), а также А. Аринштейн (Израиль) и многие другие.

В настоящее время Российское реологическое общество сохраняется как неформальное профессиональное объединение учёных-реологов. Председателем его является к.х.н., с.н.с. лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН Мария Владимировна Миронова, а представителем в международных научных объединениях – д.х.н. Иван Юрьевич Скворцов, заведующий лабораторией реологии полимеров ИНХС РАН.

Возглавляет и руководит научным направлением ИНХС РАН «Реология полимеров и формирование волокон» чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор Валерий Григорьевич Куличихин.



М.В. Миронова, к.х.н., с.н.с. лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН.



Д.х.н. И.Ю. Скворцов, заведующий лабораторией реологии полимеров, ИНХС РАН.

К сожалению, по причинам, не зависящим от представителей общества, в настоящее время участие российской реологической группы в Европейском объединении реологов приостановлено. Остается надеяться, что в будущем профессиональные контакты и научное сотрудничество будут восстановлены: история науки неоднократно показывала, что научные связи оказываются прочнее временных разногласий.

Помимо симпозиумов, каждый год 27 января, в день рождения основателя советской реологической школы Г.В. Виноградова, в ИНХС РАН проводится однодневный семинар – Виноградовские чтения.

На семинаре обсуждаются последние достижения в области теоретической и прикладной реологии и вручается премия имени Г.В. Виноградова. Премия была учреждена в 1992 году, после смерти Г.В. Виноградова, по инициативе его супруги Ксении Глебовны Виноградовой и дочерей.

Одними из первых лауреатов премии стали Александр Яковлевич Малкин и Эрнст Исаакович Френкин.

В разное время лауреатами премии становились В.Н. Кулеznёв (МИТХТ), Н.Б. Урьев (ИФХЭ РАН), Л.Б. Кандырин (МИТХТ), Л.С. Присс (НИИШП), Ю.П. Мирошников (МИТХТ), М.Л. Кербер (РХТУ), А.М. Столин (ИСМАН), С.А. Патлажан (ИПХФ РАН), А.Э. Аринштейн (Технион, Израиль) и др.



Первые лауреаты премии им. Г.В. Виноградова, 1995 год. Слева направо: Л.И. Иванова, А.Я. Малкин, В.Г. Куличихин, В.В. Виноградова, Э.И. Френкин



Лауреаты премии им. Г.В. Виноградова – Лев Сергеевич Присс и Лев Аронович Файтельсон, 1997 год. Слева направо: В.Г. Куличихин, Л.С. Присс, Л.А. Файтельсон, З.П. Шульман

В январе 2026 г. премия им. Г.В. Виноградова была присуждена заведующему кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет», д.т.н., профессору И.Д. Симонову-Емельянову за фундаментальные исследования в области реологии, структуры и свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов – известный российский учёный в области создания и переработки композиционных материалов, почётный работник науки и техники РФ. Его многолетние научные исследования посвящены разработке теоретических положений о структуре и свойствах дисперсно-наполненных материалов, а также основам получения и переработки ПКМ в изделия со специальными свойствами [21].



Профессор И.Д. Симонов-Емельянов выступает с докладом на заседании Реологического общества имени Г.В. Виноградова 27 января 2026 г.



Вручение премии им. Г.В. Виноградова профессору И.Д. Симонову-Емельянову, 2026 год.

В конце сентября 2026 года в Москве, в ИНХС РАН, состоится очередной XXXII Симпозиум по реологии. Научная программа симпозиума охватывает ключевые направления современной реологии, от теоретических основ до прикладных аспектов. Важность мероприятия обусловлена потребностями различных отраслей науки и промышленности по контролю реологических параметров различных соединений и систем (полимеров, композиционных материалов, коллоидных систем, нефтепродуктов и т.д.) и готовой продукции.

Сообщество учёных-реологов, опираясь на прочный фундамент советской реологической школы, продолжает плодотворную научную деятельность.

Актуальность работы учёных-реологов сегодня продиктована необходимостью решения современных задач в различных областях: создание «умных» материалов, управление свойствами неньютоновских жидкостей (для нефтегазовой, химической и биомедицинской отраслей) и переработка полимерных материалов и композитов, где реология является фундаментальной основой практически всех технологических процессов.

Научное сообщество специалистов-реологов выступает важным звеном, обеспечивающим интеграцию накопленного опыта и инновационных подходов для ответа на современные технологические вызовы, достижения технологического суверенитета и безопасности страны.

Автор выражает признательность А.Я. Малкину и В.Г. Куличихину за содержательную беседу при подготовке этого исторического обзора.

Автор выражает благодарность Л.А. Варфоломеевой и А.А. Шабко за помощь в выборе и оформлении графического материала, а также всем сотрудникам лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН за дружескую поддержку!

Литература

1. Bingham E.C. The new science of rheology // Review of Scientific Instruments. 1933. Т. 4, №9. С. 473–476. DOI: 10.1063/1.1749180.
2. Bingham E.C. Some fundamental definitions of rheology // Journal of Rheology. 1930. Т. 1, №5. С. 507–516. DOI: 10.1122/1.2116348.
3. Scott-Blair G.W. Markus Reiner 1886–1976 // Rheologica Acta. 1976. Т. 15, №7. С. 365–366. DOI: 10.1007/BF01574492.
4. Markovitz H. The emergence of rheology // Physics Today. 1968. Т. 21, №4. С. 23–30. DOI: 10.1063/1.3034918.
5. Doraiswamy D. The origins of rheology: a short historical excursion // Rheology Bulletin. 2002. Т. 71, №1. С. 1–9.
6. Markovitz H. Rheology: in the beginning // Journal of Rheology. 1985. Т. 29, №6. С. 777–798. DOI: 10.1122/1.549809.
7. Tanner R.I., Walters K. Rheology: An Historical Perspective. Rheology Series. Т. 7. Elsevier, 1998. ISBN 0080540570, 9780080540573.
8. Wagner M.H., Mielke W. Golden Jubilee Meeting of the German Society of Rheology (DRG), Berlin, Germany // Rheologica acta. 2002. Т. 41, №4. С. 290–291. DOI: 10.1007/s00397-002-0240-4.
9. Georgii Vladimirovich Vinogradov: In honor of his sixtieth birthday // Polymer Mechanics. 1970. Т. 6, №1. С. 172–173. DOI: 10.1007/BF00860472.
10. Deinega Y. F. Memories of a scientist: G.V. Vinogradov and problems in the rheology of lubricating greases // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1995. Т. 31, №4. С. 187–191. DOI: 10.1007/BF00724123.
11. Фукс И.Г., Подольский Ю.Я. Георгий Владимирович Виноградов (1910–1988). Сер. «Ученые – химмотологи». Вып. 19. М.: Нефть и газ, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 1998. 54 с.
12. Виноградов Г.В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 440 с.
13. Vinogradov G. V. Rheology of polymers in the USSR // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. 1978. Т. 16, №8. С. 433–438. DOI: 10.1002/pol.1978.130160809.
14. Kulichikhin V. G., Dreval V. E. Georgii Vladimirovitch Vinogradov (1910–1988) // Rheologica acta. 1989. Т. 28, №2. С. 89–90. DOI: 10.1007/BF01356969.
15. Георгий Владимирович Виноградов (к 100-летию со дня рождения) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52, №11. С. 1876–1878. EDN: LTTQYA.
16. Малкин А.Я., Кулезнёв В.Н. Симпозиум по реологии // Коллоидный журнал. 1968. Т. 30, №4. С. 627–628.
17. Малкин А.Я., Файтельсон Л.А. Симпозиум по реологии полимеров // Механика полимеров. 1968. №5. С. 953–954.
18. Малкин А.Я. Симпозиум по реологии полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1969. Т. 11, №12. С. 2810–2812.
19. Малкин А.Я. Симпозиум по реологии полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1970. Т. 12, №12. С. 2778–2779.
20. Подольский Ю.Я., Шульман З.П. XX Реологический симпозиум // Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73, №5. С. 1118–1119.
21. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. С.-Пб.: Профессия, 2023. 280 с. ISBN 978-5-91884-134-1.

Влияние термического воздействия на физико-химические характеристики термопластов

Influence of thermal exposure on physical and chemical characteristics of thermoplastics

И.В. КЛАПТЮК, М.Ю. ПРИНЦЕВА, Ю.Н. БЕЛЬШИНА, Ю.Н. ЕЛИСЕЕВ

I.V. KLAPTYUK, M.Y. PRINTSEVA, YU.N. BELSHINA, YU.N. ELISEEV

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Fire Service University of EMERCOM of Russia, Saint Petersburg, Russia
printseva75@mail.ru

В работе был изучен процесс термической деструкции ряда термопластичных полимерных материалов на основе полиамида, полистирола и акрилонитрилбутадиенстирола для определения температурных диапазонов информативности, в рамках которых по физико-химическим характеристикам возможно определение температуры их нагрева после внешнего теплового воздействия. В ходе исследования с применением синхронного термического анализа были определены основные термоаналитические характеристики рассмотренных материалов, а методом инфракрасной спектроскопии выявлены характеристические полосы, позволяющие судить об изменении молекулярного состава в зависимости от температуры нагрева. Проведена корреляция между термогравиметрическими показателями, тепловыми эффектами и изменением химического состава твердого остатка полимерного материала в процессе термической деструкции. Показано, что для всех рассмотренных материалов температурный диапазон информативности находится в диапазоне от 300°C до 550°C. Полученные результаты могут также применяться в целях диагностики неизвестных полимерных материалов, исходных и подвергнутых термической деструкции, и для оценки их пожарной опасности

Ключевые слова: полимерные материалы, термопласты, термодеструкция, термический анализ, инфракрасная спектроскопия, пожарная опасность

This work examined the thermal degradation of several thermoplastic polymeric materials based on polyamide, polystyrene and acrylonitrile butadiene styrene to identify the temperature ranges of informativeness, within which the heating temperature following external thermal exposure can be determined from their physicochemical properties. In this study, simultaneous thermal analysis was used to determine the key thermoanalytical characteristics of the materials investigated, while infrared spectroscopy revealed characteristic absorption bands that indicate changes in molecular composition as a function of heating temperature. A correlation was drawn between the thermogravimetric indicators, thermal effects, and the chemical composition changes of the solid residue of the polymer material occurring during thermal degradation. It has been shown that for all the materials considered, the temperature range of information content extends from 300°C to 550°C. The results obtained can also be used for the diagnosis of unknown polymer materials, both initial and subjected to thermal destruction, and for assessing their fire hazard.

Keywords: polymeric materials, thermoplastic, thermal design, thermal analysis, infrared spectroscopy, fire hazard

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-9-12

Введение

Изучение поведения полимерных материалов под воздействием высоких температур может представлять интерес с разных точек зрения. В первую очередь, исследование изменения физико-химических характеристик полимерных материалов в процессе их термического разложения позволяет создавать полимерные материалы с заданными свойствами (теплостойкость, химическая инертность и пр.). С другой стороны, изучение данных характеристик, а также токсичных продуктов их термического разложения, напрямую связано с вопросами пожарной безопасности и защиты критически важных объектов с массовым пребыванием людей [1, 2].

Создание новых полимерных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами востребовано в связи с развитием различных высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как автомобилестроение, приборостроение, 3D-печать и т.д. [3–5]. В то же время нормативные требования в сфере обеспечения пожарной безопасности в таких отраслях, как строительство и транспорт, с каждым годом ужесточаются, что делает исследования в этой области актуальными.

Направления исследований, для которых изучение поведения пластмасс при нагреве является важным, не ограничиваются только перечисленными выше. Исследование поведения полимерных материалов под воздействием высоких температур играет важную роль в области пожарно-технических исследований, к основным задачам которых относится установление очага и причины пожара,

а также установление причинно-следственных связей между нарушениями норм пожарной безопасности и последствиями пожара (фактического или потенциального) [6, 7].

Полимерные материалы, присутствующие повсеместно, представляют значительную часть элементов вещной обстановки места пожара. Исследование степени их термического поражения позволяет получать информацию о температурно-временных параметрах развития горения на пожаре, которая является основой реконструкции его возникновения и развития.

Термостойкость полимерного материала зависит от природы высокомолекулярной основы, ее состава и структуры, а также от типа и количества функциональных добавок [8–10]. Принятая классификация полимеров на термопластичные и термореактивные определяет не только поведение материалов при нагреве, но и влияние их присутствия в составе горючей нагрузки на развитие горения из очага пожара, а также его динамику [11–13].

Термопластичные полимеры (термопласты) обладают высокой пожарной опасностью, при нагреве на месте пожара они начинают плавиться и растекаться, образуя часто вторичные очаги горения, которые способствуют быстрому распространению пламени и переходу горения в зоны, расположенные ниже места его первоначального возникновения, что искажает следовую картину пожара.

Термореактивные полимеры (реактопласты), по сравнению с термопластами, характеризуются повышенной механической прочностью и большой химической и теплостойкостью. В отличие от

термопластов, реактопласты могут образовывать твердый углистый остаток, что определяет их склонность к гетерогенному горению – тлению, и, как следствие, возможности возгорания от мало-мощных источников зажигания и участия в формировании скрытых вторичных очагов горения на пожаре.

Целью данного исследования являлось выявление температурных диапазонов информативности ряда полимерных материалов, т.е. диапазонов температур, в рамках которых в материале происходят заметные преобразования, подлежащие исследованию современными аналитическими методами и позволяющие оценить температуру его нагрева.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны материалы на основе таких термопластичных полимеров, как полиамид (ПА), полистирол (ПС) и акрилонитрилбутадиенстирол (АБС-пластик). Данные материалы, применяемые в строительстве, часто могут быть обнаружены на месте пожара в виде листов теплоизоляции, элементов электроустановочных изделий (розеток, выключателей и т.д.) и др. Это обстоятельство делает их интересными объектами при проведении исследований с целью зонирования места пожара по температуре воздействия на конструкции. Следует отметить, что при исследовании после пожара таких образцов перед специалистами задача групповой идентификации (установление марки материала или изделия) не ставится, обычно ограничиваются диагностическими исследованиями, то есть определением типа полимерного связующего. В рамках данного исследования в качестве объектов были выбраны именно такие изделия, их компонентный состав до проведения исследования известен не был. Были рассмотрены: защитная пластина электрической розетки (накладка) из наполненного ПА, образец полистирольного пластика, представляющий собой вспененный лист теплоизоляционного материала, и корпус электрической розетки из АБС.

Для изучения процесса термической деструкции исследуемых полимерных материалов применяли совмещенный (синхронный) термический анализ, сочетающий термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Параллельно методом инфракрасной спектроскопии проводили анализ коксовых остатков (твердых продуктов термоокислительной деструкции), образовавшихся при разных температурах нагрева. Молекулярный состав материалов, подвергшихся нагреву на пожаре, является источником информации о степени их термического поражения, которая, в свою очередь, позволяет выявлять признаки развития горения из места первоначального возникновения и оценивать максимальную температуру, достигнутую в конкретной точке на месте пожара.

Совмещенный термический анализ (ТГ/ДСК) проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) при нагреве в диапазоне от 30°C до 900°C со скоростью 20°C/мин. Исследование проводили в окислительной атмосфере с расходом воздуха 100 мл/мин до полного разложения образцов.

Инфракрасные спектры исходных и термодеструктированных образцов исследуемых полимерных материалов были получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ с числом сканов 4, используя предварительную пробоподготовку методом таблетирования с бромидом калия (KBr) предварительно измельченных проб. Для получения термодеструктированных образцов исходные материалы подвергали нагреву в муфельной печи при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 600°C в течение 20 минут.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования полиамидного материала представлены в виде термоаналитических кривых на рис. 1 и ИК-спектров на рис. 2.

Фиксируемый на ДСК-кривой эндотермический эффект с экстремумом при температуре 216°C связан с плавлением материала, что подтверждается отсутствием изменения массы образца при этой температуре и, соответственно, отсутствием экстремума на ДТГ-кривой, полученной путем дифференцирования кривой ТГ (рис. 1) [7]. В интервале от 216°C до 300°C заметных изменений на термоаналитических кривых полимерного материала и в характере его

ИК-спектров не происходит (рис. 2). Деструкция данного образца, судя по термоаналитическим кривым, начинается при температуре около 370°C, о чем свидетельствует потеря массы (Δm) на 3%. Интенсивное разложение материала происходит в одну стадию в температурном диапазоне от 370°C до 560°C, при этом потеря массы составляет 64,6%.

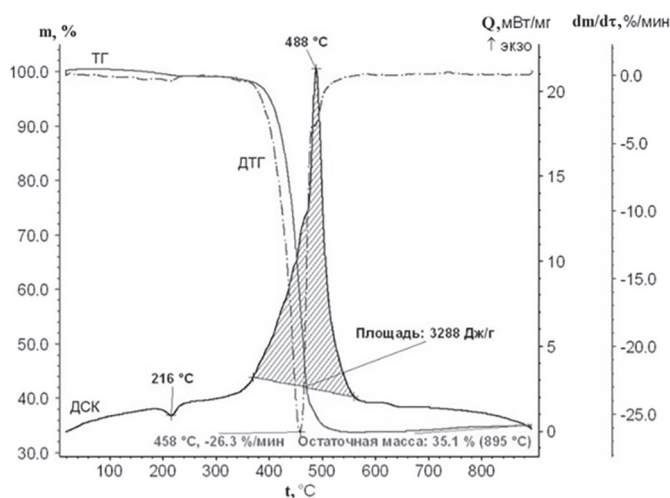


Рис. 1. Термоаналитические кривые ТГ, ДСК и ДТГ полимерного материала на основе ПА.

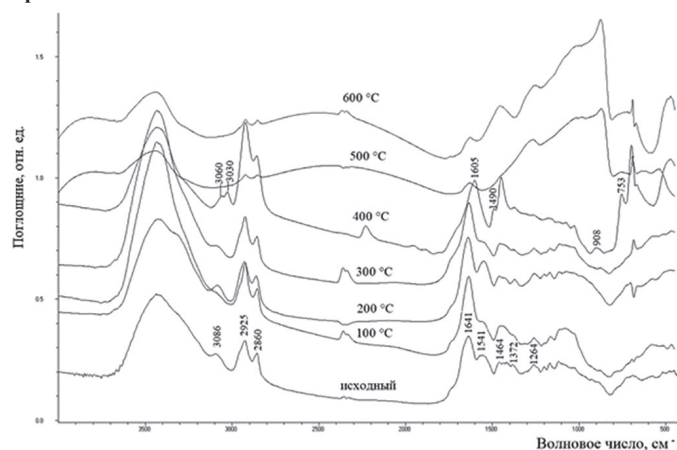


Рис. 2. ИК-спектры полимерного материала на основе ПА, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

На кривой ДТГ образца ПА в указанном интервале температур наблюдается экстремум при 458°C с максимальной скоростью потери массы (dm/dt) образца около 26,3%/мин, а на ДСК-кривой в данной области присутствует интенсивный экзотермический максимум при 488°C. Данные, полученные методом термического анализа, согласуются с данными инфракрасной спектроскопии. При температурном воздействии на полимерный материал порядка 400°C в спектрах наблюдаются значительные изменения. Практически исчезают полосы поглощения, относящиеся к амид-I (плечо 1640 см⁻¹), амид-II (1541 см⁻¹) и амид-III (1264 см⁻¹). Также исчезают полосы валентных колебаний связи N–H (плечо 3300–3100 см⁻¹). Это связано с тем, что в результате термической деструкции полиамидов происходит разрыв связей, сопровождающийся выделением свободного аммиака и других газов [14, 15]. Кроме того, при температуре 400°C на ИК-спектрах появляются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к ароматическим соединениям (полосы поглощения 3060, 3030, 1605 и 1495 см⁻¹), а также к окисленным формам различных органических соединений (область поглощения 1000–900 см⁻¹), что говорит о начале термической деструкции полимерного материала. При нагреве до 600°C органическая составляющая полностью выгорает и остается минеральный остаток, относящийся к наполнителю, содержание которого значительно, о чем свидетельствует фиксируемая по ТГ-кривой остаточная масса материала при температуре 895,2°C, которая составляет 35,1%.

Таким образом, при температуре 216°C происходит плавление материала, а в диапазоне температур от 370°C до 560°C возникает пламенное горение полимера, о чем свидетельствует высокая скорость

разложения, вероятнее всего, связанная с выделением большого количества газообразных продуктов термической деструкции [7] и выделением большого количества тепла (около 3288 Дж/г).

При исследовании поведения пенополистирола при нагреве было установлено, что его термическая деструкция имеет более сложный характер.

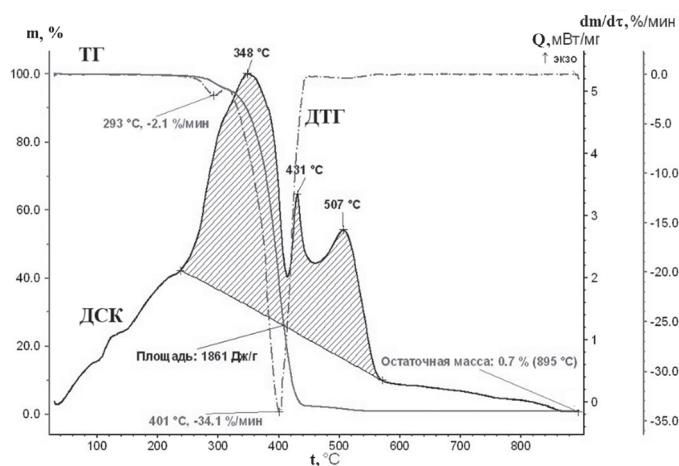


Рис. 3. Термоаналитические кривые пенополистирола.

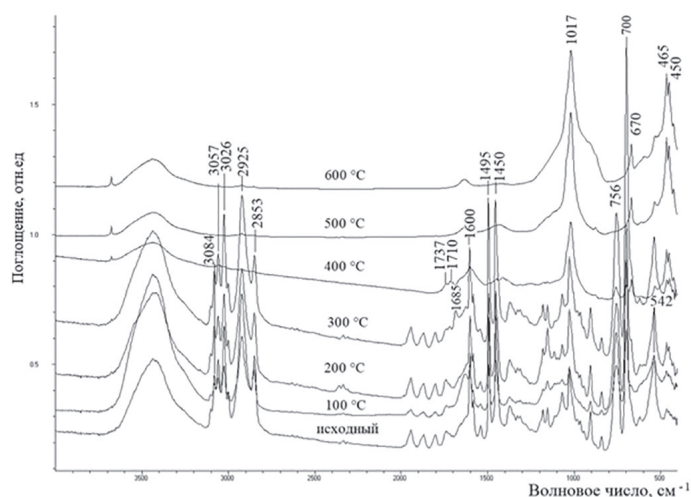


Рис. 4. ИК-спектры пенополистирола, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

Термическое разложение ППС начинается при температуре около 270°C (рис. 3). На ДТГ-кривой присутствует экстремум при температуре 293°C (скорость потери массы 2,1%/мин). Присутствие данного экстремума может быть связано с разложением входящей в полимерный материал функциональной добавки (пластификатора – эфира ароматической карбоновой кислоты, например, диоктилфталата). Это подтверждается появлением на ИК-спектре пенополистирола при температуре порядка 300°C полосы поглощения 1685 см⁻¹, которая относится к ароматическим концевым группам (рис. 4).

По термическим кривым основная термодеструкция пенополистирола происходит в диапазоне от 300 до 550°C (рис. 3). В данном интервале на кривой ДТГ наблюдается экстремум при 401°C с максимальной скоростью потери массы образца около 34,1%/мин, а на кривой ДСК присутствуют экзотермические максимумы при 348, 431 и 507°C. Эти данные подтверждаются и изменениями, происходящими в ИК-спектрах пенополистирола при нагревании его до 400°C и выше (рис. 4). На спектрах появляется полоса в области 1710–1780 см⁻¹, отвечающая за образование карбонилсодержащих соединений за счет процессов термоокислительной деструкции [14, 15]. Снижается вплоть до полного исчезновения интенсивность валентных колебаний связи С–Н в ароматическом кольце в области 3000–3100 см⁻¹, валентных и деформационных колебаний связи С–Н в линейных углеводородных фрагментах в области 2750–2950 см⁻¹, обертонов (полосы поглощения 1750–2000 см⁻¹), а также полос 1600, 1495, 760 см⁻¹, относящихся к колебаниям С–Н различных типов замещения бензольного кольца, и полос 700 и

542 см⁻¹, отвечающих колебаниям углеродного скелета (С–С). При этом, начиная с 400°C, существенно возрастает интенсивность полос поглощения 1017, 465 и 450 см⁻¹, относящихся к неорганическому наполнителю.

Учитывая данные инфракрасной спектроскопии и термического анализа в температурном диапазоне от 300°C до 550°C, можно предположить возникновение пламенного горения полимера с выделением большого количества тепла (около 1861 Дж/г) [7].

Исследование образцов АБС-пластика показало, что разложение данного материала начинается при температуре выше 300°C и имеет многоступенчатый характер (рис. 5).

На первом этапе разложения в интервале температур от 330°C до 470°C на кривой ДТГ присутствует экстремум при температуре 427°C с максимальной скоростью потери массы образца около 33,3%/мин, а на кривой ДСК в этой области наблюдается экзотермический максимум при 470°C (рис. 5).

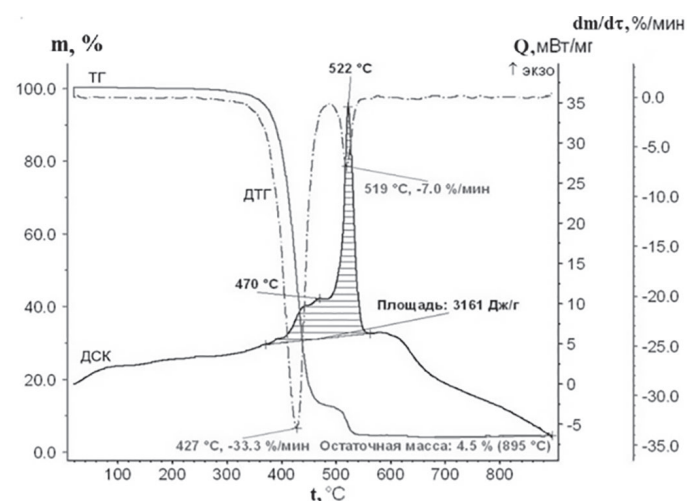


Рис. 5. Термоаналитические кривые материала на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола.

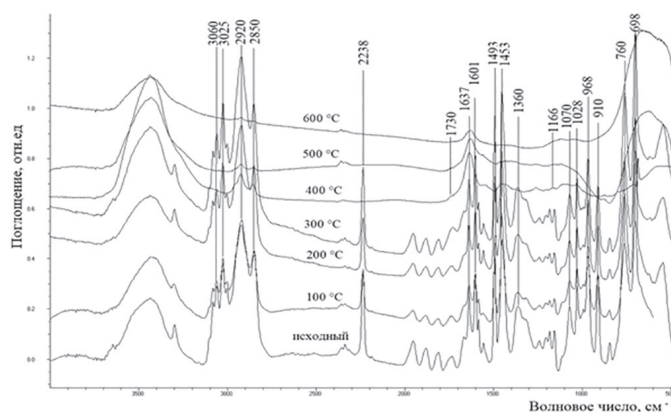


Рис. 6. ИК-спектры полимерного материала на основе АБС-пластика, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

На ИК-спектрах при нагреве образца от 300°C до 400°C (рис. 6) наблюдается исчезновение многих полос поглощения, в частности, полос, относящихся к различным колебаниям в ароматическом кольце (в областях 3080–3003 см⁻¹ и 1100–800, 1601, 1492, 759 и 700 см⁻¹), полос поглощения, относящихся к обертонам (полосы в области 2000–1700 см⁻¹), а также полос связи С=С в группах СН₂=СН (1637 см⁻¹) и СН=СН (966 см⁻¹) [14, 15]. Происходит уменьшение интенсивности полосы нитрильной (–С≡N) группы 2238 см⁻¹ (рис. 6). При этом при температуре 400°C и выше появляются полосы поглощения 1730 и 1166 см⁻¹, отвечающие колебаниям различных кислородсодержащих групп (С=О, С–О), образующихся в результате термоокислительной деструкции. Картина спектра выглядит смазанной, присутствуют лишь полосы поглощения, относящиеся к остаточным окисленным формам.

На втором этапе, в интервале температур от 470°C до 560°C, происходит дальнейшее разложение материала с образованием примерно 4,5% зольного остатка. На кривой ДТГ в этой области наблюдается экстремум при 519°C с максимальной скоростью потери

массы образца около 7,0%/мин, а на кривой ДСК в данной области присутствует экзотермический максимум при 522°C (рис. 5). При температуре, близкой к 500°C и выше, на ИК-спектре АБС-пластика органическая составляющая полностью выгорает и остается неорганический остаток, включающий различные неорганические оксиды, имеющие поглощение в области 800–450 см⁻¹.

Указанные термоаналитические характеристики, а также выделение большого количества тепла (около 3161 Дж/г) (рис. 5) с вероятным выделением газообразных продуктов термической деструкции в диапазоне температур от 330°C до 560°C, свидетельствуют о пламенном горении [7].

Выводы

В ходе комплексного исследования процессов термической деструкции полимерных материалов на основе ПА, ППС и АБС были определены их ключевые термоаналитические характеристики (температура начала деструкции, максимальные скорости разложения и величина коксового остатка) и установлена прямая корреляция между температурными интервалами интенсивного разложения и изменением молекулярного состава, фиксируемого с помощью анализа ИК-спектров твердого полимерного остатка.

Для всех рассмотренных образцов температурный диапазон информативности был установлен в интервале от 300°C до 550°C. В пределах данного диапазона можно определять степень термического поражения указанных выше материалов, а также устанавливать температуру нагрева, воздействовавшую на образец.

При анализе ИК-спектров образцов исследованных полимерных материалов, подвергнутых термическому разрушению, выявлены наиболее информативные характеристические полосы поглощения, анализ которых позволит при исследовании проб, изъятых с места пожара, оценить характер и глубину протекающих в материале термоокислительных процессов. На начальном этапе разложения материалов при нагреве до 350°C преобладают процессы деполимеризации, что подтверждается исчезновением (уменьшением интенсивности) соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах. На конечной стадии термической деструкции (температурное воздействие от 400°C до 500°C) происходит образование карбонизованного остатка, состав которого определяется природой полимерного связующего и неорганических компонентов в составе материала. Для материала на основе ПА дополнительной температурной реперной точкой при оценке степени его термического поражения на пожаре может служить температура плавления, фиксируемая по результатам синхронного термического анализа.

Таким образом, установлена взаимосвязь между исходными свойствами полимерного материала, его термогравиметрическими характеристиками и составом твердых продуктов деструкции (коковского остатка). Полученные результаты могут служить основой для идентификации образцов полимерных материалов неизвестной природы, изымаемых при исследовании пожара, а также для оценки их пожарной опасности и, как следствие, влияния на динамику развития горения из очага.

Литература

1. Ляшенко С.М., Аносова Е.Б. Пожарная и токсическая опасность современных синтетических материалов. М.: Академия гражданской защиты МЧС России. 2019. 193 с. EDN: DPMYEN.
2. Зубкова О.А., Сергеева О.А. Контроль экологической опасности продуктов термической деструкции современных отделочных полимерных строительных материалов // *Chemical Bulletin*. 2018. Т. 1, №2. С. 31–37. EDN: ASKYVU.
3. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2024. V. 228. P. 110902. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110902.
4. Berry N., Arshad M., Arshad M. Overview of polymer nanocomposites in aerospace and automotive application // *Polymer and Biopolymer Nanocomposites. Recent Advances and Applications*. Woodhead Publishing in Materials. 2026. P. 463–495. DOI:10.1016/B978-0-443-26625-6.00016-4.
5. Wu W., Wang J., Li G. 3D/4D printing of stimuli-responsive polymers in biomedical engineering: Materials, stimulations, and applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2025. V. 166. P. 101071. DOI: 10.1016/j.mser.2025.101071.
6. Беззапонная О.В., Глухих П.А., Елфимова М.В., Макаркин С.В. Диагностика формирования вторичных очагов пожара при исследовании полимерных материалов методом синхронного термического анализа // *Техносферная безопасность*. 2025. №1(46). С. 67–77. EDN: RBFCLP.
7. Андреева Е.Д., Принцева М.Ю., Кондратьев С.А., Чешко И.Д. Применение термического анализа при исследовании и экспертизе пожаров: методические рекомендации. М.: ВНИИПО, 2013. 60 с. EDN: FSBVKH.
8. Lyon R.E. Physical Chemistry of Polymer Burning // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. V. 234. P.111244. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111244.
9. Бревнов П.Н., Новокшенова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. Влияние химической природы и структурных особенностей наноразмерных наполнителей на механизм пиролиза полиэтилена // *Химическая физика*. 2019. Т. 38, №9. С. 54–59. DOI: 10.1134/S0207401X19090024.
10. Kandola B.K., Roberts L., Ebdon J., Erskine E. Identification of volatiles during thermal degradation of epoxy resins for detection of incipient fire conditions in composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. V. 233, P. 111184. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111184.
11. Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 204 с. ISBN: 978-5-91703-012-8.
12. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В. Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 350 с. ISBN: 978-5-91703-019-7.
13. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии. 2011. 416 с. ISBN: 978-5-91703-021-0.
14. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 472 с.
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 438 с. ISBN: 5-94774-572-0.

Основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам

Basic techniques for creating a polymer composite material with increased strength and impact resistance

М.С. БУРМИЦКИЙ^{1,2}, Т.А. ГРЕБЕНЕВА^{1,2}, Л.В. ЧУРСОВА^{1,2},
Н.Н. ПАНИНА¹, И.Н. БАЙКОВ¹, А.В. САВЕЛЬЕВ¹, С.И. ХОДЕВА^{1,2}

M.S. BURMITSKY^{1,2}, T. A. GREBENEVA^{1,2}, L.V. CHURSOVA^{1,2},
N.N. PANINA¹, I.N. BAIKOV¹, A.V. SAVELYEV¹, S.I. KHODEVA¹

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

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

¹ Prepreg – Modern Composite Materials JSC, Moscow, Russia

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

t.grebeneva@rosatom-composites.ru

В настоящей работе рассмотрены основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам, а также приведены свойства полимерных композиционных материалов, полученных с использованием данных приемов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, жидкие каучуки, каучуковые частицы типа «ядро–оболочка», термопластичный полимер, плоское углеродное волокно, вязкость разрушения, трещиностойкость

This paper presents the basic techniques for creating a polymer composite material with increased strength and resistance to impact loads, and the properties of polymer composite materials obtained using these techniques.

Keywords: epoxy resin, liquid rubbers, core-shell rubber particles, thermoplastic polymer, flattened carbon fiber, fracture toughness, crack resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-13-20

Введение

В последнее время наблюдается значительный рост использования элементов из полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных углеволокном, в составе несущих конструкций, что способствует повышению требований к ударно-прочностным характеристикам материала и недопустимости возникновения механических разрушений этих структур при критических нагрузках в ходе эксплуатации изделий. Известно, что основным недостатком волокнистых ПКМ является их низкая прочность при сжатии после воздействия ударных нагрузок. Это связано с тем, что углеродные волокна плохо воспринимают изгибающие напряжения и имеют низкое сопротивление к сжимающей нагрузке. Ударное воздействие может приводить к серьезным ухудшениям прочности и несущей способности конструкции из ПКМ, вызванным растрескиванием полимерной матрицы, расслоением и разрушением армирующего волокна. Это может стать ограничивающим фактором для применения таких материалов в конструкционных изделиях.

Одним из традиционных методов получения ПКМ с повышенными ударно-прочностными характеристиками является использование высокопрочных эпоксидных связующих в составе создаваемых материалов (предел прочности при растяжении такого отвержденного связующего – $\sigma^+ \geq 90$ МПа). Известны коммерческие промышленные продукты, ставшие прочностными стандартами при создании ударопрочных ПКМ – препреги на основе упрочненных эпоксидных матриц. Например, иностранные материалы торговых марок: HexPly® M91, HexPly® 8551-7 и HexPly® M21 (продукты Hexcel Composites Ltd), CYCOM® 5320-1 и CYCOM® 977-2 (продукты Cytec Industries Incorporated) и др., а также отечественные разработки связующих марок: ВСЭ-1212 (ФГУП «ВИАМ»), Т-107 (АО «ИНУМиТ»), АСМ 1412 (АО «Препрег-СКМ») и препрегов на их основе. Несмотря на наличие та-

кого широкого ассортимента препрегов для производства ударопрочных ПКМ, постоянно возникает необходимость создания улучшенных и адаптированных по технологическим и эксплуатационным характеристикам новых материалов с увеличенной устойчивостью к ударным нагрузкам.

В связи с этим важной современной задачей в области полимерного материаловедения является разработка новых ударопрочных ПКМ за счет использования эпоксидных связующих с повышенной прочностью.

Результаты и их обсуждение

Отвержденные эпоксидные смолы являются жестким и хрупким полимерным материалом из-за своей густосшитой структуры и имеют очень низкую устойчивость к ударам и трещинообразованию. Энергия разрушения эпоксидных композиций примерно на два порядка ниже, чем у конструкционных термопластов, и на три порядка ниже, чем у металлов [1]. Прочность конструкционного композита подразумевает эффективное поглощение энергии и достигается с помощью различных механизмов деформации до возникновения разрушения материала и во время распространения трещин. Упрочнение полимерной матрицы может быть достигнуто путем снижения плотности сшивок или использования пластификаторов, которые приводят к увеличению пластической деформации. Однако эти способы могут серьезно повлиять на снижение модуля упругости и термомеханические свойства конечного материала, даже при небольшом увеличении ударной прочности.

Наиболее эффективным подходом является физико-химическая модификация эпоксидных мономеров или олигомеров за счет введения второго компонента, который обеспечивает разделение фаз при отверждении, например, реактивные жидкие каучуки [2–4], каучуковые частицы типа «ядро–оболочка» [5–8] или термопластичные полимеры [9–12]. Следовательно, необходима эффективная

модификация эпоксидных мономеров или олигомеров для улучшения их гибкости и ударной вязкости, а также других прочностных характеристик [13–15].

Выбор модификатора для повышения ударной прочности и его количество обычно ограничены, ввиду недопустимости ухудшения технологических характеристик разрабатываемого связующего, главным образом повышения показателей вязкости и липкости, а также уменьшения текучести, упругости и термомеханических свойств.

Использование жидких каучуков было популярным методом упрочнения термореактивных композиций с 1970-х годов [16]. Сополимеры бутадиена и акрилонитрила с реакционноспособными карбоксильными, эпоксидными, гидроксильными, виниловыми и аминными концевыми группами широко используются в качестве упрочняющих агентов при создании композиций последнего поколения. Жидкие каучуки изначально совмещаются с эпоксидной смолой, но во время полимеризации наблюдается выделение отдельной каучуковой фазы [17]. Процесс разделения фаз является результатом уменьшения конфигурационной энтропии системы из-за увеличения молекулярной массы по мере отверждения эпоксидной композиции. Это изменяет свободную энергию смешения, что приводит к снижению растворимости каучука, и, как следствие, разделению фаз. Известно, что разделение фаз в значительной степени зависит от рецептуры композиции и условий ее отверждения. Считается, что основным механизмом упрочнения сетчатых полимеров каучуками является повышение текучести при сдвиге на вершине формируемой трещины за счет изменения «напряженного состояния» в области частиц каучуковой фазы [18].

Жидкие каучуки в качестве модификаторов ударной прочности обычно используют в количестве до 20 масс.% от всей эпоксидной композиции, и в ходе структурирования они выделяются в отдельную микронную упрочняющую фазу в виде доменов. Сформированные эластомерные домены обычно имеют размер от 0,5 до 5,0 микрон.

Контролировать фазовый состав при выделении каучука в процессе отверждения модифицированных эпоксидных полимеров достаточно трудно, так как при формировании может произойти неравномерное распределение каучуковых частиц по размерам. Различия в морфологии и объеме отделенной фазы влияют на механические характеристики создаваемого продукта. Наличие в эпоксидной матрице субмикроскопических частиц каучука способствует поглощению энергии удара и ее рассеиванию. Несмотря на эффективность жидкого каучука в упрочнении эпоксидных смол, существуют недостатки, из-за которых модифицированный материал теряет прочность, модуль упругости и термостойкость, ухудшаются технологические характеристики модифицированного связующего (повышается вязкость и липкость, снижается текучесть) что, несомненно, значительно ограничивает его применение в упрочнении эпоксидных полимеров [18].

После завершения реакции сшивания образующийся полимер содержит частицы эластомера в матрице. Наличие дискретных фаз каучука препятствует образованию густосшитой эпоксидной структуры, тем самым уменьшая степень сшивания. Более низкая степень сшивания увеличивает свободный объем материала и облегчает перемещение сегментов полимерной цепи, что приводит к значительному снижению температуры стеклования (T_g) [20]. Так, в эпоксидной композиции [5], используемой в автомобильной, аэрокосмической, электротехнической, строительной и других отраслях, где в качестве модификатора ударной вязкости введено 6,4 масс.% уретанового каучука марки СКУ ПФЛ-100, наблюдается значительное понижение термомеханических характеристик разработанных материалов с $T_g = 162^\circ\text{C}$ до $T_g = 138^\circ\text{C}$ (снижение на 15%).

Проблемы повышения термостойкости эпоксидных материалов, в состав которых для увеличения ударной прочности включен жидкий каучук, обычно решаются за счет введения дорогих термостойких компонентов: приоритетного выбора каучуков с нитрильной группой [21], использования отвердителей на основе ароматического амина, эпоксидных смол, содержащих оксизалидоновые кольца, эпоксидных олигомеров новолачного или глицидиламинового типа [5–7].

По этим причинам разработчики термостойких ПКМ постоянно находят более эффективные решения для ударного усиления эпоксидных полимерных систем. Например, в 80–90-х годах было предложено использование для упрочнения эпоксидных композиций предварительно сформированных наночастиц каучука с сердцевинной и оболочкой типа «ядро–оболочка» (Core-shell (CSR), рис. 1а, табл. 1) [18, 22].

Многослойные структурированные наночастицы типа «ядро–оболочка», которые представляют собой второе поколение каучуковых модификаторов, в настоящее время эффективно упрочняют хрупкие от природы эпоксидные материалы.

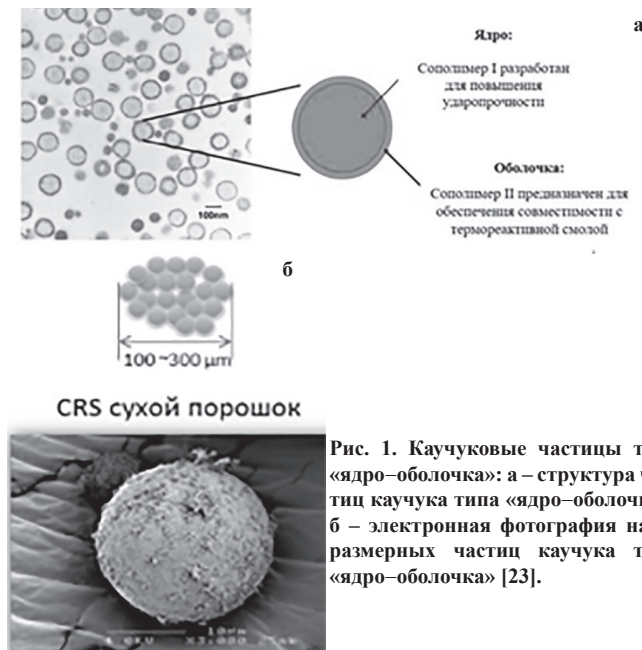


Рис. 1. Каучуковые частицы типа «ядро–оболочка»: а – структура частиц каучука типа «ядро–оболочка»; б – электронная фотография наноразмерных частиц каучука типа «ядро–оболочка» [23].

В качестве модификаторов эпоксидных связующих могут выступать «сухие» наночастицы каучука типа «ядро–оболочка», состоящие из ядра сополимера бутадиена и стирола и оболочки из полиметакрилатного полимера от зарубежных производителей, с торговыми марками Paraloid™ EXL 2300G, Paraloid™ EXL 2314 и Paraloid™ EXL-2335 (производитель Dow Chemical Company [24]) или Clearstrength® XT100 и Clearstrength® C-320 (производитель Arkema S.A [25–29]) и др., которые диспергируют в эпоксидное связующее для получения гомогенного распределения (рис. 1б).

Преимуществом применения таких упрочняющих наночастиц является их способность равномерно и стабильно распределяться по эпоксидной композиции, формируя фазовые микродомены в виде каучукоподобного материала.

Для некоторых термореактивных смол, и в особенности для эпоксидных, часто бывает достаточно трудно или практически невозможно эффективно диспергировать «сухие» частицы типа «ядро–оболочка». Для решения этой проблемы на сырьевом рынке предложены промышленно выпускаемые каучук-содержащие компоненты типа «ядро–оболочка» (мастербатчи), которые являются концентратами, содержащими 25–40 масс.% наночастиц каучука, предварительно диспергированных в различных эпоксидных смолах, и предназначены для разбавления до целевой концентрации при использовании в составе связующего.

Например, компания Kaneka Corporation позиционирует коммерческие продукты марок Kane Ace™ MX [11, 30, 31], в которых частицы типа «ядро–оболочка» готовятся *in situ* в заранее определенной системе эпоксидных смол посредством эмульсионных полимеризационных процессов. Эти системы коммерчески доступны в виде суперконцентратов, содержащих хорошо диспергированные наночастицы, поэтому можно избежать обширных процессов агломерации. Модификаторы подобного типа включают частицы типа «ядро–оболочка», состоящие из внешней оболочки и сердечника (рис. 1а), и созданы таким образом, что их внешняя оболочка является твердым материалом на основе полиакрилата, а внутри в качестве сердечника содержится мягкий жидкий полибутадиен-стирольный или силиконовый каучук. Такая сложная конструкция продукта преследует две основные цели: разделение

Таблица 1. Характеристики образцов эпоксидной композиции (эпоксидная смола типа бисфенола А / отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон), модифицированной содержащим каучук компонентом типа «ядро-оболочка» (MX) или жидким каучуком (CTBN) [32].

Наименование показателей	Состав композиции				
	Без добавок	MX (10 масс. % CSR)	MX (15 масс. % CSR)	CTBN 10 масс. %	CTBN 15 масс. %
Трещиностойкость, K_{1C} , МПа м ^{0,5} (изменение показателя, %)	0,69	1,11 (61%)	1,16 (68%)	0,93 (35%)	0,94 (36%)
Вязкость разрушения, G_{1C} , Дж/м ² (изменение показателя, %)	142	445 (213%)	539 (280%)	322 (127%)	364 (156%)
Температура стеклования, T_g , °C (изменение показателя, %)	184	184 (0%)	184 (0%)	167 (10%)	159 (14%)

каучуковых частиц для минимизации агломерации и адгезии, что способствует их стабильности при хранении и упрощает их использование, а также регулирует совместимость с эпоксидными системами и помогает каучуковым частицам равномерно распределяться. Величина частиц типа «ядро-оболочка» может варьироваться в довольно широком диапазоне размеров 10–800 нм (оптимально от 100 нм до 500 нм), предпочтительно сердцевина составляет от 50 масс.% до 80 масс.%, а оболочка – от 20 масс.% до 50 масс.% в расчете на общую массу частицы. В отличие от жидких каучуков, размер частиц, морфологию, состав, толщину оболочки и плотность сшивания резиновых сердцевин можно регулировать отдельно при проведении эмульсионной полимеризации, что позволяет получать частицы каучука типа «ядро-оболочка» с контролируемым размером частиц.

Наночастицы типа «ядро-оболочка» в продуктах (мастербатчах) марок Kane Ace™ MX могут быть распределены в различных типах эпоксидных смол, например, на основе бисфенола А (торговая марка MX-153) или бисфенола F (торговая марка MX-136), в триглицидилпроизводном парааминофенолов (торговая марка MX-451) или метааминофенолов (торговая марка MX-416), эпоксидно-винилового смоле (торговая марка MX-217) и др.

Использование продукции компании Kaneka Corporation торговой марки Kane Ace™ MX способствует значительному повышению вязкости разрушения эпоксидного связующего без ущерба для первоначальной теплостойкости в сравнении с традиционным модификатором – жидким каучуком.

Проведенные исследования по упрочнению хрупких эпоксидных систем путем введения 10 масс.% и 15 масс.% наночастиц каучука типа «ядро-оболочка» (CSR) марки Kane Ace™ MX показали значительное повышение ударной прочности (трещиностойкость (K_{1C}) – на 61% и на 68% соответственно, а вязкость разрушения (G_{1C}) – на 213% и на 280% соответственно) без изменения исходных термомеханических характеристик, в отличие от композиций, модифицированных жидким каучуком CTBN (трещиностойкость (K_{1C}) – на 36%; вязкость разрушения (G_{1C}) – на 156%, снижение T_g на 14%) (табл. 1) [32].

В последнее время модификаторы ударной прочности на основе наночастиц каучука типа «ядро-оболочка» и эпоксидных смол различной химической природы с различными молекулярной массой и ценовой категорией широко используются для обеспечения эффективного повышения ударно-прочностных характеристик конструкций и изделий из ПКМ [8–11]. Однако в связи с объявленными экономическими санкциями США и стран Западной Европы эти продукты ограничены к поставке в Россию. В настоящее время в нашей стране существует острая необходимость формирования доступного отечественного рынка эффективных модификаторов на основе наночастиц каучука типа «ядро-оболочка».

Для создания высокоэффективных связующих широко распространены химический прием упрочнения матричной эпоксидной системы путем совмещения с конструкционными термостойкими термопластами с высокой молекулярной массой (полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полиэфиримиды (ПЭИ), полисульфоны (ПСФ), фенокси-смолы (РКНР) и полиэфирсульфоны (ПЭС)). Такая модификация термопластичными полимерами представляет собой интересную альтернативу каучуку, поскольку они не только снижают хрупкость эпоксидного полимера, но также повышают его модуль упругости и термомеханические характеристики (T_g), в зависимости от выбранного термопласта [9–11, 18].

Количество термопластичного компонента, используемого для упрочнения эпоксидной смолы, обычно составляет от 5 масс.%

до 35 масс.%, причем предпочтительным является 10–20 масс.%. Однако включение значительного количества термопласта в эпоксидные связующие приводит к резкому увеличению вязкости композиции, снижению текучести и липкости. В связи с этим количество термопластичных компонентов, используемых для упрочнения конкретной смолы, будет определяться на основе ряда факторов, включая тип используемой эпоксидной смолы, тип конкретного термопласта, желаемую исходную вязкость связующего до отверждения и прогнозируемую прочность. Кроме того, оптимизация состава связующего с точки зрения конечных свойств полимерной матрицы не может проводиться без учета технологических требований к переработке связующего в композиционный материал [33, 34].

Модифицирующий термопластичный компонент в ходе отверждения эпоксидной системы может находиться в различных формах. Например, термопласт может совмещаться с эпоксидной смолой во время отверждения и не выделяться с образованием отдельной дискретной фазы в отвержденном связующем. Полученная таким образом упрочненная композиция представляет собой однофазную систему. В качестве альтернативы термопласт может выделяться с образованием отдельных микрофаз (двухфазная система). Исход этого процесса зависит от концентрации и термодинамической совместимости компонентов, температурно-временного режима отверждения, молекулярной массы термопласта, наличия в его структуре функциональных групп (гидроксильная, карбоксильная или аминогруппа), вязкости связующего и ряда других факторов. Формируемые при отверждении однородные эпоксидные системы не могут значительно улучшить трещиностойкость создаваемых материалов, в то время как создание многофазной морфологии посредством динамического фазового разделения в процессе отверждения является ключом к достижению повышения ударной прочности [32].

Таблица 2. Достоинства и недостатки различных методов модификации эпоксидных систем [18].

Метод модификации	Достоинства	Недостатки
Использование жидких каучуков	Увеличение прочности, гибкости и эластичности	Плохая совместимость с эпоксидной смолой; значительное ухудшение термических и механических свойств эпоксидных материалов
Использование термопластов	Значительное увеличение прочности; не влияет на модуль упругости и термостойкость	Повышенная вязкость модифицированной эпоксидной системы, ухудшение технологических свойств
Использование каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка»	Улучшение вязкости разрушения, сохранение термических свойств	

Упрочнение эпоксидной системы термопластичными смолами в основном включает такие механизмы, как механизм закрепления трещин и эффект ограничения роста за счет перекрытия трещин. Известный механизм рассеивания энергии трещин включает отклонение траектории трещин, перекрытие трещин, отслоение твердых частиц, разрыв между частицами, образование полос сдвига в матрице и рост пустот [35].

Таким образом, существующие методы модификации эпоксидных связующих имеют преимущества и недостатки, показанные в таблице 2.

В последнее время наблюдается значительный интерес к сочетанию термопластичных материалов и каучуковых CSR-частиц типа «ядро–оболочка» в качестве модификаторов с целью оптимизации баланса жесткости, прочности и ударной вязкости отвержденной эпоксидной композиции и формируемого композитного материала [18, 36–38]. Исследователи такой гибридной модификации подтверждают, что синергетический эффект упрочнения системы каучуковые CSR-частицы/термопластичная смола значительно выше, чем у систем с одним компонентом [39, 40].

Обычно в таких гибридных эпоксидных системах содержание модификатора на основе каучуковых CSR-частиц предпочтительно составляет от 10,0 до 25,0 масс.%, а термопластичного полимера – от 0,5 до 8,0 масс.%. Если нижний предел содержания модификаторов не достигается, номинальная устойчивость к деформации при сжатии и ударном разрушении отвержденной эпоксидной смолы снижается, и межслойная прочность полученного волокнисто-армированного композитного материала может быть недостаточной. С другой стороны, при превышении верхнего предела содержания модификаторов вязкость эпоксидной композиции возрастает, а показатели технологичности и простота переработки эпоксидного связующего и препрегов на его основе значительно снижаются. Формируемая уникальная гибридная микроструктура обеспечивает эффективное рассеивание энергии частицами термопластичной смолы и каучука при воздействии распространяющихся трещин, а механизм упрочнения успешно сочетает в себе эффект перекрытия трещин, эффект закрепления трещин, сдвиговую текучесть и поглощение каучуковой фазой энергии за счет пластической и сдвиговой деформации полостей каучуковых наночастиц и кавитации, характерные для традиционной системы с одним компонентом. Таким образом, наблюдается дополнительный эффект упрочнения, в связи с чем требуется гораздо большее количество энергии разрушения и наблюдается более эффективное предотвращение распространения трещин.

Проведены исследования [39] по совместной модификации эпоксидной системы на основе эпоксидной смолы N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан и отвердителя 4,4'-диамино-дифенилсульфона с использованием фенокси-смолы марки РКНР200 и каучук-содержащего компонента марки KaneAce MX416 (табл. 3, рис. 2).

Как показано на рис. 2а, добавление 10 масс.% фенокси-смолы в эпоксидную композицию формирует микроструктуру, состоящую из фенокси-частиц размером от 0,6 до 1,0 мкм, диспергированных в непрерывной эпоксидной фазе. На рис. 2б показана соответствующая морфология системы эпоксидная смола/каучуковые CSR-частицы (10 масс.%), демонстрирующая равномерное распределение наноразмерных частиц с диаметром около 100 нм по всей эпоксидной фазе после отверждения, характеризующаяся полным отсутствием агломератов. На рис. 2в показана микроструктура, образованная при сочетании фенокси- и каучуковых CSR-частиц в соотношении 5 масс.%/5 масс.%, включенных в отвержденную эпоксидную композицию. При отверждении фенокси-термопласта сначала выделяются очень мелкие правильные частицы из-за увеличения молекулярной массы эпоксидной смолы,

а впоследствии, при достаточно высокой степени отверждения, мелкие частицы фенокси-смолы агрегируют в более крупные, образуя классическую морфологию «море–остров» [41]. Каучуковые же CSR-частицы остаются нерастворимыми на протяжении всего процесса отверждения и в конечном итоге агрегируют по периметру фазы фенокси-смолы (рис. 2в). Сочетание фенокси-смолы и каучуковых CSR-частиц в эпоксидной системе приводит к синергетическому упрочнению, поскольку механизмы упрочнения модификаторами разной химической природы работают вместе. Накопление каучуковых CSR-частиц на периметре частиц фенокси-смолы приводит к обширной кавитации в этой области. Происхождение наблюдаемой синергии объясняется захватом трещин в местах расположения более мягких модифицирующих частиц с дальнейшим рассеиванием, обеспечиваемым кавитацией, благодаря снижению локальных напряжений, что способствует значительной пластической деформации формируемого материала.

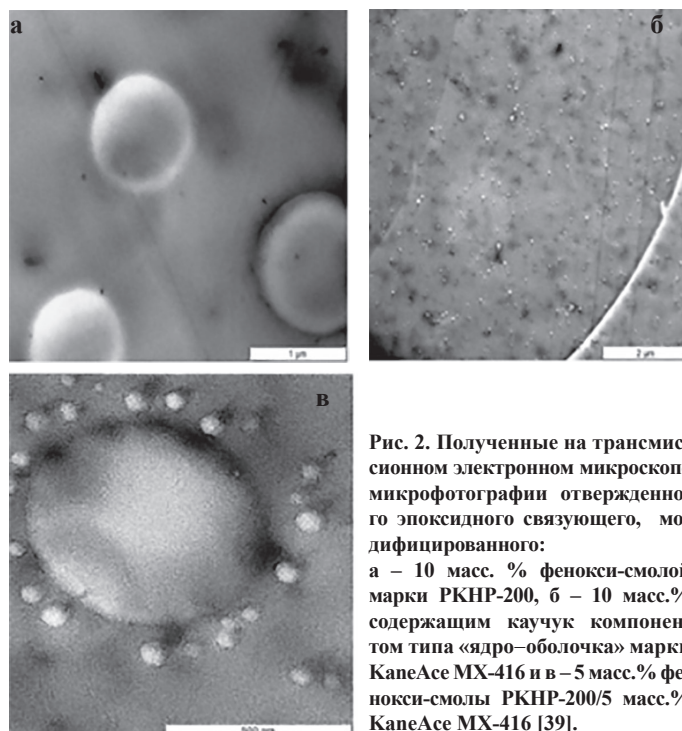


Рис. 2. Полученные на трансмиссионном электронном микроскопе микрофотографии отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного:
а – 10 масс. % фенокси-смолой марки РКНР-200, б – 10 масс.% содержащим каучук компонентом типа «ядро–оболочка» марки KaneAce MX-416 и в – 5 масс.% фенокси-смолы РКНР-200/5 масс.% KaneAce MX-416 [39].

Как видно из табл. 3, по сравнению с чистой эпоксидной композицией, добавление только фенокси-смолы или только каучуковых CSR-частиц увеличивает критическую скорость высвобождения энергии деформации (вязкость разрушения G_{1C}) на 73%. При сочетании обоих упрочняющих агентов, особенно в соотношении 5 масс.% фенокси-смолы РКНР-200 / 5 масс.% KaneAce MX-416, критическая энергия разрушения (вязкость разрушения, G_{1C}) увеличивается на 260%, а значение критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкость, K_{1C}) улучшается на 182%. Проведенные исследования подтверждают, что синергический эффект упрочнения системы совместно каучуковыми CSR-частицами и термопластичной смолой значительно выше, чем у систем с одним компонентом.

Таблица 3. Характеристики образцов эпоксидной композиции (эпоксидная смола N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан / отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон), модифицированной содержащим каучук компонентом типа «ядро–оболочка» (марка KaneAce MX-416), фенокси-смолой (РКНР) и смесью каучук-содержащего компонента (марка KaneAce MX-416) и фенокси-смолой (РКНР) [39].

Наименование показателя	Состав композиции:						
	Без добавок	MX-416 (10 масс. %)	РКНР (10 масс. %)	РКНР/MX-416/ (9,0/1,0 масс. %)	РКНР/MX-416/ (7,5/2,5 масс. %)	РКНР/MX-416/ (5,0/5,0 масс. %)	РКНР/MX-416/ (2,5/7,5 масс. %)
Трещиностойкость, K_{1C} , МПа м ^{0,5} (изменение показателя, %)	0,50	0,68 (37%)	0,70 (40%)	0,80 (60%)	1,01 (102%)	1,41 (182%)	1,02 (104%)
Вязкость разрушения, G_{1C} , Дж/м ² (изменение показателя, %)	148	254 (72%)	255 (73%)	291 (97%)	335 (126%)	533 (260%)	301 (103%)
Температура стеклования, T_g , °C	285	286	283	–	–	–	–

Совместное использование термопластичного (полисульфона) и эластомерного (каучуковые частицы типа «ядро–оболочка») модификаторов с целью достижения синергического эффекта упрочнения и повышения трещиностойкости применялось разработчиками при создании эпоксидного связующего в изобретении [42]. Используемый способ повышения стойкости способствовал формированию упрочняющей системы связующего со сложной структурой, которая позволяет реализовать эффективные механизмы упрочнения и рассеяния энергии роста трещины и достижения показателя трещиностойкости отвержденного связующего $K_{Ic} = 1,910\text{--}2,100 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$.

Еще одним эффективным путем решения проблемы повышения прочности и надежности разрабатываемого композитного материала может стать модификация армирующего наполнителя, используемого для получения препрега – углеродного волокна, пропитанного связующим, с последующими вариациями его выкладки по форме конечного изделия. Такая модификация может быть достигнута путем уменьшения толщины монослоя наполнителя, а также уменьшением поверхностной плотности препрега при сохранении его прочностных свойств за счет использования известной технологии располнения жгутов (англ. – spread tow), которая дает возможность использовать углеродные пучки с большим количеством филаментов для разработки различных армирующих тканей и лент, а также препрегов для создания композитных материалов, устойчивых к повреждениям. Располнение жгута позволяет получить более тонкую, плоскую структуру волокна, например, пятимиллиметровый высокопрочный (HS) жгут углеродного волокна 12K можно распластать в ленту шириной 25 мм.

С конца 1990-х годов за рубежом традиционно решение задачи по повышению прочности ПКМ осуществляли с применением «сверхлегких» препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя ($\sigma \leq 30 \text{ г/м}^2$) [43]. Структура поперечного сечения стандартной жгутовой ткани и располненной жгутовой ткани схематично представлена на рис. 3.

Стандартная ткань из жгута

Располненная ткань из жгута



Рис. 3. Схемы структур поперечных сечений армирующих тканей.

Располнение позволяет регулировать у создаваемых композитов поверхностный вес, сопротивление распространению трещин для улучшения устойчивости к расслоению материала и повреждениям. Располненный жгут содержит более прямые нити, чем те, которые образованы из обычных волокон.

Основными преимуществами создаваемых материалов на основе располненных жгутов и волокон являются:

- более плотная упаковка лент и тканей в изделиях на основе располненных жгутов (рис. 4);

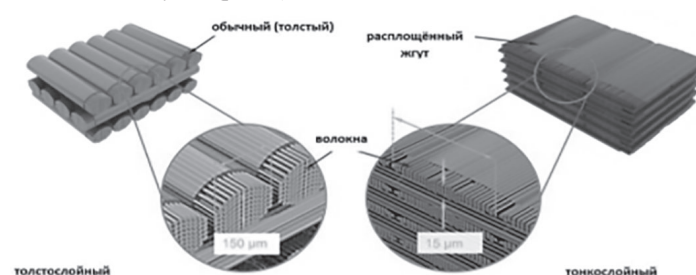


Рис. 4. Структура обычного препрега (толстослойного) и структура тонкослойного препрега.

- улучшенная пропитка полимерным связующим располненного армирующего наполнителя;
- прочность при растяжении ПКМ из тканых материалов на основе располненных жгутов выше;
- в располненных армирующих наполнителях усиливается адгезия между каждой нитью и полимерной матрицей за счет увеличения площади контакта между ними;
- повышенная гибкость и драпируемость препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью позволяет без складок и дефектов укладывать их на сложные криволинейные поверхности и в острые внутренние радиусы, что невозможно при использовании стандартных препрегов;

- низкая поверхностная плотность препрега предоставляет инженеру-конструктору максимальную свободу в управлении толщиной и анизотропией материала – точное его послойное проектирование, что позволяет корректно задавать необходимое количество и ориентацию слоев в каждом сечении изделия, оптимизируя вес и прочность. На рис. 5 показано схематичное регулирование толщины конструкции за счет укладки листов препрега;

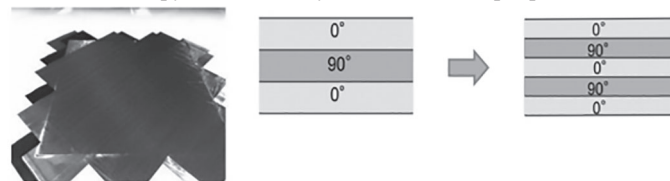


Рис. 5. Регулирование толщины конструкции за счет укладки листов препрега.

- снижение веса конструкции за счет возможности использования минимально необходимого количества армирующего материала в каждом слое исключает избыточный вес, что критически важно для аэрокосмической и спортивной индустрии;
- технологичность при изготовлении многослойных пакетов: препреги со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя легче поддаются подрезке и точному позиционированию [44];
- в формируемых ПКМ на основе располненных жгутов за счет меньшей толщины слоя снижается концентрация напряжений, вызванная использованием слоев с различной ориентацией, снижается концентрация напряжений, вызванная наличием отверстий, галтелей, полостей и т.д.;
- в создаваемых ПКМ на основе располненных жгутов прочность на сдвиг и вязкость разрушения выше, чем материалов, полученных из традиционных тканей и лент;
- использование тканей и лент на основе располненных углеродных жгутов 12K может заменить традиционные, существенно более дорогие материалы на основе углеродных волокон с низкой линейной плотностью от 3К до 6К.

В настоящее время самый тонкий коммерчески доступный однонаправленный тонкослойный углеродный препрег имеет поверхностную плотность $\sigma = 15 \text{ г/м}^2$ и толщину слоя до 20 мкм, что эквивалентно примерно трем диаметрам углеродного волокна [45].

При реализации комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 4 июля 2023 г., на предприятии АО «Препрег-СКМ» был получен полимерный композиционный материал с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам, с использованием приемов физико-химического конструирования эпоксидного связующего марки АСМ 1224, обладающего повышенной вязкостью разрушения ($G_{Ic} = 1,42 \text{ Дж/м}^2$, ГОСТ Р 57994-2017) и трещиностойкостью ($K_{Ic} = 2,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$, ГОСТ Р 57994-2017), а также с использованием располненных армирующих наполнителей. Разработанный способ площения углеродного жгута на созданной установке позволяет получать препреги со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя ($\sigma \leq 30 \text{ г/м}^2$) и, соответственно, многослойные ПКМ со сложной градиентной структурой.

Полученные свойства созданных ПКМ на основе тонкослойных препрегов с располненным углеродным наполнителем (UMT49S-12K-EP площенное / АСМ 1224, $\sigma = 50 \text{ г/м}^2$) и на основе толстослойных препрегов со стандартным волокном (UMT49S-12K-EP/АСМ1224, $\sigma = 200 \text{ г/м}^2$) представлены в табл. 4.

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

Физико-механические характеристики образцов углепластика определяли при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и схеме армирования [0] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 SH All-round-Line (Германия), испытания на сжатие после удара проводили на испытательной электромеханической машине Tinius Olsen серии ST, модификация 300 ST (США). Форма, размеры образцов (h – толщина, b – ширина, L – длина) и скорость испытания были строго

Таблица 4. Физико-механические характеристики образцов углекомпозитных материалов.

Наименование характеристик	Нормативная документация/ параметры испытания	Результат для материалов:		
		UMT49S- 12K-EP/ACM 1224 (1)	UMT49S-12K-EP расплющенное/ ACM 1224 (2)	Квота превос- ходства, %
Поверхностная плотность наполнителя, σ , г/м ²	ГОСТ Р 56796-2015 Размеры образца: 0,10×0,10 м Растворитель: Диметилформамид	200 ± 1	50 ± 1	–
Предел прочности при растяжении [0], σ_+ , МПа	ГОСТ Р 56785-2015 Размеры образцов: (1) $h = 1,35 \pm 0,01$ мм $b = 15,83 \pm 0,01$ мм (2) $h = 1,6 \pm 0,02$ мм $b = 15,04 \pm 0,02$ мм Скорость растяжения: 2,0 мм/мин	2200 ± 110	2350 ± 100	7
Модуль упругости при растяжении [0], E_+ , ГПа		130 ± 4	136 ± 2	5
Относительное удлинение при растяжении [0], ϵ , %		1,7 ± 0,08	1,8 ± 0,09	6
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на растяжение, шт.		6	30	–
Прочность при сжатии [0], σ_- , МПа	ГОСТ Р 56812-2015 Размеры образцов: (1) $h = 1,33 \pm 0,01$ мм $b = 11,81 \pm 0,01$ мм (2) $h = 2,09 \pm 0,02$ мм $b = 12,05 \pm 0,02$ мм Скорость нагружения: 1,3 мм/мин	600 ± 38	690 ± 46	15
Модуль упругости при сжатии [0], E_- , ГПа		110 ± 6,3	114 ± 2,4	4
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на сжатие, шт.		6	40	–
Прочность при трехточечном изгибе [0], σ_F , МПа	ГОСТ Р 56805-2015- Размеры образцов: (1) $h = 2,25 \pm 0,04$ мм $b = 15,05 \pm 0,03$ мм $L = 100,02 \pm 0,04$ мм (2) $h = 2,16 \pm 0,02$ мм $b = 15,10 \pm 0,06$ мм $L = 100,11 \pm 0,03$ мм Скорость нагружения: 5,0 мм/мин Радиус нагружающего наконечника: 5,0 мм Радиус опор: 2,0 мм Расстояние между опорами: 80 мм	1240 ± 40	1300 ± 35	5
Модуль упругости при трехточечном изгибе [0], E_F , ГПа		114 ± 2	116 ± 3	2
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на изгиб, шт.		10	40	–
Предел прочности при межслойном сдвиге, τ_{13} , МПа	ГОСТ Р 57745–2017 Размеры образцов: (1) $h = 2,57 \pm 0,03$ мм $b = 5,23 \pm 0,05$ мм $L = 15,64 \pm 0,11$ мм (2) $h = 5,61 \pm 0,02$ мм $b = 11,32 \pm 0,03$ мм $L = 32,73 \pm 0,06$ мм Скорость нагружения: 1,0 мм/мин Радиус нагружающего наконечника: 3,0 мм Радиус опор: 1,5 мм Расстояние между опорами: (1) – 10,3 мм, (2) – 22,4 мм	58 ± 0,8	70 ± 0,8	20
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на межслойный сдвиг, шт.		12	100	–
Прочность при сжатии после воздействия удара, σ_{CAI} , МПа	ГОСТ Р 33495-2015 Размеры образцов: (2) $h = 5,71 \pm 0,03$ мм $b = 100,32 \pm 0,23$ мм $L = 150,73 \pm 0,31$ мм Коэффициент нормирования энергии удара на толщину образца: 6,67 Дж/г	–	240 ± 0,8	–
Количество слоев препрега в образ- це ПКМ для испытания на сжатие после воздействия удара, шт.		–	100	–
Температура стеклования, T_g , °C	ГОСТ Р 57739–2017 Размеры образцов: (1) $h = 2,57 \pm 0,03$ мм $b = 9,98 \pm 0,01$ мм $L = 60,01 \pm 0,10$ мм (2) $h = 2,16 \pm 0,02$ мм $b = 10,01 \pm 0,01$ мм $L = 60,02 \pm 0,08$ мм	150 ± 2	150 ± 2	–

регламентированы соответствующими стандартами испытания (табл. 4).

Полученные результаты испытаний образцов углепластиков демонстрируют тенденцию увеличения прочности при растяжении (на 7%), на сжатие (на 15%) и при межслойном сдвиге (на 20%) более тонкослойных ($\sigma = 50$ г/м²) композитных образцов (табл. 4).

Достоинство тонкослойных препрегов заключается в том, что волокнистый материал низкой плотности ($\sigma = 50$ г/м²) обеспечивает максимальную реализацию прочностных характеристик исходного углеволокна в конечном изделии по сравнению со «стандартными» плотностями ($\sigma = 200$ г/м²). Это обеспечивается однородностью тонкослойных препрегов и минимальной неравномерностью их толщин.

Для достижения такого эффекта использовалась разработанная технология расщепления армирующего волокна непосредственно перед его пропиткой связующим при формировании препрега, в результате чего уменьшилась толщина армирующего волокна и полимерное связующее в достаточной степени заполнило зазоры между отдельными армирующими волокнами. Соответственно, технология эффективного расщепления и распределения пучков армирующих волокон имеет решающее значение для производства препрега, имеющего равномерную толщину, уменьшенные зазоры между волокнами и правильное распределение волокон и связующего. Благодаря этим свойствам возможно обеспечить заданные механические параметры при изготовлении углепластиков, добиться повышения физико-механических характеристик получаемых материалов, снизить стоимость и массу изделий за счет использования расщепленных более «легких» жгутов, уменьшить габаритные размеры.

Заключение

Эффективное упрочнение эпоксидных композиций возможно путем формирования двухфазной микроструктуры за счет использования синергетической системы повышения прочности на основе совместного использования каучуковых компонентов типа «ядро–оболочка» и термопластичной смолы, обеспечивая при этом многомасштабное рассеивание энергии и одновременно повышая прочность, ударную вязкость и общую способность эпоксидной системы и ПКМ на ее основе к пластической деформации без снижения термомеханических характеристик.

Применение перспективных препрегов, в которых расщепленное углеродное волокно использовано в качестве эффективного армирующего наполнителя, обеспечивает повышенную устойчивость к внешней критическим воздействиям, снижает риск катастрофической поломки и выхода из строя создаваемых композитных конструкций при эксплуатации, тем самым повышая надежность и продление срока их службы.

Информация о финансовой поддержке: настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-004 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

1. Bascom W.D., Hunston D.L. Fracture of elastomer-modified epoxy polymers // *Advances in Chemistry*. 1989. Vol. 222. P. 135–172. DOI: 10.1021/ba-1989-0222.ch006.
2. Патент № 2543234 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08L 75/02 (2006.01), C08G 59/50 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01). Эпоксидная Композиция: № 2013128563: заявл. 21.06.2013: опубл. 20.02.2015 / Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Амирова Л.Р., Бурилов А.Р.; заявитель ФГАОУ ВПО КФУ – 6 с.
3. Патент № WO2005/083002 JP. Epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material, prepreg, and fiber-reinforced composite material: № 2006510530: заявл. 02.03.2005: опубл. 17.01.2008 / заявитель Toray Industries – 36 с.
4. Патент № 118325290 CN. An aviation-grade high-strength high-toughness epoxy composite material and preparation method thereof: № 202410751795: заявл. 12.06.2024: опубл. 12.07.2024 / заявитель Taiyuan University of Technology – 15 с.
5. Патент № 9701811 US. Toughened, curable epoxy compositions for high temperature applications: № 14/423 947: заявл. 10.10.2013: опубл. 11.07.2017 / заявитель Blue Cube IP LLC – 9 с.
6. Патент № 2533776 GB. Resin Composition: № 1423157: заявл. 23.12.2014: опубл. 06.07.2016 / заявитель Hexcel Composites Ltd – 29 с.
7. Патент № 2773075 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C09J 163/04 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 3/011 (2018.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2021100509: заявл. 16.02.2021: опубл. 30.05.2022 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Баторова Ю.А., Чурсова Л.В., Голиков Е.И., Кутергина И.Ю., Байков И.Н.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 11 с.
8. Патент № 2013241479 JP. Curable resin composition: № 2010203521: заявл. 10.09.2010: опубл. 05.12.2013 / заявитель Kaneka Corporation – 17 с.
9. Патент № 2777895 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 7/02 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2021100483: заявл. 13.01.2021: опубл. 11.08.2022 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Коган Д.И., Чурсова Л.В., Голиков Е.И., Кутергина И.Ю.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 12 с.
10. Патент № 2 513 916 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08K 5/41 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2012137431: заявл. 03.09.2012: опубл. 20.04.2014 / Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Хрульков А.В., Бабин А.Н., Коган Д.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Ким М.А.; заявитель ФГУП «ВИАМ» – 9 с.
11. Патент № 4811532 JP. Epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material, prepreg, and fiber-reinforced composite material: № 2010508137: заявл. 13.01.2010: опубл. 09.11.2011 / заявитель Toray Industries – 30 с.
12. Патент № 2 718 782 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019139837: заявл. 06.12.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Коган Д.И., Байков И.Н., Кутергина И.Ю., Баторова Ю.А., Лукина А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
13. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе // СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 574 с. ISBN 978-5-91884-113-6.
14. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 47–50. EDN: RUEHDX.
15. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. №9. 2014. С. 9–17. EDN: SMUTRX.
16. Bagheri R., Marouf B.T., Pearson R.A. Rubber Toughened Epoxies: A Critical Review // *Polymer Reviews*. 2009. Vol. 49, Issue 3. P. 201–225. DOI:10.1080/15583720903048227.
17. Chikhi N., Fellahi S., Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber // *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38, Issue 2. P. 251–264. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00194-X.
18. Wise C.W., Cook W.D., Goodwin A.A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 4625–4633. DOI:10.1016/S0032-3861(99)00686-2.
19. Chen D., Li J., Yuan Y., Gao C., Cui Y., Li S., Wang H., Peng C., Liu X., Wu Z. A new strategy to improve the toughness of epoxy thermosets by introducing the thermoplastic epoxy // *Polymer*. 2022. Vol. 240. P. 124518. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124518.
20. Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Moldenaers P., Weimin Y., Thomas S. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber // *Polymer*. 2008. Vol. 49, Issue 1. P. 278–294. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.11.030.
21. Qi G., Zhang X., Li B. The study of rubber-modified plastics with higher heat resistance and higher toughness and its application // *Polym. Chem.* 2011. Vol. 2, Issue 6. P. 1271–1274. DOI: 10.1039/C0PY00413H.
22. Mousavi S.R. Toughening of epoxy resin systems using core-shell rubber particles: a literature review // *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 18345–18367. DOI: 10.1007/s10853-021-06329-8.
23. Quan D., Ivankovic A. Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer // *Polymer*. 2015. Vol. 66. P. 16–28. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.002.
24. Gardner N., Gupta S., Shukla A., Nolet S. Dynamic Response of Nano-Scale Core-Shell Rubber Toughened Sandwich Composites // *Strain*. 2014. Vol. 50, Issue 6. P. 501–516. DOI: 10.1111/str.12104.
25. Патент № 9701851 US. Core shell rubber modified solid epoxy resins: № 14/425 985: заявл. 13.10.2013: опубл. 11.07.2017 / заявитель Dow Global Technologies LLC – 9 с.

26. Патент № 2934866 FR. Particle of core-shell type containing elastomer core and shell having repeating unit from polymerization of hydrophilic monomer, useful as impact modifier for thermosetting polymer matrix, in composite material as adhesives/epoxy foams: № 0855425: заявл. 05.08.2008: опубл. 12.02.2010 / заявитель Arkema France SA – 26 с.
27. Патент № 2011/015716 WO. Core-shell particles including a hydrophilic monomer shell: № 2009/051555: заявл. 04.08.2009: опубл. 10.02.2011 / заявитель Arkema France SA – 29 с.
28. Патент № 3031108 FR. Composition comprising a multistage polymer, its method of preparation and its use: № 1463306: заявл. 24.12.2014: опубл. 01.07.2016 / заявитель Arkema France SA – 35 с.
29. Патент № 3031106 FR. Multistage polymer composition, its method of preparation, its use and composition comprising it: № 1463308: заявл. 24.12.2014: опубл. 01.07.2016 / заявитель Arkema France SA – 31 с.
30. Патент № 2005-255822 JP. Rubber-reinforced epoxy resin product: № 2004068526: заявл. 11.03.2004: опубл. 22.09.2005 / заявитель Kaneka Corporation – 18 с.
31. Компания Kaneka Corporation: официальный сайт. – 2026. URL: <https://www.kaneka.co.jp> (дата обращения: 18.01.2026). – Текст: электронный.
32. Yoon T., Kim B.S., Lee D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 66, Issue 12. P. 2233–2242. DOI: 10.1002/(SICI)1097-628(19971219)66:12<2233:AID-APP4>3.0.CO;2-H.
33. Патент № 2655805 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), C08G 59/40 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01), B32B 37/00 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2017130861: заявл. 31.08.2017: опубл. 29.05.2018 / Коган Д.И., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Уткина Т.С., Цыбин А.И., Голиков Е.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
34. Патент № 2718782 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019139837: заявл. 06.12.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Коган Д.И., Байков И.Н., Кутергина И.Ю., Баторова Ю.А., Лукина А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
35. Ma H., Geng P., Xu T., Bandaru A.K., Aravand A., Falzon B.G. Analytical fracture toughness model for multiphase epoxymatrices modified by thermoplastic and carbon nanotube/thermoplastic // Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf. 2023. Vol. 177, Issue 3. P. 107948. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107948.
36. Патент № 2718831 Рос. Федерация, МПК C09J 163/02 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019132095: заявл. 10.10.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Коган Д.И., Брягцев А.А., Голиков Е.И., Пушкарь А.Н.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 15 с.
37. Патент № 2803987 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01), B29B 11/06 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 5/21 (2006.01). Расплавное эпоксидное связующее, семипрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2022107721: заявл. 23.03.2022: опубл. 25.09.2023 / Каблов Е.Н., Терехов И.В., Ткачук А.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Кузнецова П.А., Любимова А.С.; заявитель НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – 11 с.
38. Патент № 5565529 JP. Prepreg and carbon fiber reinforced composite material: № 201353439: заявл. 16.07.2013: опубл. 06.08.2014 / заявитель Toray Industries Inc – 68 с.
39. Van Velthem P., Gabriel S., Pardo T., Bailly C., Ballout W. Synergy between Phenoxy and CSR Tougheners on the Fracture Toughness of Highly Cross-Linked Epoxy-Based Composites // Polymers. 2021. Vol. 13. P. 2477. DOI: 10.3390/polym13152477.
40. Wang Z., Lai Y., Xu P., Ma J., Xu Y., Yang X. Synergistic Effects of Liquid Rubber and Thermoplastic Particles for Toughening Epoxy Resin // Polymers. 2024. Vol. 16. P. 2775. DOI: 10.3390/polym16192775.
41. Yu G., Wu P. Effect of chemically modified graphene oxide on the phase separation behavior and properties of an epoxy/polyetherimide binary system // Polym. Chem. 2013. Vol. 5. P. 96–104. DOI:10.1039/C3PY00878A.
42. Патент № 2 854311 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препреги на его основе и гибридное изделие, выполненное из них: № 2025132737: заявл. 24.11.2025: опубл. 29.12.2025 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бурмицкий М.С., Байков И.Н., Савельев А.В., Лутошкина А.Е., Пушкарь А.Н., Багинская А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 11 с.
43. Tsai S. W. Thin ply composites // JEC Composites Magazine. 2005. Vol. 42. P. 31–33.
44. Advani S.G., Hsiao K.T. Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs) // Woodhead Publishing, 2012. 512 p. ISBN: 9780857096258.
45. North Thin Ply Technology: официальный сайт. – 2026. URL: <https://www.thinplytechnology.com> (дата обращения: 18.01.2026). – Текст: электронный.

Влияние отвердителя NaOH на структуру и физико-механические свойства отвержденных ацетоноформальдегидных смол

Effect of NaOH hardener on the structure and physico-mechanical properties of cured acetone-formaldehyde resins

Е.К. САМОЙЛОВ, Н.А. АХМЕДОВ, А.В. ГРЕЧУХИН, И.В. НЕЧАЕВ, Е.Л. КРАСНЫХ

E.K. SAMOILOV, N.A. AKHMEDOV, A.V. GRECHUKHIN, I.V. NECHAEV, E.L. KRASNYKH

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Samara State Technical University, Samara, Russia

kinterm@samgtu.ru

Исследовано влияние количества NaOH на отверждение ацетоноформальдегидных смол. Проведены ИК-исследования полученных отвержденных смол, определены тепловые эффекты отверждения и физико-механические свойства отвержденных образцов. Показано, что изменение количества 45%-го раствора NaOH, взятого для отверждения в количестве от 4 до 8 масс.%, приводит к образованию продуктов отверждения с различными физико-механическими свойствами, что связано с различием в протекающих реакциях конденсации. Определены тепловые эффекты отверждения смолы при разных концентрациях раствора NaOH. Выяснено, что при введении 4 масс.% раствора NaOH протекают реакции альдольной конденсации, а при увеличении концентрации до 8 масс.% – реакции кротоновой конденсации. Для полученных образцов определены прочностные характеристики при изгибе, растяжении и сжатии.

Ключевые слова: ацетоноформальдегидные смолы, физико-механические свойства, отверждение, структура, ИК-спектры

The effect of NaOH concentration on the curing of acetone-formaldehyde resins has been studied. IR spectroscopic studies of the obtained cured resins were carried out, and the thermal effects of curing as well as the physical and mechanical properties of the cured samples were determined. It has been shown that varying the amount of 45% NaOH solution taken for curing from 4 to 8 wt.% leads to the formation of curing products with different physical and mechanical properties, which is due to the differences in the condensation reactions that occur. Thermal effects of resin curing at different concentrations of NaOH solution have been determined. It was found that upon the addition of 4 wt.% NaOH solution, aldol condensation reactions occur, while upon increasing the concentration to 8 mass%, crotonic condensation reactions occur. Flexural, tensile, and compressive strengths of the resulting samples were also determined.

Keywords: acetone-formaldehyde resins, physical and mechanical properties, curing, structure, IR spectra

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-21-24

Введение

Ацетоноформальдегидные смолы (АЦФ) представляют собой продукты поликонденсации ацетона и формальдегида. Они относятся к классу фенолоальдегидных смол и широко применяются в промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Эти смолы находят применение в различных отраслях промышленности, таких как производство клеевых композиций и лаков, изготовление пресс-материалов и композитов. АЦФ смолы используются в качестве связующих агентов в производстве древесно-стружечных плит и фанеры, применяются в электротехнических изделиях и изоляционных материалах. Так, в работах [1–4] предлагается использовать АЦФ в качестве добавки к бетонам, в работах [5–10] АЦФ смолы служат основой для тампонажных растворов в нефтедобыче, а в работах [11–13] сульфированная АЦФ смола предлагается к использованию в качестве суперпластификаторов для бетона и диспергаторов для угля перед его сжиганием на тепло- и электростанциях.

Основным способом отверждения АЦФ смол в промышленности является отверждение с использованием водных растворов щелочей, взятых в различных концентрациях. При этом, несмотря на значительное количество публикаций и патентов, в литературе практически отсутствуют данные по химизму процесса отверждения и влиянию количества NaOH, подаваемого на отверждение, на свойства получаемых образцов. Наиболее интересной в данном ключе является работа [14], где на основе анализа спектров ЯМР¹³C и ИК-спектров образцов показано, что реакция

отверждения идет по путям альдольной и кротоновой конденсаций, и представлены основные физико-механические свойства отвержденных образцов.

Цель работы – исследование влияния количества NaOH, подаваемого на отверждение АЦФ смолы, на механизм химических реакций, протекающих при отверждении, и их тепловые эффекты, а также на физико-механические свойства полученных образцов.

Материалы и методы

В работе использовалась смола АЦФ-75 производства ЗАО «Химсинтез» (Россия). Для исследования были взяты три образца, в которых в качестве отвердителя использовался 45%-ный раствор NaOH в количестве 4, 6 и 8 масс.% от массы смолы (образцы (4%), (6%) и (8%) соответственно). Как показали предварительные испытания, меньшее количество отвердителя приводит к увеличению времени отверждения, а при использовании большого количества отвердителя процесс отверждения протекает почти мгновенно. Смешение смолы и щелочи проводили в один прием при перемешивании в течение 10 мин. при комнатной температуре. Отверждение образцов для ИК-исследований и физико-механических испытаний выполняли в изотермических условиях при температуре 23–26 °C.

Тепловые эффекты отверждения определяли в адиабатической калориметрической системе, снабженной перемешивающим устройством. Теплоемкость (C_p) АЦФ смолы была принята равной 1,2 кДж/(кг·К) на основании данных работы [15]. Расчет теплового эффекта (Q , кДж/кг) проводили по уравнению (1):

$$Q = C_p \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где Q – тепловой эффект, кДж/кг; C_p – теплоемкость, кДж/(кг·К), ΔT , К – разность между температурой начала эксперимента (22,5°C) и максимальной температурой при отверждении).

ИК-исследования проводили с использованием ИК Фурье-спектрометра ФСМ-2201 (ОКБ «Спектр», Россия) с приставкой диффузного отражения для отвержденных смол и приставкой МНПВО-36 (кристалл ZnSe) для исходной смолы.

Определение напряжений при изгибе (по ГОСТ 4648–2014), растяжении (по ГОСТ 11262–2017) и сжатии (по ГОСТ 4651–2014) проводили на разрывной машине Zwick Roell Z1010 (фирма Zwick GmbH & Co. KG, Германия) усилием до 1 тонны. Образцы изготавливали путем отверждения АЦФ смолы в соответствующих силиконовых формах.

Для испытаний на изгиб (ГОСТ 4648–2014) использовали образцы размером 80×10×4 мм, расстояние между опорами составляло 64 мм, скорость нагружения – 1 мм/мин.

Для определения модуля упругости при сжатии (ГОСТ 4651–2014) использовали образцы размером 50×10×4 мм, для определения максимального напряжения при сжатии – образцы размером 10×10×4 мм, скорость нагружения – 1 мм/мин.

Испытания на растяжение (ГОСТ 11262–2017) проводили на образцах типа 1Б при скорости нагружения 1 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Протекающие при отверждении щелочью АЦФ смолы реакции можно представить следующими типами: конденсация по метилольным группам, альдольная конденсация и кротоновая конденсация (рис. 1).

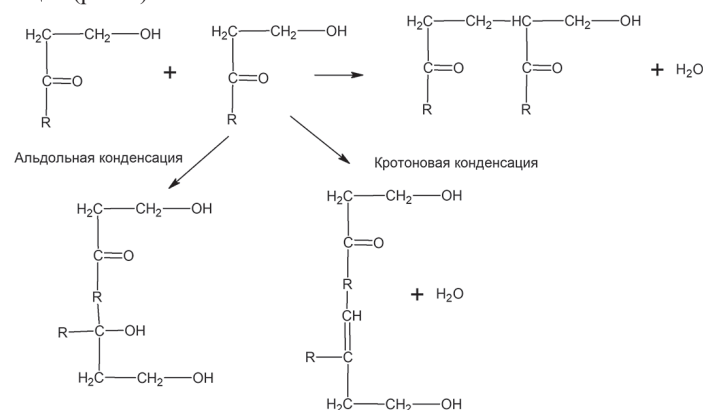


Рис. 1. Схема реакций отверждения АЦФ смолы в присутствии щелочи.

Как видно из рис. 1, в ходе реакции изменяется число функциональных групп. В случае конденсации по метилольным группам уменьшается количество гидроксильных групп, а количество карбонильных групп остается неизменным. В случае альдольной конденсации количество гидроксильных групп увеличивается, а количество карбонильных групп – снижается. При кротоновой конденсации количество гидроксильных групп не изменяется, количество карбонильных групп уменьшается и появляются группы с двойной связью.

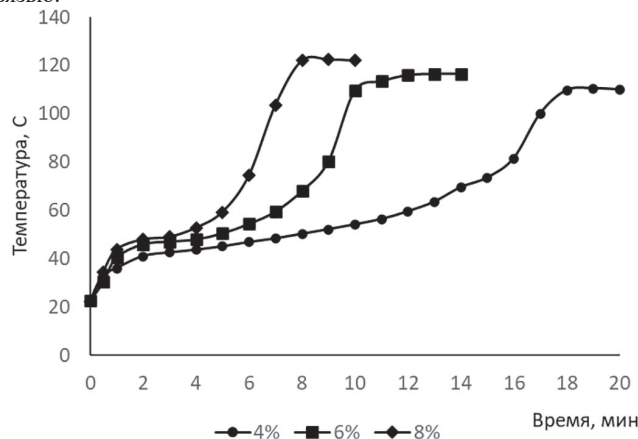


Рис. 2. Зависимость температуры отверждения образцов АЦФ смол от времени.

Для выяснения путей протекания реакций при отверждении определили тепловые эффекты отверждения и выполнили анализ ИК-спектров образцов.

Зависимость температуры от времени отверждения образцов при разных количествах отвердителя представлена на рис. 2.

Время до начала явно выраженного отверждения для образца (4%) составило 17 мин., для образца (6%) – 8 мин., для образца (8%) – 6 мин. Необходимо отметить, что в образцах (6%) и (8%) отверждение происходит практически мгновенно, а в образце (4%) наблюдается постепенное загустевание смолы, начиная с 14-й минуты процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении количества щелочи в реакционной системе резко увеличивается скорость отверждения. Рассчитанные значения теплового эффекта отверждения составили: образец (4%) – 108 кДж/кг; образец (6%) – 115 кДж/кг; образец (8%) – 122 кДж/кг, то есть тепловой эффект увеличивается, что свидетельствует о протекании различных типов реакций.

ИК-спектры исходной смолы и полученных образцов, отвержденных при изотермических условиях, представлены на рис. 3–6.

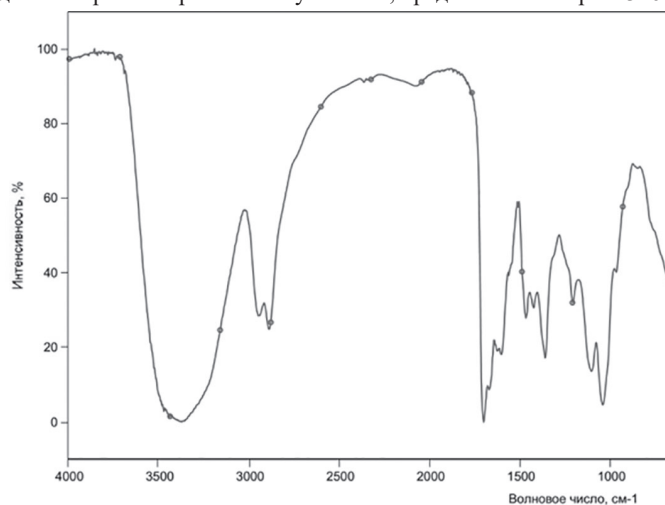


Рис. 3. ИК-спектр исходной смолы АЦФ-75.

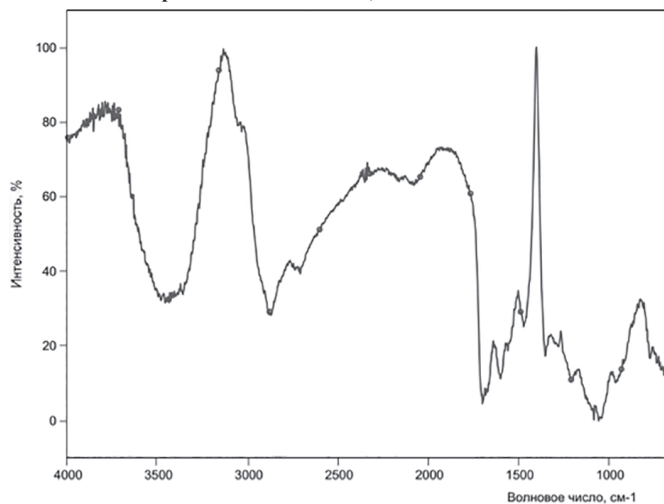


Рис. 4. ИК-спектр образца (4%).

Анализ полученных ИК-спектров отвержденных образцов показал увеличение отношения интенсивностей валентных колебаний связи $C=C$ (1680–1640 cm^{-1}) и $C=C$ групп сопряженных диенов (1680–1580 cm^{-1}) относительно валентных колебаний $C=O$ группы (1740–1640 cm^{-1}), причем это отношение возрастает с увеличением количества используемого раствора NaOH. Изменяется также и отношение интенсивностей валентных колебаний первичных (1170–1070 cm^{-1}) и вторичных (1070–990 cm^{-1}) спиртов относительно валентных колебаний $C=O$ группы. Это отношение в образце (4%) увеличивается по сравнению с данным отношением для исходной смолы, но уменьшается по сравнению с образцом (6%) и еще более по сравнению с образцом (8%).

Таким образом, можно предположить, что при отверждении образцов смолы из всех возможных реакций конденсации (альдольная и кротоновая конденсация и сшивка по метилольным группам),

сшивка смолы в образце (4%) осуществляется преимущественно за счет альдольной конденсации (увеличение количества свободных гидроксильных групп), а в образцах (6%) и (8%) начинает превалировать сшивка за счет кротоновой конденсации (увеличение количества непредельных групп). Это различие также проявляется и в цвете образцов, который изменяется от желтого для образца (4%) до коричневого, образец (8%).

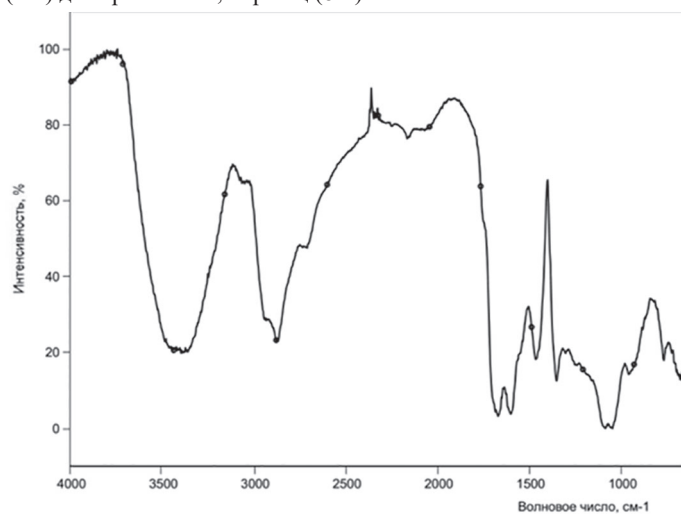


Рис. 5. ИК-спектр образца (6%).

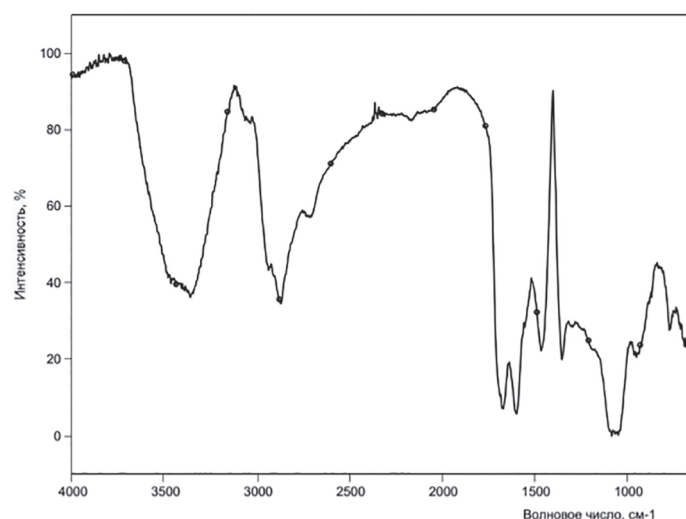


Рис. 6. ИК-спектр образца (8%).

Исследованные физико-механические свойства образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства исследованных образцов.

Характеристика	Образец		
	4%	6%	8%
Модуль упругости при изгибе, E_f , МПа	653	993	1428
Изгибающее напряжение при разрушении, σ_{fb} , МПа	13,0	15,8	16,4
Относительная деформация изгиба при максимальной нагрузке, ε_{fM} , %	1,9	1,4	1,1
Модуль упругости при сжатии, E_c , МПа	30,4	51,7	78,4
Максимальное напряжение при сжатии, σ_m , МПа	28,0	36,8	29,0
Модуль упругости при растяжении, E_t , МПа	1640	3420	–
Прочность при растяжении, σ_{pm} , МПа	4,5	10,7	–
Относительное удлинение при максимальном напряжении, ε_{pm} , %	0,24	0,31	–

Анализ полученных результатов показал, что максимальное напряжение при сжатии у всех полученных образцов выше по сравнению с данными, имеющимися в литературе. Так, в работе [14] максимальное напряжение при сжатии образца, близкого к исследованному образцу (4%), составляет 5,1 МПа, а в работе [6] – 15,4 МПа. В случае изгибающего напряжения при разрушении

литературное значение [14] составляет 2,1 МПа, а для полученного в данной работе образца – 13,0 МПа. Вероятнее всего, такое различие связано с меньшим количеством воды в отверждаемых образцах из данной работы (вода, присутствующая в смоле, плюс вода из раствора щелочи), что, исходя из кинетических закономерностей, ведет к образованию большего количества поперечных связей и, соответственно, к большей прочности образца.

Сравнение полученных результатов между собой показывает увеличение значений модуля упругости при изгибе и изгибающего напряжения при разрушении с увеличением количества щелочи, взятой для отверждения, что говорит об увеличении числа поперечных связей. Увеличение числа поперечных связей подтверждается и уменьшением относительной деформации изгиба при максимальной нагрузке с 1,9 до 1,1%, то есть остается меньше возможностей для изгиба.

В случае испытаний на сжатие наблюдается интересная картина. Модуль упругости при сжатии увеличивается с увеличением количества щелочи, а максимальное напряжение при сжатии возрастает от образца (4%) к образцу (6%), а затем уменьшается к образцу (8%). Это может быть связано со следующими обстоятельствами. В образце (4%) присутствует максимальное количество гидроксильных групп и, соответственно, водородных связей. Это дает фрагментам цепей между узлами сетки определенную подвижность, способствующую релаксации возникающих напряжений, но число поперечных сшивок ещё недостаточно для прочности. В образце (8%) имеется максимальное количество поперечных сшивок, что обуславливает снижение подвижности фрагментов цепей между узлами сетки и приводит к образованию внутренних напряжений и микродефектов в образце с высокой степенью сшивки. При приложении сжимающей нагрузки эти дефекты становятся концентраторами напряжений, вызывая преждевременное разрушение материала. В образце (6%) имеется достаточное количество поперечных связей, обеспечивающих прочность, но имеются и гидроксильные группы, образующие водородные связи, которые являются своеобразными «пружинами» и увеличивают сопротивление сжатию.

Для образца (8%) испытание на растяжение не удалось провести ввиду высокой хрупкости материала – образцы разрушались при закреплении в зажимах разрывной машины. Двукратное увеличение модуля упругости при растяжении при переходе от образца (4%) к образцу (6%) (с 1640 до 3420 МПа) является дополнительным доказательством существенного роста степени сшивки в образце.

Выводы

Механизмы протекания реакций отверждения АЦФ смолы в присутствии щелочи зависят от количества щелочи, взятой для отверждения. При небольшом количестве щелочи (4 масс.%) сшивание протекает преимущественно по типу альдольной конденсации, увеличение количества щелочи до 8 масс.% приводит к увеличению числа поперечных связей за счет реакции кротоновой конденсации. Анализ уровня физико-механических свойств полученных образцов показал, что оптимальным количеством щелочи, взятой для отверждения, является 6 масс.%, при котором отвержденная смола имеет наибольшее значение максимального напряжения при сжатии и достаточно высокое значение изгибающего напряжения при разрушении.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2026-0003).

Литература

1. Мамажонов А.У., Косимов Л.М. Особенности свойств цементных систем в присутствии минеральных наполнителей и добавки ацетон-формальдегидной смолы // International scientific journal «Grail of Science», №5, 2021. С. 102 – 108. DOI: 10.36074/grail-of-science.
2. Патент № 2369573 Российская Федерация, МПК C04B 24/24 (2006.01). Комплексная добавка к бетонной смеси: 2008104840/03: 13.02.2008: опубл.: 10.10.2009/2. Кукушкин П.В., Щербаков И.Г., Канищев С.В., Максимов Н.Н.; заявители Кукушкин П.В., Щербаков И.Г., Канищев С.В. – 5 с.: ил. – Текст: непосредственный.

3. Лещенко Д.В., Тестов С.А., Фролов Е.И., Лещенко Л.Д. Исследование свойств торкрет-смеси, модифицированной АЦФ-75 и белком // Градостроительство и архитектура. 2026. Т. 16, №2 (в печати).
4. Тестов С.А., Самойлов Е.К., Демидов Р.В., Лещенко Л.Д. Исследование свойств торкрет-бетона, модифицированного добавкой АЦФ-75 // Градостроительство и архитектура. 2025. Т. 15, №2. С. 51–57. <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2025.02.07>.
5. Патент № 2259469 Российская Федерация, МПК Е 21 В 33/138. Полимерный тампонажный состав: 2004113431/03: 30.04.2004: опубл.: 27.08.2005 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.А., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П.; заявитель ОАО «Татнефть» – 5 с.: ил. – Текст непосредственный.
6. Фаттахов И.Г., Кадыров Р.Р., Маркова Р.Г. Совершенствование способа приготовления тампонажного состава на основе синтетических смол для ремонтно-изоляционных работ в скважинах // Фундаментальные исследования. 2014. №12. С. 2131–2134. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36538> (дата обращения: 16.05.2026).
7. Стрижнев К.В., Нигматуллин Т.Э. Разработка рецептур композиций на основе синтетических смол для изоляции водопритока в нефтяные скважины // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, №1. С. 42–48. EDN: OOUEIJ.
8. Патент № 2333347 Российская Федерация, МПК Е21В 33/138 (2006.01), С09К 8/508 (2006.01), С09К 8/44 (2006.01), С09К 8/88 (2006.01). Полимерный состав: 2006144030/03: 11.12.2006: опубл.: 10.09.2008 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Архиреев В.П., Кузнецова О.Н., Яхина О.А., Сахапова Э.К.; заявитель ОАО «Татнефть» – 5 с.: ил. – Текст: непосредственный.
9. Савичев Г.С., Борхович С.Ю., Трубицына Н.Г. Совершенствование технологии проведения ремонтно-изоляционных работ (РИР) с помощью применения синтетических смол // Управление техносферой: электрон. журнал, 2024. Т. 7, Вып. 3. С. 386–396. DOI: 10.34828/UdSU.2024.57.99.002.
10. Патент № 2485285 Российская Федерация, МПК Е21В 33/138 (2006.01), С09К 8/467 (2006.01). Способ приготовления тампонажного состава для ремонтно-изоляционных работ: 2011154380/03: 29.12.2011: опубл.: 20.06.2013 / Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Хасанова Д.К., Жиркеев А.С., Патлай А.В., Фаттахов И.Г.; заявитель ОАО «Татнефть» – 6 с.: ил. Текст: непосредственный.
11. Meishan Pei, Yongqing Yang, Xiuzhi Zhang, Jin Zhang, Junjie Dong. Synthesis and the effects of water-soluble sulfonated acetone–formaldehyde resin on the properties of concrete // Cement and Concrete Research. 34 (2004). P. 1417–1420. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.01.012.
12. Mingsong Zhou, Xueqing Qiu, Dongjie Yang, Weixing Wang. Synthesis and evaluation of sulphonated acetone–formaldehyde resin applied as dispersant of coal–water slurry // Energy Conversion and Management 48 (2007). P. 204–209. DOI:10.1016/j.enconman.2006.04.015.
13. Wenlin Shuai, Shiwei Wang, Taotao Sun, Hongfeng Yin, Yu Zu, Gang Yao, Zhonghua Li, Zhaokun Qi and Mei Zhong. Improving the steric hindrance effect of linear sulfonated acetone–formaldehyde dispersant and its performance in coal–water slurry // RSC Adv., 2022. 12. 35508. <https://doi.org/10.1039/d2ra05802b>.
14. Сахапова А.К., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П., Кадыров Р.Р. Отверждение ацетонформальдегидной смолы в щелочной среде // Вестник Казанского технологического университета. 2007. №6. С. 65–70.
15. UF: мочевиноформальдегидная смола [Электронный ресурс] // <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/polimery-netzsch-com/thermosets/uf-urea-formaldehyde-resin> (дата обращения: 24.04.2026).

Синтез, структура и термические свойства полиарилатов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты

Synthesis, structure, and thermal properties of polyarylates based on 2,5-furandicarboxylic acid

В.А. КЛУШИН¹, Д.С. ПЕТРЕНКО², Т.М. ЮРЬЕВА², А.А. ПЕТРЕНКО¹, А.А. УЛЬЯНКИНА²

V.A. KLUSHIN¹, D.S. PETRENKO², T.M. YURIEVA², A.A. PETRENKO¹, A.A. ULYANKINA²

¹ Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

¹ Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

² Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

anya-barbashova@yandex.ru

В работе исследована возможность получения термостойких полиарилатов (ПАР) с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК) в качестве биовозобновляемого аналога терефталевой кислоты. Синтез серии ПАР осуществляли методом низкотемпературной межфазной поликонденсации на основе дихлорангидрида ФДКК и различных бисфенолов, в том числе резорцина, гидрохинона, фенолфталеина (ФФ) и бисфенола А (БФ).

Структура полученных полимеров подтверждена методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР), которые свидетельствуют о формировании сложноэфирных связей с сохранением фуранового цикла в основной цепи. Методом термогравиметрии (ТГ) установлено, что температуры начала деструкции (T_{10}) исследуемых ПАР варьируются в диапазоне от 274°C до 357°C, что сопоставимо с характеристиками традиционных нефтехимических ПАР. Показано, что выбор фенола критически определяет физико-химические свойства материалов. Использование ФФ обеспечивает наивысшую термостойкость $T_{пл} = 270\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как ПАР на основе бисфенола А (БФ) демонстрирует оптимальное сочетание термостойкости и технологичности для переработки из расплава. Полученные результаты открывают перспективы создания экологичных суперконструкционных термопластов для высокотехнологичных отраслей промышленности.

Ключевые слова: полиарилаты, 2,5-фурандикарбоновая кислота, растительная биомасса, межфазная поликонденсация, бисфенол, термостойкость

The paper investigates the possibility of obtaining heat-resistant polyarylates (PAIRS) using 2,5-furandicarboxylic acid (FDCC) as a bio-renewable analogue of terephthalic acid. The synthesis of a series of PAIRS was carried out by low-temperature interfacial polycondensation based on FDCC dichloranhydride and various bisphenols, including resorcinol, hydroquinone, phenolphthalein (FF) and bisphenol A (BP).

The structure of the synthesized polymers was validated through infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, demonstrating the establishment of intricate ester bonds while maintaining the integrity of the furan ring within the main chain. The thermogravimetric method (TG) revealed that the onset degradation temperatures (T_{10}) of the PAR examined range from 274 to 357°C, aligning closely with the properties of conventional petrochemical PAR. The selection of phenol has been demonstrated to significantly influence the physicochemical characteristics of the materials. The application of PP guarantees exceptional thermal stability ($T_m = 270\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$), whereas BP-based PAR exhibits an ideal balance of thermal stability and processability from the melt. The results achieved pave the way for developing sustainable super-structural thermoplastics tailored for advanced technological sectors.

Keywords: polyarylates, 2,5-furandicarboxylic acid, plant biomass, interfacial polycondensation, bisphenol, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-25-29

Введение

Современный этап развития высокотехнологичных отраслей промышленности от аэрокосмического сектора до микроэлектроники характеризуется резким ростом требований к конструкционным материалам [1]. В условиях экстремальных термических нагрузок, воздействия агрессивных химических сред и необходимости минимизации массы изделий традиционные полимеры общего назначения уступают место специальным термопластам. Особое место в этом ряду занимают полиарилаты (ПАР) – класс полностью ароматических сложных полиэфиров, сочетающих в себе уникальный комплекс эксплуатационных характеристик, таких как высокая химическая стойкость, термическая стабильность, высокая прочность и модуль упругости [2]. Более того, низкая полярность сложноэфирной связи по сравнению с имидным циклом обеспечивает ПАР низкую диэлектрическую проницаемость, что открывает широкие перспективы их применения в устройствах беспроводной связи нового поколения [3].

Историческая веха промышленного освоения данных материалов была заложена в 1973 году компанией Unitika (марка U-100), что инициировало масштабную коммерциализацию ПАР ведущими химическими концернами, такими как Bayer, Isovolt и Celanese [2]. Химическая природа ПАР как продуктов поликонденсации двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот позволяет управлять их свойствами через молекулярный дизайн основной цепи [4, 5]. Использование различных изомеров и мостиковых групп дает возможность варьировать структуру от жесткоцепной кристаллической, обладающей исключительной термостойкостью, до аморфной, пригодной для переработки стандартными методами литья и экструзии.

Несмотря на технологическую зрелость производства ПАР, традиционно используемые в их синтезе терефталевая (ТФК) и изофталевая (ИФК) кислоты являются продуктами невозобновляемого нефтехимического синтеза. В условиях истощения ископаемых ресурсов и ужесточения экологических норм критически

важным становится переход на биогенное сырье. В этом контексте 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), получаемая из растительных полисахаридов через стадию образования 5-гидроксиметилфурфура, рассматривается как наиболее перспективный «зеленый» аналог фталевых кислот [6]. Ранее в наших работах была продемонстрирована возможность применения ФДКК в качестве мономера для получения широкого спектра полимеров, включая ненасыщенные полиэфиры [7, 8], полиуретаны [9] и алкидные смолы [10]. Целью настоящей работы было изучение возможности применения ФДКК для синтеза ПАР с высокими эксплуатационными характеристиками и оценка влияния природы фенольного компонента, в том числе резорцина (РЦ), гидрохинона (ГХ), фенолфталеина (ФФ) и бисфенола А (БФ), на комплекс физико-химических характеристик получаемых полимеров.

Известно, что ПАР могут быть получены различными методами: прямым взаимодействием дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами (метод I), ацидолизом диацетатов фенолов (метод II), переэтерификацией эфиров кислот (метод III) или с использованием хлорангидридов дикарбоновых кислот в качестве наиболее активных реагентов (метод IV) [4]. С учётом высокой термической чувствительности фуранового цикла к повышенным температурам [11], характерным для методов I–III, наиболее предпочтительным для синтеза ПАР является хлорангидридный метод (низкотемпературная поликонденсация в растворе). Данный подход позволяет эффективно ингибировать процессы термической деградации фуранового фрагмента, обеспечивая высокую чистоту и структурную регулярность целевых макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтез дихлорангидрида 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ДХА ФДКК). На первом этапе работы проводили синтез ДХА ФДКК по модифицированной методике. В круглодонную колбу объёмом 100 мл, оснащённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 10,0 г (0,06 моль) ФДКК, после чего при постоянном перемешивании медленно добавляли 9,7 мл (0,013 моль) свежеперегнанного тионилхлорида (SOCl_2). Реакционную смесь нагревали на масляной бане до 40°C , после чего вводили каталитическое количество безводного диметилформамида (ДМФА) (1,0 масс.% по отношению к SOCl_2) при постоянном перемешивании (400 об/мин). Затем температуру повышали до температуры кипения тионилхлорида (76°C) и выдерживали систему при данной температуре до полного завершения реакции, критерием которого служило гомогенизация и обесцвечивание реакционного раствора. По завершении процесса избыток тионилхлорида удаляли путем отгонки при пониженном давлении. К полученному кубовому остатку добавляли 10–15 мл метилхлорида (CH_2Cl_2) и подвергали кристаллизации при пониженной температуре (минус 18°C). Выпавший осадок желтоватого цвета отфильтровывали на воронке Бюхнера. Для достижения высокой степени чистоты продукт подвергали перекристаллизации из н-гептана (в соотношении 1 г продукта на 50 мл растворителя) при нагревании с обратным холодильником. Последующее охлаждение раствора до минус 18°C приводило к выпадению белых иглообразных кристаллов ДХА ФДКК.

Синтез ПАР методом межфазной поликонденсации. Синтез серии ПАР осуществляли на границе раздела фаз «вода – органический растворитель». Общая схема синтеза ПАР на основе ФДКК представлена на рис. 1.

Методика проведения процесса заключалась в следующем: в круглодонную колбу объёмом 150 мл, оснащённую магнитной мешалкой, помещали навеску ДХА ФДКК и растворяли её в 50 мл бензола (органическая фаза). Параллельно в химическом стакане готовили водную фазу: двухатомный фенол (резорцин, гидрохинон, фенолфталеин или бисфенол А) и эквивалентное количество гидроксида натрия растворяли в 50 мл дистиллированной воды. Образование ярко окрашенного (в случае фенолфталеина – красно-фиолетового) раствора свидетельствовало о переходе фенола в активную форму водорастворимого фенолята. Водный раствор фенолята при интенсивном перемешивании приливали к бензольному раствору ДХА ФДКК. В ходе взаимодействия на границе раздела фаз наблюдалось мгновенное образование ПАР, выпадающего в осадок в виде мелкодисперсного порошка (цвет варь-

ировался от белого до светло-серого в зависимости от используемого бисфенола). Реакцию продолжали до полного обесцвечивания реакционной среды, что служило индикатором истощения реакционноспособных групп и завершения процесса формирования макромолекул. По окончании синтеза образовавшийся полимер отделяли от маточника фильтрованием на воронке Бюхнера. Полученный осадок подвергали многократной промывке дистиллированной водой до нейтрального значения pH фильтрата. Очищенный ПАР переносили в чашки Петри и подвергали предварительной сушке на воздухе, а затем в вакуумном сушильном шкафу до достижения постоянной массы. Для удобства интерпретации результатов была принята буквенная кодировка синтезированных полиарилатов, основанная на природе используемого бисфенольного компонента, где ГХ – гидрохинон, РЦ – резорцин, ФФ – фенолфталеин, БА – бисфенол А. Соотношения исходных реагентов для каждого синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза и выход ПАР на основе ФДКК.

Образец	<i>m</i> (фенола), моль	<i>M</i> (ДХА ФДКК), моль	<i>N</i> (NaOH), моль	Выход, %
ПАР-ГХ	0,0052	0,0052	0,0104	62
ПАР-РЦ	0,0052	0,0052	0,0104	64
ПАР-ФФ	0,0052	0,0052	0,0104	63
ПАР-БА	0,0052	0,0052	0,0104	62

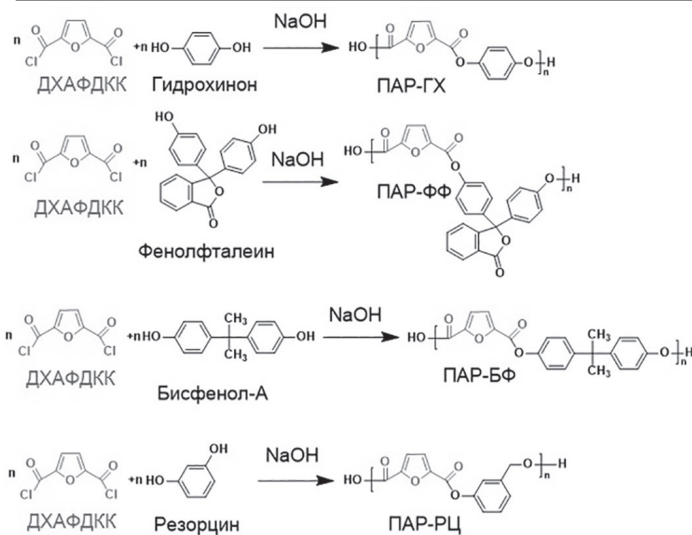


Рис. 1. Общая схема синтеза ПАР на основе ФДКК.

Химическое строение синтезированных ПАР подтверждали методом ИК-спектроскопии на спектрометре WQF-530 (BFRL, Китай). Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Количество сканирований для каждого образца составляло не менее 32. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo (Bruker BioSpin AG, Швейцария) с рабочей частотой 300 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ (CDCl_3). Термическое поведение и показатели термостабильности полимеров исследовали методом термогравиметрии на термоанализаторе STA 449 F5 (Netzsch, Selb, Германия). Навески образцов массой 5–10 мг нагревали в токе гелия (подача – 70 мл/мин) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от 30°C до 700°C .

Исследование структуры и свойств ПАР на основе ФДКК

ИК спектроскопия. Структура синтезированных ПАР была изучена методом ИК спектроскопии (рис. 2). Анализ данных подтверждает формирование сложноэфирных связей и сохранение гетероциклических фрагментов в основной цепи полимера. Интенсивные полосы примерно при 1730 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп (C=O) в составе сложноэфирных фрагментов [12]. Подтверждением формирования связей C-O-C служат характерные пики при 1265 см^{-1} и 1167 см^{-1} [13, 12]. Присутствие этих полос, а также отсутствие выраженных полос поглощения в области выше 3200 см^{-1} , свидетельствуют об успешной поликонденсации с образованием ПАР. Пик около 1573 см^{-1} связан с валентными колебаниями C=C связей фура-

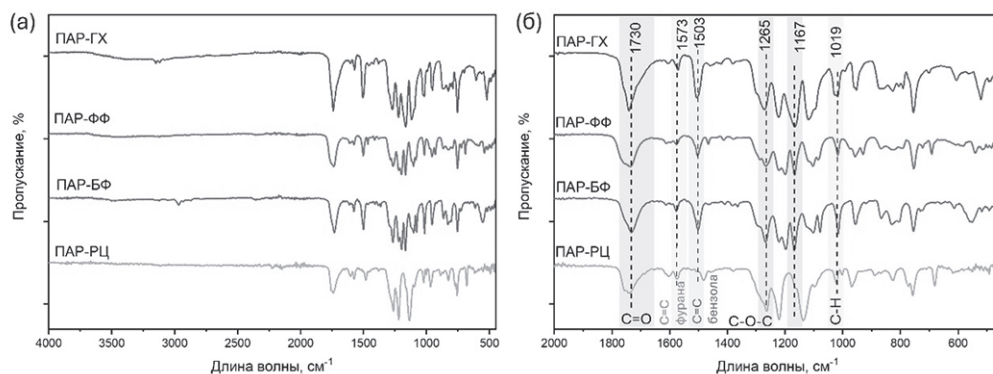


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных ПАР на основе ФДКК: (а) полный спектр в диапазоне 4000–500 см⁻¹; (б) детальный вид области 2000–500 см⁻¹ с выделением основных характеристических полос поглощения.

нового кольца в полимерной цепи ПАР [14, 15]. Интенсивная полоса поглощения при 1503 см⁻¹, относимая к валентным колебаниям сопряженных углерод–углеродных связей (C=C) ароматического кольца, присутствует в ПАР-ГХ, ПАР-ФФ и ПАР-БФ, а в ПАР-РЦ ее интенсивность крайне мала, что может быть связано с мета-расположением гидроксильных групп в резорцине в отличие от других фенолов. Регистрируемый при 1019 см⁻¹ пик обусловлен плоскостными деформационными колебаниями ароматических связей C–H [16].

ЯМР спектроскопия. Подтверждение химического строения синтезированных ПАР проводилось методом ЯМР-спектроскопии (рис. 3–6). Для всех полученных образцов характерно наличие резонансных сигналов преимущественно в слабopольной (ароматической) области спектра, что обусловлено высокой степенью сопряжения макромолекул и отсутствием длинных алифатических фрагментов. Сигнал при $\delta = 2,51$ м.д. соответствует остаточным протонам дейтерированного растворителя (DMSO-d₆). Ключевым индикатором включения фуранового фрагмента в основную цепь является синглет в области $\delta = 7,71$ –7,75 м.д. (сигнал а), относящийся к эквивалентным протонам фуранового кольца в положениях 3 и 4. Резонансные сигналы протонов бензольных колец бисфенольных фрагментов наблюдаются в диапазоне $\delta = 6,62$ –8,09 м.д. и проявляются в виде мультиплетов различной сложности (сигналы b–f), соответствующих конкретному типу замещения (пара- или мета-) и влиянию соседних функциональных групп. Группа интенсивных сигналов в алифатической области, соответствующих шести протонам двух метильных групп ($\delta = 1,53$ –1,71 м.д., пик g) бисфенола А (рис. 5). Расщепление сигнала может быть связано с различным микроокружением метильных групп в полимерной цепи.

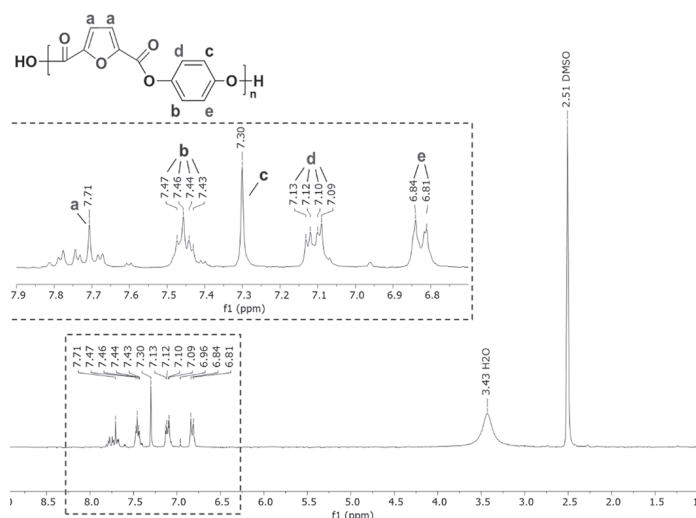


Рис. 3. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-ГХ.

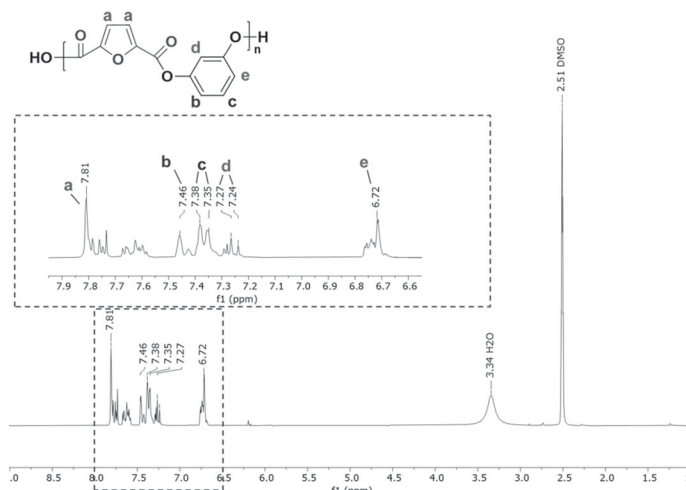


Рис. 4. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-РЦ.

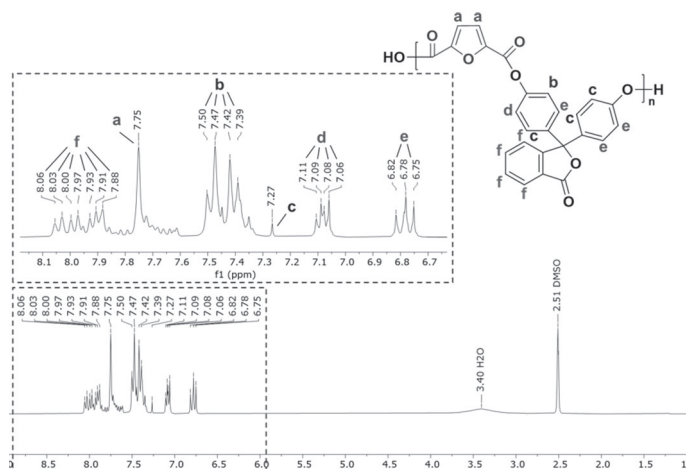


Рис. 5. ¹H ЯМР спектр образца ПАР-ФФ.

Ниже приведены подробные данные химических сдвигов для синтезированных полимеров:

ПАР-ГХ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,83 (д, J = 8,9 Гц, Н, СН) (=CH–), 7,11 (дд, J = 9,1; 3,3 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,3 (с, Н, СН) (=CH–), 7,46 (м, J = 4,8 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,71 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–).
 ПАР-РЦ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,72 (с, Н, СН) (=CH–), 7,25 (д, J = 8,0 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,37 (д, J = 10,1 Гц, Н, СН) (=CH–), 7,46 (с, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,81 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–).
 ПАР-ФФ: ¹H ЯМР (300 МГц): 6,78 (т, J = 4,4 Гц, 3Н, 3СН) (=CH–), 7,08 (дд, J = 8,7; 5,2 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,27 (с, Н, СН) (=CH–), 7,41 (д, J = 8,5 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,49 (д, J = 8,9 Гц, 2Н, 2СН) (=CH–), 7,75 (с, Н, СН) (ArCH=C<CO–), 7,85–8,09 (м, J = 7,5 Гц, 4Н, 4СН) (=CH–).

Таблица 2. Показатели термической стабильности и фазовых переходов синтезированных ПАР по данным ТГА/ДТГ.

Образец	T _{пл} , °C	T ₁₀ , °C	T ₃₀ , °C	T ₅₀ , °C	T _{max1} , °C	T _{max2} , °C	T _{max3} , °C	Остаток при 550°C, %
ПАР-РЦ	160–170	292	373	395	291	392	–	28,2
ПАР-ГХ	–	274	392	469	276	331	478	26,3
ПАР-ФФ	270–280	357	401	421	–	–	418	30,5
ПАР-БФ	200–210	344	413	433	–	344	430	23,9

ПАР-БФ: ^1H ЯМР (300 МГц) 1,62 (с, 3H, CH_3) ($-\text{CH}_3$), 1,71 (с, 3H, CH_3) ($-\text{CH}_3$), 6,66 (дд, $J = 13,9$; 8,3 Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,01 (дд, $J = 17,9$; 8,3 Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,22 (т, $J = 8,6$ Гц, 3H, 3CH) 7,27 (с, H, CH) ($=\text{CH}-$), 7,35 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, 2CH) ($=\text{CH}-$), 7,73 (с, H, CH) ($\text{ArCH}=\text{C}=\text{CO}-$).

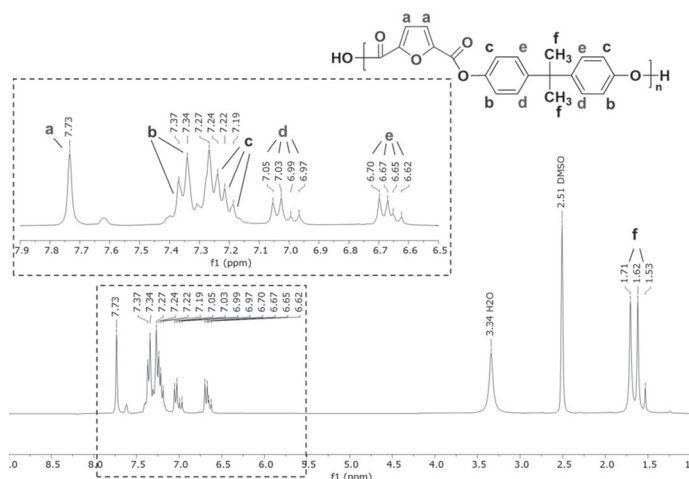


Рис. 6. ^1H ЯМР спектр образца ПАР-БФ.

Термическая стабильность

Термическое поведение синтезированных ПАР было изучено методом ТГ в инертной атмосфере (рис. 7).

Количественные характеристики деструкции и температуры фазовых переходов систематизированы в табл. 2. Согласно полученным данным, все образцы относятся к классу высокотермостойких полимеров, сохраняя стабильность вплоть до температур 270–350°C. Наиболее устойчивым к термическому воздействию оказался образец ПАР-ФФ, для которого температура потери 10% массы T_{10} составила 357°C, что обусловлено высокой жесткостью фталеидной группы. Для ПАР-БФ этот показатель составил 344°C. Наименьшую стойкость проявил образец ПАР-ГХ ($T_{10} = 274^\circ\text{C}$), что может быть связано с особенностями надмолекулярной упаковки паразамещенных цепей и деструкцией дефектных участков структуры на начальном этапе. Анализ ДТГ-кривых (рис. 7 б) позволил выявить многостадийный характер деструкции. Образцы ПАР-РЦ и ПАР-ГХ демонстрируют ранние пики потери массы (T_{max1}) в области 276–291 °C. Однако ПАР-ГХ проявляет высокую стабильность на поздних стадиях разложения: пик T_{max3} при 478°C указывает на формирование прочных карбонизованных структур. Напротив, ПАР-ФФ и ПАР-БА разлагаются преимущественно в высокотемпературной области (> 400°C), что свидетельствует о структурной однородности полимерной матрицы. Значительные величины коксового остатка при 550°C (от 23,9 до 30,5%) подтверждают высокую способность фуран-содержащих ПАР к карбонизации. Максимальный остаток у ПАР-ФФ коррелирует с наличием трех ароматических колец в элементарном звене, что является важным фактором для создания огнестойких материалов.

Температура плавления ($T_{\text{пл}}$) является ключевой характеристикой ПАР, которая определяет возможность их применения в качестве высокоэффективных инженерных термопластов. Высокие значения $T_{\text{пл}}$ являются следствием жесткости полимерной цепи и обеспечивают изделиям исключительную формоустойчивость при повышенных температурах эксплуатации. Материалы с высокими

показателями $T_{\text{пл}}$ сохраняют жесткость и прочность в экстремальных условиях, что является их основным конкурентным преимуществом. Однако высокая температура плавления ПАР накладывает определенные ограничения на процессы их переработки методами литья под давлением или экструзии. Близость значений $T_{\text{пл}}$ и температуры начала термического разложения требует контроля температурных режимов оборудования для предотвращения деструкции материала. Согласно полученным данным (табл. 2), образец ПАР-ФФ характеризуется наиболее высокой температурой плавления в ряду исследованных полимеров (от 270°C до 280°C).

Для образца ПАР-БФ значение $T_{\text{пл}}$ составило 200–210 °C. Примечательно, что ПАР на основе гидрохинона (ПАР-ГХ) не проявляет классического фазового перехода плавления: из-за экстремально высокой жесткости цепи и сильных межмолекулярных взаимодействий его деструкция начинается раньше, чем достигается температура текучести. Это подтверждает статус ПАР-ГХ как наиболее термостойкого, но трудноперерабатываемого из расплава представителя синтезированной серии.

Таким образом, выбор бисфенольного компонента является определяющим фактором, диктующим как условия промышленной переработки, так и потенциальную область применения ПАР на основе ФДКК. Анализ полученных данных позволяет проследить четкую зависимость физико-химических свойств ПАР от структуры исходного бисфенола. Объемная и жесткая структура циклической лактонной группы ФФ ограничивает подвижность полимерных цепей. Этот фактор стерических затруднений приводит к значительному росту температур плавления, что обеспечивает высокую термостойкость ПАР-ФФ. В то же время ПАР-ГХ показывают наиболее низкие показатели начальной термической стабильности в сочетании с экстремально высокой жесткостью цепи. Такое сочетание характеристик делает переработку ПАР-ГХ через расплав практически невозможной, так как процессы термической деструкции инициируются раньше, чем полимер переходит в текучее состояние. Использование бисфенола А (ПАР-БФ) позволяет получать полимеры с умеренными температурами плавления, типичными для классических ПАР. Менее жесткая по сравнению с фенолфталеиновым фрагментом структура бисфенола А обеспечивает макромолекулам достаточную гибкость для эффективной переработки методами экструзии. Наименьшие значения температуры плавления зафиксированы для образцов на основе резорцина (ПАР-РЦ), что обусловлено «изогнутой» конфигурацией цепи при мета-замещении бензольного кольца, препятствующей плотной упаковке и кристаллизации полимера.

Выводы

Впервые продемонстрирована возможность использования ФДКК, полученной из возобновляемого растительного сырья, в качестве полноценной замены нефтехимическим фталевым кислотам для синтеза ПАР с высокими эксплуатационными характеристиками. Методами ИК и ^1H ЯМР-спектроскопии доказано формирование сложнэфирных связей и сохранение фуранового цикла в основной цепи. Установлено, что синтезированные ПАР обладают высокой термостойкостью, характерной для суперконструкционных пластиков. Температуры начала деструкции (T_{10}) варьируются в диапазоне от 274°C до 357°C. Высокие значения коксового остатка (до 30,5%) указывают на потенциальную огнестойкость полученных материалов. Использование фенолфталеина обеспечивает

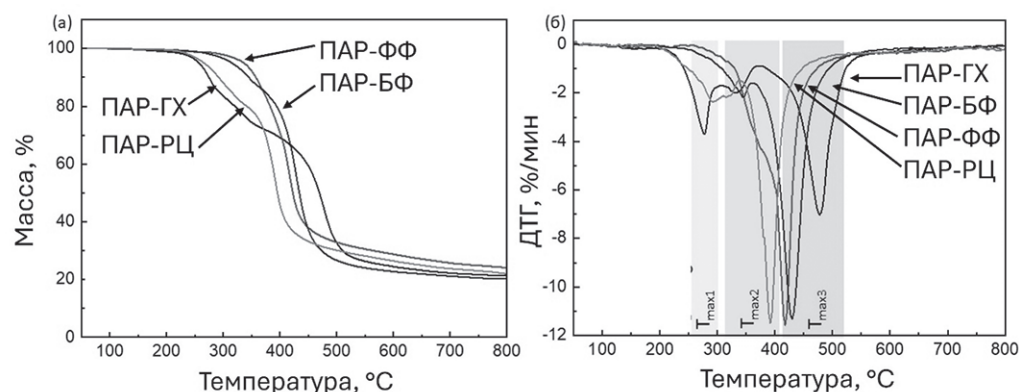


Рис. 7. Термический анализ ПАР на основе ФДКК: а) ТГ-, (б) ДТГ-кривые.

максимальную жесткость цепи и термостойкость ($T_{пл}$ от 270°C до 280°C). Введение фрагментов бисфенола А позволяет достичь баланса между прочностью и перерабатываемостью ($T_{пл}$ от 200°C до 210°C). Применение гидрохинона ведет к созданию жестко-цепных кристаллических структур, деструкция которых начинается до достижения точки плавления, что затрудняет их переработку из расплава. Полученные материалы могут найти применение в авиакосмической отрасли и микроэлектронике в качестве термостойких диэлектриков и конструкционных элементов с низким экологическим следом.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, шифр FENN 2024–0003, «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Исследования методами ТГ и ЯМР проведены с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

1. Cai S., Deng X., Beiyuan J. [и др.] Review of synthetic polymer-based thermal insulation materials in construction and building // *Journal of Building Engineering*. 2024. Т. 97. P. 110846. DOI: 10.1016/j.jobe.2024.110846.
2. Wang Z., Long X., Yao W. [и др.] Study on the kinetics and mechanism of thermal decomposition of bisphenol A-type polyarylates // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2025. Т. 188. P. 107040. DOI: 10.1016/j.jaap.2025.107040
3. Zhang Y., Yan G.-m., Yang J. [и др.]. Synthesis and properties of novel polyarylates containing furan pendent groups and reversibly cross-linked structure. // *Polymer*. 2025. Т. 319. P. 128018. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128018.
4. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Valetskii P.M. Polyarylates. Synthesis and properties. // *Russian Chemical Reviews*. 1994. Т. 63, N 10. P. 833–851. DOI: 10.1070/RC1994v063n10ABEH000121.
5. Zhang Y., Lei Z., Yan G.-m. [и др.] Syntheses and properties of novel polyarylates with ethyl units as a side group. // *Materials Today Communications*. 2021. Т. 28. P. 102643. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102643.
6. Kashparova V.P., Chernysheva D.V., Klushin V.A. [и др.] Furan monomers and polymers from renewable plant biomass // *Russian Chemical Reviews*. 2021. Т. 90, N 6. P. 750. DOI: 10.1070/RCR5018.
7. Petrenko D., Klushin V., Zelenskaya A. [и др.] Natural fiber reinforced biomass-derived poly(ester-urethane-acrylate) composites for sustainable engineering applications // *Journal of Polymer Research*. 2022. Т. 29, N 12. P. 503. DOI: 10.1007/s10965-022-03342-6.
8. Клушин В.А., Петренко Д.С., Петренко А.А., Ульякина А.А., Смирнова Н.В. Полимерные композиционные материалы на основе связующего из возобновляемого сырья: влияние наполнителя на физико-механические свойства // *Пластические массы*. 2024. №1. С. 40–43. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-40-43.
9. Petrenko D., Klushin V., Petrenko A. [и др.]. Sustainable polyurethanes from biomass-derived furanic polyols for adhesive applications // *Iranian Polymer Journal*. 2025. Т. 34, N 11. P. 1829–1839. DOI: 10.1007/s13726-025-01477-z.
10. Klushin V., Zubkov I., Petrenko D. [и др.]. Biorenewable FDCA-Based Alkyd Resins for More Sustainable Wood Coatings // *Polymers*. 2025. Т. 17, N22. P. 3022. DOI:10.3390/polym17223022.
11. Liu C. Su K., Li Z. Studies on FDCA pyrolysis by TG-FTIR-MS characterization and ReaxFF-MD simulation // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024. Т. 183. P. 106790. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106790
12. Wang Z., Liu Y., Wang B. [и др.]. Study on the synthesis of soluble copolymer polyarylate from asymmetric bisphenol A derivative (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane/9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene) monomer // *Journal of Applied Polymer Science*. 2023. Т. 140, N 28. P. e54044. DOI: 10.1002/app.54044.
13. Liu P., Zeng L., Ye G., [и др.]. Bisphenol A-based co-polyarylates: synthesis, properties and thermal decomposition mechanism // *Journal of Polymer Research*. 2013. Т. 20, N10. P. 279. DOI: 10.1007/s10965-013-0279-1.
14. Bouyahya C., Patricio R., Paço A., [и др.]. Isosorbide and 2,5-Furandicarboxylic Acid Based (Co)Polyesters: Synthesis, Characterization and Environmental Degradation // *Polymers*. 2022. Т. 14. P. 3868. DOI: 10.3390/polym14183868.
15. Gálvez O., Toledano O., Hermoso F. J., [и др.]. Inter and intra molecular dynamics in poly(trimethylene 2,5-furanoate) as revealed by infrared and Broadband Dielectric Spectroscopies // *Polymer*. 2023. Т. 268. P. 125699. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125699.
16. Fang J., Long Y., Feng X., [и др.]. Effect of FDCA content on the properties of bio-based polyester polyols and reactive polyurethane hot-melt adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2026. Т. 149. P. 104359. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2026.104359.

**Полиперилбензимидазолы на основе диангидрида
3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Синтез. Свойства**
**Polyperylenebenzimidazoles based on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic
dianhydride. Synthesis. Properties**

Р.М. КУМЫКОВ, Ю.А. КУМЫШЕВА

R.M. KUMYKOV, Y.A. KUMYSHEVA

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

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

kumykov.pga@mail.ru

Взаимодействием диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с бис(о-дифениламинами) получены полиперилбензимидазолы, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и простые эфирные группы. Показано, что синтезированные полиперилбензимидазолы сочетают хорошую растворимость с высокими термическими и деформационно-прочностными характеристиками.

Ключевые слова: полиперилбензимидазол, бис(о-фенилендиамин), термические свойства, растворимость, вязкость, воспламеняемость, деформационно-прочностные свойства, структурирование, деструкция

Polyperylenebenzimidazoles containing dichloroethylene, ketone, and ether groups were obtained by reacting 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride with bis(o-diphenylamines). The synthesized polyperylenebenzimidazoles were found to combine good solubility with high thermal and deformation-strength properties.

Keywords: polyperylenebenzimidazole, bis(o-phenylenediamine), heat resistance, solubility, fusibility, cyclization, and destruction

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-30-32

Введение

Проблема совмещения в полигетероариленах специального назначения высокой термостойкости и способности к переработке в изделия является актуальной в настоящее время.

Исследования, проведенные в этом направлении [1–7], показали, что при использовании в качестве мономеров ароилен-бис(нафталевых ангидридов) и ароматических тетраминов получают полиароилбензимидазолы (ПАБИ), обладающие большей хемо-, термо- и огнестойкостью по сравнению с аналогичными системами, содержащими пятичленные имидные циклы в макромолекулах полимеров [8–10].

Полигетероарилены, содержащие пятичленные имидные циклы, обладают сравнительно низкими значениями термо- и хемостойкости. Это в значительной мере обусловлено напряженностью пятичленных имидных фрагментов образующихся гетероциклов и высокими положительными зарядами на атомах углерода карбонильных групп этих систем [11]. Однако как ПАБИ, так и другие полигетероарилены на основе ароилен-бис(нафталевых ангидридов), являются в большинстве своем системами с низкой перерабатываемостью в изделия. С одной стороны, конечные полимеры неплавки и растворимы только в сильных кислотах – серной, метилсерной, полифосфорной, а с другой стороны – осуществление реакции с применением ароилен-бис(нафталевых ангидридов) различного строения в виде постадийных процессов затруднено вследствие пониженной электрофильной реакционной способности ароилен-бис(нафталевых ангидридов) и легкости образования шестичленных нафтилимидных систем [12].

Большая стабильность ПАБИ обусловлена меньшей напряженностью шестичленного цикла [12], а также меньшими величинами положительных зарядов на углеродных атомах карбонильных групп нафтилимидных циклов [12]. Однако широкое использование ПАБИ ограничивается трудностью их переработки, в частности, невозможностью выделения растворимых преполимерных полиамидокислот. Это объясняется, с одной стороны, меньшей реакционной способностью ароилен-бис(нафталевых ангидридов) [13–16], и, следовательно, необходимостью проведения поликонденсации в более жестких условиях. С другой стороны, чтобы остановить процесс на стадии образования полиамидокислоты, не-

обходимы максимально мягкие условия из-за легкости замыкания шестичленного имидного цикла. Поэтому до недавнего времени не удавалось получить ПАБИ с удовлетворительной перерабатываемостью в изделия.

Введение в макромолекулярную цепь объемных боковых заместителей [17], шарнирных групп [18], хиноксал-2,3-диильных групп [19] и др. позволяет решить вопрос увеличения растворимости, не вызывая заметного снижения их термических характеристик.

Эти обстоятельства предопределили наш интерес к получению полиперилбензимидазолов (ППБИ) на основе диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с бис(о-дифениламинами), содержащими центральные простые эфирные, кетонные и дихлорэтиленовые группы между фенильными ядрами тетраминов.

Использованные исходные мономеры для синтеза целевых ППБИ являются уникальными, как по доступности сырья, так и по цене.

Экспериментальная часть

Исходные соединения:

- диангидрид 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (производство Китай), очищали согласно методике [19]. $T_{пл.} = 350–352^{\circ}\text{C}$;
- 1,1-дихлор-2,2-бис-(3,4-диаминофенил)этилен, 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксид и 3,3',4,4'-тетраминобензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых описаны в работе [20].

Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой. $T_{пл.} = 177–178,5^{\circ}\text{C}$, $150–152^{\circ}\text{C}$, $221–223^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Синтез полимеров.

Синтез полимеров осуществляли одностадийно – взаимодействием эквимольных количеств диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (0,0025 моль) с (0,0025 моль) бис(о-фенилендиамином) в *m*-крезоле при температуре от 170°C до 190°C в течение 5 часов с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты (0,0025 моль).

Исследование полученных полимеров.

Значение приведенной вязкости полимеров измеряли в вискозиметре Уббеллоде с диаметром капилляра 0,34 мм при температуре 25°C для концентраций 0,005 г/мл в *N*-метил-2-пирролидоне (*N*-МП). Расчет приведенной вязкости ($\eta_{прив}$, мл/г) осуществляли по формуле:

$$\eta_{\text{прив.}} = (\tau_1 - \tau_0)/\tau_0 c,$$

где τ_0 – среднее значение времени истечения растворителя, сек;
 τ_1 – среднее значение времени истечения раствора полимера, сек;
 c – концентрация раствора полимера, г/мл.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spektrophotometer (Bruker, Германия) с применением пластин KBr толщиной 5–6 мм в диапазоне длин волн от 10 до 28000 см⁻¹. Полимерные пленки получены из раствора в N-МП при комнатных условиях и высушены в вакууме в течение 14–16 часов до постоянной массы при температуре от 80°C до 100°C.

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

Термомеханические измерения проводили на приборе УИП 70 при постоянном давлении (расширение – сжатие, 8 Н/см²), использовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 10 мм, полученные прессованием согласно ГОСТ 32618.1–2014. За температуру текучести полимеров принимали точку пересечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Rekroft (фирма Stanton, Великобритания). Воспламеняемость образцов в виде тонких полосок приблизительных размеров 120×7×3 мм определяли путем измерения их кислородных индексов (0,1 с) в соответствии со стандартом ASTM D 2863 с использованием модуля Stanton-Rekroft FTA (фирма Stanton, Великобритания).

Деформационно-прочностные свойства полимеров исследованы в условиях одноосного растяжения (зависимость условного напряжения от относительной деформации) на приборе Поляни (фирма «Смартест», Россия) при 20°C, относительной скорости растяжения 0,017 с⁻¹ и различных скоростях деформации в соответствии с ГОСТ 14236–81. Размеры пленочных образцов: 1×10×50 мм.

Рентгеноструктурный анализ проведен с использованием универсального рентгеновского дифрактометра DX-2700BH (Китай) в соответствии с ГОСТ Р 56811–2015.

Методом ДСК было изучено термическое структурирование полимеров, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группы, на приборе фирмы Linseis Chip – DSC (Германия) в соответствии с ГОСТ Р 55134–2012 при температурах от 25°C до 450°C. Скорость сканирования составляла 5°C/мин.

Результаты и их обсуждение

В продолжение исследований [5, 9–12, 20] нами была предпринята попытка модификации свойств ППБИ, в частности, улучшения растворимости и плавкости путем введения в макромолекулярную цепь «шарнирных» – простых эфирных, карбонильных и дихлорэтиленовых групп. Для достижения этой цели осуществляли взаимодействие 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты с ароматическими тетраминами: 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этиленом и 3,3',4,4'-тетраминобензофеноном, являющимися производными ДДТ, и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом.

Реакции синтеза ППБИ, содержащих различные мостиковые группы, показаны на схеме.

Согласно данным работы [21], наименее основным и, соответственно, обладающим наименьшей рКа амином является 3,3',4,4'-тетраминобензофенон, который и был выбран в качестве

нуклеофильного компонента в исследуемой реакции при определении оптимальных условий синтеза.

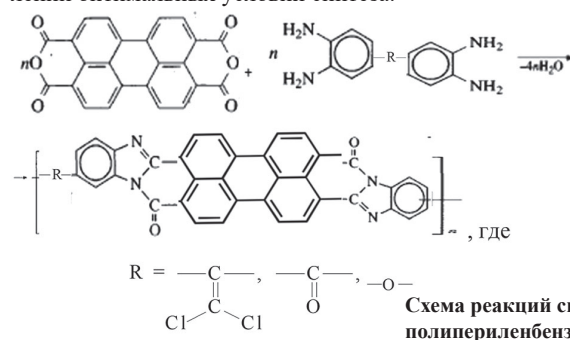


Схема реакций синтеза полиперилбензимидазолов.

Синтез ППБИ осуществляли в *m*-крезоле при 170–190°C в течение 5 часов с использованием в качестве катализатора бензойной кислоты. Концентрация каждого из мономеров составляла 0,25 моль/л, тогда как оптимальная концентрация бензойной кислоты достигала 0,5 моль/л, что обусловлено пониженной основностью ароматических тетраминов. Все реакции синтеза ППБИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с количественными выходами, ИК-спектроскопически свободных от незаключенных фрагментов.

В ИК-спектрах всех ППБИ (рис.1) содержатся максимумы поглощения в области 1710 см⁻¹, относящиеся к карбонильным группам полиарилбензимидазольных циклов [1, 9], и в области 1600 см⁻¹, характерные для C=N связи шестичленного нафтоилбензимидазольного цикла [1, 9]. В полимерах, содержащих дихлорэтиленовые и кетонные группировки, наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 980 см⁻¹, относящиеся к 1,1-дихлорэтиленовым группировкам [1, 7, 9], и 1600 см⁻¹, соответствующий диарилкетонной группе [1, 9, 12]. Во всех спектрах полимеров присутствуют максимумы поглощения в области 1250 см⁻¹, характерные для C–O–C в диарилах [1, 12]. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в области 3200–3400 см⁻¹, характеризующие аминогруппы промежуточных (*o*-аминофенил)нафтоиленимидных структур [1, 9].

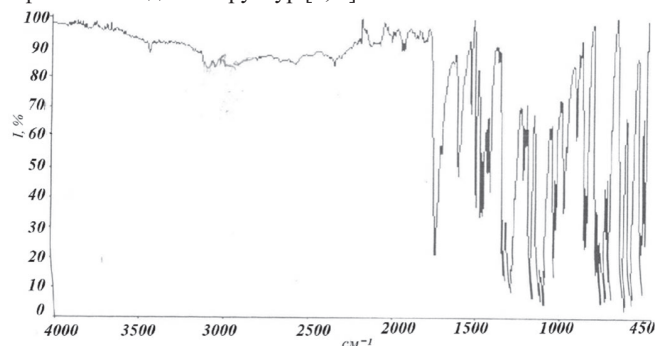
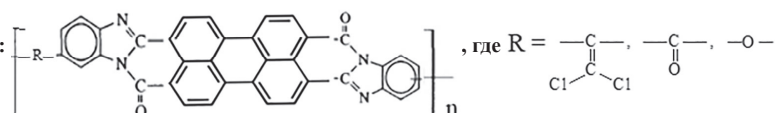


Рис. 1. ИК-Фурье спектры ППБИ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этана и диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты.

Некоторые характеристики синтезированных ППБИ представлены в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ синтезированных ППБИ показал, что они аморфны. Это обусловлено «изомерной разнородностью», т.е. содержанием в них большого набора различных изомеров [12].

Таблица 1. Некоторые характеристики ППБИ общей формулы:



№ п/п	–R–	$\eta_{\text{прив.}}^*$ дл/г	Температура, °C		Механические свойства пленок при 25 °C		КИ, %
			текучести	10 %-ной потери массы	σ_p , МПа	ϵ_p , %	
1		0,86 ± 0,02	350	530	101 ± 1	27 ± 2	45,7
2		0,99 ± 0,02	460	550	98 ± 2	21 ± 1	36,9
3	–O–	1,10 ± 0,01	400	490	91 ± 2	19 ± 1	34,8

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

Аморфная структура этих систем, обусловленная наличием в них широкого набора изомерных структур, в сочетании с их химическим строением определяет растворимость синтезированных полимеров в органических растворителях. В частности, все полученные ППБИ хорошо растворялись в фенольных (*m*-крезоле) и в амидных апротонных растворителях (диметилацетамид, диметилформамид, *N*-метил-2-пирролидон) и имели сравнительно высокие вязкостные характеристики (от 0,86 до 1,10 дЛ/г) (табл. 1).

Интересно отметить, что ППБИ растворимы лучше соответствующих полигетероариленов, что объясняется наличием в их молекулах «пиридинового» атома азота, легко подвергаемого протонированию (протонирование является первой стадией растворения этих полимеров в протонных растворителях).

По данным термомеханического анализа, температуры текучести ППБИ находятся в пределах от 350°C до 460°C (табл. 1, рис 2).

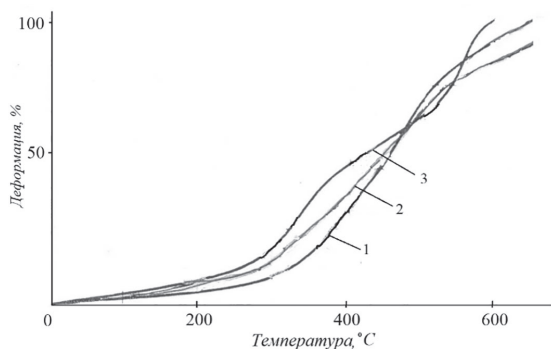


Рис. 2. Термомеханические кривые ППБИ: 1 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона; 2 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида; 3 – на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена.

Изучение термостойкости синтезированных ППБИ осуществлялось с применением метода динамического ТГА в воздушной среде. Согласно результатам динамического ТГА (скорость нагревания 5 град/мин), ППБИ теряли 10% массы в интервале от 490°C до 550°C (рис. 3).

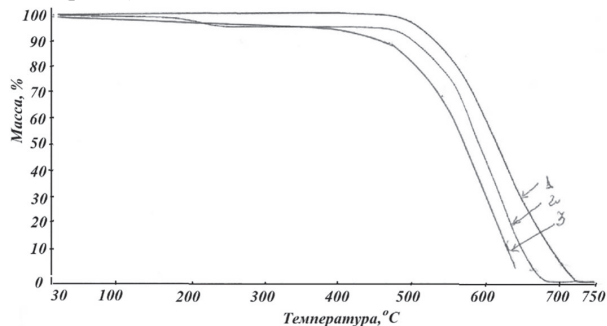


Рис. 3. Кривые ДТГА ППБИ: 1 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона; 2 – ППБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида; 3 – ППБИ на основе 1,1-дихлор-2,2-бис(3,4-диаминофенил)этилена.

Пленки на основе ППБИ были получены литьем из раствора *N*-МП на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики при комнатной температуре изготовленных образцов приведены в табл. 1

Как видно, полученные пленки характеризуются удовлетворительными значениями прочности при разрыве (σ_r от 91 до 101 МПа) и разрывного удлинения (ϵ_r от 19 до 27%) в зависимости от химической структуры ППБИ.

Методом ДСК согласно ГОСТ Р 55134–2012 и ГОСТ Р 55135–2012 было изучено термическое поведение полимеров, содержащих дихлорэтиленовые группы, при температурах от 25°C до 450°C. Скорость сканирования составляла 5°C/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца. У образцов, содержащих дихлорэтиленовые фрагменты, наблюдался интенсивный экзотермический пик с максимумом в области 250°C, вызванный, вероятно, протеканием процесса структурирования.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что введение шарнирных «мостиковых» групп в макромолекулы ППБИ сопровождается улучшением растворимости последних при сохранении высоких термических характеристик.

Литература

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 123–127. ISBN: 5-7237-0546-6.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 327.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A. L. Practical Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 11. ISBN: 978-1-84735-058-9.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // Пластические массы. 1991. №11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлораля // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т 53, вып. 6. С 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction // Polym. Polym. Compos. 2012. V.20. P. 845–852. DOI:10.1177/096739111202000911.
7. Kobayashi. Sh., Mullen K. Polyetherimide // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10. DOI: 10.1007/978-3-642-29649-2.
8. Кумыков Р.М., Вологирев А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Сварбрюкен: LAP LAMBERT Academic Publishing RU. 2018. 150 с. ISBN: 978-613-9-85626-2.
9. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 10. С. 14–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5994.
10. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлораля и ДДТ // Материаловедение. 2008. №2. С. 34–37. EDN: JKADMP.
11. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирофталевые ангидриды) и полиэфирфталимиды с улучшенной растворимостью на их основе // Пластические массы. 2007. №10. С. 17–20. EDN: IBQCFR.
12. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Агоева Э.А. Растворимые полиарилениэфиримиды на основе бис(п-аминофенокси)ариленов и ароилен-бис(нафталиновых ангидридов) // Пластические массы. 2025. №6. С. 32–36. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-32-36.
13. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A. New Alternating copolyimides by high temperature synthesis in benzoic acid medium // High Perform Polymers. 2004. V. 16. P. 89–100. DOI: 10.1177/0954008304038967.
14. Шифрина З.Б., Русанов А.Л. Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями // Успехи химии. 1996. Т. 65, №7. С. 648–658. DOI: 10.1070/RC1996v065n07ABEN000268.
15. Русанов А.Л., Битиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих *N*-фенил бензимидазольные циклы // Пластические массы. 1982. №8. С. 14–18.
16. Антонов А.В., Кузнецов А.А., Берендяев В.И., Лавров С.В., Гитина Р.М., Котов Б.В. Влияние условий синтеза и испытаний на термическую деструкцию полиэфиримидов // Высокомолек. соед. 1996. Т. 36, №1. С. 20–25.
17. Шахмузрова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, вып. 6. С. 28–39. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5557.
18. Вахтангшвили Л.В., Лекае Т.Б., Беломоина Н.М., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Зиновьев С.Н. Линейные и «спи-тые» полиэфирохиноксалины на основе производных ДДТ // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33, №10. С. 790–794.
19. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Шаликиани М.О., Вахтангшвили Л.В., Лихачев Д.Ю. Полиароиленибензимидазолы на основе 2,3-бис(3,4-диаминофенил)хиноксалина // Высокомолек. соед. 2005. Серия Б. Т. 47, №2. С. 382–384.
20. Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Нескрепцова Е.В., Никитин Л.Н., Брума М. Синтез полинафтоиленбензимидазолов в «зеленой» сверхкритической среде // Доклады академии наук. 2013. Т 453, №3. С. 286–290. DOI: 10.7868/S086956521333013X.
21. Русанов А.Л., Шаликиани М.О., Булычева Е.Г. Бис(3,4-диаминофенил)-2,2-дихлорэтилен и растворимые полинафтоиленбензимидазолы на его основе // Высокомолек. соед. 1996. Серия Б. Т. 38, №6. С. 1061–1065.

Получение и свойства ПВХ-композиций, содержащих люминофоры Preparation and properties of PVC compositions containing phosphors

А.Б. ГЛАЗЫРИН, А.Ю. БЕЛОВА

A.B. GLAZYRIN, A.YU. BELOVA

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, РБ, Россия

Ufa University of Science and Technology, Ufa, RB, Russia

glaab@inbox.ru

Рассмотрено получение люминофорных полимерных материалов на основе промышленного суспензионного ПВХ путем введения в его состав люминофоров различного спектра свечения на основе алюмината стронция. Определена термическая устойчивость различных видов люминофоров методом термогравиметрии. Проведена оценка влияния люминофоров на время термостабильности ПВХ и термическую устойчивость полимера при совместном использовании со стабилизирующими добавками. Изучены реологические свойства пластифицированных ПВХ композиций, содержащих люминофоры, при различных температурах и их стабильность при переработке в вязко-текучем состоянии. Определены физико-механические характеристики образцов люминофорных ПВХ-материалов при испытаниях на растяжение.

Ключевые слова: поливинилхлорид, люминофоры, термическая стабильность, полимерные люминофорные композиции

The production of phosphorescent polymer materials based on industrial suspension PVC by introducing strontium aluminate-based phosphors with various emission spectra has been considered. The thermal stability of different types of phosphors was determined using thermogravimetry. The effect of phosphors on the thermal stability of PVC and the thermal stability of the polymer when used together with stabilizing additives was evaluated. The rheological properties of plasticized PVC compositions containing phosphors at various temperatures and their stability during processing in a viscous-flow state have been studied. The physical and mechanical characteristics of samples of phosphorescent PVC materials were determined in tensile tests.

Keywords: polyvinylchloride, phosphors, thermal stability, polymer phosphor compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-33-36

Одним из основных направлений современного полимерного материаловедения является создание новых функциональных полимерных материалов с практически ценными свойствами. К числу таких материалов, представляющих практический интерес, относятся полимерные люминофорные материалы, обладающие способностью преобразовывать УФ-излучение в узкополосное люминесцентное пост-свечение [1–4].

Введение люминофоров в полимерную матрицу позволяет получать композиционные материалы с уникальными свойствами, которые могут быть востребованы в различных областях техники [3–8]. Важной особенностью таких материалов является возможность сочетания высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов со способностью входящих в их состав фотолюминофоров преобразовывать УФ-излучение (в условиях естественного освещения или при УФ-экспозиции) в последующее люминесцентное свечение (пост-свечение). Изменяя состав полимерной матрицы и тип вводимого люминофора, можно целенаправленно изменять свойства получаемого люминофорного композита в зависимости от предъявляемых требований, что открывает новые возможности для создания функциональных и эстетически привлекательных материалов и изделий.

Особый интерес представляют материалы, устойчивые к внешним атмосферным воздействиям, способные работать в широком температурном интервале (от минус 40°C до плюс 50°C). Такие материалы могут быть востребованы в дорожном строительстве (разметка, информация об опасных участках), в сфере промышленной безопасности (предупреждающие знаки), в городской инфраструктуре, в индустрии туризма, в логистических центрах и т.д. [9–10].

Поэтому разработка люминофорных материалов с продолжительным пост-свечением, способных сохранять свои эксплуатационные характеристики в атмосферных условиях в течение длительного времени, представляет собой актуальную практическую задачу.

Одним из основных вопросов при разработке люминофорных композитов является выбор полимерной матрицы, определяющей

эксплуатационные характеристики материала. Наряду с требуемыми показателями механических свойств важным условием является также возможность получения на основе выбранного полимера прозрачных материалов и покрытий, устойчивых к УФ-излучению, что необходимо для реализации люминофорных свойств материала.

К числу полимеров, обладающих высокой атмосферостойкостью, относится ПВХ. На его основе могут быть получены прозрачные и долговечные материалы, устойчивые к УФ-излучению, с широким спектром физико-механических свойств: от жестких и прочных до мягких и эластичных [11]. Однако в литературе имеются достаточно ограниченные сведения о получении и использовании люминофорных материалов на основе ПВХ [5, 12].

При разработке состава люминофорных ПВХ-композиций следует учитывать ряд факторов, влияющих на свойства получаемого материала: термическую устойчивость люминофора, его взаимодействие с другими компонентами полимерной композиции, характер влияния люминофора на реологические свойства и термостабильность полимера в условиях переработки и др.

Целью настоящей работы являлось получение ПВХ-композиций, содержащих фотолюминофоры на основе алюмината стронция, и изучение влияния люминофоров на их свойства.

Экспериментальная часть

При приготовлении ПВХ-композиций использовали следующие реагенты: суспензионный ПВХ марки С-6359-М, (ГОСТ 14332-78, АО «БСК», г. Стерлитамак); пластификатор ди(2-этилгексил)октилфталат (ДОФ) (ГОСТ 8728-88); нейтральный стеарат свинца (НСС) (CAS 7428-48-0); бария-кадмия стеарат марки «С» ТУ 6-09-17-318-96 (Ставропольский завод химических реактивов).

В составе ПВХ-композиций использовали фотолюминофоры с различным спектром свечения на основе алюмината стронция, содержащие добавки лантаноидов Eu и Dy ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$). следующих марок: ФВ-626Д, ФВ-530Д, ФВ-490Д, (ЗАО НПФ «Люминофор», Россия); МТВ-100, МТУ-100, МТУ-2Д, МНВ-3Д, МНОН-5Д

(VESTA PRO, Россия). Основные характеристики люминофоров приведены в [13, 14].

Приготовление сухих ПВХ-смесей проводили в стальном лабораторном смесителе при комнатной температуре в течение 10 мин при скорости вращения мешалки 440 мин⁻¹.

Термические характеристики образцов люминофоров и полимерных композиций определяли на приборе термического анализа TGA-DSC (METTLER TOLEDO, Швейцария) в интервале температур от 25°C до 500°C при скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере воздуха.

Влияние люминофоров на время термостабильности ПВХ-композиций оценивали методом «конго-красный» (ГОСТ 14041-91) при температуре 175°C. Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных композиций определяли с помощью экструзионного пластометра ИИРТ-АМ (НПО «Химвтоматика», Россия) согласно ГОСТ 11645–2021 (ISO 1133) при нагрузке 49 Н (капилляр диаметром 2,095 мм).

Смешение ПВХ-композиций в вязко-текучем состоянии проводили в лабораторном смесителе Plastograph EC Brabender (Brabender, Германия) при температуре от 170°C до 180°C в течение 10–15 мин. Образцы для механических испытаний получали на гидравлическом прессе Auto MN-NE (Carver, США) при температуре от 170°C до 190°C и давлении 1200 кг/см². Физико-механические свойства полимерных материалов при растяжении определяли по ГОСТ 11262–2017 на испытательной машине AGS-10kNX (Shimadzu, Япония). Оценку люминофорных свойств ПВХ-материалов производили визуально согласно [9].

Обсуждение результатов

Получение и последующая переработка ПВХ-композиций, содержащих люминофоры, предполагает использование повышенных температур от 170°C до 200°C. Поэтому важными являются вопросы термической стабильности люминофоров и характера их взаимодействия с другими компонентами ПВХ-композиций. В этой связи были изучены термические характеристики люминофоров, а также их влияние на термическую устойчивость получаемых ПВХ-композиций, содержащих различные стабилизирующие добавки и пластификатор.

Изучение термических свойств люминофоров проводили методом термогравиметрии при нагреве образцов до температуры 500°C. Для оценки термической стабильности люминофоров использовали следующие показатели:

T_n – температура, соответствующая началу снижения массы продукта при нагревании;

Δm_{180} – изменение массы образца при нагреве до температуры 180°C, соответствующей температуре переработки ПВХ-композиций;

R – остаток после нагрева образца до температуры 500°C.

Результаты экспериментов показали, что изученные люминофоры, представляющие продукты на основе алюмината стронция с добавками лантаноидов, обладают высокой термостабильностью: величина остатка R после нагрева образца до 500°C составляет более 98% (табл. 1). При этом снижение массы образцов при нагреве до 180°C (Δm_{180}) не превышает 0,55%, что может свидетельствовать о термической устойчивости люминофоров при условиях, соответствующих переработке полимерных композиций.

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа люминофоров.

Марка люминофора	T_n , °C	Δm_{180} , %	R , %
MTY-2D	180	0	98,2
MTB-100	171	-0,53	98,3
MTY-100	169	-0,51	98,1
MHON-5D	144	-0,32	98,5
MNB-3D	165	-0,11	98,5
ФВ-626Д	350	+0,77	99,8
ФВ-530Д	–	+0,54	100,4
ФВ-490Д	–	+0,61	100,2

Вместе с тем, значения параметра T_n для изученных люминофоров марок МТ и МН находятся в области относительно невысоких температур от 144°C до 180°C (табл. 1). Наблюдаемое снижение массы образцов при указанных температурах может быть связа-

но с присутствием в их составе летучих примесей или термически нестабильных продуктов, например, органических соединений.

Особенностью термического поведения люминофоров марки ФВ при нагревании является, напротив, некоторое увеличение (на 0,5–0,8 %) массы образца, которое наблюдается уже при относительно невысоких температурах (выше 60°C). По-видимому, это может быть обусловлено частичной адсорбцией люминофором кислорода воздуха и протеканием при нагревании окислительного процесса, что и приводит к указанному увеличению массы образца. Снижения массы продукта в процессе дальнейшего нагрева вплоть до температуры 500°C практически не происходит, а величина остатка (R) после нагрева в некоторых случаях оказалась выше, чем масса исходного образца (табл. 1).

Таким образом, термическое поведение изученных марок люминофоров отличается: для продуктов марок МТ и МВ при нагреве наблюдается некоторое снижение массы образцов, тогда как для люминофоров марки ФВ, напротив, ее увеличение.

Известно, что ПВХ относится к термически нестабильным полимерам.

При повышенных температурах наблюдается процесс дегидрохлорирования полимера, что приводит к существенному ухудшению его свойств [11, 14]. Это обуславливает необходимость использования в составе ПВХ-композиций термостабилизаторов, к числу которых относятся карбоксилаты металлов, соединения свинца, олова и др. [11]. Добавка лантаноидов может оказать заметное влияние как на термостабильность ПВХ, так и на эффективность действия применяемых стабилизаторов и, как следствие, на люминофорные свойства получаемого полимерного материала.

В этой связи рассмотрено влияние изучаемых люминофоров на термостабильность ПВХ с использованием метода «Конго-красный», основанном на определении времени термостабильности (τ) от начала нагрева образца ПВХ-смола (при температуре 175°C) до изменения цвета индикаторной бумаги «конго-красный», вызванного выделением HCl вследствие дегидрохлорирования полимера.

Установлено, что введение в состав ПВХ изучаемых люминофоров, независимо от их марки, приводит к заметному повышению времени термостабильности полимера. Так, при использовании люминофоров МТВ-100 и MHON-5D (10 масс. ч./100 масс.ч. ПВХ) параметр τ увеличивается по сравнению со значением для исходного ПВХ (2,5 мин.) в 2,6 и 1,8 раза, соответственно (табл. 2). При увеличении содержания добавки люминофора в составе ПВХ от 5 до 10 масс.ч. время термостабильности полимера возрастает.

Таким образом, использование люминофоров на основе $SrAl_2O_4$ с добавками лантаноидов способствует некоторому повышению термической устойчивости ПВХ, по крайней мере, при температурах до 175°C. То есть, люминофоры проявляют определенное стабилизирующее действие, способствуя замедлению процесса дегидрохлорирования ПВХ.

Изучена термостабильность ПВХ-композиций при совместном использовании в их составе стабилизирующих добавок и люминофоров.

Для получения прозрачных ПВХ-композиций, что необходимо для реализации люминофорных свойств материалов, использовали нейтральный стеарат свинца (НСС) и смесь стеаратов Ва и Cd.

Установлено, что введение в состав ПВХ Ва-Cd стабилизатора в количестве 2 масс.ч. обеспечивает существенное (до 38,2 мин) увеличение времени термостабильности полимера. Вместе с тем, при совместном использовании стеарата Ва-Cd и изучаемых люминофоров (10 масс.ч.) наблюдалось некоторое уменьшение параметра τ до 23–30 мин, что может свидетельствовать о снижении стабилизирующего эффекта (табл. 2).

Иная картина наблюдалась при использовании люминофоров в сочетании со свинцовым стабилизатором НСС: в этом случае снижения времени термостабильности ПВХ по сравнению с композицией, не содержащей люминофора, не происходило. Значение параметра τ , полученное при совместном использовании НСС и люминофора MHON-5D (45,8 мин), оказалось почти в 1,9 раза больше по сравнению с композицией аналогичного состава, содержащей Ва-Cd стабилизатор (табл. 2).

Таким образом, использование изученных люминофоров в сочетании со стабилизатором НСС обеспечивает более высокий стаби-

лизирующий эффект, при этом снижения термостабильности полимера в присутствии люминофора, как это наблюдалось в случае Ва-Сд стабилизатора, не происходит.

Таблица 2. Результаты определения времени термостабильности ПВХ-композиций методом «Конго-красный» (175°C).

№ п/п	Содержание компонентов, масс. ч./100 масс.ч. ПВХ		Среднее время термостабильности, τ, мин.
	стабилизатор	люминофор	
1	–	–	2,5
		ФВ-626 – 5	3,6
		ФВ-530 – 5	3,7
2	–	МТУ-2D – 10	5,2
3	–	МТУ-100 – 10	4,6
4	–	МНОН-5D – 10	4,5
5	–	МТВ-100 – 10	6,6
6	–	ФВ-626 – 10	5,2
7	–	ФВ-530 – 10	5,3
8	–	ФВ-490 – 10	5,0
9	Ва-Сд стеарат – 2	–	38,2
10	Ва-Сд стеарат – 2	МТУ-2D – 10	29,5
11	Ва-Сд стеарат – 2	МНОН-5D – 10	24,5
12	Ва-Сд стеарат – 2	МТВ-100 – 10	23,1
13	НСС – 2	–	42,0
14	НСС – 2	МНОН-5D – 10	45,8
15	НСС – 2	МТУ-2D – 10	43,1

Методом термогравиметрии изучена термическая устойчивость пластифицированных ПВХ-композиций, содержащих, наряду с добавками стабилизатора и люминофора, пластификатор ДОФ (табл. 3). Результаты ТГА пластифицированных ПВХ-композиций показали, что они достаточно стабильны при температурных условиях, соответствующих их переработке: потеря массы при нагреве до 180°C составляет не более 1,0% (табл. 3). При повышении содержания ДОФ в композиции от 40 до 60 масс.ч. наблюдается некоторое увеличение значения Δm_{180} . Наблюдаемое снижение массы образца следует связывать, по-видимому, с частичным испарением пластификатора при данных условиях. Введение люминофора в состав пластифицированного ПВХ, согласно результатам ТГА, не приводит к заметному изменению его термических характеристик (табл. 3).

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа пластифицированных ПВХ-композиций. Состав композиций, масс.ч./100масс.ч. ПВХ: НСС – 2; люминофор – 10.

Композиция	Содержание ДОФ, масс. ч.	Люминофор	Δm_{180} , %
1	40	–	0,75
2	40	ФВ-490Д	0,77
3	40	МТУ-2D	0,68
4	60	МТУ-100	1,00

При выборе условий переработки ПВХ-композиций важным является оценка их реологических показателей, а также термической устойчивости при действии механических нагрузок.

Эксперименты по определению текучести полимерных расплавов проводили на экструзионном пластометре ИИРТ-АМ при нагрузке 49 Н в интервале температур от 170°C до 190°C. В качестве характеристики реологических свойств использовали показатель текучести расплава (ПТР). Кроме того, оценивали термическую стабильность ПВХ-композиций под нагрузкой при переработке в экструзионной камере пластометра и люминофорные свойства получаемых полимерных образцов.

Установлено, что пластифицированные ПВХ-композиции (1–4, табл. 3) проявляют текучесть уже при температуре 170°C (рис. 1). При повышении температуры от 170 до 190°C значение ПТР полимерных композиций закономерно увеличивается от 0,3–0,5 до 5,6–9,2 г/10 мин (в зависимости от состава). Текучесть полимерного расплава возрастает с увеличением содержания ДОФ в ком-

позиции (кривые 3 и 4, рис. 1). При этом ПВХ-композиции (2, 3), содержащие люминофоры, характеризуются более низкой текучестью по сравнению с композицией (1) аналогичного состава без люминофора (рис. 1).

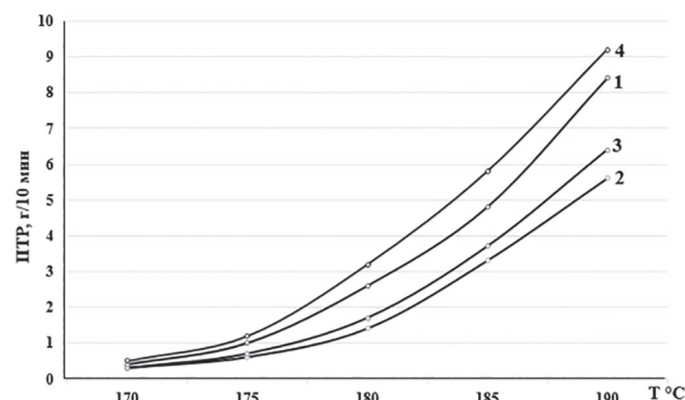


Рис. 1. Влияние температуры на ПТР пластифицированных ПВХ-композиций: 1 – ПВХ-1; 2 – ПВХ-2; 3 – ПВХ-3; 4 – ПВХ-4.

Следует отметить, что при проведении испытаний изменений окраски полимерных образцов, выходящих из экструзионной камеры пластометра после выдержки при заданной температуре (что могло указывать на протекание процесса их деструкции), не наблюдалось.

Таким образом, полученные пластифицированные ПВХ-композиции, содержащие люминофоры (2–4), обладают хорошими технологическими свойствами и стабильностью при температурах до 190°C, что показывает возможность их переработки с использованием различных методов, применяемых для переработки термопластов.

Стабильность ПВХ-композиций в изученном интервале температур подтверждена также при их переработке в смесителе Брабендера и при последующем прессовании образцов для проведения механических испытаний.

Определены физико-механические характеристики образцов люминофорных ПВХ-материалов при испытаниях на растяжение: модуль упругости (E), прочность при разрыве (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) (табл. 4). Результаты испытаний показали, что образцы, полученные на основе ПВХ-композиций (2) и (4) (табл. 3), представляют материалы с хорошей деформативностью (ϵ_p до 225%) и прочностью при разрыве до 13 МПа. Введение люминофора (10 масс.ч.) в состав ПВХ-композиции приводит к снижению прочности и деформационных свойств полимерного материала (табл. 4), что обычно наблюдается при использовании инертных дисперсных наполнителей [16].

Таблица 4. Физико-механические свойства ПВХ-композиций.

Композиция	E , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
1	41,0 ± 0,1	18,1 ± 0,2	178 ± 2
2	47,2 ± 0,1	13,2 ± 0,2	115 ± 2
4	6,0 ± 0,1	8,9 ± 0,2	225 ± 2

Из экспериментальных результатов следует, что, изменяя состав ПВХ-композиции и тип применяемого люминофора, можно получать материалы с различным комплексом физико-механических свойств и характеристиками пост-свечения в зависимости от требований.

Важно отметить, что полученные образцы люминофорных ПВХ-материалов проявляют (после предварительной экспозиции при дневном освещении) характерное пост-свечение, соответствующее области спектра исходного люминофора и близкое по интенсивности свечения. Проведенная оценка показала, что полученные материалы соответствуют требованиям [9], предъявляемым к фотолюминесцентным материалам для изготовления знаков безопасности и эвакуационных указателей.

Разработанные люминофорные материалы на основе пластифицированного ПВХ, сочетающие хорошие эксплуатационные свойства полимера и пост-свечение, характерное для исходного люминофора, могут найти практическое применение в различных областях техники, для изготовления декоративных материалов и т.д.

Выводы

Методом ТГА показано, что изученные промышленные люминофоры термически стабильны при температурах до 180°C, соответствующих переработке ПВХ-композиций: снижение массы для люминофоров марок МТ, МН не превышает 0,55%. Увеличение массы на 0,5–0,8%, наблюдаемое при нагреве люминофоров марки ФБ, по-видимому, следует связывать с протеканием окислительного процесса.

Введение люминофоров в ПВХ приводит к увеличению времени термостабильности полимера (при 175°C), что указывает на их стабилизирующее действие, связанное с замедлением нежелательного процесса дегидрохлорирования полимера.

Термостабильность ПВХ-композиции зависит от природы стабилизатора, используемого в сочетании с люминофором: в случае стеарата Ва-Сд наблюдается снижение его стабилизирующего действия в присутствии люминофора, тогда как при использовании нейтрального стеарата свинца уменьшения времени термостабильности ПВХ не происходит.

Разработанные пластифицированные ПВХ-композиции, содержащие люминофоры, технологичны при переработке и стабильны при температурах до 190°C. Полученные образцы ПВХ-композиций проявляют характерное пост-свечение, соответствующее спектру введенных люминофоров, и близкое к ним по интенсивности свечение.

Изменяя состав ПВХ-композиции и тип применяемого люминофора, можно получать материалы с заданным уровнем физико-механических свойств и характеристиками пост-свечения в зависимости от требований.

Литература

1. Yang Li, Mindaugas Gecevicius, Jianrong Qiu. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 2090–2136. DOI: 10.1002/chin.201622267.
2. Meharea M.D., Mehareb Chaitali M., Swart H.C., Dhoble S.J.. Recent development in color tunable phosphors: A review // Progress in Materials Science V. 133. March 2023. p.101067. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.101067.
3. Патент № 2581094 С2, Российская Федерация. МПК C08J5/18. Флуоресцирующая полимерная пленка. 20.02.2014: RU2014106323/05A: заявл. 20.02.2014: опубл. 10.04.2016 / Крикушенко В.В.; заявитель ООО «Некс_Т».
4. Патент № 2561455, Российская Федерация. МПК C09K 11/77; C08K 3/10; C08K 5/103. Полимерная композиция для получения светотрансформирующего пленочного материала: заявл. 28. 10. 2013: опубл. 27.08.2015 / Минич А. С., Иваницкий А.Е.; заявитель ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет» (ТГПУ).
5. Патент № 2153519С2, Российская Федерация., МПК: A01N 37/00; A01N43/00; A01N 59/00; C08K 5/00; C09K 11/00. Светопретворяющая полимерная композиция: заявл.: 05.10.1998: опубл. 27.07.2000 / Анисимов В.М., Анисимова О.М., Зайченко Н.Л., Мардадешвили И.Р., Маревцев В.С., Островский М.А., Шиенок А.И.; заявитель; Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова.
6. Патент № 2243985С2 Российская Федерация. МПК: C09K11/56; C09K11/80. Светонакопительный полимерный слой: заявл. 7.07.2002: опубл. 17.07.2002 / Артамонова Э.В., Комиссаров А.Б., Леонов А.Ф., Сошин Н.П., Федоровский П.Ю., Чебышев С.Б.; заявитель: ФГУП «Научно-инженерный центр «СНИИП», АОЗТ «СНИИП-Конвел».
7. Патент № 2319728, Российская Федерация. МПК C08K13; C09K11; C09K11/77; Материал для преобразования света и композиция для его получения: заявлен: 13.06.2006: опубл. 20.03.2008 / Власьянц Г.Р., Воробьев В.А., Каргин Н.И., Синельников Б.М.; заявитель: ФГБОУ «Северо-Кавказский государственный технический университет» и ООО НПФ «СВЕТ».
8. Патент № 2091421, Российская Федерация. МПК: B44C 5/08, C09K 11/08. Светосостав для люминесцентного покрытия: заявлен: 10.05.1994: опубликован 27.09.1997 / Бердников С.Л., Бобкова И.С., Зеликин Я.М.; заявитель Санкт-Петербургский государственный университет.
9. ГОСТ Р 12.2.143–2009. Система стандартов безопасности труда. Системы фотолюминесцентные эвакуационные. Требования и методы контроля.
10. Лазарева Т.К., Андреева Т.И., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. Разработка полимерных композиционных материалов светотехнического назначения // Пластические массы. 2010. №10. С. 58–62. EDN: MWCDUP.
11. Поливинилхлорид / Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб: Профессия. 2007. 728 с. ISBN 978-5-93913-153-7.
12. Белова А.Ю., Глазырин А.Б. Физико-механические свойства полимерных люминофорных материалов на основе ПВХ / Материалы XII Международной молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современного материаловедения». Уфа: РИЦ УУНТ, 2025. С. 15.
13. Фотолюминофоры. [Электронный ресурс]. <https://luminophor.ru/catalog/lyuminoformy/fotolyuminoformy/lyuminoformy-s-dlitelnym-poslesvecheniem/?ysclid=ml97hnh3h113092484> [дата ознакомления 27.02.2026].
14. Люминофоры. [Электронный ресурс]. <https://vestapro.ru/pigm/lum> [дата ознакомления 2.03.2026].
15. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия. 1979. 271с.
16. Полимерные композитные материалы: структура свойства, технология: учеб. пособие /под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия. 2009. 560 с. ISBN: 978-5-93913-130-8.

**Моделирование процесса отверждения ПКМ
на основе данных термического анализа и рассчитанных кинетических параметров**
**Modeling the curing process of polymer composite materials
on the basis of the thermal analysis and the calculated kinetic parameters**

Н.В. АНТЮФЕЕВА, В.А. БОЛЬШАКОВ

N.V. ANTYUFEEVA, V.A. BOLSHAKOV

ФГУП «ВИАМ», Москва, Россия

Federal State Unitary Enterprise "VIAM", Moscow, Russia

ant2361@mail.ru

На протяжении целого ряда лет происходит непрерывный рост объёма применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в изделиях авиационной и космической техники. Также появляется необходимость в прогнозировании их свойств на ранних этапах производства, оптимизации процессов изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ), главным образом температурных режимов формования изделий из ПКМ. Необходима оптимизация режимов под существующие типы полимерных матриц (связующих) и анализ процессов, происходящих при изготовлении изделий из ПКМ.

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г», комплексного научного направления №2 «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль».

Ключевые слова: термический анализ, полимерные композиты, препреги, методики

For a number of years, the use of polymer composite materials (PCMs) in aerospace applications has been steadily growing. There is also a need to predict their properties at the early stages of production, and to optimize the manufacturing processes of polymer composite materials (PCM), primarily the temperature regime for molding PCM-based products. It is necessary to optimize the processing conditions for the existing types of polymer matrices (binders) and to analyze the processes occurring during the manufacture of PCM-based products.

The article presents the results of experimental and computational studies carried out within the framework of the implementation of the "Strategic Directions for the Development of Materials and Their Processing Technologies for the Period up to 2030", comprehensive scientific direction No. 2 "Fundamental-oriented research, qualification of materials, non-destructive testing"

Keywords: thermal analysis, polymer composites, prepregs, methods

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-37-40

Введение

В настоящее время при создании сложной современной техники выдвигаются повышенные требования к применяемым материалам. Усложняются составы и рецептуры исходных компонентов и полуфабрикатов [1–3]. В авиационной промышленности основными критериями качества готовой продукции традиционно служат показатели эксплуатационных свойств материалов [4–6]. Совершенствование и широкое распространение современного термоаналитического оборудования, предназначенного для экспериментальных исследований в области материаловедения, позволяет определять время гелеобразования, реакционную способность связующего в препреге, степень отверждения, температуру (или температурный интервал) стеклования полимерной матрицы [7–8].

Современное оборудование, оснащённое мощными вычислительными средствами, обеспечивает автоматизированное управление нагревом измерительных ячеек экспериментального оборудования по заданной программе, сбор и математическую обработку полученных результатов, расширяет возможности специалистов, занимающихся прикладными исследованиями ПКМ и полуфабрикатов, а также контролем качества продукции на производстве [9–12]. Разработанные программистами фирмы NETZSCH (Германия) программные средства Peak Separation и Kinetics v. 3.1 для анализа кинетических результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) позволяют смоделировать процесс отверждения связующего в пластике, определить степень его отверждения. При формовании изделий из термоактивных полуфабрикатов прессовым или автоклавным мето-

дом серьёзное значение придаётся выбору момента приложения давления. Преждевременная подача давления может привести к чрезмерному отжиму связующего из формуемого полуфабриката и снижению качества склейки слоёв в готовом изделии [13]. Запоздывание с приложением давления приводит к недопрессовке и снижению плотности материала в готовом изделии. Поэтому важной технологической характеристикой связующего в термоактивных полуфабрикатах является точка (время) гелеобразования. Этот показатель является ориентиром для технологов, обеспечивающим гарантированное качество при формовании изделия. Вместе с тем, в условиях сложного многоступенчатого технологического цикла, при чередовании динамического нагревания с изотермическими выдержками этот момент трудно определить [14–19].

Наряду с контролем качества требуется оценивать технологические параметры изготовления конструкции. Целью данной работы является моделирование режима отверждения ПКМ с использованием методов термического анализа и оценка полученных свойств.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны образцы пластиков на основе стеклянного (ВПС-31) и гибридного (ВКГ-5) наполнителей и эпоксидного термоактивного связующего ВСП-3М.

Были проведены экспериментальные исследования препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при разных скоростях нагрева: 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин на приборе DSC 1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO. По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-1212 в образцах препрегов для углепластиков методом ДСК были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и

типы реакций элементарных стадий. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E_a (кДж/моль), значения порядка реакции n и показатели автоускорения.

Время гелеобразования определяли по скорости роста модуля упругости на приборе TMA/SDTA 840^e швейцарской фирмы METTLER TOLEDO в изотермическом режиме при 130°C.

Испытания отвержденных образцов на статический изгиб проводили по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010). Скорость испытания 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Построены обобщенные кинетические модели реакций, протекающих при отверждении связующего ВСП-3М. Подтверждена адекватность выбранных кинетических моделей. Для получения набора кинетических данных образцы препрегов нагревали со скоростями 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин. Первичную обработку результатов ДСК проводили в программе STARe V. 14 фирмы METTLER TOLEDO. Для кинетического анализа результатов ДСК, определения кинетических параметров реакций отверждения и прогнозирования степени отверждения в заданных условиях (температура, время) использовали программные средства фирмы NETZSCH (Германия) – Peak Separation и Kinetics v. 3.1. Корреляция расчетных и экспериментальных данных составила более 99%. Подбор расчетной модели осуществляли методом нелинейной регрессии.

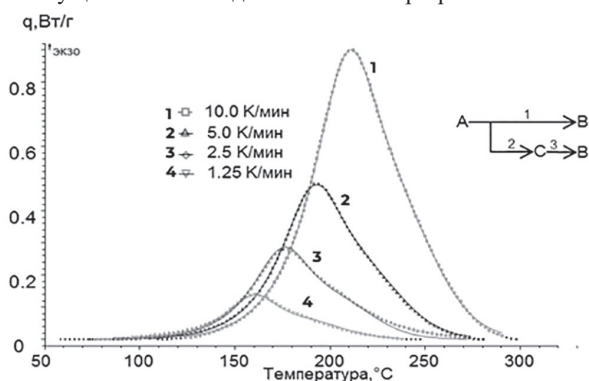


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения связующего в препреге на основе связующего ВСП-3М и гибридного наполнителя при нагреве со скоростями 10, 5, 2,5 и 1,25 К/мин: эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия).

Время гелеобразования связующего в препрегах определяли методом TMA на приборе TMA/SDTA 840^e швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при температуре 130°C в воздушной среде. Как видно из рис. 2, время гелеобразования связующего в препрегах практически одинаковое и составляет 26–27 минут.

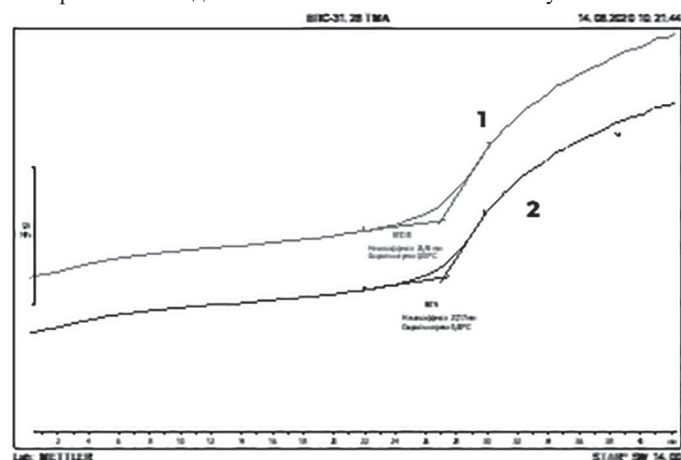


Рис. 2. Кривые TMA. Определение времени гелеобразования связующего в препреге ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

Был изучен процесс отверждения связующего ВСП-3М в препрегах ВПС-31 и ВКГ-5. Исследование проводили методом ДСК на приборе DSC1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде.

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-3М в образцах препрегов углепластиков

на их основе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) для каждого связующего были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. Для каждой стадии были рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальные множители A (1/с), энергии активации E (кДж/моль), значения порядка реакции n .

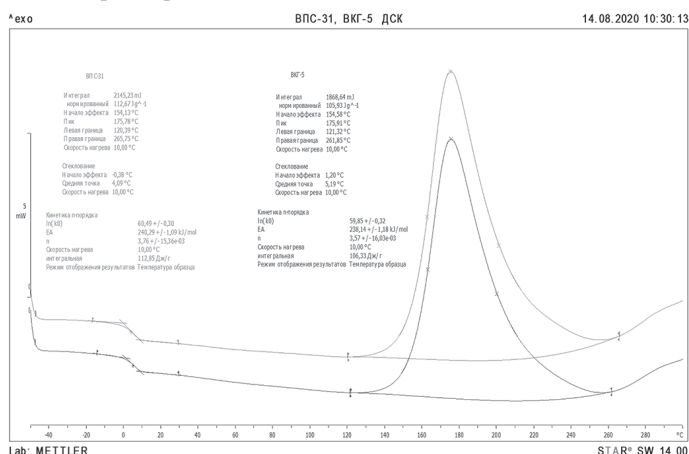


Рис. 3. Термограмма ДСК. Определение реакционной способности связующего в препрегах ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

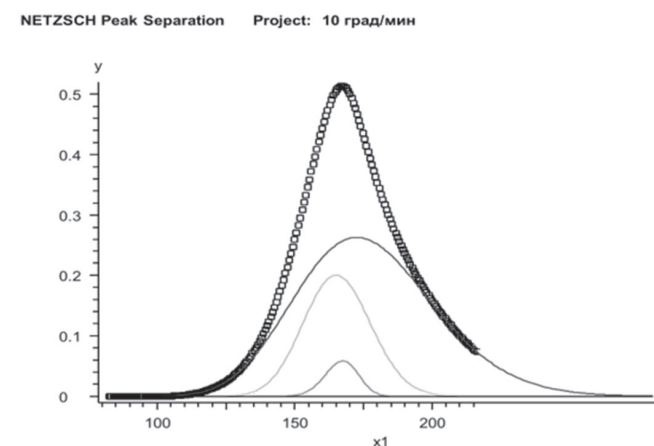


Рис. 4. Расчётные зависимости для элементарных стадий отверждения связующего ВСП-3М в препреге.

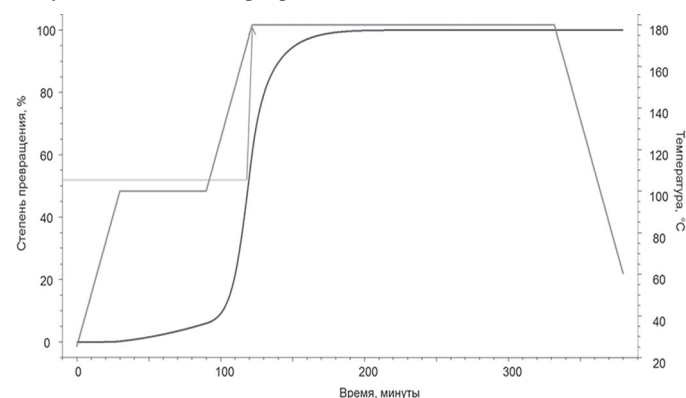


Рис. 5. Расчётная диаграмма температурно-временной зависимости степени превращения в условиях заданного технологического цикла. Стрелкой обозначена точка гелеобразования.

На основе полученных кинетических данных смоделирован режим отверждения и определено время подачи давления при формировании пластика.

Смоделированный режим отверждения был отработан на технологическом оборудовании. Была определена температура стеклования изготовленных по этому режиму образцов стеклопластика и стеклоуглепластика. Исследования проводили методом ДМА на динамическом механическом анализаторе ДМА 861^e в диапазоне температур от 25°C до 250°C со скоростью нагрева 5°C/мин в воздушной среде. Как видно из термограммы (рис. 6), температура стеклования матрицы в образцах составляет 189, 185°C.

Таблица 1. Рассчитанные кинетические параметры процесса отверждения препрегов ВПС-31 и ВКГ-5.

Препрег	Кинетическая модель элементарной стадии	Кинетические параметры реакции отверждения								
		1-я стадия			2-я стадия			3-я стадия		
		E_1 , кДж/моль	$\log(K_0)_1$	n_1	E_2 , кДж/моль	$\log(K_0)_2$	n_2	E_3 , кДж/моль	$\log(K_0)_3$	n_3
ВПС-31	Реакция n-го порядка с автокатализом	95,21	14,23	1,1	65,16	6,49	1,04	7,15	10,51	1,85
ВКГ-5	Реакция n-го порядка с автокатализом	98,22	12,46	0,99	63,13	6,47	1,03	7,90	10,74	2,02

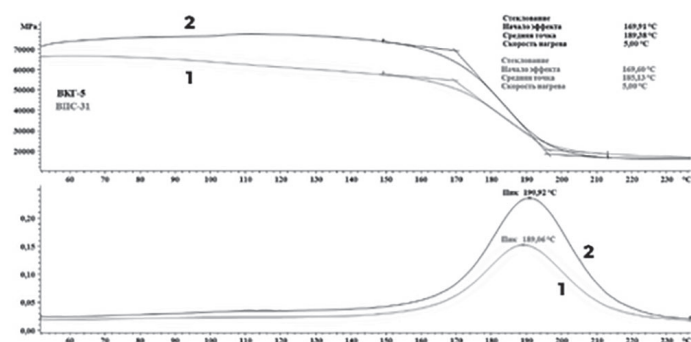


Рис. 6. Термограмма ДМА. Изменение динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь образцов стеклопластика и стеклоуглепластика от температуры: ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

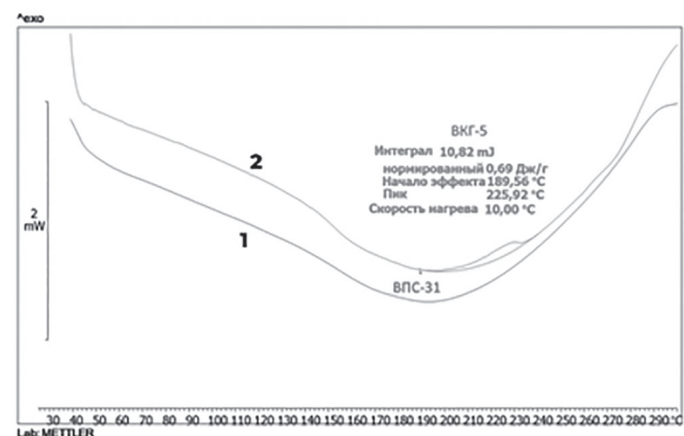


Рис. 7. Термограмма ДСК. Изменение динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь образцов стеклопластика и стеклоуглепластика от температуры: ВПС-31 (1) и ВКГ-5 (2).

Также была определена степень отверждения полимерной матрицы в пластиках. Исследование проводили методом ДСК на приборе DSC1 швейцарской фирмы METTLER TOLEDO при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде. Как видно из термограммы ДСК (рис. 7), пластики полностью доотверждены, степень доотверждения выше 97%.

Таблица 2. Результаты испытаний на изгиб образцов из одностороннего препрега для изготовления стеклоуглепластика ВПС-31 (схема укладки армирующего наполнителя [0]₁₀).

№ п/п	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Изгибающее напряжение* σ_f , МПа
1	2,18	25,16	1590
2	2,18	24,97	1580
3	2,20	25,15	1590
4	2,18	25,15	1580
5	2,24	25,08	1580

* при прогибе, равном 1,5 толщины образца

Таблица 3. Результаты испытаний на изгиб образцов из стеклоуглепластика на основе препрега ВСП-3М/гибридный наполнитель.

№ п/п	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Напряжение при разрушении σ_B , МПа
1	2,12	9,86	1310
2	2,13	9,86	1280
3	2,12	9,95	1170
4	2,12	9,94	1400
5	2,11	9,93	1230
6	2,14	9,94	1310

Были определены физико-механические свойства стеклопластика ВПС-31 и гибридного пластика ВКГ-5. Результаты испытаний приведены в табл. 2 и 3.

Заключение

По результатам экспериментальных исследований процессов отверждения связующего ВСП-3М в образцах препрегов стеклопластика и стеклоуглепластика методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) были выбраны схемы реакций отверждения, определено количество и типы реакций элементарных стадий. С использованием программы Kinetics-3.1 смоделированы процессы отверждения пластиков, спрогнозировано время гелеобразования в условиях заданного температурно-временного цикла. По смоделированному режиму были изготовлены материалы, определены их технологические свойства: модуль упругости, степень отверждения, а также физико-механические свойства.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. //Авиационные материалы и технологии. 2012. №9. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. научно-информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. N S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука. 2015. С. 275–285.
6. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
7. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панин Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расправных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. С.37–42.
8. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2016. №1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
9. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2018. N 2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 13.08.2020 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
10. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В., Большаков В.А. Войнов С.И. Влияние экспериментальных условий и способов обработки результатов ДТА и ДСК на надежность кинетических расчетов параметров процессов отверждения термореактивных препрегов // Клеи, герметики, технологии. 2018. №11. С. 33–39.
11. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC) ASTM E2160-04.
12. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials ASTM E698–05.

13. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии DIN 65467–1999.
 14. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования. ISO 11357–2:1999.
 15. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения. ISO 11357–5:1999.
 16. AITM. Airbus Industrie: Test Method Determination of the extent of cure Differential scanning calorimetry AIMS 3–0008.
 17. Антюфеева Н.В, Алексагин В.М., Железина Г.Ф., Стоянов Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 18–27.
 18. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–27.
 19. Информационные журналы для пользователей систем термического анализа METTLER TOLEDO USERCOM. №14. С. 10–12; С. 17–19; С. 27.
-

Исследование влияния первичных пластификаторов на свойства ПВХ-пластизолов для покрытий тентовых материалов

Investigation of the influence of primary plasticizers on the properties of PVC plastisols for tarpaulin coatings

А.О. ПАЩИНКО, Н.Р. ЛОТОЦКИЙ, Г.М. КОВАЛЕНКО

A.O. PASHCHINKO, N.R. LOTOTSKIY, G.M. KOVALENKO

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

kick119311@yandex.ru

В работе исследовано влияние первичных пластификаторов диоктилтерефталата (ДОТФ) и диизононилфталата (ДИНФ) на свойства пластизолов на основе микросуспензионного ПВХ для покрытий тентовых материалов. Определены показатели совместимости пластификаторов с ПВХ, их склонность к миграции, а также реологические характеристики пластизолов в процессе «созревания». Проведены исследования вязкости готовых пластизолов с варьирующимся соотношением пластификаторов при их общем содержании 60 и 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ и физико-механических показателей пленочных образцов на их основе.

Ключевые слова: покрытия для тканей, ПВХ-пластизол, первичный пластификатор, миграция пластификатора, вязкость пластизола

The paper investigated the effect of primary plasticizers dioctyl terephthalate (DOTP) and diisononyl phthalate (DINP) on the properties of plastisols based on microsuspension PVC for coating tent materials. Indicators of compatibility of plasticizers with PVC, their tendency to migration, as well as rheological characteristics of plastisols in the process of “maturation” are determined. The viscosity of finished plastisols with varying ratios of plasticizers at their total content of 60 and 70 mass parts per 100 mass parts of PVC and the physical and mechanical properties of film samples based on them were studied.

Keywords: fabric coatings, PVC plastisol, primary plasticizer, plasticizer migration, plastisol viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-41-44

Поливинилхлоридные тентовые материалы относятся к классу многослойных полимерных композиционных материалов. Высокие физико-механические показатели, устойчивость к внешним воздействиям и доступная стоимость обеспечивают им широкое применение в транспортной сфере, в строительстве, для возведения укрывных и защитных конструкций и др. В качестве основы в таких материалах используют полиэфирную или полиамидную (капроновую) ткань, на которую наносят один или несколько полимерных слоёв с одной или двух сторон.

Полимерное покрытие определяет ключевые эксплуатационные характеристики тентовых материалов: прочность, устойчивость к изгибу, воздухонепроницаемость, сопротивление многократным нагрузкам, долговечность. Получение требуемого комплекса свойств достигается за счёт оптимизации рецептуры ПВХ-пластизола, в которой пластификаторы играют определяющую роль в формировании структуры полимерной матрицы, а также в достижении требуемой прочности, гибкости и деформационных свойств готового изделия.

Россия и ряд других стран с умеренным и холодным климатом характеризуются продолжительными периодами отрицательных температур, нередко достигающих минус 30°C и ниже. В таких условиях полимерные покрытия склонны к охрупчиванию, растрескиванию и снижению адгезии к основе, что увеличивает риск механических повреждений и сокращает срок службы тентовых конструкций.

Дополнительные требования к материалам предъявляют регионы с континентальным климатом, для которых характерны значительные суточные и сезонные колебания температуры. Многократные циклы замораживания и оттаивания в этих условиях ускоряют процессы старения полимеров, способствуют миграции низкомолекулярных компонентов из полимерной матрицы и приводят к образованию микротрещин.

Особенно высокие требования к морозостойкости тентовых материалов предъявляются в транспортной сфере, а также при возве-

дении защитных и укрывных конструкций на открытом воздухе. Для этих областей критически важно, чтобы покрытия сохраняли необходимые физико-механические свойства при длительном воздействии низких и переменных температур.

Указанные факторы обуславливают необходимость поиска и разработки эффективных подходов к повышению морозостойкости покрытий на основе ПВХ. Установлено, что свойства пленок, изготовленных на основе пластизолов, изменяются в зависимости от содержания пластификаторов: с увеличением их содержания в пластизолах заметно увеличивается морозостойкость пленок. У образца, содержащего 40 масс.ч. пластификаторов, температура хрупкости составляет минус 40°C, а у образцов, содержащих 60 масс.ч. пластификаторов, температура хрупкости снижается до минус 60°C [1].

В работе [2] показано, что фталатные пластификаторы обеспечивают ПВХ-пластизолам более низкие температуры стеклования и лучшую устойчивость к многократному изгибу при низкой температуре по сравнению с тримеллитатами. Наилучшие характеристики были получены при использовании линейного фталата 1012Р, где при составе 100 масс.ч. пластификатора на 100 масс.ч. ПВХ количество циклов Bally Flex (испытания на циклический изгиб) достигало 141000, а температура стеклования (T_g) составляла минус 26°C.

В работе [3] установлено, что введение бутадие-нитрильного каучука приводит к значительному увеличению ударной вязкости ПВХ-композиций при минус 30°C.

Таким образом, улучшение низкотемпературных свойств поливинилхлоридных материалов осуществляется за счет введения специальных добавок, однако эффективность этих решений во многом определяется базовой рецептурой композиции, прежде всего типом и количеством пластификатора. В этой связи подбор оптимального соотношения используемых пластификаторов является необходимым этапом для обеспечения стабильных технологических параметров и последующего введения вторичных пластификаторов и модифицирующих добавок, направленных на повышение морозостойкости изделия. Как отмечают Вихарева с

соавторами [4], пластификатор должен обеспечивать баланс между совместимостью с полимером, эффективностью, устойчивостью к миграции и долговечностью изделий, а его пригодность определяется такими свойствами, как совместимость с полимером, малая летучесть, пластифицирующее действие при пониженных температурах, отсутствие выпотевания и экстракции.

Современная тенденция развития рецептур тентовых материалов связана с переходом от традиционных фталатных пластификаторов – дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ) – к более экологичным вариантам. В промышленности всё более широкое применение находят такие первичные пластификаторы, как диоктилтерефталат (ДОТФ) и диизононилфталат (ДИНФ). Они обладают пониженной склонностью к миграции и обеспечивают морозостойкость до минус 30°C, что особенно важно для тентовых материалов, подвергающихся атмосферному воздействию и температурным колебаниям [5].

Цель работы – исследование влияния первичных пластификаторов ДОТФ и ДИНФ на свойства ПВХ-пластизолов для создания морозостойких покрытий тентовых материалов.

При проведении исследований использовали следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки 372NF (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, константа Фикентчера 72,0±1,0, «Русвинил», Россия), пластификатор диоктилтерефталат (ДОТФ) (ТС-СХП-06/2019, «СИБУР», Россия), пластификатор диизононилфталат (ДИНФ) (ТУ 2493-005-78136798-2009, Рошальский завод пластификаторов, Россия), термостабилизатор LF-1319 (производитель Jiangsu Uniwell Chemistry Co., Ltd, Китай).

Методы исследования. Степень совместимости ПВХ-МС с пластификаторами определяли по критической температуре растворения [6], определение миграции пластификаторов – по ГОСТ 14926–81. Динамическую вязкость пластизолов в процессе созревания измеряли на вибрационном вискозиметре марки AND SV-10 (AND, Япония) при температуре 20±1°C в течение 48 часов. Динамическую вязкость пластизолов через двое суток после приготовления измеряли на вискозиметре Брукфильда марки Brookfield DV1 (Brookfield AMETEK, США) при температуре 20±1°C и диапазоне скоростей вращения насадки от 5 до 20 об/мин (стандартная насадка типа «шпиндель» №63). Образцы плёночных материалов были получены раковым способом на стекле при толщине зазора ракля 0,4 мм, желирование проводили в термошкафу при температуре 200°C в течение 10 минут. Определение прочности и относительного удлинения при разрыве для плёночных образцов прямоугольной формы шириной 10 мм и длиной 150 мм проводили на разрывной машине РМ-30-1 (ООО «Асма-прибор», Россия) при скорости движения нижнего зажима не менее 760 мм/мин в соответствии с ГОСТ 14236–81. Величину стандартного отклонения определяли по ГОСТ 14359–69.

На первом этапе исследования была установлена степень совместимости пластификаторов с ПВХ-МС методом определения критической температуры растворения при соотношении 0,1 г ПВХ-МС на 10 мл пластификатора. Совместимость пластификатора с ПВХ-МС определяет однородность структуры и стабильность свойств материала. Критическая температура растворения служит косвенным показателем уровня совместимости системы.

Степень совместимости ПВХ с пластификаторами выражают в процентах по сравнению с критической температурой растворения образцов соответствующей марки в ДБФ. Расчет проводят по формуле (1) [6]:

$$Y = \frac{a}{b} \cdot 100, \quad (1)$$

где Y – совместимость ПВХ с исследуемым пластификатором, %; a – критическая температура растворения образца ПВХ в ДБФ, °C; b – критическая температура растворения образца ПВХ в испытуемом пластификаторе, °C.

Было установлено, что критическая температура растворения ПВХ-МС в ДБФ составляет 85°C. Для пластификаторов ДОТФ и ДИНФ критические температуры растворения равны 132°C и 118°C соответственно. Совместимость, рассчитанная по формуле (1), составила 64% для ДОТФ и 72% – для ДИНФ.

На следующем этапе была проведена оценка миграции пластификаторов из ПВХ-плёнок, полученных по рецептурам, приведённым в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры ПВХ пленок.

Компонент	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
	Количество компонента, масс. ч.			
ПВХ-МС	100			
ДОТФ	60	70	–	–
ДИНФ	–	–	60	70
Термостабилизатор	3,5			

Установлено, что при температуре 70 ± 2 °C миграция ДОТФ и ДИНФ при их суммарном содержании 60 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ составила 2,60% и 1,25%, а при 70 масс.ч. – 4,22% и 1,40% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что для ДИНФ абсолютное значение показателя миграции, а также его рост при увеличении количества этого пластификатора в композиции, выражены слабее, чем для ДОТФ.

Полученные данные согласуются с общими закономерностями, описанными в работе [4]: чем ниже совместимость пластификатора с ПВХ, тем выше миграция, и увеличение содержания пластификатора способствует возрастанию миграции за счёт роста числа непрочных связей в системе полимер–пластификатор.

Такой характер поведения пластификаторов согласуется с результатами, полученными при определении критической температуры растворения: меньшая совместимость ДОТФ с данной маркой ПВХ по сравнению с ДИНФ указывает на более слабое взаимодействие молекул с полимерной матрицей, что способствует более интенсивной миграции в процессе эксплуатации.

Однако в работе [7] показано, что для плёнок на основе массового ПВХ характерна меньшая миграция ДОТФ, чем ДИНФ. Известно, что совместимость, сорбция и миграция пластификатора определяются не только природой пластификатора, но и структурными особенностями самого ПВХ: способом полимеризации, степенью кристалличности, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, поэтому параметры взаимодействия с пластификаторами должны экспериментально определяться для разных марок [8, 9].

В этой связи можно сделать предположение, что в случае ПВХ-МС в большей степени на миграцию будет оказывать влияние морфология частиц полимера.

В промышленной практике пластизолы после изготовления проходят стадию созревания, в течение которой стабилизируется вязкость и происходит релаксация структуры системы. Во время выдержки пластификатор равномерно распределяется в объеме дисперсии и проникает внутрь частиц ПВХ, обеспечивая их частичное набухание, что оказывает существенное влияние на процесс желирования. Зависимости динамической вязкости пластизолов от времени представлены на рис. 1.

Видно (рис. 1), что в процессе созревания наблюдается нелинейное изменение вязкости: на начальном этапе она возрастает, достигая пикового значения, после чего постепенно снижается и асимптотически выходит на плато.

На начальной стадии созревания происходит интенсивная диффузия пластификатора в частицы ПВХ, сопровождающаяся их набуханием и увеличением объемной доли дисперсной фазы, что приводит к росту вязкости системы. При комнатной температуре диффузионные процессы ограничены, и со временем достигается состояние насыщения частиц ПВХ пластификатором, соответствующее максимальному значению вязкости.

Дальнейшее снижение вязкости может быть связано с проявлением эффекта Фарриса, характерного для дисперсных систем с мультимодальным распределением частиц по размерам [10]. В данном случае более высокодисперсная фракция в процессе релаксации перераспределяется в межчастичных промежутках, заполняя свободный объем между более крупными частицами, что приводит к формированию более эффективной упаковки и, как следствие, к снижению вязкости.

Выход вязкости на плато свидетельствует о завершении основных процессов релаксации и структурообразования, что соответствует окончанию стадии созревания пластизола. Для обоих систем стабилизация вязкости достигается примерно через 40 ч. Это указывает на единый механизм снижения вязкости, связанный

прежде всего с перераспределением в объеме частиц дисперсной фазы, а не с типом пластификатора.

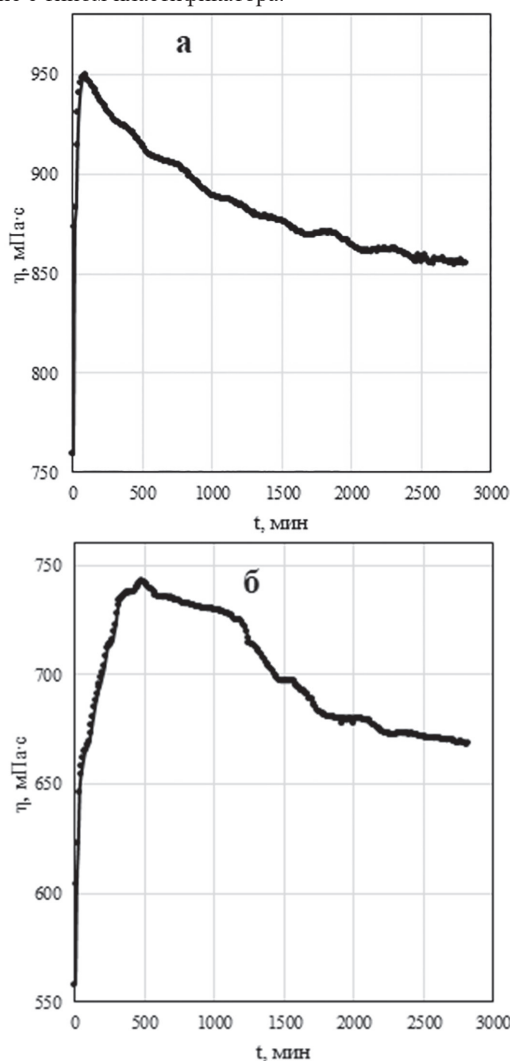


Рис. 1. Зависимость вязкости пластизоль от времени. Содержание пластификатора 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ (41,18 об.%): (а) – ДИНФ; (б) – ДОТФ.

Пиковые значения вязкости для ДИНФ и ДОТФ наблюдаются спустя 1,5 и 8 ч соответственно. Аналогичное поведение вязкости пластизола на основе микросуспензионного ПВХ и ДИНФ в процессе созревания описано в работе [11]. Авторами показано, что максимум вязкости достигался примерно через 2 часа при содержании пластификатора 50 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, тогда как в настоящем исследовании для системы с 70 масс.ч. ДИНФ на 100 масс.ч. ПВХ пик фиксируется раньше, что объясняется концентрационной зависимостью коэффициента диффузии.

Более продолжительное время, необходимое для достижения равновесной степени набухания частиц ПВХ и, соответственно, максимальной вязкости, в системе с ДОТФ обусловлено его пониженной по сравнению с ДИНФ совместимостью с ПВХ, что подтверждается результатами определения критической температуры растворения.

Зависимости динамической вязкости пластизоль от соотношения ДОТФ и ДИНФ при их общем содержании 60 и 70 масс.ч. (на 100 м.ч. ПВХ) представлены на рис. 2.

При суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. наблюдается (рис. 2 а) монотонное снижение вязкости с увеличением доли ДОТФ в смеси. Предполагается, что при суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. значительная их часть адсорбируется на активных центрах поверхности частиц ПВХ, а проникновение внутрь частиц ограничено, поэтому вязкость определяется в первую очередь свойствами дисперсионной среды, вклад набухания частиц минимален.

Диизононилфталат является более крупной и стерически затруднённой молекулой за счёт полярных групп в орто-положении, способных к экранированию друг друга. Поэтому он менее эффек-

тивно заполняет свободный объём композиции, что повышает трение между частицами и приводит к более высокой вязкости при нулевом содержании ДОТФ.

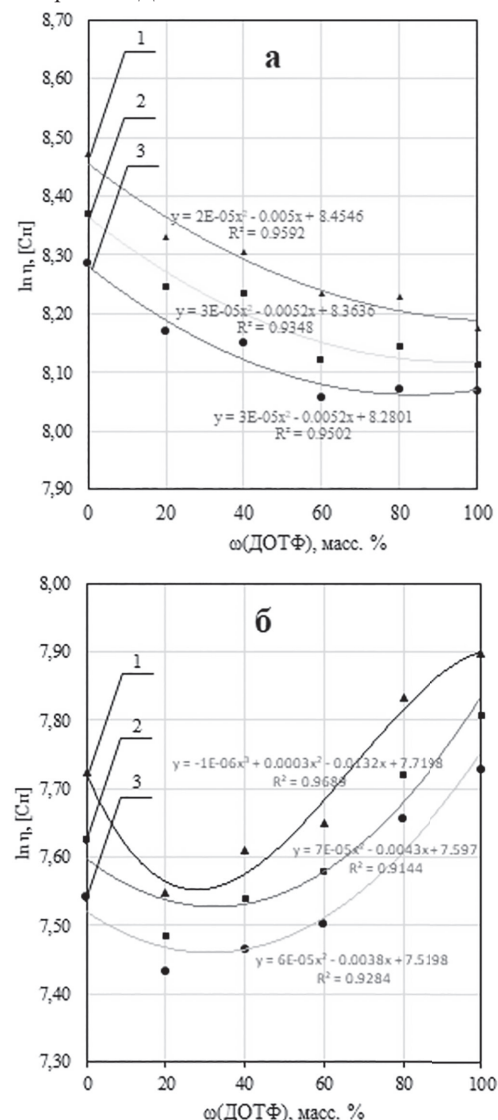


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизоль от количества ДОТФ в смеси ДИНФ + ДОТФ и скорости вращения шпинделя. Скорость вращения шпинделя, об/мин: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20. Общее содержание пластификаторов на 100 масс.ч. ПВХ: (а) – 60 масс.ч. смеси ДИНФ + ДОТФ; (б) – 70 масс.ч. смеси ДИНФ + ДОТФ.

Диоктилтерефталат обладает меньшей молекулярной массой, чем ДИНФ, и стерически открытыми полярными группами в пара-положении, что облегчает его взаимодействие с полярными связями углерод–хлор поливинилхлорида. Это приводит к снижению трения между частицами и способствует частичному разрушению агрегатов, в результате чего уменьшается вязкость.

При суммарном содержании пластификаторов 70 масс.ч. (рис. 2 б) изменение вязкости пластизоль носит сложный нелинейный характер: при увеличении содержания ДОТФ до 20 масс.% вязкость снижается до абсолютного минимума, а при дальнейшем увеличении доли ДОТФ вязкость возрастает, причём система с 100 масс.% ДОТФ обладает более высокой вязкостью, чем система с 100 масс.% ДИНФ.

При данном содержании количество пластификаторов становится достаточным как для адсорбции на активных центрах поверхности частиц ПВХ, так и для проникновения внутрь них. В этих условиях, помимо межчастичного трения, определённую роль начинает играть и набухание частиц ПВХ.

В системе с 0 масс.% ДОТФ диизононилфталат распределяется как в межчастичном пространстве, так и внутри частиц ПВХ. Добавление небольшого количества ДОТФ (20 масс.%) снижает вязкость за счёт уменьшения трения между набухшими частицами и частичного разрушения агрегатов (возникает мультимодальное распределение частиц по размерам), что приводит к выраженному

минимуму. При дальнейшем увеличении доли ДОТФ меньшие размеры молекулы обеспечивают его приоритетное проникновение внутрь частиц и более интенсивное набухание. Это приводит к росту вязкости, и в результате система с 100 масс.% ДОТФ проявляет более высокую вязкость, чем система с 100 масс.% ДИНФ.

Для пленочных образцов, изготовленных на основе данных пластизолов, были исследованы прочность и относительное удлинение при разрыве, представленные на рис. 3.

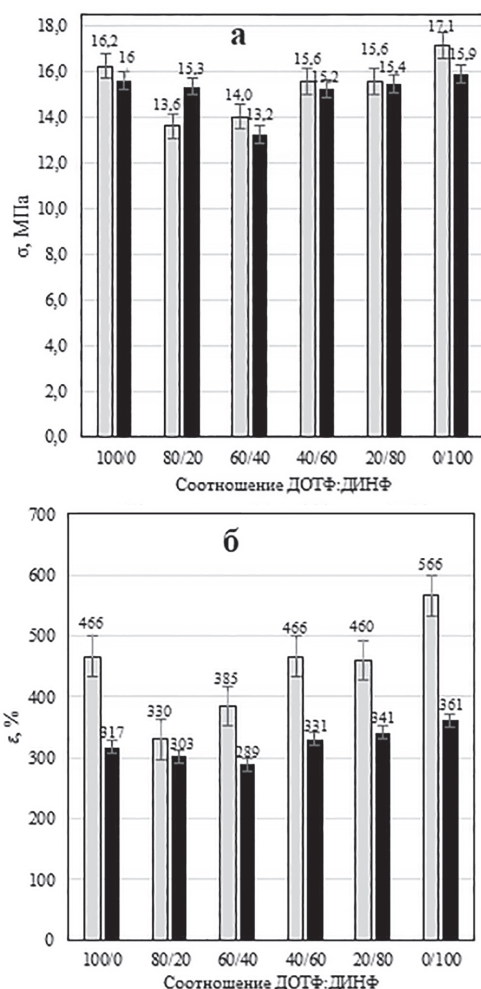


Рис. 3. Зависимость показателей прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от соотношения ДОТФ / ДИНФ в пластизолах.

Видно, что показатели прочности и относительного удлинения при разрыве (рис. 3, а и б) проходят через минимумы для обоих суммарных содержаний смеси пластификаторов.

При суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. минимальные значения прочности и относительного удлинения при разрыве наблюдаются при соотношении ДОТФ/ДИНФ = 60/40, тогда как при 70 масс.ч. минимумы соответствуют соотношению пластификаторов 80/20. Такое смещение указывает на изменение зоны пониженной совместимости пластификаторов при увеличении их общего содержания. В обоих случаях увеличение доли ДИНФ после прохождения экстремума приводит к росту прочности и относительного удлинения при разрыве, что подтверждает большую совместимость и эффективность этого пластификатора для поливинилхлоридных рецептур полимерных покрытий тентовых материалов.

Заключение

Таким образом, в работе исследована совместимость первичных пластификаторов – диоктилтерефталата (ДОТФ) и диизонилфталата (ДИНФ) – с микросуспензионным ПВХ и их влияние на реологические характеристики, миграцию и физико-механические свойства ПВХ-пластизолов для покрытий тентовых материалов.

Определено, что степени совместимости с микросуспензионным ПВХ равны 64% для ДОТФ и 72% для ДИНФ (по сравнению с диоктилфталатом).

Установлено, что миграция ДОТФ и ДИНФ при их суммарном содержании 60 масс.ч. составляет 2,60% и 1,25%, а при 70 масс.ч. – 4,22% и 1,40% соответственно.

Показано, что пик вязкости в процессе «созревания» достигается через 1,5 часа для пластизола с ДИНФ и через 8 часов для системы с ДОТФ, что отражает различия в скорости диффузии пластификаторов. Вязкость обеих систем стабилизируется через 40 часов.

Выявлено, что при суммарном содержании пластификаторов 60 масс.ч. наблюдается немонокотонное снижение вязкости с увеличением в смеси доли ДОТФ с локальными минимумами при 20 масс.% и 60 масс.% ДОТФ. При суммарном содержании пластификаторов 70 масс.ч. изменение вязкости пластизолов носит сложный нелинейный характер.

Установлено, что показатели прочности и относительного удлинения при разрыве проходят через минимумы при соотношении ДОТФ/ДИНФ = 60/40 для 60 масс.ч. и 80/20 – для 70 масс.ч. смеси пластификаторов. После прохождения этих минимумов увеличение доли ДИНФ приводит к росту физико-механических показателей, что подтверждает его более высокую эффективность для рецептур покрытий тентовых материалов.

Литература

1. Поливинилхлоридные пластизолы для гетерогенного наполного покрытия / Г.В. Рыбачук, М.К. Тимин, В.С. Смирнов [и др.] // Пластические массы. 2019. №7–8. С. 42–44. DOI 10.35164/0554-2901-2019-7-8-42-44.
2. Liu H., Chen Y., Zhu H., Ma Y., Lian C., Shi X. Influences of plasticizer molecular structure and content on flexural fatigue of soft poly(vinylchloride) // J. Vinyl Addit. Technol. 2022. T. 28, N4. P. 706–718. DOI: 10.1002/vnl.21872.
3. Zhang X., Mao Z., Zhang J. Significant improvement of the low-temperature toughness of PVC/ASA/NBR ternary blends through the concept of mismatched thermal expansion coefficient // Journal of Polymer Engineering. 2019. T. 39, N10. P. 902–908. DOI:10.1515/polyeng-2019-0192.
4. Вихарева И.Н., Кручинина П.А., Шарапова И.Т. [и др.]. Влияние физико-химических характеристик эфиров дикарбоновых кислот на их пластифицирующую способность // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2025. Т. 17, №4. С. 149–159. DOI 10.14529/chem250416.
5. Krauskopf L.G. Plasticizer structure/performance relationships // Journal of Vinyl Technology. 1993. T. 15, N3. С. 140–147. DOI: 10.1002/vnl.730150306.
6. Хорошая Е.С., Ильин С.Н. Ускоренные методы химических исследований в производстве искусственных кож и пленок. М.: Лёгкая индустрия, 1975. 285 с.
7. Tüzüm Demir A.P., Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air // Journal of Applied Polymer Science. 2012. T. 128, N3. С. 1948–1961. DOI: 10.1002/APR.38291.
8. Pepperl G. Molecular weight distribution of commercial PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2000. T. 6, N2. С. 88–92. DOI:10.1002/vnl.102299.
9. Vergnaud J.-M. Scientific Aspects of Plasticizer Migration from Plasticized PVC Into Liquids // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1983. T. 20, N1. С. 1–22. DOI: 10.1080/03602558308067734.
10. Farris R.J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data // Transactions of the Society of Rheology. 1968. T. 12, N2. С. 281–301. DOI: 10.1122/1.549109.
11. Fajardie P., Carrot C., Cassagnau P. Modeling of aging behavior for PVC plastisols containing a recycled fraction // Rheologica Acta. 2025. T. 64. С. 37–53. DOI: 10.1007/s00397-024-01480-w.

**Избирательная сорбция воды из углеводородных топлив
пористыми фильтрами-сорбентами на основе поливинилформаль**
**Selective sorption of water from hydrocarbon fuels
by porous polyvinylformal-based absorbent filters**

А.А. АКИМОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹, В.А. ЛОМОВСКОЙ^{1,2}

A.A. AKIMOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV¹, V.A. LOMOVSKOY^{1,2}

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

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

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

² A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

akimova@mirea.ru

Приведены данные по водопоглощению пористыми фильтрами на основе поливинилформаль от времени. Установлено, что максимальная сорбция воды примерно 835% достигается для пористого фильтра, полученного на основе поливинилформаль с крахмалом, а полное насыщение происходит в течение 200 с.

Изучение сорбции воды при фильтрации разработанным абсорбентом проводили для четырех различных марок углеводородных топлив. Установлено, что сорбция воды возрастает с увеличением ее содержания в углеводородном топливе. Остаточное содержание воды в топливе после сорбции не превышает 1,5% от начального, а также не более, чем 1% для каждой марки топлива, кроме дизельного топлива (около 2%), что достаточно для безопасной эксплуатации топлив.

Установлено, что полимерный пористый материал на основе поливинилформаль с крахмалом является хорошим сорбентом воды из углеводородных топлив.

Ключевые слова: поливинилформаль, пористость, сорбция, углеводородное топливо, водопоглощение

Data on the water absorption of porous filters based on polyvinyl formal over time are presented. It was found that maximum water sorption of approximately 835% is achieved for a porous filter based on polyvinyl formal with starch, with full saturation occurring within 200 seconds.

Water sorption during filtration with the developed absorbent was studied for four different grades of hydrocarbon fuels. It was found that water sorption increases with increasing water content in the hydrocarbon fuel. The residual water content in the fuel after sorption does not exceed 1,5% of the initial value, and is no more than 1% for each fuel grade except diesel fuel (approximately 2%), which is sufficient for safe fuel operation.

It was found that the porous polymer material based on polyvinyl formal with starch is a good absorbent of water from hydrocarbon fuels.

Keywords: polyvinyl formal, porosity, sorption, hydrocarbon fuel, water absorption

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-45-48

Анализ информации по эксплуатации различных видов техники показывает, что около 70% эксплуатационных отказов, сопровождающие их материальные потери и гибель людей связаны с использованием топлив, масел и специальных жидкостей (ТМЖ), не соответствующих нормативным требованиям. Одной из важных причин снижения качества и эксплуатационных свойств ТМЖ является присутствие в топливе эмульсионной воды и различных механических примесей [1–4].

Вода в углеводородных топливах практически не растворяется и присутствует в виде эмульсии с каплями различного размера. В связи с этим проблема отделения (разделения) эмульсионной воды и различных механических примесей от углеводородных топлив является одной из важных научно-технических задач, направленных на повышение их качества и снижение количества аварийных ситуаций.

Нефтепродукты, получаемые на нефтеперерабатывающих заводах, практически не содержат влаги. Однако попадание воды в топлива может произойти на разных технологических этапах – при транспортировке, хранении, заправки, или в процессе использования.

Ниже приведены данные нормативных документов о допустимом содержании воды в различных углеводородных топливах:

- топливо для реактивных двигателей марки РТ (ГОСТ 10227-2013) – содержание влаги и механических примесей: отсутствие;

- бензин авиационный марки Б 91/115 (ГОСТ 1012–2013) – содержание механических примесей и воды: отсутствие;

- бензин неэтилированный марки АИ-92 (ГОСТ 32513–2013) – содержание воды: не нормируется;

- топливо дизельное летнее ДТ (ГОСТ 32511–2013) – содержание воды: не более 200 мг/кг.

В основу процесса разделения компонентов положены основные физико-химические закономерности избирательной сорбции воды из углеводородных топлив различными химическими соединениями, фильтрами, сорбентами из полимерных материалов.

В работах [5, 6] было показано, что пористые полимерные фильтры на основе поливинилформаль (ПВФ), полученные в результате химической реакции ацетилирования поливинилового спирта (ПВС), могут быть использованы для избирательной сорбции воды из углеводородных топлив.

Пористые фильтры (сорбенты) из ПВФ с открытой пористостью являются перспективным полимерным материалом, областью применения которого является очистка углеводородных топлив от воды. Благодаря наличию в пористой структуре ПВФ-фильтра развитой поверхности из сообщающихся пор и большого количества гидрофильных полярных групп на поверхности, поливинилформаль способен избирательно поглощать воду из углеводородных топлив в достаточно большом количестве. При сорбции воды он остается практически инертным к углеводородам, входящим в

состав топлив (парафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды), и не растворяется в абсорбируемой воде [1, 2].

Целью данной работы является исследование сорбции (абсорбции) воды из углеводородных топлив различных марок и назначения, а также разделения систем «углеводородное топливо + вода» и извлечения воды из топлива с применением пористых фильтров-сорбентов на основе ПВФ.

Экспериментальная часть

Для получения пористого материала из ПВФ использовали исходное сырье в виде пены, сформованной из водных растворов ПВС. Ранее в работе [1] было показано, что для синтеза ПВФ и получения устойчивых пен рекомендуется использовать водный раствор с содержанием 10 об.% ПВС марки Mowiol 26-88 (Япония) с молекулярной массой около 68000.

Для увеличения открытой пористости структуры ПВФ в качестве вымываемого наполнителя в водный раствор ПВС вводят примерно 10 об.% водного раствора картофельного крахмала (ГОСТ Р 53876–2010).

Введение 10%-ного раствора крахмала при синтезе ПВФ приводит к формированию открыто-пористой структуры и увеличению пористости с 45% до 78% после вымывания крахмала, а сорбции воды – примерно в 2 раза по сравнению с ПВФ [6], что способствует повышению эффективности работы ПВФ-фильтров-сорбентов при отделении воды от углеводородных топлив.

Смесь водных растворов поливинилового спирта и крахмала охлаждают до 40°C. Далее проводят химическую реакцию ацеталирования ПВС при добавлении водо-метанольного раствора формальдегида (формалин технический ГОСТ 1625–2016), около 1,0 об.% ПАВ марки ОП-10 и 25 об.% раствора серной кислоты (ГОСТ 4204–77) при интенсивном перемешивании реакционной смеси со вспениванием до потери текучести.

В процессе химической реакции ацеталирования происходит образование ПВФ и выделение фазы крахмала в виде дисперсных частиц, а смесь превращается из прозрачной в молочно-белую эластичную массу.

Форму различной геометрии (пластина, цилиндр, куб и т.д.) заполняют полученной массой, закрывают герметичной крышкой и выдерживают при заданной температуре в течение 24 ч для завершения реакции ацеталирования.

В результате получают пористое изделие (фильтр-сорбент), которое извлекают из формы, а затем промывают в проточной или дистиллированной воде до нейтральной реакции промывочных вод ($\text{pH} \approx 8$).

Вымывание частиц крахмала из пористой структуры ПВФ способствует увеличению общей пористости и содержанию открытых пор, а также возрастанию сорбционной поверхности и емкости фильтров.

Пористые изделия из ПВФ после полного удаления крахмала проходят стадию сушки при 70°C в течение 24 ч.

Структуру полученных пористых материалов из ПВФ исследовали методом электронной микроскопии на автоматизированном цифровом микроскопе Carl Zeiss Smtzoom 5 (Германия).

Общая пористость материала на основе ПВФ + крахмал достигает 82%, доля открытых пор – 78% и закрытых пор – до 4% [6]. Диаметр пор в пористой структуре фильтров-сорбентов из ПВФ составляет от 22 до 37 мкм (средний диаметр примерно 30 мкм), а после вымывания частиц крахмала максимальный диаметр пор возрастает до 250–300 мкм (средний диаметр 80–90 мкм).

Основной характеристикой избирательной сорбции воды из углеводородного топлива пористым фильтром-сорбентом ПВФ является водопоглощение, которое можно рассчитать, как:

$$W_M = \frac{m_{\text{нас.ж.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $m_{\text{нас.ж.}}$ – масса насыщенного водой материала, г; $m_{\text{сух.}}$ – масса сухого материала, г.

Для исследования сорбции воды пористым материалом фильтра на основе ПВФ использовали разные марки углеводородных топлив различного назначения: РТ – топливо для самолетов дозвуковой авиации (ГОСТ 10227–2013); Б 91/115 – авиационный бензин для использования в поршневых двигателях внутреннего сгорания

(ГОСТ 1012–2013); АИ-92 – бензин предназначен для заправки автомобилей с двигателями инжекторного типа (ГОСТ 32513 – 2013) и ДТ – топливо дизельное летнее (ГОСТ 32511–2013).

Установка для процесса сорбции воды пористым ПВФ при фильтрации различных марок углеводородных топлив состоит из стеклянной воронки объемом 300 мл, стеклянного держателя для фильтра, приемной колбы объемом 1000 мл и вакуумного мембранного электрического насоса марки KNF LABOPORT SD N 860 (Германия).

Результаты и их обсуждение

Основной характеристикой для избирательной сорбции воды пористым ПВФ является водопоглощение (W_M , %), которое включает заполнение водой открытых пор и проникание воды в структуру ПВФ.

Морфология структуры пористого образца из ПВФ + Кр после промывки и сушки представлена на рис. 1.

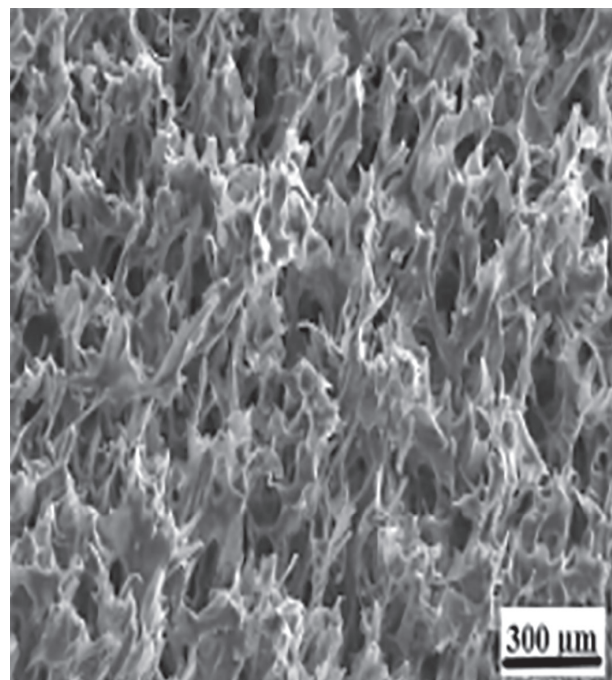


Рис. 1. Структура пористого образца на основе (ПВФ + Кр.)

В работе [6] было показано, что в основном водопоглощение (до 830%) определяется структурой ПВФ, а поглощение воды собственно полимером составляет всего около 80%. Данные по сорбции хорошо коррелируют с открытой пористостью, которая для системы ПВФ + Кр достигает примерно 78%.

На рис. 2 приведена зависимость водопоглощения пористыми образцами из ПВФ от времени.

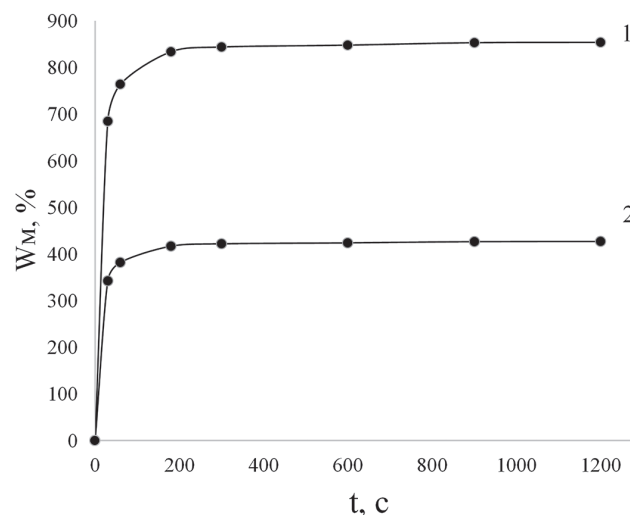


Рис. 2. Зависимость водопоглощения пористыми образцами ПВФ от времени: 1 – (ПВФ + Кр) с $P_{\text{откр}} = 78\%$, 2 – ПВФ с $P_{\text{откр}} = 58\%$.

Кривая водопоглощения для пористого ПВФ выходит на полное насыщение в течение примерно 200 с, причем максимальная

сорбция воды для ПВФ с крахмалом достигает 835% (кривая 1), а для ПВФ – 420% (кривая 2).

Таким образом, введение крахмала в виде вымываемого наполнителя приводит к увеличению пористости ПВФ фильтра и, соответственно, сорбции воды, практически в 2 раза.

Структура пористых образцов из (ПВФ + Кр) имеет бимодальное распределение пор по размерам, причем средний диаметр пор ($d_{ср}$) составляет 80–90 мкм, а диаметр больших пор достигает 250–300 мкм. Доля открытых пор: около 78%, что способствует прониканию воды в пористую структуру пористого материала и быстрому её поглощению.

Основной целью создания пористого фильтра-сорбента на основе (ПВФ + Кр) было решение задачи разделения систем «углеводородное топливо + вода» и удаление воды из топлива. Решение данной задачи необходимо для повышения качества углеводородных топлив и предотвращения различного вида аварий.

Исследовали сорбцию воды пористым образцом на основе ПВФ + Кр при фильтровании различных марок углеводородных топлив, а также модельных эмульсий с разным содержанием воды в топливе.

Модельные эмульсии готовили следующим образом: в мерный стакан наливали углеводородное топливо и к нему добавляли деионизованную воду в заданном количестве. Далее компоненты перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 800–1200 об/мин, а полученную эмульсию воды в топливе фильтровали на установке и определяли сорбционные характеристики фильтра на основе (ПВФ + Кр).

Остаточное содержание воды в углеводородном топливе определяли с использованием кулонометрического титратора Mettler Toledo C10SD (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария) по методу К. Фишера, с диапазоном измерения 1 мг/кг.

В табл. 1 представлены данные по количеству сорбированной воды ПВФ-фильтром за время около 60 с из углеводородных топлив разных марок с различным начальным содержанием воды.

Таблица 1. Количество воды, сорбированной ПВФ-фильтром (ПВФ + Кр) из углеводородных топлив с разным содержанием воды.

Начальное содержание воды в пробе, мг/кг	Количество сорбированной воды из углеводородных топлив различных марок, (m_b), мг/кг			
	РТ	Б 91/115	АИ-92	ДТ
без содержания воды	≤1	≤1	≤1	10,6*
10	≤1	≤1	≤1	10,8
20	≤1	≤1	≤1	11,4
50	1,1	1,3	1,3	14,7
100	1,3	2,4	2,1	16,9
500	3,6	4,7	4,2	20,5
1000	7,2	6,9	8,9	26,8

* в образце ДТ на начальном этапе исследования присутствовала вода в количестве 10,6 мг/кг.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод, что после сорбции воды фильтром (ПВФ + Кр) остаточное содержание воды для всех образцов углеводородных топлив составляет от 1 до 26,8 мг/кг (в среднем 1,5% от начального содержания воды), а также не более 1% для каждой марки топлива, кроме ДТ (около 2%). После фильтрации топливо соответствует требованиям ГОСТ для АИ-92 и ДТ.

На втором этапе работы исследовали абсорбцию воды пористым материалом на основе (ПВФ + Кр). В эмульсию «вода в топливе», полученную ранее для фильтрации, помещали сорбент (ПВФ + Кр) примерно на 60 с в виде параллелепипеда размером 15×15×50 мм (объемом 11,25 см³).

В табл. 2 приведены данные по содержанию воды в топливе после ее абсорбции из углеводородных топлив с разным начальным содержанием воды.

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что (ПВФ + Кр) является хорошим сорбентом воды из углеводородных топлив. Остаточное количество воды в углеводородном топливе составляет всего от 0,6 до 42 мг/кг (в среднем около 5% от начального

содержания воды для всех видов топлив). Топлива марок АИ-92 и ДТ после абсорбции соответствуют требованиям ГОСТ (32513–2013 и 32511–2013). Для топлив марок РТ и Б 91/115 необходима более глубокая очистка от воды или увеличение поверхности и объема образца-сорбента.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что фильтр-сорбент из пористого (ПВФ + Кр) обладает высокой сорбционной емкостью (примерно 835%) и является перспективным газосодержащим полимерным композиционным материалом, который может успешно использоваться для удаления воды из различных углеводородных топлив.

Таблица 2. Количество воды в топливе после абсорбции (ПВФ + Кр)-сорбентом из углеводородных топлив с разным содержанием воды.

Начальное содержание воды в топливе, мг/кг	Количество воды в топливе после абсорбции (ПВФ + Кр) из топлив различных марок, (m_b), мг/кг			
	РТ	Б 91/115	АИ-92	ДТ
без добавления воды	≤1	≤1	≤1	10,6*
10	0,7	0,6	0,6	0,9
20	1,2	1,2	1,3	1,5
50	2,9	3,0	3,0	5,6
100	5,2	5,7	5,9	9,9
500	14,7	12,2	11,7	36,8
1000	22,6	17,7	19,3	42,6

* в образце ДТ на начальном этапе исследования присутствовала вода в количестве 10,6 мг/кг.

Заключение

Основной характеристикой для избирательной сорбции воды из углеводородного топлива высокопористым фильтром из (ПВФ + Кр) является водопоглощение. Установлено, что максимальная сорбция воды из углеводородного топлива фильтром (ПВФ + Кр) достигает 835% за 200 с.

Впервые получены данные сорбции воды из углеводородных топлив разных марок при различном начальном ее содержании фильтром (ПВФ + Кр).

Показано, что остаточное содержание воды в углеводородном топливе после абсорбции составляет от 1 до 26,8 мг/кг (не более 1,5% от начального содержания воды, а также не более 1% для каждой марки топлива, кроме ДТ (2%)), что, согласно технической документации (ГОСТ 32513-2013, 32511-2013), достаточно для безопасной эксплуатации топлив.

Установлено, что (ПВФ + Кр) является хорошим абсорбером воды. Остаточное количество воды в углеводородном топливе составляет от 0,5 до 42,6 мг/кг (5% для всех видов топлив от начального содержания воды, кроме ДТ (7%)). Топливо марок АИ-92 и ДТ после абсорбции соответствует требованиям 32513–2013, ГОСТ 32511–2013).

Из полученных данных можно сделать вывод, что пористый материал на основе (ПВФ + Кр) обладает избирательной сорбцией воды и является эффективным фильтром с высокой сорбционной емкостью (по воде), что позволяет использовать его для удаления воды из углеводородных топлив различного назначения.

Литература

- Епишин Г.А. Влияние воды и механических примесей на износ прецизионных деталей дизельной топливной аппаратуры // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова. 2008. №8. С. 58–63. ISSN: 1998-6548.
- Каримходжаев Н., Сайдалиев И.Н. Влияние обводнённости топлива на надёжность работы топливной аппаратуры // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. №12(105). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14792> (дата ознакомления 15. 03.2026.)
- Тимофеев Ф.В. Развитие системы обеспечения сохранности качества нефтепродуктов на трубопроводном транспорте // Вести газовой науки: науч.-тех. сб. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2020. №2 (44). С. 73–78.

4. Купкенов Р.Р., Аберкова А.С., Дубовой Е.С. Контроль чистоты нефтепродуктов при транспортировке по магистральным нефтепродуктопроводам // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. №3. С. 342–352. DOI: 10.28999/2541-9595-2019-9-3-342-352.
 5. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Пенообразование растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой в воде // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16, №4. С. 337–344. DOI: 10.32362/2410-6593-2021-16-4-337-344.
 6. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние вымываемого наполнителя на параметры пористой структуры и сорбцию воды фильтрами из поливинилформальа // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57, №2. С. 1–5. DOI: 10.31857/S0040357123020021.
 7. Мельников Д.М., Якимова М.А. Разработка методики лазерного экспресс контроля содержания воды в дизельных топливах // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2016. №11. С. 76–87. DOI: 10.7463/1116.0850196.
 8. Думболов Д.У., Ляпич Е.Н., Суслин М.А., Зайцева. А.А. Применение электрометрического метода для определения содержания свободной воды в топливах для реактивных двигателей // Химия и технология топлив и масел. 2021. №1. С. 42–45. DOI: 10.32935/0023-1169-2021-623-1-42-45.
-

Технологическая концепция и технические средства для комплексной переработки техногенных полимерсодержащих материалов

Technological concept and technical means for complex processing of technogenic polymer-containing materials

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

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

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

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

³ ООО «Экоцентр «Черноземье», Белгород, Россия

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

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

² Ecocentre Chernozemye LLC, Belgorod, Russia

³ Ecocentre Chernozemye LLC, Belgorod, Russia

⁴ A.A. Ugarov Stary Oskol Technological Institute (branch) of the National University of Science and Technology MISIS, Stary Oskol, Russia

inventor.konf@yandex.ru

В статье представлена разработанная и реализованная на производственной площадке ООО «ТК «Экотранс» технологическая концепция комплексной переработки техногенных материалов, обеспечивающая взаимосвязь и рециклинг материальных и энергетических ресурсов. Для реализации данной концепции разработаны патентозащищенные конструкции технологических модулей для переработки техногенных полимерных материалов с различными физико-механическими характеристиками и производства полимерсодержащих смесей различного технологического назначения.

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

The article presents the technological concept of integrated processing of man-made materials, developed and implemented at the production site of TC Ecotrans LLC, which ensures the interconnection and recycling of material and energy resources. To implement this concept, patent-protected designs of technological modules have been developed for processing man-made polymer materials with various physical and mechanical characteristics and for the production of composite mixtures for various technological purposes.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-49-52

Введение

В настоящее время в России накоплено свыше 60 млрд тонн твердых коммунальных отходов (ТКО), и ежегодно в стране образуется более 8,5 млрд тонн промышленных и коммунальных отходов [1].

В Белгородской области ежегодно образуется около 4 млн м³ отходов (рис. 1, 2), около 15% которых подвергаются переработке и утилизации [2].

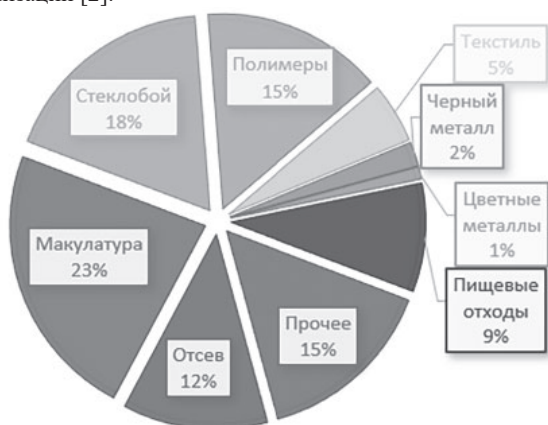


Рис. 1. Морфологический состав твердых коммунальных отходов в Белгородской области.

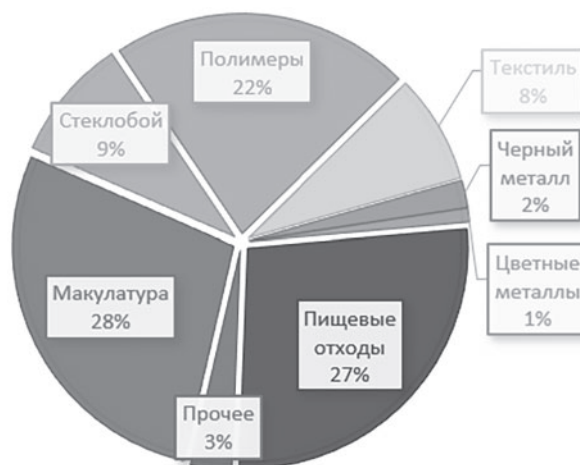


Рис. 2. Процентное содержание отходов по группам после сортировки («хвосты»).

Представленные ниже концептуальные положения разработки и создания ресурсо-энергосберегающих технологий комплексной переработки техногенных материалов и получения из них продукции различного назначения (рис. 3) базируются на исследованиях коллектива научно-исследовательской лаборатории ресурсо-энергосберегающих технологий, оборудования и комплексов (НИЛ РЭТОК)

Управления научно-исследовательских работ БГТУ им. В.Г. Шухова и научно-производственном опыте ООО «ТК «Экотранс», ООО «Экоцентр «Черноземье» и других структур [3–11].

Разработанная концепция предусматривает четыре основных технологических блока (рис. 3):

I – постадийная переработка техногенных полимерных материалов (ТПМ) с получением различных видов вторичного сырья и последующим производством продукции;

II – комплексная переработка базальтовых волокнистых отходов с получением классифицированных фиброполнителей, механоактивированных добавок и фиброгранулята;

III – низкотемпературная термолизная технология ($T \leq 500^\circ\text{C}$) переработки органических ТКО;

IV – гомогенизация гетерогенных компонентов для получения полимерсодержащих смесей различного технологического назначения.

Перед реализацией основных технологических процессов предусмотрена предварительная подготовка исходных органических и минеральных техногенных материалов для их дальнейшей переработки, включающая классификацию, сушку, измельчение, компактирование и другие технологические операции.

Одним из основополагающих агрегатов указанной технологии переработки ТПМ является роторно-центробежный агрегат комбинированного действия (РЦА КД) [12].

В рамках разрабатываемой НИЛ РЭТОК ресурсосберегающей технологии постадийной переработки ТПМ с получением различных видов исходного вторичного сырья и дальнейшего получения товарной продукции предусмотрены следующие варианты технического исполнения РЦА КД:

Стадия I – получение в первой камере РЦА КД крупнозернистых или пластинчатых ТПМ $d_1 = (3 \div 10) \cdot 10^{-3}$ м, $l = (15 \div 20) \cdot 10^{-3}$ м. Данный вид сырья является основным компонентом смеси, получаемой в двухкамерном смесителе [13]. Произведённый при дальнейшем формовании полимерсодержащих смесей в шнековом экструдере гранулят используется для получения товарной про-

дукции: добавок в асфальтобетон, труб технического назначения, плёночных упаковочных материалов, профилей различной конфигурации, плитки и др.

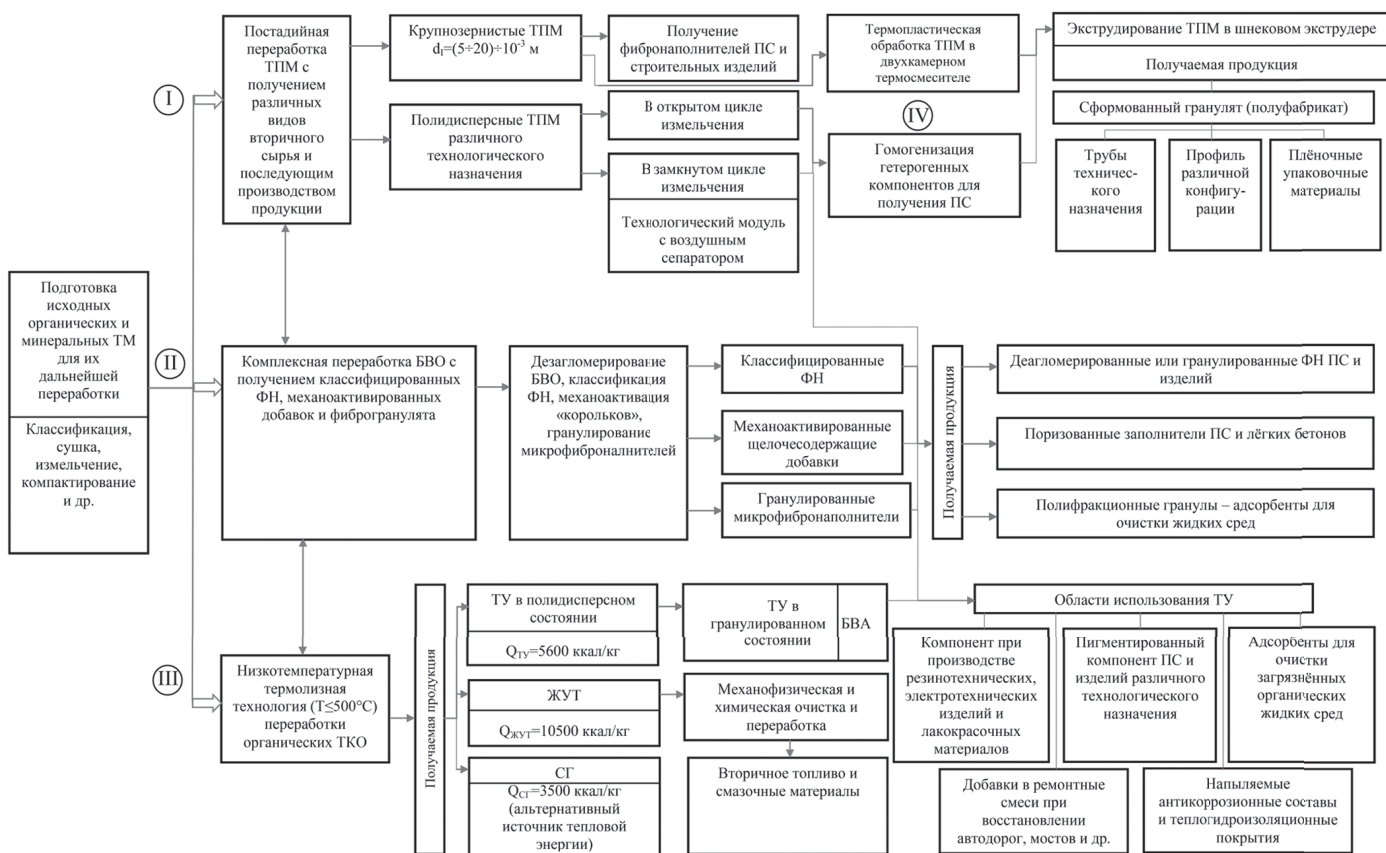
Стадия II – получение полифракционных тонкоизмельчённых $d_{II} = (0,9 \div 3) \cdot 10^{-3}$ м ТПМ во второй камере РЦА КД, последующая их гомогенизация с гетерогенными техногенными компонентами (фиброполнителями из базальтовых волокнистых отходов, техническим углеродом, пластификатором и др.) в рециркуляционном смесителе [14] и экструдирование для получения гранулята.

Тонкоизмельчённые ТПМ, полученные в технологическом модуле с РЦА КД [12], работающем по замкнутому циклу измельчения с классификатором или сепаратором, используются в качестве наполнителя сухих строительных смесей для получения строительных изделий.

На основании проведённых теоретических и экспериментальных исследований нами разработан технологический модуль для постадийного измельчения материалов [12].

Технологический модуль постадийного измельчения органических и минеральных материалов состоит из сопряжённых последовательно пресс-валкового уплотнителя (1), роторно-центробежного агрегата (2) комбинированного действия, питателя-гомогенизатора (3) добавок и воздушного сепаратора (4) рециркуляционного действия (рис. 4).

Исходные полимерные отходы – полиэтиленгерафталат, полиэтилен высокой плотности, полипропилен, полистирол и др. – подаются в приёмный бункер (10) пресс-валкового уплотнителя (1) на вращающиеся навстречу друг другу шипованные валки (9), которые их захватывают и предуплотняют. Затем материал через загрузочное отверстие поступает в первую камеру измельчения (5) роторно-центробежного агрегата (2). В камере (5) техногенное сырьё измельчается фрезерным ротором (8) до частиц размером $d_1 = (3 \div 10) \cdot 10^{-3}$ м. Под действием разряжения, создаваемого во второй камере измельчения (6), материал попадает внутрь перфорированного барабана (15). Внутри второй камеры материал



ТМ – техногенные материалы

ТПМ – техногенные полимерные материалы

РЦА КД – роторно-центробежный агрегат комбинированного действия

ПС – полимерсодержащие смеси

РС КД – Рециркуляционный смеситель комбинированного действия

БВО – базальтовые волокнистые отходы

ФН – фиброполнители

ВЦА КД – вибро-центробежный агрегат комбинированного действия

ТКО – твёрдые коммунальные отходы

БВА – барабанно-винтовой агрегат

ТУ – технический углерод

ЖУТ – жидкое углеводородное топливо

СГ – синтетический газ

Рис. 3. Схема реализации ресурсосберегающих технологий и оборудования для энергоэффективной переработки техногенных полимерных материалов и получения инновационной продукции.

измельчается центральной цилиндрической иглофрезой (14) и малыми цилиндрическими иглофрезами (16) до размера частиц $d_{\Pi} = (0,9 \div 3) \cdot 10^{-3}$ м. Одновременно питателем-гомогенизатором (3) вводятся минеральные материалы в виде тонкодисперсных добавок (например, микрофибронеполнители или пигменты). Добавки вместе с измельчаемым материалом попадают во вторую камеру измельчения (6).

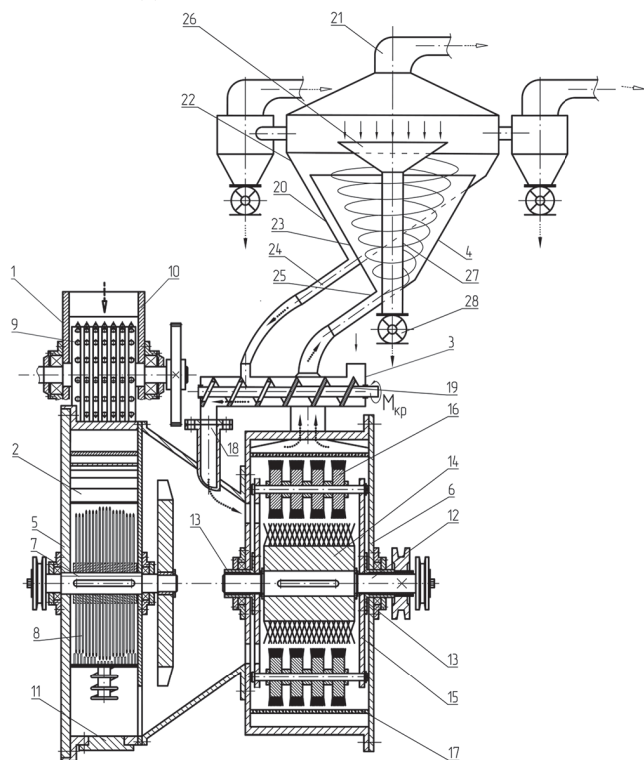


Рис. 4. Технологический модуль постайдийного измельчения органических и минеральных материалов: 1 – пресс-валковый уплотнитель; 2 – роторно-центробежный агрегат комбинированного действия; 3 – питатель-гомогенизатор добавок; 4 – воздушный сепаратор рециркуляционного действия; 5, 6 – камеры измельчения; 7 – вал; 8 – фрезерный ротор; 9 – шипованные валки; 10 – приёмный бункер; 11 – крышка; 12 – вал; 13 – полые валы; 14 – иглофрезы; 15 – барабан; 16 – малые цилиндрические иглофрезы; 17 – сетка; 18 – патрубок; 19 – шнек; 20 – корпус; 21 – аспирационный патрубок; 22, 23, 26 – конус; 24 – возвратный патрубок; 25 – нагнетательный патрубок; 27 – выгрузочный патрубок; 28 – дозатор готовой продукции.

Измельченный материал по нагнетательному патрубку (25) поступает в сепаратор (4). Наиболее крупные частицы ($d_{\text{рец}} = (2 \div 4) \cdot 10^{-3}$ м) смеси возвращаются на доизмельчение через возвратный патрубок (24). Тонкодисперсные частицы исходного материала ($d_k < 2 \cdot 10^{-3}$ м) поступают в выносные элементы циклонного типа. Пылевидная фракция ($d_{\Pi} \leq 10^{-4}$ м) измельченного материала выводится в аспирационный патрубок (21).

Использование предложенной конструкции технологического модуля постайдийного измельчения позволяет перерабатывать материалы с различными физико-механическими характеристиками и физико-химическими свойствами.

С целью расширения функциональных возможностей технологического оборудования (получения порошкообразных ТПМ, приготовления полимерсодержащих смесей, а также автономности работы отдельных блоков технологических модулей) необходима разработка специального оборудования для комплексной переработки техногенных материалов.

На основании проведённых теоретических и экспериментальных исследований нами разработан технологический модуль для диспергирования и смешения изотропных и анизотропных материалов (рис. 5) [15].

Технологический модуль содержит расположенные горизонтально и последовательно блок диспергирования «А» основного изотропного или анизотропного материала, соединённый посредством цилиндрической камеры блока предварительного смешения «В» всех компонентов композиционной смеси с блоком окончательного смешения «С» материалов.

Технологический модуль для диспергирования и смешения изотропных и анизотропных материалов работает следующим образом. Исходный основной материал композиционной смеси (полимерные отходы) загружается в приёмную воронку (1), закреплённую на цилиндрическом корпусе (2). Затем материал захватывается геликоидальной лопастью (4) и направляется в рабочую зону роторного измельчителя. Материал измельчается (до размера частиц ($d_{\text{дисп}} = (0,5 \div 2) \cdot 10^{-3}$ м) за счёт сдвигового воздействия в пазах вращающегося ротора и в продольных каналах цилиндрической оболочки. Далее измельченный материал поступает в камеру предварительного смешения «В» смеси, где гомотенизируется с добавками, подаваемыми из шнекового питателя. Предварительная гомотенизация композиционной смеси реализуется в цилиндрическом корпусе с ассиметрично закреплёнными на горизонтальном валу (3) двумя двухзаходными геликоидными лопастями (14, 15).

Для повышения качества полимерсодержащей смеси используется высокоскоростное окончательное смешение компонентов по замкнутому контуру в торообразной камере блока «С». Воздушно-материальный поток по заданному направлению поступает в отсек (I), осуществляя вращательное движение в направлении вращения активаторного колеса (16), расположенного в отсеке II. За счёт разряжения, создаваемого лопастями (17) активаторного колеса, смесь поступает в торообразный корпус. Выгрузка готовой композиционной смеси осуществляется через выгрузочное отверстие (18).

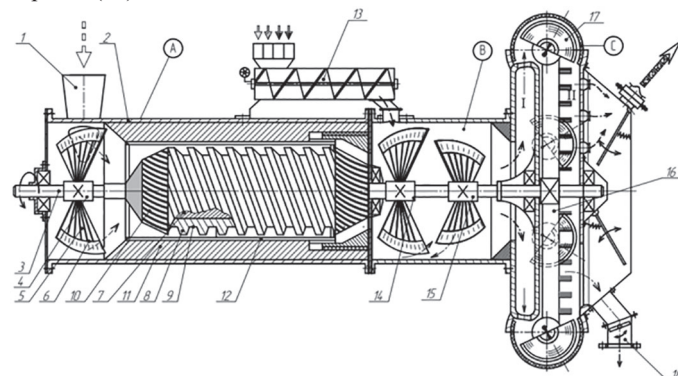


Рис. 5. Технологический модуль для диспергирования и смешения изотропных и анизотропных материалов: 1 – приемная воронка; 2 – цилиндрический корпус; 3 – горизонтальный вал; 4 – нагнетающая двухзаходная геликоидальная лопасть; 5 – винтообразные стержни; 6 – дугообразные пластины; 7 – цилиндрический ротор; 8 – оболочка ротора; 9 – пазы; 10 – захватывающие дугообразные пластины; 11 – съемная цилиндрическая оболочка статора; 12 – каналы; 13 – шнековый питатель добавок; 14, 15 – двухзаходные геликоидальные лопасти; 16 – активаторное колесо; 17 – лопасти; 18 – выгрузочное отверстие.

Технологический модуль обладает следующими конструктивно-технологическими преимуществами:

- обеспечивает энергоэффективность процесса диспергирования природных и техногенных материалов при использовании широкого диапазона силовых нагрузок (раскалывающих, разрывающих, изгибающих, истирающих и других, а также различных их сочетаний);
- повышает качество композиционных смесей за счет интенсификации постайдийных процессов диспергирования материалов в роторном измельчителе, гомотенизации их гетерогенных компонентов при предварительном смешении и пневмомеханическом внутреннем рециклинге полимерсодержащих смесей в едином технологическом модуле;
- обеспечивает возможность использования технологического модуля при реализации ресурсосберегающих технологий как в его комбинированном состоянии, так и по отдельным блокам («А»; «В»→«С»; «А»→«В»→«С»). Это расширяет возможности его использования как в малотоннажных, так и в крупнотоннажных инновационных производствах конкурентоспособной продукции из техногенных полимерсодержащих сырьевых материалов.

Проведённые нами научно-технические разработки по созданию технологической концепции комплексной переработки техногенного

сырья и технологических модулей для её реализации позволяют комбинировать технологические процессы измельчения и смешения сырья, обеспечить рециклинг энергетических ресурсов в рамках нескольких технологических комплексов на базе ООО «ТК «Экотранс», расширить номенклатуру получения вторичного сырья и произведённых изделий с его использованием.

Выводы

В результате проведённых научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок получены следующие результаты:

Разработана технологическая концепция комплексной переработки техногенных материалов в условиях производства ООО «ТК «Экотранс». Реализация данной концепции обеспечивает взаимосвязь и рециклинг материальных и энергетических ресурсов, что повышает энергоэффективность переработки отходов и получения энергии для внутренних нужд предприятия.

Разработан патентозащищённый технологический модуль постадийного измельчения органических и минеральных материалов, реализующий замкнутый цикл измельчения, что обеспечивает новые технологические возможности для получения различных видов продукции из ТПМ: уплотнённых и перфорированных материалов с низкой объёмной плотностью ($\rho_{\text{ТПМ}} \leq 400 \text{ кг/м}^3$); полимерного флекса ($d_f \leq 10^{-2} \text{ м}$); мелкозернистого наполнителя ($d_{\text{II}} \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) композиционных смесей различного назначения.

Создана и защищена патентом конструкция технологического модуля для диспергирования и смешения изотропных и анизотропных материалов. Использование данного модуля позволяет производить порошкообразные полимерные материалы, композиционные смеси на их основе, а также обеспечивать как постадийность процессов диспергирования и смешения, так и автономность работы отдельных блоков технологического модуля.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках национального проекта «Наука и университет» по созданию новой лаборатории «Разработка, исследования и опытно-промышленная апробация наукоемких технологий и технических средств для производства полимерсодержащих композиционных смесей и изделий из техногенных органоминеральных компонентов» (проект FZWN-2024-0002) с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Литература

1. Росприроднадзор: офиц. сайт. URL: <https://rpn.gov.ru> (дата обращения: 12.06.2026).
2. Белгородский опыт: принципы эффективности обращения с отходами // РБК Черноземье. URL: <https://chr.plus.rbc.ru/news/62833f6d7a8aa9a69ec02853> (дата обращения: 12.06.2026).
3. Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Оболонский В.В., Горягин П.Ю., Гаевой А.П. Научно-техническая разработка ресурсоэнергосберегающей технологии с роторно-центробежным агрегатом комбинированного действия // Пластические массы. 2025. №6. С. 52–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-52-56.
4. Глаголев С.Н., Шеин Н.Т., Севостьянов В.С. [и др.]. Технологии комплексной переработки твердых коммунальных отходов // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24, №12. С. 11–15. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-11-15.
5. Севостьянов М.В., Агеева М.С., Севостьянов В.С. [и др.]. Высокотехнологичное оборудование и технологии для производства композиционных смесей с техногенными компонентами // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2024. №7. С. 98–110. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-7-98-110.
6. Проценко А.М. Интенсификация процессов гомогенизации смесей в рециркуляционном смесителе // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2024. Т. 30, №2. С. 346–357. DOI: 10.17277/vestnik.2024.02.pp.346-357.
7. Sevostyanov M.V., Shein N.T., Sevostyanov V.S., Obolonskiy V.V., Protsenko A.M., Goryagin P.Yu., Babukov V.A. Development and study of equipment for comprehensive processing of technogenic polymer-containing materials // Russian Engineering Research. 2025. Vol. 45, N10. P. 1440–1444. DOI: 10.3103/S1068798X25702259.
8. Sevostyanov M.V., Osokin A.V., Protsenko A.M. Efficiency of granulation of production fibrous wastes due to their precompression // BIO Web of Conferences. 2024. P. 00033. DOI: 10.1051/bio-conf/202410300033.
9. Shkarpetkin E.A., Protsenko A.M. Studies of the Influence of the Planetary Mixer Design and Technological Parameters on the Quality of Mixtures // Industrial and Civil Construction 2022: ISCICC: International Scientific Conference Industrial and Civil Construction, Belgorod, 18–19.01.2022. Vol. 436. Belgorod: Springer Nature Switzerland AG, 2024. P. 220–226. DOI 10.1007/978-3-031-44432-6_28.
10. Севостьянов В.С. Уральский В.И., Сиваченко Л.А., Проценко А.М. Машины и агрегаты адаптивного действия для селективной переработки природных и техногенных материалов. Белгород: Белгородский государственный технологический университет, 2024. 351 с. ISBN 978-5-361-01376-0.
11. Уральский В.И., Севостьянов В.С., Синеца Е.В., Уральский А.В. Центробежные помольные агрегаты для тонкого измельчения материалов / Белгород: Изд-во БГТУ. 2024. 368 с. ISBN 978-5-361-01348-7.
12. Пат. 2834371 РФ. МПК В02С 18/00. Технологический модуль постадийного измельчения органических и минеральных материалов / Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Севостьянов М.В., Ключев С.В., Горягин П.Ю., Оболонский В.В.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова; № 2024120112; заявл. 17.07.2024; опубл. 06.02.2025, Бюл. № 4. – 14 с.
13. Севостьянов В.С., Шеин Н.Т., Оболонский В.В. [и др.]. Ресурсосберегающая технология комплексной переработки техногенных полимерных материалов и технические средства для её реализации // СТИН: ежемесячный научно-технический журнал. 2024. №9. С. 27–30. EDN PHWEFX.
14. Евразийский патент 046589 В1. МПК В01F33/81 (2022.01), В01F27/1143 (2022.01). Рециркуляционный смеситель комбинированного действия: № 202300027, заявл. 05.04. 2023, опубл. 27.03.2024 / Глаголев С.Н., Севостьянов В.С., Проценко А.М., Севостьянов М.В., Ключев С.В., Шамгулов Р.Ю.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – 19 с.
15. Пат. 2853333 РФ. МПК В02С 18/00. Технологический модуль для диспергирования и смешения изотропных и анизотропных материалов / В.С. Севостьянов, А.П. Гаевой, М.В. Севостьянов, А.В. Шаталов, В.А. Шаталов, А.М. Проценко, П.Ю. Горягин; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова; № 2025115913; заявл. 09.06.2025; опубл. 23.12.2025, Бюл. № 36. – 20 с.