

2023

5-6

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

В этом номере журнала представлена подборка статей коллектива авторов из Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), посвящённая 130-летию со дня рождения выдающегося русского ученого Сергея Николаевича Ушакова (1893–1964), который в 1929 году основал в Ленинграде первую в СССР и первую в мире кафедру технологии пластмасс.

Юбилей			
◇ Сохраняя традиции научной школы. К 130-летию со дня рождения С.Н. Ушакова. <i>Н.А. Лавров</i>	3	◇ Исследование влияния полых корундовых микросфер на физико-механические характеристики пенополиимидов. <i>А.С. Родин, Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров</i>	34
◇ Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров. <i>Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев</i>	8	◇ Применение микросфер для регулирования свойств полимерных композиционных материалов. <i>Я.В. Старшова, Д.А. Панфилов</i>	37
◇ Изучение эффективности магний-цинкового стабилизатора на основе пентаэритрита при переработке поливинилхлорида вальцево-каландровым методом. <i>Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев, В.Е. Ситникова, В.Г. Ксенофонтов, М.С. Самсонова</i>	12	◇ Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата. <i>Г.О. Сторожек, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров, И.М. Дворко</i>	41
◇ Материалы, применяемые в фотополимеризующихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия. <i>А.А. Муравский, Ю.Б. Нефедова, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров</i>	17	◇ Биоактивные композиции на основе (со)полимеров N-винилсукцинимид, поливинилового спирта и их полимераналогов. <i>Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров</i>	44
◇ Применение диоксида титана в качестве наполнителя для регулирования свойств эпоксидно-новолачных пенопластов. <i>Д.А. Панфилов, В.М. Кузьминых, Р.С. Орехов, Н.А. Павлов И.М. Дворко, М.Д. Рудакова</i>	22	Синтез и технология	
◇ Исследование влияния полиэфирамидов на основе вторичного ПЭТ на процесс отверждения и свойства эпоксидных заливочных композиций. <i>Ю.В. Полякова, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров</i>	27	◇ Влияние амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида в водно-органической эмульсии. <i>И.Р. Арифиллин, О.А. Казанцев, М.В. Савинова, Е.А. Лаптева, В.А. Комаров, М.Н. Чубенко</i>	48
◇ Получение полиэфирамидов на основе вторичного ПЭТ и низкомолекулярного амина. <i>Ю.В. Полякова, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров</i>	31	Сырьё и вспомогательные материалы	
		◇ Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена высокой плотности и различных типов углеродсодержащих наполнителей. <i>Х.В. Аллахвердиева, Н.Т. Кахраманов, Э.В. Дадашева</i>	53

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.т.н. Т.И. Андреева	д.х.н., академик АН Узбекистана С.Ш. Рашидова
д.х.н., проф. Н.И. Прокопов	инженер П.А. Астахов	
	д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина	д.х.н., академик НАН Азербайджана Р.Г. Ризаев
ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР	д.т.н., проф. Е.С. Бокова	д.т.н. В.И. Соколов
д.т.н., проф. В.В. Коврига	к.т.н. М.И. Горилловский	д.х.н., проф., академик РАН П.А. Стороженко
	д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев	д.т.н. А.Н. Трофимов
ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА	д.т.н., проф. Э.Л. Калинин	д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова
д.т.н., проф. В.В. Абрамов	к.т.н. М.Л. Кацевман	д.х.н., проф. А.Е. Чалых
д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов	д.х.н., проф. М.Л. Кербер	д.х.н. К.В. Ширшин
	д.т.н., проф. А.А. Кульков	д.х.н., проф. М.И. Штильман
	к.х.н. В.И. Машуков	
	д.х.н., проф. А.В. Навроцкий	
	д.х.н., проф., академик РАН И.А. Новаков	

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига
М.С. Буренко
А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Подписано в печать 30.06.2023 г.

Формат 60x90/8

Печать цифровая

Уч.-изд. листов 10

Тираж 500 экз.

Заказ 443

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

тел.: +7 495 478-10-78

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Сохраняя традиции научной школы. К 130-летию со дня рождения С.Н. Ушакова

Preserving the traditions of the scientific school. To the 130th anniversary of the birth of S.N. Ushakov

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия
St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Russia
lna@lti-gti.ru

Проанализированы этапы формирования научной школы химической технологии пластмасс в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете). Показаны основные направления, результаты научной и педагогической деятельности, тематика исследований.

Ключевые слова: научная школа, научные направления, химическая технология пластмасс, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

The stages of formation of the scientific school of chemical technology of plastics at the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) are analyzed. The main directions, results of scientific and pedagogical activity, research topics are shown.

Keywords: scientific school, scientific directions, chemical technology of plastics, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-3-7

16 сентября 2023 года исполняется 130 лет со дня рождения выдающегося русского ученого, члена-корреспондента АН СССР, дважды лауреата Государственных премий СССР, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, заслуженного изобретателя РСФСР, профессора, доктора технических наук Сергея Николаевича Ушакова (1893–1964).

Сергей Николаевич в 1929 году основал в Ленинграде первую в СССР и первую в мире кафедру технологии пластмасс. Он являлся одним из основателей и первых руководителей НИИ пластмасс, НИИ полимеризационных пластмасс, Института высокомолекулярных соединений АН СССР.



Член-корреспондент АН СССР,
профессор С.Н. Ушаков

Основным местом работы С.Н. Ушакова был Ленинградский технологический институт. С момента создания и до 1959 года он был заведующим кафедрой химической технологии пластмасс, стал основателем научной школы кафедры, инициатором многих выполняемых на кафедре фундаментальных исследований. Уже в конце 20-х годов С.Н. Ушаков начал работать над созданием учебников и монографий по технологии пластмасс. В 1929 г. была опубликована монография [1] о получении и применении искусственных смол. Но главными в научной деятельности С.Н. Ушакова стали работы в области синтеза, полимеризации, сополимеризации виниловых соединений и проведения реакций в цепях полученных

полимерных продуктов. В научных кругах С.Н. Ушаков особенно известен как автор фундаментальной двухтомной монографии по синтезу поливинилового спирта и его производных [2].

Насущные проблемы медицины привели к возникновению в середине XX века новой области науки – химии биомедицинских полимеров, одним из направлений которой является синтез полимерных лекарственных веществ. Основные научные положения нового направления были сформулированы С.Н. Ушаковым [3]. Он исходил из способности биологически активных веществ (БАВ) сохранять фармакологическую активность при их химическом взаимодействии с водорастворимыми полимерами. При этом открывались возможности получения качественно новых, более эффективных лекарств, обладающих пролонгированным действием и высоким терапевтическим индексом при более низкой токсичности.

По инициативе С.Н. Ушакова на кафедре были начаты научные исследования по получению полимеров – носителей биологически активных веществ на основе N-винилсукцинимида (ВСИ). Эти работы были продолжены и получили развитие в последующие годы.

Об истории кафедры, ее сотрудниках, формировании научной школы, результатах педагогической деятельности опубликовано достаточно много статей [4–14]. В этой статье рассмотрены направления научной деятельности кафедры на разных этапах ее развития.

Первые тридцать лет в истории кафедры можно охарактеризовать как годы становления и формирования научно-педагогической школы. Под руководством Сергея Николаевича и на основании разработанных им оригинальных технологических процессов в промышленности СССР было организовано около 20 новых производств. Помимо решения практических задач, С.Н. Ушаков осуществлял научное руководство и был инициатором многих выполняемых на кафедре фундаментальных исследований. Сергеем Николаевичем с сотрудниками изучены процессы сополимеризации различных сложных виниловых эфиров с ненасыщенными кислотами, а также различных акрилатов со сложными виниловыми эфирами, аллилацетатами, замещенными стиролами; предложены новые методы расчета констант сополимеризации; установлена возможность одновременного протекания процессов сополимеризации двух мономеров по радикальному и ионному механизму. Изучались реакции в цепях полученных ими полимерных

продуктов, в основном – поливинилового спирта, его производных и многочисленных сополимеров. В результате был заложен фундамент для продолжения исследований, во многом определивший тематику НИР кафедры как на ближайшие, так и на последующие годы.

В формировании научной школы активно участвовал доктор химических наук, профессор Алексей Александрович Ваншейдт, которого С.Н. Ушаков пригласил из Ленинградского университета. На кафедре пластмасс он работал более двадцати лет, затем в 50-е годы перешел на работу в ИВС АН СССР.

Следующее тридцатилетие, когда активно развивались экономика страны и промышленность пластмасс, можно охарактеризовать как период расцвета кафедры. С 1959 по 1990 год кафедру возглавлял доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР Анатолий Федорович Николаев (1921–2012) – ученик С.Н. Ушакова, выпускник ЛТИ им. Ленсовета 1948 года.



Профессор А.Ф. Николаев

В конце 50-х – начале 60-х годов прошлого века в нашей стране активно развивалась химическая промышленность, было создано много новых мощных предприятий, научно-производственных объединений по производству и переработке пластмасс. Инженеров требовалось все больше, росла также потребность в подготовке специалистов высшей квалификации – кандидатов химических и технических наук, докторов наук, появилась необходимость выполнения научно-исследовательских работ для разных отраслей промышленности, расширения ассортимента пластмасс и создания полимерных материалов со специальными свойствами (повышенными прочностными характеристиками, высокой термостойкостью, адгезией, вибростойкостью, износостойкостью и т.д.).

В связи со значительным расширением тематики исследований численность коллектива кафедры превысила 100 человек. Развивались фундаментальные научные исследования с бюджетным финансированием, направленные на разработку новых полимеров медико-биологического назначения и исследование процессов получения полимеров с использованием эффективных иницирующих систем. Выполнялись прикладные исследования по хозяйственным договорам, тематика этих исследований была направлена на разработку новых стекло- и углепластиков, пенопластов, герметиков, клеев и покрытий, водорастворимых полимеров, флокулянтов и др.

Активно шла подготовка научно-педагогических кадров через аспирантуру и докторантуру. Написанные А.Ф. Николаевым фундаментальный труд «Синтетические полимеры и пластические массы на их основе» и учебник для вузов «Технология пластических масс» [15, 16] получили широкое признание. Активно развивалось международное сотрудничество. Проходил обмен студентами и аспирантами между ЛТИ им. Ленсовета и зарубежными вузами. Кафедра проводила обучение студентов и аспирантов различных государств: Болгарии, ГДР, Польши, Венгрии, Кубы, Индии и др.

В начале 90-х годов в стране произошли экономические преобразования, которые привели к существенному сокращению бюджетного и хозяйственного финансирования. В 1991 г. заведующим кафедрой был избран ученик А.Ф. Николаева, доктор технических

наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Виктор Константинович Крыжановский (1934–2017), он руководил кафедрой до 2010 года. Основные области научных исследований профессора В.К. Крыжановского и работавших с ним сотрудников, аспирантов – физика и технология полимерных материалов, расширение сфер их применения, создание новых высокоэффективных композитов, в том числе триботехнического назначения, для атомной энергетики.



Профессор В.К. Крыжановский
выступает с докладом

В этот период на кафедре произошло резкое сокращение численности научных сотрудников и инженеров, но благодаря тому, что педагогический коллектив сохранился, научная школа кафедры сохранила основные направления фундаментальных и прикладных исследований. Основные научные результаты, полученные в эти годы, относятся к новым композиционным реактопластам специального назначения для экстремальных условий эксплуатации, клеям, герметикам, пенопластам, электропроводящим пастам и к водорастворимым полимерам, в том числе медицинского назначения. Опубликовано большое количество научных статей в ведущих научных журналах. Неоднократно проводились научно-технические конференции «Пластмассы со специальными свойствами», научно-технические семинары по актуальным проблемам полимерной науки, изданы книги [17–24]. По результатам открытого конкурса кафедра химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) была внесена в реестр ведущих научно-педагогических школ Санкт-Петербурга. В реестр в качестве руководителя научно-педагогической школы был внесен профессор В.К. Крыжановский, заместителя руководителя – профессор Н.А. Лавров.

Многими научными исследованиями в эти годы продолжал руководить профессор А.Ф. Николаев, он работал на кафедре до 2001 года. За 50 лет им было подготовлено более 120 кандидатов и пять докторов наук в области полимерной химии и технологии. Но и находясь на пенсии, Анатолий Федорович продолжал проводить теоретические исследования, связанные со строением воды. С участием А.Ф. Николаева преподавателями кафедры написано учебное пособие «Технология полимерных материалов» [23], которое используется во многих вузах России, в 2011 г. оно было переиздано [24].



Профессора В.К. Крыжановский, М.С. Тризно, Н.А. Лавров, А.Ф. Николаев, К.В. Белгородская, К.А. Макаров (слева направо).

В 2010 г. на должность заведующего кафедрой был избран также ученик А.Ф. Николаева доктор химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ Николай Алексеевич Лавров. Основные области научных интересов профессора Н.А. Лаврова – химия высокомолекулярных соединений, исследование процессов радикальной полимеризации и сополимеризации, реакций в цепях полимеров, кинетика полимеризационных процессов, получение водорастворимых и гидрофильных полимеров медико-биологического назначения, совершенствование технологических процессов получения изделий из термопластов.



Профессор Н.А. Лавров открывает заседание Государственной экзаменационной комиссии

В последнее десятилетие произошел процесс реформирования высшего профессионального образования, его перевода на двухуровневую систему обучения.

Кафедра обновляется, и это касается не только учебного процесса, но и тематики научных исследований. В коллектив, в котором продолжают работать опытные преподаватели и сотрудники, посвятившие свою жизнь служению науке, подготовке научных и инженерных кадров, вошли молодые сотрудники, недавние выпускники кафедры. Финансирование НИР осуществлялось по госзаданию, по хозяйственным, по международным договорам, по грантам.

В 2011 г. кафедра провела международную научно-техническую конференцию «Пластмассы со специальными свойствами», в которой приняли участие около 150 ученых из разных стран. С пленарными докладами выступили члены-корреспонденты РАН, профессора Е.Ф. Панарин, С.С. Иванчев и профессор Н.А. Лавров.



Член-корреспондент РАН, профессор С.С. Иванчев, профессор Н.А. Лавров, член-корреспондент РАН, профессор Е.Ф. Панарин (слева направо).

Евгений Федорович Панарин и Сергей Степанович Иванчев на протяжении многих лет были членами диссертационного совета Технологического института.

Е.Ф. Панарин – выпускник кафедры химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета. Научным руководителем его кандидатской диссертации был С.Н. Ушаков.

С.С. Иванчев в 1988–1991 гг. был заведующим филиалом кафедры химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета в Охтинском научно-производственном объединении «Пластполимер».

До 2016 года на кафедре продолжал работать профессор В.К. Крыжановский. Он писал книги [24, 25], проводил со студентами и аспирантами научные исследования. Некоторые из задуманных исследований он не успел закончить, они были завершены и их результаты опубликованы уже после его смерти [26–31].

В настоящее время, сохраняя традиции научной школы, продолжают исследования по созданию медицинских полимеров, их результаты обобщены в трех монографиях [32–34]. Помимо исследований по синтезу полимеров-носителей БАВ [35], начаты работы по оценке биологической активности исходных мономеров и собственно полимеров [36, 37].

В обзоре [38] обобщены результаты проводимых работ за последние 10 лет. Говоря о тематике исследований, остановимся на некоторых публикациях, которые стали основой защищенных кандидатских диссертаций.

В соответствии с тематикой научной школы были продолжены исследования в области создания и модификации олигомеров, композиций и материалов на их основе. Разработаны новые полимерные материалы на основе модифицированных олигомерных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата [39–45], газонаполненные материалы на основе полиакриламида [46–48].

В результате совместных исследований с Институтом высокомолекулярных соединений РАН [49–50] проведены работы по получению и исследованию свойств иммунореагентов на основе акриловых полимеров.

Тематика некоторых диссертационных работ направлена на совершенствование технологических процессов получения полимерных материалов в условиях реального производства. Например, проведены исследования по совершенствованию технологии получения изделий из полиэтилена методом ротационного формования [51–57] и по разработке сосудов высокого давления из композитных материалов [58–62]. Выполнен комплекс исследований по совершенствованию технологии переработки поливинилхлорида и производства пленок на его основе [63–72].

Студенты принимают участие в проводимых НИР, тематика выпускных квалификационных работ формируется с учетом предложений, поступающих от промышленных предприятий и научных организаций, которые сотрудничают с кафедрой. Результаты студенческих исследований неоднократно были представлены на Всероссийских и международных научных конференциях, конкурсах, опубликованы в научных журналах.

Литература

1. Ушаков С.Н. Искусственные смолы и их применение в лаковой промышленности. Л.: Химтехиздат, 1929. – 158 с.
2. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
3. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. Л.: Медгиз, 1962. – 42 с.
4. Николаев А.Ф. Из истории кафедры химической технологии пластмасс СПбТИ(ТУ) // Пласт. массы. – 2001. – №10. – С. 3–5.
5. Крыжановский В.К., Лавров Н.А., Никитина И.В. Кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) – 75 лет // Пласт. массы. – 2004. – №3. – С. 26–27.
6. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Юбилей старейшей кафедры технологии пластмасс // Полимерные материалы. – 2005. – №1. – С. 30.
7. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра технологии пластмасс // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №5. – С. 2–4.
8. Lavrov N.A., Kryzhanovskii V.K. St. Petersburg State Technological Institute. The Chair of Plastics Technology // Polymer Science. Ser. D. – 2008. – Vol. 1, No. 1. – P. 17–18.
9. Лавров Н.А., Сивцов Е.В. Участие студентов в проведении фундаментальных научных исследований кафедры химической технологии пластмасс // XXXVI научно-методическая конференция. Традиционные и инновационные методы организации учебного процесса. Тезисы докладов. / СПбТИ(ТУ) – СПб., 2009. – С. 21–25.

10. Лавров Н.А., Крыжановский В.К., Никитина И.В. Направления научной деятельности кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №9. – С. 4–9.
11. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Формирование научной школы кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) // Пластические массы. – 2011. – №9. – С. 4–6.
12. Лавров Н.А. К 90-летию А.Ф. Николаева // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №9. – С. 2–3.
13. Лавров Н.А. К 85-летию старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Полимерные материалы. – 2014. – №2. – С. 49–51.
14. Лавров Н.А. К юбилею старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Пластические массы. – 2014. – №1–2. – С. 3–6.
15. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.-Л.: Химия, 1966. – 708 с.
16. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
17. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с.
18. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов: Монография. – СПб.: ИК Синтез, 2001. – 94 с.
19. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Изд-во «Профессия», 2003. – 240 с.
20. Производство изделий из полимерных материалов. Учебное пособие. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, М.Л. Кербер, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
21. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
22. Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс. – СПб.: Научные основы и технологии (НОТ), 2009. – 204 с.
23. Технология полимерных материалов: Учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
24. Технология полимерных материалов: Учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 544 с.
25. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Пластмассовые детали технических устройств (выбор материала, конструирование, расчет). – СПб.: Научные основы и технологии (НОТ), 2013. – 456 с.
26. Крыжановский В.К., Лавров Н.А., Киемов Ш.Н. Влияние дисперсных наполнителей на термомеханические характеристики эпоксидных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №11. – С. 9–13.
27. Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К., Лавров Н.А. Деформация дисперсно-наполненных эпоксидных полимеров // Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал. – 2017. – №4. – С. 13–14.
28. Лавров Н.А., Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К. Триботехнические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. – №10. – С. 14–18.
29. Лавров Н.А., Киемов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства наполненных эпоксидных полимеров // Пластические массы. – 2019. – №1–2. – С. 37–39.
30. Kryzhanovskii V.K., Lavrov N.A., Kiemov Sh.N. The Effect of Disperse Fillers on the Thermomechanical Characteristics of Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №2. – P. 230–232.
31. Lavrov N.A., Kiemov Sh.N., Kryzhanovskii V.K. Tribotechnical Properties of Composite Materials Based on Epoxy Polymers // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, №2. – P. 182–185.
32. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
33. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры — носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 304 с.
34. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
35. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Потенциал и практическая реализация биоактивных производных поливинилсукцинатов // Пластические массы. – 2021. – №7–8. – С. 31–34.
36. Lavrov N.A., Samoilova K.O. Prediction of the Biological Activity of N-Vinyl Compounds and Polymers Based on Them // Polymer Science. Ser. D. – 2021. – Vol. 14, №3. – P. 417–420.
37. Лавров Н.А., Самойлова К.О. Прогнозирование биологической активности N-винил-3(5)-метилпиразола и полимеров на его основе // Пластические массы. – 2021. – №7–8. – С. 15–17.
38. Лавров Н.А. Традиции и инновации в химии и технологии полимеров // Пластические массы. – 2021. – №7–8, С. 3–7.
39. Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – №10. – С. 34–37.
40. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. – 2019. – №9–10. – С. 20–22.
41. Аликин М.Б., Полякова Ю.В., Панфилов Д.А., Дворко И.М. Зависимость свойств пеноэпоксидов от состава композиции // Пластические массы. – 2021. – №7–8. – С. 8–10.
42. Аликин М.Б., Алексеева К.Д., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Исследование процесса отверждения эпоксидных композиций аминными продуктами на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата и поликарбоната // Пластические массы. – 2021. – №7–8. – С. 21–24.
43. Alikin M.B., Panfilov D.A., Lavrov N.A., Dvorko I.M., Polyakova Yu.V., Litosov G.E. The Effect of the Dynamic Viscosity of an Epoxy Compound on the Properties of Foam Materials Obtained on Its Basis // Polymer Science. Ser. D. – 2021. – Vol. 14, №1. – P. 4–7.
44. Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 6. – С. 32–38.
45. Alikin M.B., Alekseeva K.D., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Properties of epoxy compositions cured by aminolytic splitting products of a secondary polyethylene terephthalate and polycarbonate // Mechanics of Composite Materials. – 2022. – Vol. 58, No.5. – P. 697–704.
46. Литосов Г.Э., Дворко И.М., Лавров Н.А., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями // Пластические массы. – 2020. – №5–6. – С. 25–28.
47. Литосов Г.Э., Муравский А.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Газонаполненные материалы на основе полиакриламида // Пластические массы. – 2021. – №7–8. – С. 18–20.
48. Литосов Г.Э., Родин А.С., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Исследование влияния газообразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №4. – С. 28–34.
49. Байгильдин, В.А. Лаишевская С.Г., Лавров Н.А., Панкова Г.А., Шевченко Н.Н. Монодисперсные катионные частицы: достижения и закономерности получения // Успехи современного естествознания. – 2017. – №3. – С. 7–13.
50. Baigildin V., Pankova G., Evseeva T., Lavrov N., Shirokova I., Vaganov G., Shevchenko N. Methyl methacrylate particles with amino groups on the surface: Colloid stability and sorption of biologically active substances // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2017. – Vol. 38, №11. – P. 1570–1577.
51. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Использование технологических отходов в производстве изделий из линейного полиэтилена низкой плотности методом ротационного формования // Пластические массы. – 2014. – №1–2. – С. 56–59.
52. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С. Полимерные материалы, перерабатываемые методом ротационного формования // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №9. – С. 9–12.

53. Лавров Н.А., Беседина К.С., Игуменов М.С. Комплексы ротационного формования // Пластические массы. – 2011. – №9. – С. 36–41.
54. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Никитина И.В., Беседина К.С. О режимах ротационного формования термопластов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – № 18 (44). – С. 27–29.
55. Лавров Н.А., Игуменов М.С., Беседина К.С., Кузьмин В.В. Свойства изделий из линейного полиэтилена низкой плотности, получаемых методом ротационного формования // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №20 (46). – С. 48–50.
56. Игуменов М.С., Лавров Н.А. Адгезия линейного полиэтилена низкой плотности и олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №8. – С. 30–33.
57. Игуменов М.С., Лавров Н.А. Особенности ротационного формования термопластов // Пластические массы. – 2016. – №9–10. – С. 47–51.
58. Лавров Н.А., Игуменов М.С. Технология производства сосудов высокого давления из полимерных композитных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №7. – С. 19–23.
59. Igumenov M.S., Lavrov N.A. Adhesion of Linear Low-Density Polyethylene and Oligomers // Polymer Science. Ser. D. – 2017. – Vol. 10, №1. – P. 55–58.
60. Lavrov N.A., Igumenov M.S. A Technique for Production of High-Pressure Vessels from Polymer-Composite Materials // Polymer Science. Ser. D. – 2018. – Vol. 11, №1. – P. 113–116.
61. Igumenov M S; Lavrov N A. Features of the rotational moulding of thermoplastics // Journal: International Polymer Science and Technology. – 2017. – Vol. 44, №10. – P. 39–45.
62. Лавров Н.А., Игуменов М.С. Сосуд высокого давления из полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2018. – № 5–6. – С. 45–47.
63. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. Теоретические основы и практическая реализация исследований по стабилизации поливинилхлорида и его переработке методом каландрования // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – №29 (55). – С. 41–48.
64. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонтов В.Г., Колерт К. Проявление синергетического эффекта при использовании пентаэритрита в процессе стабилизации поливинилхлорида различными классами стабилизаторов // Пластические массы. – 2014. – №1–2. – С. 45–47.
65. Лавров Н.А., Ксенофонтов В.Г., Белухичев Е.В. О механизме стабилизации поливинилхлорида // Пластические массы. – 2016. – №11–12. – С. 16–20.
66. модификаторов ударопрочности на свойства жестких пленок из поливинилхлорида // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – №3. – С. 40–42.
67. Лавров Н.А., Колерт К., Ксенофонтов В.Г., Лаврова Т.В., Белухичев Е.В. О механизме деструкции поливинилхлорида // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2012. – №16 (42). – С. 31–35.
68. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Использование сополимера этилена с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – №5. – С. 19–22.
69. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Совмещение поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности с использованием графт-сополимера хлорированного полиэтилена с метилакрилатом // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2019. – №50 (76). – С. 47–51.
70. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Использование сополимера винилхлорида с винилацетатом в качестве совместителя поливинилхлорида с полиэтиленом низкой плотности // Пластические массы. – 2019. – №9–10. – С. 11–13.
71. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида // Пласт. массы. – 2020. – №3–4. – С. 55–59.
72. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонтов В.Г., Самсонова М.С. Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок // Пластические массы. – 2022. – №3–4. – С. 38–42.

Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров

Theoretical foundations and mechanisms of polymer compatibilization

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV

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

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

lna@liti-gti.ru

В статье изложены основные характеристики полимерных материалов, влияющие на их совместимость, типы смесей полимеров и особенности их морфологии, а также основные механизмы совмещения (компатибилизации) полимеров.

Ключевые слова: смеси полимеров, совмещение, компатибилизация

The article describes the main characteristics of polymeric materials that affects their compatibility, types of polymer blends and features of their morphology, and the main mechanisms of combination (compatibilization) of polymers.

Keywords: polymer blends, miscibility, compatibilization

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11

Общие сведения

Совместимость полимеров – сложившийся в технологической практике термин, характеризующий способность различных полимеров образовывать друг с другом смеси с удовлетворительными механическими свойствами. Очень часто термин совместимость (compatibility) используется как синоним термина смешиваемость (miscibility).

Однако в технологии материалов термин «совместимость» является более широким и многозначным и часто используется для обозначения такого процесса, который приводит к желаемым результатам при сочетании двух или более материалов [1].

Всего несколько полимеров образуют действительно совместимые смеси. К примеру, бинарные смеси полифениленэфира (ПФЭ) с полистиролом (ПС) и поливинилхлорида (ПВХ) с полимерными пластификаторами. Для этих смесей характерно наличие одной фазы, единой температуры стеклования и гомогенности на уровне 5–10 мкм [2].

Большинство полимерных пар несовместимы и при смешивании разделяются с образованием макроскопических доменов. Наличие таких доменов приводит к ухудшению свойств смеси [3]. Но резонно предположить, что если полимеры не обладают существенной способностью к фазовому разделению при смешении и имеют при этом необходимые свойства, то смеси таких полимеров характеризуются, по меньшей мере, частичным смешением сегментов на микрокоспическом уровне [1] и показывают тенденцию к совместимости.

Выделяют следующие факторы, влияющие на совместимость полимеров [4]:

Полярность. Полимеры, имеющие сходную структуру или близкие по значениям полярности имеют большую склонность к образованию совместимых смесей. Большое различие в полярности приводит к несовместимости полимеров.

Специфические взаимодействия. Полимеры, имеющие возможность вступать друг с другом во взаимодействие при помощи переноса заряда, водородных связей или ион-дипольного взаимодействия, донорно-акцепторных реакций или через комплексы переходных металлов, имеют тенденцию к образованию совместимых смесей.

Молекулярная масса. Меньшая молекулярная масса позволяет осуществлять лучшее распределение и приводит к большему приросту энтропии, что обеспечивает совместимость. Полимеры, имеющие близкие молекулярные массы, более совместимы, чем полимеры, имеющие сходную структуру, но большую разницу в молекулярной массе.

Соотношение. Даже если два полимера при смешении в соотношении 1:1 образуют несовместимую смесь, небольшая доза одного из данных полимеров может быть распределена в большом объеме другого полимера.

Кристалличность. Когда полимер кристаллизуется, образуется двухфазная система, что значительно влияет на совместимость. Когда в полимерной смеси полимеры кристаллизуются, это приводит к росту количества фаз в системе и к худшей совместимости. Очень редко полимеры сокристаллизуются в одну кристаллическую фазу.

На протяжении долгого времени к смесям полимеров относились скептически. Полимеры с удовлетворительными механическими характеристиками начали получать только тогда, когда научились получать мономер высокой чистоты. Даже в периодической печати в свое время приводился пример, что ПВХ, полученный из не очень чистого мономера, это совсем другой полимер, просто похожий на «настоящий» ПВХ. Поэтому, в отличие от металлов, первоначально все было направлено на получение максимально чистых полимеров, и только последующее развитие техники и технологии обусловило такие требования к полимерным материалам, которые не могли быть удовлетворены индивидуальными полимерами [5].

На данный момент получение полимерных смесей является наименее дорогим и трудозатратным способом получения материалов с новыми свойствами, в отличие от получения новых мономеров или новых способов синтеза. Значительным преимуществом данного метода является возможность регулировать свойства полученных материалов, меняя концентрации полимеров в смеси.

Для определения совместимости полимеров чаще всего используют следующие методы: исследование вязкости полимерных смесей в растворах и в блочном состоянии, определение прочности, удлинения при разрыве и других механических свойств смесей полимеров, исследование термоокислительной деструкции смесей и плотности смесей.

Важным методом для определения совместимости полимерных смесей является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяющая определить температуру стеклования. Смеси полимеров, показывающие гомогенность на микрокоспическом уровне, имеют единую температуру стеклования [6].

Некоторые из упомянутых свойств могут быть скоррелированы с другими свойствами смесей полимеров, а некоторые хорошо коррелируют с совместимостью или составом, при котором наблюдается фазовое разделение [1].

Типы смесей полимеров

Полимерные смеси можно разделить на три типа [7]:

Полностью совместимые смеси – смеси для которых $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ из-за определенных взаимодействий. Полимеры в таких смесях образуют монотонную фазу, и гомогенность наблюдается на уровне нанометров или даже на молекулярном уровне. К полностью совместимым смесям также относятся гомологические полимерные смеси (ГПС) – смесь идентичных полимеров с различной молекулярной массой.

Ограниченно совместимые смеси – это смеси, в которых один компонент растворен в другом. Этот тип смесей показывает хорошую фазовую морфологию и удовлетворительные свойства. В данном случае граница раздела фаз довольно широкая, а межфазовая адгезия высока. Подобные смеси чаще всего имеют «окно» совместимости при определенной температуре и/или при определенном соотношении полимеров [8].

Несовместимые смеси имеют грубую фазовую морфологию, узкую границу раздела фаз и слабую адгезию между фазами. Слабая адгезия между фазами приводит к ухудшению передачи напряжений через границу раздела фаз, что способствует более сильной подверженности термическим и механическим воздействиям [4].

К отдельному подклассу полимерных смесей можно отнести **взаимопроникающие полимерные сетки** (ВПС). Это системы, в которых оба полимера образуют непрерывные фазы и, к примеру, один из них синтезирован или шит в присутствии другого [8]. ВПС могут быть получены сополимеризацией мономера со сшивающим агентом непосредственно в матрице сшитой полимерной сетки, набухшей в этом мономере. В результате образуется вторая полимерная сетка, пронизывающая первую [9].

Полимерные смеси и смесевые композиции часто относят к «полисмесям» и иногда к «сплавам». Обычно термин «сплав» используется для обозначения смесей полимеров, обладающих более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с теми, которые можно было ожидать от каждого из них по отдельности. Например, найдено, что смесь натурального каучука с этилен-пропиленовым каучуком имеет лучшее сопротивление озону, чем можно было бы ожидать при чрезвычайно низком сопротивлении озону натурального каучука. Эти полимеры «совместимы», то есть их смеси кажутся визуально гомогенными на макроскопическом уровне. В некоторых смесях используются полимеры, являющиеся смешиваемыми (то есть взаиморастворимыми). В вышеприведенном примере может быть определено, что на микроскопическом уровне натуральный каучук и этилен-пропиленовый каучук имеют совершенно отдельные домены. Результат этого – защита фазы натурального каучука фазой этилен-пропиленового каучука – является тем фактором, который обеспечивает непредсказуемое сопротивление озону [10, 11].

Морфология смесей полимеров

Контроль фазовой морфологии в процессе смешения полимеров является ключевым методом получения совмещенных смесей несовместимых полимеров с улучшенными свойствами.

Форма, размер и пространственное распределение фаз происходит из сложного взаимодействия между вязкостью (и эластичностью) фаз, межслойных свойств, состава смеси и условий переработки [7].

На начальной стадии смешения полимеров в расплаве распределяемые домены имеют большой объем, и сдвиговое усилие оказывает большее влияние, нежели межфазное напряжение, и капли дисперсной фазы вытягиваются в нити. Далее при уменьшении радиуса нити на нее начинает оказывать влияние межфазное (Рэлеево) напряжение, приводящее к разрыву нити на маленькие капли. При определенном диаметре эти капли снова могут вытягиваться и разрываться (рис. 1).

Коалесценция нестабилизированных распределенных капель приводит к укрупнению дисперсной фазы внутри дисперсионной среды. Фактически при относительно высокой концентрации меньшей фазы конечная морфология является следствием двух процессов: разрушения капель и коалесценции, в то время как при достаточно низких концентрациях распад капель является

доминирующим эффектом, который диктует нижний предел размера частиц [7].

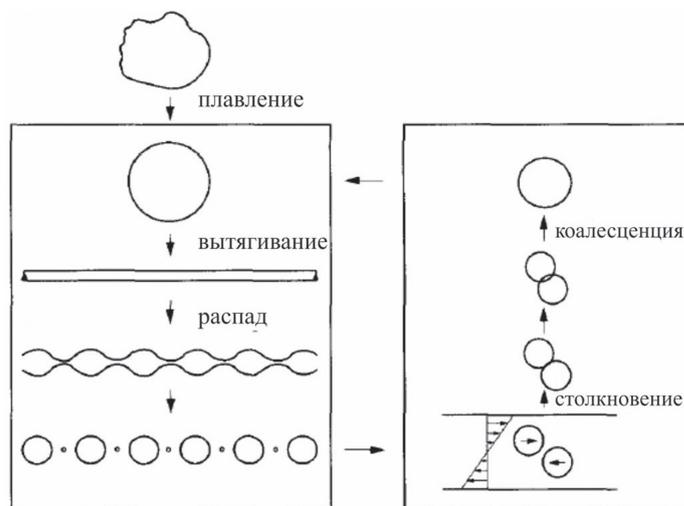


Рис. 1. Схематическое изображение процессов, происходящих в процессе плавления двух несовместимых полимеров [7].

Для создания развитой морфологии смеси и ее стабилизации используют добавки-совместители – компатибилизаторы (compatibilizers). Эти добавки усиливают Рэлеевы возмущения за счет снижения межфазного натяжения, а также стабилизируют смесь, замедляя процессы коалесценции.

Механизмы совмещения полимеров

В связи с тем, что неограниченная взаимная растворимость полимеров – довольно редкое явление, основной задачей при переработке смесей полимеров является выбор механизма совмещения. В литературе описывается множество методов совмещения полимеров: введение в смесь блок- или графт-сополимеров, введение реакционноспособных полимеров, введение низкомолекулярных соединений, обменные реакции, механохимические процессы при переработке, введение в смесь сшивающих агентов, использование специфических взаимодействий макромолекул, введение иономеров и использование третьего частично совместимого полимера в качестве совместителя.

Далее будут подробно рассмотрены методы, наиболее часто используемые в производстве.

Введение в смесь блок- и графт-сополимеров

Первоначально смеси двух полимеров А и В получали путем введения диблок-сополимера, содержащего в своей структуре блоки обоих несовместимых полимеров А-В. За счет того, что структура сополимера химически идентична или похожа на структуру смешиваемых полимеров, в результате смешения получалась совмещенная система А/В/А-В, где А-В выступает в роли «энтропийно активного агента». Совсем недавно этот подход был расширен использованием А-С диблок-сополимеров, где С обеспечивает совместимость с В, образуя системы А/В/А-С, где А-С сополимер выступает в роли «энтальпийно активного агента». Также существует ряд упоминаний об использовании С-Д диблок-сополимеров для совмещения полимеров А и В, где А совместим с С, а В совместим с D. В результате получают А/В/С-D смеси [7].

Использование графт-сополимеров является еще одним путем контроля фазовой морфологии и механических свойств смесей несовместимых полимеров (рис. 2).

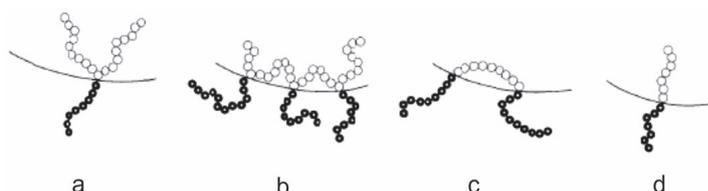


Рис. 2. Схематическое изображение конформаций для графт-сополимера (а), мультиграфт-сополимера (б), триблок-сополимера (с) и диблок-сополимера (д) на границе раздела фаз гетерогенной полимерной смеси [7].

Вышеописанные блок- и графт-сополимеры выступают в роли высокомолекулярных поверхностно-активных веществ: они локализируются на границе раздела фаз несовместимых полимеров, уменьшая межфазное натяжение (γ) и улучшая диспергирование несовместимых полимеров друг в друге, с образованием менее объемных доменов [3].

Введение реакционноспособных полимеров

Введение реакционноспособного полимера, совместимого с одним из компонентов смеси и реагирующего с другим при помощи функциональных групп, приводит к образованию *in situ* блок- или графт-сополимеров. Этот механизм имеет определенные преимущества над введением подготовленного блок- или графт-сополимера. Реакционноспособные полимеры образуют блок- или графт-сополимеры только там, где это необходимо – на границе раздела фаз несовместимых полимеров [7].

Реакционноспособные полимеры получают свободнорадикальной полимеризацией или путем прививки реакционных групп на инертную полимерную макромолекулу в расплаве.

К примеру, существует метод получения упрочненных полиамидов или полиэфиров путем реакционного смешения с эластомерами, содержащими карбоксильные, малеиновые или эпоксидные группы, образующие *in situ* совмещающие сополимеры [2].

Введение низкомолекулярных соединений

Совмещение полимеров при помощи низкомолекулярных соединений может включать в себя такие процессы, как вулканизация, поперечная сшивка и получение привитых сополимеров [2]. Фактически компатибилизатор, разветвленный-, блок- или графт-сополимер образуется в процессе перемешивания смеси. Тип компатибилизатора получается в зависимости от введенного низкомолекулярного соединения:

- пероксиды реагируют с инертными полиолефинами, приводя к образованию разветвленных сополимеров;
- двухфункциональные соединения образуют блок-сополимеры;
- смешивание пероксидов с двухфункциональными соединениями приводит к образованию разветвленных/графт-сополимеров.

К примеру, введение титанового катализатора в смесь полибутилентерефталата с поликарбонатом приводит к переэтерификации (образованию сополимеров), обеспечивающей совместимость смеси. Похожий эффект вызывает *p*-толуол сульфоновая кислота в качестве катализатора межмолекулярных обменных реакций (переамидирование) при введении в смесь полиэтилентерефталата с полиамидом-6,6 [12].

Этот метод компатибилизации кажется простым, но отсутствие химической селективности является довольно большой проблемой. Конкуренция между совмещением *in situ*, сшивкой и деградацией делает контроль свойств смеси очень трудным, что иллюстрируется недостатком убедительных примеров в литературе [7].

Механохимическое совмещение

В процессе смешения полимеров в расплаве в кнеттерах или экструдерах под воздействием сдвиговых усилий происходят процессы механодеструкции, приводящей к разрыву макромолекул, с образованием радикалов в местах разрыва. Помимо этого, макрорадикалы могут образовываться под воздействием высокой температуры в результате термической деструкции или термоокислительной деструкции при наличии в системе кислорода [7].

Полученные макрорадикалы могут рекомбинироваться на границе раздела фаз двух несовместимых полимеров с образованием блок- и/или графт-сополимеров, увеличивающих совместимость полимеров в смеси, за счет снижения межфазного натяжения, а также за счет механической блокировки и за счет «спутывания» макромолекул [13].

Часто в процессе механохимического совмещения в смесь вводят низкомолекулярные соединения, используя преимущества двух методов совмещения [14].

В случае переработки вторичных полимерных материалов важным этапом переработки смесей несовместимых полимеров механохимическим методом является измельчение. В процессе перемалывания полимеров они подвергаются ударному воздействию, сжатию и сдвигу, способствующим разрыву цепи и образованию макрорадикалов [15].

В таблице 1 указаны методы и процессы, которые могут вызвать механическую деградацию цепных молекул.

Таблица 1. Механохимия твердых полимеров. Методы обработки и их назначение.

Метод, процесс обработки	Назначение	Механизм деформирования
Размол, опиливание, нарезание	Измельчение	Вынужденная эластичность при сжатии
Измельчение в шаровых мельницах или вибромельницах	Измельчение	Деформирование путем упругого сжатия и (или) растяжения
Ударное нагружение	Поглощение удара	Деформирование путем упругого сжатия и (или) растяжения
Смешение эластомеров	Размягчение	Вытяжка и разрыв цепных молекул
Экструзия, впрыскивание, вытяжка	Формование	Течение со сдвигом слоев
Перемешивание, помешивание	Введение дисперсных добавок	Фрикционное взаимодействие, вынужденная эластичность при сжатии
Синтез путем механического смешивания	Прививка, сополимеризация несовместимых или механически различных полимеров	Разрыв цепи и реакции свободных радикалов

Назначение данных процессов указано по отношению к механизму деформирования. Напомним, что в механохимических методах деградирующие твердые тела подвергаются нечетко выраженному сложному виду нагружения, вызывающему деформирование, которое всегда одновременно включает вынужденную эластичность, течение материала и разрыв цепей [16].

Использование третьего полимера в качестве совместителя

Данная методика предполагает введение третьего полимера С, совместимого или частично совместимого с несовместимыми полимерами А и В. Полимер С фактически выступает в роли простого растворителя для А и В и может привести к получению полностью или частично совмещенной смеси первоначально несовместимых полимеров [7].

Разработка тройственных полимерных смесей является актуальным способом получения новых материалов. Варьирование дозировок трех полимеров позволяет получать широкий диапазон свойств материалов, характерных для всех трех полимеров.

Большим недостатком данной методики является невозможность использования её в процессах переработки смешанного вторичного сырья, так как в данных обстоятельствах нельзя точно определить состав и дозировки компонентов совмещаемой смеси.

В качестве примера можно привести совмещение поливинилхлорида (ПВХ) с этилен-пропиленовым каучуком при помощи хлорированного полиэтилена (ХПЭ), совместимого с обоими полимерами [7]. Данная смесь обладает улучшенным сопротивлением ударным нагрузкам за счет наличия в системе этилен-пропиленового каучука.

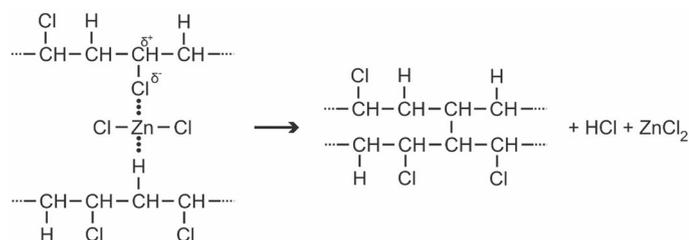
Литература

1. Пол Д., Ньюмен С., Полимерные смеси / Перевод с англ. под ред. Ю.К. Годовского. – М.: Мир, 1981. – 547 с.
2. Xanthos M. Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances // Polymer Engineering and Science. – 1988. – №28. – P. 1392–1400. <https://doi.org/10.1002/pen.760282108>.
3. Lyatskaya Y., Gersappe D., Gross N.A., Balazs A.C. Designing Compatibilizers to Reduce Interfacial Tension in Polymer Blends // J. Phys. Chem. – 1996. – №100. – P. 1449–1458. <https://doi.org/10.1021/jp952422e>.

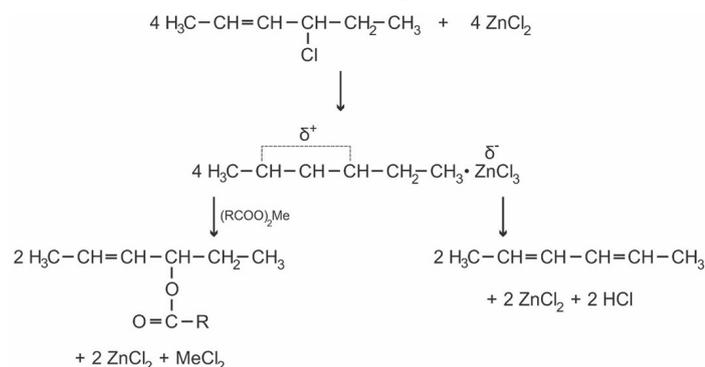
4. Utracki L.A. *Polymer Blends and Alloys*. – Hanser Pub Inc, 1990. – 356 p. ISBN 3-446-14200-2.
 5. Кулезнев В.Н. *Смеси и сплавы полимеров – СПб.: Научные основы и технологии*, 2003. – 214 с. ISBN 978-5-91703-033-3.
 6. Walsh D.J., Hoggins J.S., Macconnachie A. *Polymer Blends and Mixtures / – Dordrecht / Boston / Lancaster.: Martinus Nijhoff Publishers*, 1985. – 469 p. ISBN: 978-94-009-5101-3.
 7. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R. *Strategies for compatibilization of polymer blends // Progress in Polymer Science*. – 1998. – № 23. – P. 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
 8. Utracki L.A., Weiss R.A. *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*. – ACS Symposium Series, 1989. – 510 p. <https://doi.org/10.1021/BK-1989-0395>.
 9. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского*. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
 10. Patent US3645934A.
 11. *Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В.* – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с. ISBN 978-5-91703-008-1.
 12. Litmanovich A.D., Plate N.A., Kudryavtsev Y.V. *Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems // Progress in Polymer Science*. – 2002. – №27. – P. 915–970. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00003-5).
 13. Xanthos M., Dagli S.S. *Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing // Polymer Engineering and Science*. – 1991. – №31. – P. 929–935. <https://doi.org/10.1002/pen.760311302>.
 14. Janssen L.P.B.M. *Reactive Extrusion Systems*. – Marcel Dekker Inc, 2004. – 246 p. ISBN 0203014170.
 15. Cavalieri F., Padella F. *Development of composite materials by mechanochemical treatment of post-consumer plastic waste // Waste Management*. – 2002. – №22. – P. 913–916. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00084-3).
 16. Кауш Г. *Разрушение полимеров – М.: Мир*, 1981. – 440 с.
-
-

Образование так называемого поларона приводит к возрастанию скорости реакции дегидрохлорирования. Сама идея образования комплекса между хлоридом цинка и полиенами принадлежит Оуэну и Мзаибу, адаптировавшим механизм образования кислоты Бренстеда из опубликованных исследований по сжижению угля, в котором хлорид цинка использовался в качестве катализатора [2].

В статье Аббаса и Сорвика [3] приведена схема реакции сшивания макромолекул ПВХ под воздействием хлорида цинка:



Гьюо считает, что реакция замещения хлора карбоновой кислотой катализируется $ZnCl_2$, и образует промежуточные соединения в соответствии со следующим уравнением [2]:



Процесс замещения происходит до тех пор, пока присутствует стабилизатор, и когда он истощается, характер реакции меняется на быстрое удаление HCl , что приводит к резкому ухудшению качества образца.

В последние годы внимание исследователей деструкции ПВХ обращено на использование в качестве стабилизатора комплексных солей цинка на основе многоатомных спиртов: пентаэритрита [4–7], маннита [8–9] и сорбита [10]. Данные комплексные соединения обеспечивают высокий уровень стабилизации и не склонны к образованию хлорида цинка, приводящего к образованию коллоидного углерода.

Условия проведения эксперимента

Материалы. Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки 257RF с константой Фикентчера 57 ± 1 был поставлен компанией «РусВинил». Стеарат кальция (CaSt_2) и стеарат цинка (ZnSt_2) были получены от компании Akdeniz Khemia. Пентаэритритат цинка (PenZn) и пентаэритритат магния (PenMg) предоставлены компанией International Plastic Guide (IPG).

Подготовка солей пентаэритрита. Полученные образцы пентаэритритата цинка и пентаэритритата магния дополнительно измельчались в шаровой мельнице, после чего производился просев измельченных порошков на аналитической просеивающей машине Retsch AS 200 basic для получения фракции ниже 63 мкм.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	CaSt_2	ZnSt_2	PenMg	PenZn
Образец 1.1	100,0	2,0	1,0	0,0	0,0
Образец 1.2	100,0	1,5	1,5	0,0	0,0
Образец 1.3	100,0	1,0	2,0	0,0	0,0
Образец 2.1	100,0	0,0	0,0	2,0	1,0
Образец 2.2	100,0	0,0	0,0	1,5	1,5
Образец 2.3	100,0	0,0	0,0	1,0	2,0

Получение образцов ПВХ-пленок. Порошковая ПВХ-композиция смешивалась в лопадном миксере при скорости 1000 об/мин в течение 2 минут в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 1. Затем 50 г. полученной смеси загружались между

валов лабораторных вальцов polymix 250, пластицировались и вальцевались при температуре $175 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 2 минут.

Толщина полученных пленок равна 350 ± 10 мкм.

Методы тестирования. Первоначальный цвет полученных пленок определяли в системе цветовых координат CIE Lab при помощи прибора DataColor ColorReader Pro. Полученные координаты цвета использовались для расчета индекса пожелтения (YI , %), наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок [2]. Формула для расчета индекса пожелтения приведена ниже:

$$YI = 100 \times \frac{1,28 \times X - 1,06 \times Z}{Y} \quad (1)$$

где X , Y и Z – координаты цвета в системе CIE XYZ, полученные переводом значений из координат цвета L , a и b .

Статическая термическая стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определялась при помощи метода оценки остаточного содержания термостабилизатора, при котором образец пленки длиной 220 мм и шириной 10 мм вводился в термостат, разогретый до 210°C , со скоростью 1 мм/мин и последующей экспозицией в термостате в течение 10 минут. Полученные образцы пленок, деструктурированные в контролируемых условиях, обрабатывались при помощи программного комплекса stab.base [11].

Динамическая термическая стабильность определялась на вальцах при температуре $175 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения валков 20 об/мин. Образец порошковой композиции пластицировался на вальцах, и через каждые пять минут снимался образец пленки размером 40×40 мм. Толщина полученных пленок равна 350 ± 10 мкм. У каждого образца замерялись цветовые координаты L , a и b , после чего рассчитывался индекс пожелтения по формуле (1). Тест проводился до момента полного прилипания образца к поверхности валов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием двух методов: (1) неизотермический метод, при котором изменение массы определялось при постепенном нагреве образца с шагом 10°C в минуту до 900°C ; (2) изотермический метод, при котором изменение массы определялось в процессе выдерживания образца при заданной температуре, равной 210°C , в течение 30 мин.

Результаты и обсуждение

Первоначальный цвет и внешний вид образцов. Пленки, полученные с использованием смеси стеарата кальция со стеаратом цинка, обладают заметной опалесценцией, характерной для пленок, полученных с использованием данного типа стабилизатора. Избыток стеарата кальция в смеси стабилизатора приводит к заметному ухудшению первоначального цвета ПВХ-пленок (таблица 2).

Вторая серия пленок, стабилизированных смесью пентаэритритатов магния и цинка, обладает в среднем более низкими значениями индекса пожелтения в сравнении с первой серией образцов, стабилизированных стеаратами кальция и цинка (см. таблицу 2). Эти пленки также имеют высокую мутность, связанную с тем, что соли пентаэритрита не плавятся при температуре переработки поливинилхлорида и остаются в толще материала в виде распределенных частиц, рассеивающих свет. Очевидно, что данную проблему можно решить более тонким измельчением и просевом цинковой и магниевой соли пентаэритрита.

Таблица 2. Координаты цвета ПВХ-пленок, полученных с использованием различных систем стабилизации.

	L	a	b	YI
Образец 1.1	82,75	3,62	16,20	39,29
Образец 1.2	84,86	2,30	13,69	33,35
Образец 1.3	86,42	0,36	9,98	25,03
Образец 2.1	84,86	-2,71	12,44	27,04
Образец 2.2	84,90	-3,03	12,94	27,59
Образец 2.3	86,13	-2,55	12,38	26,82

Отдельно стоит отметить, что при переработке второй серии пленок была заметна значительная разница в смазывающем эффекте стеаратов и пентаэритритатов. Последние имеют очень слабую смазывающую способность, что будет особенно заметно при проведении динамического термического теста.

Статическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены результаты тестирования статической термической стабильности по методу оценки остаточного содержания термостабилизатора при 210°C.

Все три образца первой серии показывают классическую картину деструкции ПВХ, катализированной хлоридом цинка, являющимся сильной кислотой Льюиса. Наличие хлорида цинка приводит к образованию так называемых «цинковых горелок» (zinc burning). Увеличение доли стеарата цинка в системе кальций-цинкового стабилизатора приводит к ускорению процесса деструкции, что одновременно связано с недостатком стеарата кальция для реакции восстановления стеарата цинка и с пропорциональным ростом содержания хлорида цинка как продукта реакции стабилизации.

Статическая стабильность образцов ПВХ-пленок второй серии, стабилизированных смесью пентаэритритатов магния и цинка, значительно отличается от соответствующих образцов первой серии. Отсутствие разницы в динамике пожелтения образцов второй серии может говорить о схожем механизме воздействия пенцинка и пенмагния на термическую стабильность ПВХ.



Рис. 1. Результаты статического термического теста первой серии образцов, стабилизированных стеаратами кальция и цинка.



Рис. 2. Результаты статического термического теста второй серии образцов, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка.

Небольшие следы «цинковых горелок» после термостатирования на образце 2.3 могут быть связаны с остаточным содержанием непрореагировавшего оксида цинка, так как пентаэритритат цинка получен твердофазной реакцией.

Таким образом, можно сделать вывод, что смесь пентаэритритатов магния и цинка выступает в качестве эффективного стабилизатора, позволяющего обеспечивать длительную термическую стабильность ПВХ при его переработке вальцево-каландровым методом. Отчетливое пожелтение всех трех образцов второй серии говорит о том, что длительный период термической стабильности достигается не за счет реакции замещения лабильного хлора, а за счет поглощения выделяющейся соляной кислоты, что говорит о данной смеси пенмагния с пенцинком как о вторичном стабилизаторе. В дальнейшем следует подробно рассмотреть данную смесь как синергетическую добавку для первичных стабилизаторов.

Динамическая термическая стабильность

На рисунках 3 и 4 представлены графики динамики деструкции образцов ПВХ-пленок при их переработке на лабораторных вальцах при 175±2°C.

Образцы ПВХ-пленок, стабилизированных стеаратами кальция и цинка, показывают сравнительно одинаковую динамику процесса деструкции под воздействием температуры и сдвиговых усилий в зависимости от соотношения компонентов стабилизатора. Однако по причине избытка стеарата цинка, а, следовательно, и образующегося хлорида цинка, образец 1.3 на 11-й минуте тестирования деструктировал до образования почерневшей неплавкой массы, которую невозможно далее перерабатывать на вальцах и взять в качестве образца.

Вторая серия образцов обладает заметно более низкими показателями пожелтения на первом этапе тестирования (0–5 минут), что говорит о высокой эффективности данной стабилизирующей смеси как термического стабилизатора. В ходе дальнейшего вальцевания процесс пожелтения заметно ускоряется, что говорит о начале лавинообразного процесса деструкции ПВХ. Ни один из образцов второй серии не удалось перерабатывать дольше 10 минут, так как пентаэритритаты магния и цинка не обладают

смазывающим эффектом, характерным для стеаратов кальция и цинка, и в процессе вальцевания возникла высокая адгезия к поверхности валов, в результате чего снять образцы пленок уже не представлялось возможным.

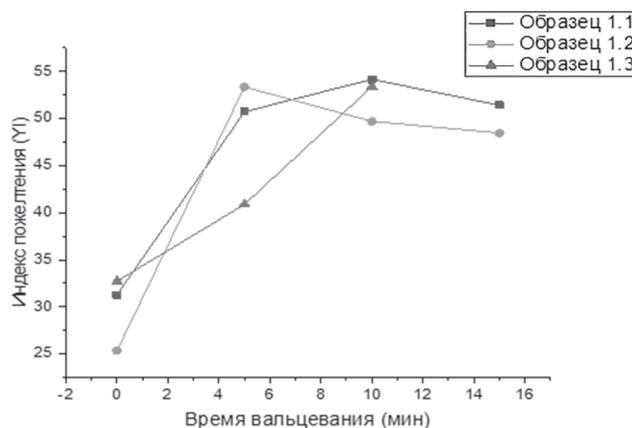


Рис. 3. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе термо-динамического теста.

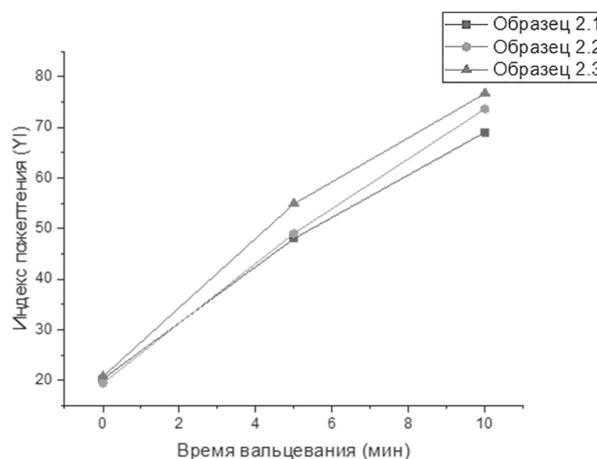


Рис. 4. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе термо-динамического теста.

Но, в отличие от образца 1.3, чрезмерная адгезия не была связана с образованием коллоидного углерода («цинковых горелок»). Вероятно, что активная деструкция второй серии на валах связана больше со сдвиговыми нагрузками (механическая деструкция), и при добавлении в рецептуру внешних и внутренних восков смесь пенцинка с пенмагнием может показать заметно более низкие значения индекса пожелтения.

Термогравиметрический анализ

На рисунках 5 и 6 изображены графики динамики потери массы тестируемых образцов в ходе неизотермического термогравиметрического анализа.

По результатам проведенных измерений ПВХ-пленок из первой серии можно сделать вывод, что увеличение доли стеарата цинка негативно влияет на температуру начала деструкции, температуру максимальной скорости деструкции (см. таблицу 3) и, соответственно, на скорость потери массы образцов. Особенно резко температура начала деструкции падает при избытке стеарата кальция в смеси стабилизатора (Образец 1.3), что в очередной раз подтверждает, что скорость деструкции под воздействием хлорида цинка не пропорциональна первоначальному содержанию стеарата цинка в рецептуре.

В сравнении с первой серией образцов ПВХ-пленок образцы, стабилизированные пентаэритритами магния и цинка, имеют в среднем более высокие значения температуры начала деструкции, что говорит о более длительном индукционном периоде, связанном с высокой эффективностью солей пентаэритрита в реакции поглощения соляной кислоты, а также о том, что присутствие пентаэритрита цинка не приводит к образованию катализатора деструкции ПВХ – кислоты Льюиса (ZnCl₂). Однако снижение значений температуры максимальной скорости деструкции на первой ступени свидетельствует о том, что неспособность

пенцинка и пенмагния вступать в реакцию по первичному механизму стабилизации (замещение лабильного хлора) приводит к деструкции по принципу «расстегивания молнии».

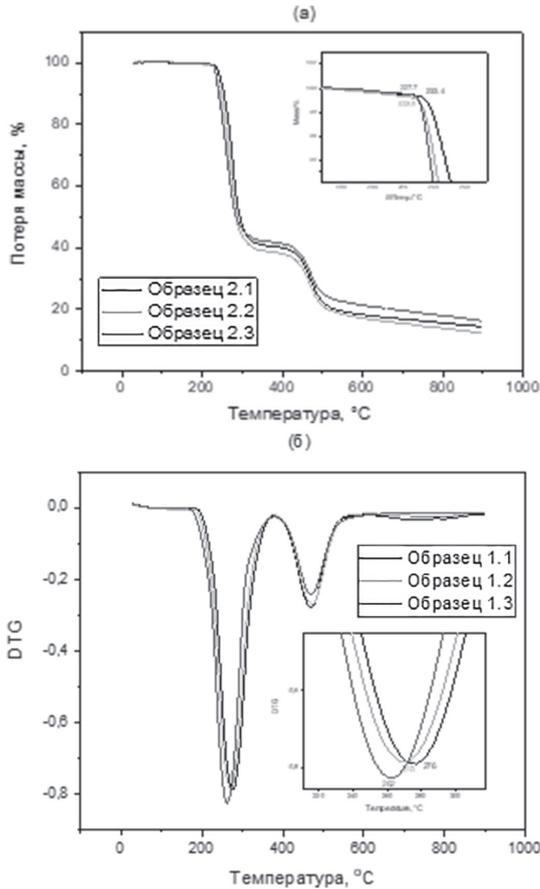


Рис. 5. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных стеаратами кальция и цинка: (а) кривая ТГА, (б) первая производная кривой ТГА.

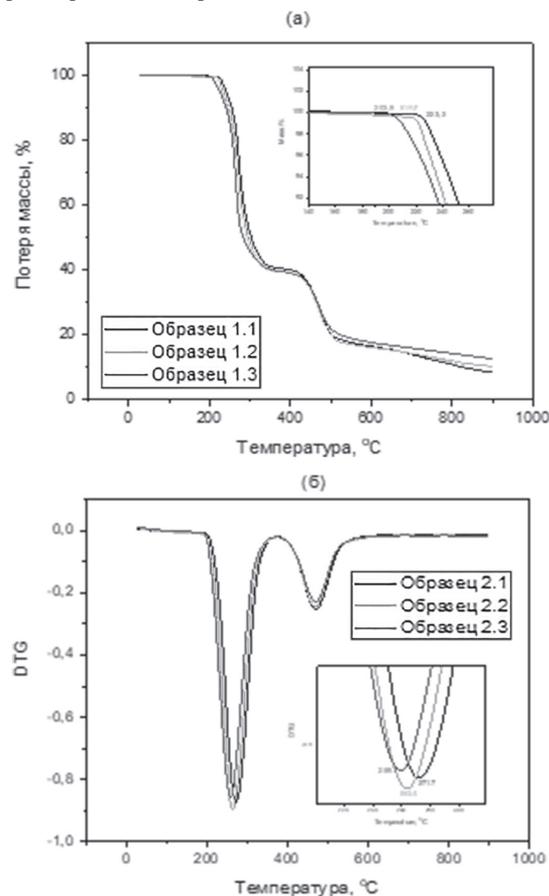


Рис. 6. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок, стабилизированной смесью пентаэритритатов магния и цинка: (а) кривая ТГА, (б) первая производная кривой ТГА.

Стоит отдельно отметить, что, как и в случае со смесью стеаратов кальция и цинка, изменение соотношения пенцинка к пенмагнию приводит к снижению температуры начала деструкции, что может говорить о синергетическом, а не об аддитивном взаимодействии данных компонентов смеси стабилизатора.

Таблица 3. Результаты неизотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции на первой ступени, °С
Образец 1.1	223,2	276,0
Образец 1.2	219,7	270,0
Образец 1.3	203,9	262,0
Образец 2.1	233,4	271,7
Образец 2.2	230,0	263,4
Образец 2.3	227,7	259,1

Далее на рис. 7 и 8 и в таблице 4 представлены результаты изотермического термогравиметрического анализа при температуре 210°С. Данный тест обычно используется для определения окна переработки термопластичных полимеров [12], но в данном случае этот тест дублирует статический термический тест и оценивает деструкцию не по потере цвета, а по потере массы, что при стандартном статическом термическом тесте измерить невозможно.

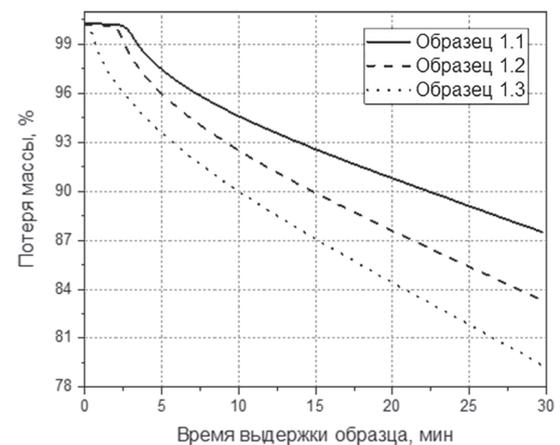


Рис. 7. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок при температуре 210°С.

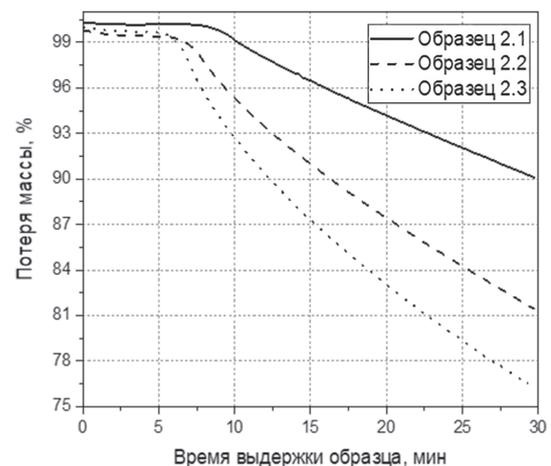


Рис. 8. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок при температуре 210°С.

Температура теста, равная 210°С, выбрана на основании производственных замеров максимальной температуры, при которой каландровым методом перерабатывается поливинилхлорид с константой Фикентчера, равной 57 ± 1 .

Результаты изотермического теста показывают, что смесь стеаратов кальция и цинка даёт низкое время термической стабильности при максимальной температуре переработки ПВХ на поверхности каландровых валов. Для образца 1.3 отмечается минимальное время термической стабильности, равное 0,3 мин.

Образец 2.1, стабилизированный смесью пентаэритритатов магния и цинка с избытком магния, показывает максимальное значение времени термической стабильности (8 мин.) и крайне низкую скорость потери массы, что говорит о его блестящей эффективности в качестве термического стабилизатора ПВХ. Увеличение доли пенцинка в данной смеси приводит к резкому ускорению потери массы образца при выдержке его при заданных условиях.

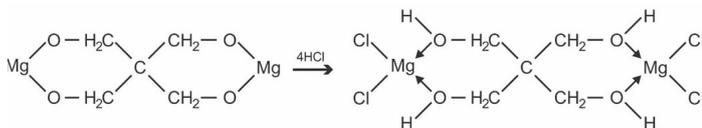
Таблица 4. Время термической стабильности образцов ПВХ-пленок из первой и второй серии.

Образец	Время термической стабильности при выдержке 210°C, мин
Образец 1.1	2,6
Образец 1.2	2,1
Образец 1.3	0,3
Образец 2.1	8,0
Образец 2.2	6,8
Образец 2.3	6,0

Заключение

Суммируя все полученные данные, можно говорить о высокой эффективности смеси пентаэритритатов цинка и магния в качестве термического стабилизатора для поливинилхлорида при переработке его каландровым методом. Данный стабилизатор характеризуется блестящей длительностью термической стабильности, сравнительно низкой первоначальной желтизной ПВХ-изделий и низкой склонностью к потере массы при температурах получения ПВХ-пленок. Дальнейшие тесты должны оценить влияние внутренних и внешних смазок на динамическую термомеханическую стабильность ПВХ.

Также по результатам проведенного комплекса тестов можно сделать вывод, что принцип действия пентаэритритата магния синонимичен пенцинку и соответствует следующей реакции:



Литература

1. Минскер, К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева. – М.: Химия, 1979. – 420 с.
2. Wypych, G. PVC Degradation & Stabilization / G. Wypych. – Toronto : ChemTech Publishing, 2015. – 488 p.
3. Abbàs, K.B. Heat Stabilizers for Poly (Vinyl Chloride). I. Synergistic Systems Based on Calcium/Zinc Stearate / K.B. Abbàs, E.M. Sörvik // Journal of Vinyl Technology. – 1980. – №2. – P. 87–94.
4. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ксенофонтов В.Г., Самсонова М.С. Влияние пентаэритрита и его магниевых и цинковых солей на термическую стабильность каландрованных поливинилхлоридных плёнок // Пластические массы. – 2022. – №3–4. – С. 38–42.
5. Xu, S. Study on Pentaerythritol–Zinc as a Novel Thermal Stabilizer for Rigid Poly(Vinyl Chloride) / Xu S., Li D., Yu X. // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – №126. – P. 569–574.
6. Xie, L. The Effect of Pentaerythritol-Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride) / Xie L., Li D., Zhang J. // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – №130. – P. 3704–3709.
7. Li, D. Synergism of pentaerythritol-zinc with b-diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability/ Li D., Zhou M., Xie L. // Polymer Journal. – 2013. – №45. – P. 775–782.
8. Zhu, L. Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency / Zhu L., Wu Y., Shentu B., Weng Z. // Polymer Degradation and Stability. – 2016. – №133. – P. 399–403.
9. Fu, M. Synergistic effects of zinc-mannitol alkoxide with calcium/zinc stearates and with β -diketone on thermal stability of rigid poly(vinyl chloride) / Fu M., Li D., Liu H., Zhang Y., Zhang L. // Journal of Polymer Research. – 2016. – №23:13. – P. 2–13.
10. Wu, J. A facile strategy improving poly(vinyl chloride) stability by introducing unsaturated maleic acid-sorbitol ester and zinc maleic acid-sorbitol ester complex / Wu J., Tang Z., Liu X., Lin W., Feng M. // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – №181. – P. 1–11.
11. Разыграев, А.С. Программный комплекс для исследования остаточного содержания термостабилизатора в полимерной пленке / А.С. Разыграев, Е.В. Белухичев, В.Г. Ксенофонтов, Н.А. Лавров, Т.Б. Чистякова // Материалы конференции Математические Методы в Технике и Технологиях – ММТТ. – 2016. – №3. – С. 94–98.
12. Moseson, D.E. Application and limitations of thermogravimetric analysis to delineate the hot melt extrusion chemical stability processing window / Moseson D.E., Jordan M.A., Shah D.D. // International Journal of Pharmaceutics. – 2020. – №590. – P. 1–14.

Материалы, применяемые в фотополимеризующихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия

Materials used in photopolymerizable compositions for 3D printing. Their features and interaction mechanisms

А.А. МУРАВСКИЙ, Ю.Б. НЕФЕДОВА, И.М. ДВОРКО, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

A.A. MURAVSKY, YU.B. NEFEDOVA, I.M. DVORKO, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia
a.muravskij@mail.ru

Представлены два механизма фотоотверждения жидких систем для трёхмерной печати. Выделены их особенности и характерные классы соединений. Описаны основные элементы фотополимеризующейся композиции (ФПК) для каждой из них. Выявлены сильные и слабые стороны основных типов соединений для каждого базового компонента фотоотверждаемой системы.

Ключевые слова: фотополимеризующаяся композиция, фотоотверждение, свободно-радикальная фотополимеризация, катионная полимеризация, анионная фотополимеризация

Two photocuring mechanisms for liquid systems for 3D printing are presented. Their features and characteristic classes of compounds are highlighted. The main elements of a photopolymerizable composition (FPC) for each of them are described. The strengths and weaknesses of the main types of compounds for each basic component of the photocurable system are revealed.

Keywords: photopolymerizable composition, photocuring, free-radical photopolymerization, cationic polymerization, anionic polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-17-21

Введение

Фотополимеризующаяся композиция (ФПК) – многокомпонентная смесь, в состав которой входят полимеризующиеся мономеры, олигомеры, инициаторы и специальные добавки (наличие и ассортимент которых определяется функциональностью материала) [1].

Использование фотополимеризующихся композиций несёт в себе ряд преимуществ. К ним относятся: высокая скорость отверждения при комнатных температурах, что увеличивает энергоэффективность; меньшее по размеру оборудование по сравнению с печами для термического отверждения; отсутствие легколетучих неактивных растворителей; а также возможность получения трёхмерного тонкого слоя сложной геометрии [2]. Эти факторы послужили причиной высокого интереса к фотоотверждаемым системам как в рамках лакокрасочной индустрии, так и аддитивных технологий.

Фотополимеризация представляет собой процесс синтеза высокомолекулярного соединения посредством цепной реакции, инициируемой ультрафиолетовым (УФ) излучением. В процессе фотоотверждения композиция переходит из жидкого состояния в твёрдое, как правило, образуется трёхмерная пространственно-сшитая структура. Время, необходимое на этот переход, зависит от ряда факторов, среди которых тип и количество фотоинициатора, особенности реакционных групп и состав композиции, длина волны и интенсивность УФ-излучения.

В настоящее время важным способом применения фотополимеризующихся композиций является трёхмерная печать. Её материальная база за последние годы в значительной мере увеличилась и продолжает активно расти. Потребность в новых ФПК обусловлена широким спектром направлений и уникальными задачами, для решения которых применяется фотополимерная печать. Таким образом, учитывая бурный рост рынка аддитивных технологий, анализ всех основных элементов ФПК для создания на базе полученных знаний новых фотоотверждаемых систем для трёхмерной печати является актуальной задачей.

Для разработки новых систем для фотополимерной трёхмерной печати необходимо, во-первых, ознакомиться с основными структурными частями фотополимеризующихся композиций; во-вторых, проанализировать их материальную базу; в-третьих, изучить основные механизмы реакций фотоотверждения, их особенности, плюсы и минусы.

В зависимости от используемого фотоинициатора и химической структуры олигомера и мономера можно выделить две большие группы ФПК, различающихся по механизму отверждения: радикальные и ионные. Так, олефиновые и акриловые мономеры полимеризуются по свободно-радикальному механизму, а оксираны и виниловые эфиры – по ионному [3]. Здесь стоит заметить, что некоторые современные фотополимеризующиеся композиции включают в себя смесь веществ, часть из которых реагирует по первому механизму, часть – по второму. Это позволяет получить новые системы с уникальным набором свойств. Рассмотрим каждый из типов полимеризации более подробно.

Свободно-радикальная фотополимеризация

Композиции, фотополимеризующиеся по радикальному механизму, являются более распространёнными и коммерчески успешными [2]. Главной причиной является высокая скорость полимеризации тонкого слоя (порядка нескольких секунд), что крайне важно при трёхмерной печати.

В общем виде процесс свободно-радикальной фотополимеризации представлен на рис. 1.

Основными веществами таких систем являются: фотоинициатор, запускающий процесс полимеризации; олигомер, наибольшим образом влияющий на свойства конечного продукта; и активный мономер-разбавитель, снижающий вязкость системы и встраивающийся в матрицу материала.

Фотоинициатор свободно-радикальной полимеризации

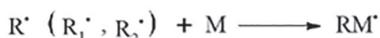
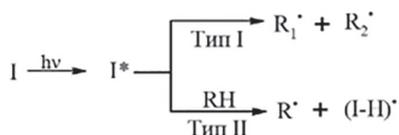
Основные функции фотоинициатора:

1. Поглощение падающего УФ-излучения;
2. Образование радикалов (в случае ионной полимеризации – ионов);

3. Иницирование фотополимеризации [4].

Существует два основных типа соединений, используемых в качестве фотоинициатора. Инициаторы типа I (мономолекулярные) после поглощения фотона подвергаются быстрому расщеплению связи, образуя два свободных радикала (рис. 2). Большинство из них содержат ароматические карбонильные группы, действующие как хромофоры. К основным представителям инициаторов данного типа относятся бензоин и его эфиры [4–6], ацетофеноны [7], гидроксиалкилфеноны [8–10], фенилглиоксилаты [11], S-фенилтиобензоаты [12–14], о-ацил-α-оксикетоны [15], морфолиноацетофеноны [16], оксиды ацилфосфина [17–19], ацилфосфонаты [19–20], а также галогенированные соединения [21].

Иницирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Передача цепи:



Рис. 1. Механизм свободно-радикальной фотополимеризации.

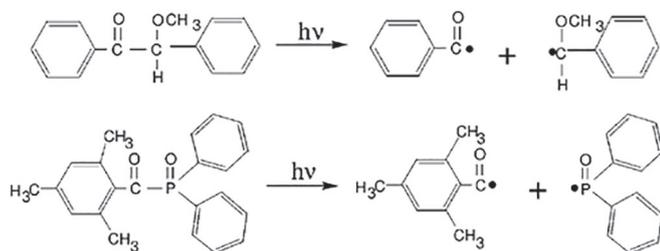


Рис. 2. Образование свободных радикалов из метилового эфира бензоина и оксида 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфина.

Несмотря на большое количество доступных фотоинициаторов типа I, их поиск продолжается. Так, было установлено, что S-(4-бензоил) фенилтиобензоат (BpSBz) под воздействием света расщепляется на свободные радикалы, которые инициируют полимеризацию. При этом соединение BpOBz не расщепляется, образуя под действием УФ-излучения долгоживущее триплетное состояние, а не свободные радикалы [22].

Фотоинициаторы типа II (бимолекулярные) при поглощении фотонов образуют долгоживущие триплетные состояния, которые не подвергаются реакциям расщепления, поскольку энергия триплетта ниже энергии диссоциации связи [3]. Однако при наличии подходящего соинициатора происходит диссоциация C–H связи, перенос водорода на возбуждённую молекулу инициатора и образование двух радикалов. Пример представлен на рис. 3.

В качестве фотоинициатора типа II используют бензофенон и его производные [23–25], тиоксатон и его производные [26–27], кето-кумарины [28–29], дикетоны [30–32], антрахиноны [33–34]. Соинициаторами для них чаще всего выступают метилдиэтаноламин, триэтаноламин, этил 4-(диметиламино)бензоат и n-бутоксипропил 4-(диметиламино)бензоат.

Отдельно стоит отметить возможность включения фрагментов фотоинициаторов типа I и II (в последнем случае и соинициатора) в макромолекулу путём сополимеризации [21, 35–36]. Это позволяет повысить совместимость инициатора и предотвратить его миграцию.

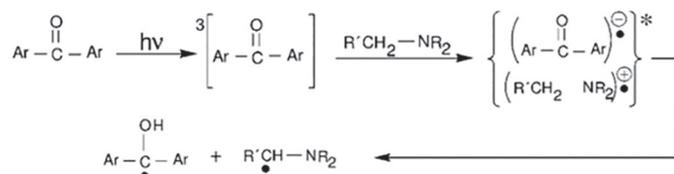


Рис. 3. Генерация реакционноспособных свободных радикалов с помощью инициаторов типа II на примере реакции триарилкетона с третичным амином.

Выбор фотоинициатора или их смеси зависит от ряда факторов, среди которых:

- необходимая скорость полимеризации;
- толщина отверждаемого слоя;
- проницаемость материала, наличие пигментов и наполнителей;
- свойства поверхности готового материала (твёрдость, гладкость);
- нетоксичность;
- чувствительность к излучению в определённой области;
- высокий квантовый выход для свободных радикалов;
- допустимость пожелтения после отверждения;
- отсутствие запаха, низкая летучесть;
- хорошая термическая стабильность [37].

Олигомер свободно-радикальной полимеризации

Олигомеры вносят основной вклад в физико-механические характеристики конечных изделий, в особенности отмечается их влияние на вязкоупругие свойства [38]. Чаще всего в фотополимеризующихся композициях используют акриловые олигомеры, так как они обладают большей реакционной способностью и меньшей летучестью. Реже используют метакриловые олигомеры, так как они имеют меньшую скорость отверждения, сильнее подвержены ингибированию кислородом, но при этом являются менее токсичными, что обуславливает их применение в медицине, в частности, в стоматологических системах [39].

В зависимости от соединения, на основе которого был синтезирован акриловый олигомер, можно выделить четыре основные группы веществ, используемых в ФПК, каждая из которых обладает характерными положительными и отрицательными чертами:

- уретановая (универсальные, оптимальное соотношение твёрдости и эластичности, имеют хорошую адгезию; но при этом ароматические желтеют, а алифатические – токсичные и дорогостоящие);
- эфирная (демонстрируют хорошую гибкость, эластичность, адгезию; но отличаются низкой температурой стеклования и плохой атмосферостойкостью);
- сложно-эфирная (универсальные, имеют хорошую адгезию и твёрдость; однако неустойчивы к УФ-излучению и обладают низкой гидролитической стабильностью);
- эпоксидная (устойчивы к кислотам, гидролитически стабильны и проявляют хорошую адгезию; но демонстрируют высокую вязкость и низкую устойчивость к УФ-излучению) [2].

Функциональный олигомер для достижения некоторых уникальных характеристик может иметь в своей структуре и другие специфические включения. Так, в работах [40–42] в акриловый олигомер были встроены силоксановые участки. В общем случае их введение в олигомерную цепочку позволяет увеличить гибкость и минимально допустимую рабочую температуру конечного изделия [4].

Активный мономер-разбавитель свободно-радикальной полимеризации

Так как олигомеры, как правило, обладают высокой вязкостью, что препятствует нормальному процессу трёхмерной печати, создавая неточности и полости, необходимо снижать данный показатель. Для этого используют активный мономер-разбавитель, встраиваемый в матрицу материала. Помимо вязкости, данные вещества влияют на скорость отверждения, плотность сшивки, поверхностные свойства готовых изделий, степень усадки, токсичность и срок годности [37].

Наиболее широко используемыми мономерами-разбавителями являются акрилаты. Это объясняется их реакционной активностью, универсальностью, а также широким спектром доступных структур. По количеству акриловых групп в них можно выделить:

- моноакрилатные (н-бутилакрилат, 2-этил-гексилакрилат, изодецилакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксипропилакрилат);
- диакрилатные (1,4-бутандиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, неопентилгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиакрилат);
- триакрилатные (триметилпропантриакрилат, пентаэритриттриакрилат);
- тетраакрилатные (пентаэритритолтетраакрилат).

Каждая группа веществ обладает рядом общих свойств. Так, моноакрилаты эффективнее снижают вязкость системы, но, как правило, не способствуют образованию трёхмерной структуры. Диакрилаты имеют более выраженный запах, раздражают кожу и являются канцерогенами. Три- и тетраакрилаты отличаются сравнительно низкой летучестью [4].

Помимо акриловых мономеров, в качестве активных разбавителей в фотополимеризующейся по свободно-радикальному механизму композиции могут выступать и другие вещества:

- стирол и его производные (обладает сравнительно низкой стоимостью, придаёт отверждаемой композиции гибкость, но при этом летуч, является канцерогеном и обладает сравнительно невысокой скоростью полимеризации);
- N-винилпирролидон (способствует увеличению гибкости после отверждения, малотоксичен, часто используется в смеси с акрилатами);
- виниловые эфиры (хорошая альтернатива акриловым мономерам, имеют высокую скорость отверждения, эффективно снижают вязкость системы и, как правило, менее токсичны).

Касательно виниловых эфиров важно отметить, что они полимеризуются только по ионному механизму, но способны к сополимеризации по свободно-радикальному механизму с непредельными соединениями других типов. Однако в этом случае количество звеньев простого винилового эфира не должно превышать 50% мол. [43].

Ионная фотополимеризация

В последнее время активно развиваются ФПК, полностью или частично отверждаемые по ионному механизму. Это объясняется рядом преимуществ данных систем: отсутствие ингибирования кислородом, минимальная чувствительность к воде и способность полимеризовать виниловые эфиры, оксираны (эпоксиды) и другие гетероциклические мономеры, которые не полимеризуются по свободно-радикальному механизму [2]. Ионная фотополимеризация может продолжаться после воздействия источника излучения до тех пор, пока реактивные катионы не станут иммобилизованными. Отмечается, что системы, отверждённые по ионному механизму, как правило, имеют меньшую усадку [44].

Существует два основных типа ионной полимеризации: анионная и катионная. При этом анионная существенно менее распространена. В некоторых литературных источниках [4] она и вовсе игнорируется.

Анионная полимеризация

В настоящее время анионная полимеризация не имеет значительного коммерческого использования. Важным этапом в предлагаемом механизме иницирования является фотоиндуцированное высвобождение реактивного аниона, который легко присоединяется к мономеру [3].

В качестве анионных фотоинициаторов могут выступать следующие вещества: рейнкат калия, ацетилацетонат платины (II), бензоилферроцен, дибензоилферроцен, кристаллический фиолетовый лейконитрил, лейкогидроксид малахитового зеленого. В работах [45–46] описана полимеризация с их помощью цианакрилата и его производных.

В современных исследованиях [47] сообщается о главном минусе анионной фотополимеризации в сравнении с радикальной и катионной – её низкой скорости. Это является одной из основных причин незначительного интереса к данному процессу. При этом в рамках дальнейших исследований был выявлен ещё ряд фотоинициаторов анионной полимеризации, к ним относятся замещённые пиридиновые пентакарбонильные комплексы вольфрама и хрома [48], металлопорфирин [49], соли фосфония [50] и пиридиния [51].

Катионная фотополимеризация

Фотополимеризация по катионному механизму была открыта профессором Кривелло в 1970-х годах. Первыми фотоинициаторами служили соли ония [52]. Они имеют общую структуру, состоящую из органической катионной части с положительным зарядом на гетероатоме и противоаниона.

Главным преимуществом катионной фотополимеризации является возможность полимеризации виниловых эфиров, эпоксидов и других гетероциклических атомов [3]. В работе [53] представлено порядка 10 типов мономерных структур, способных к реакции, инициируемой УФ-излучением, по данному механизму (рис. 4).

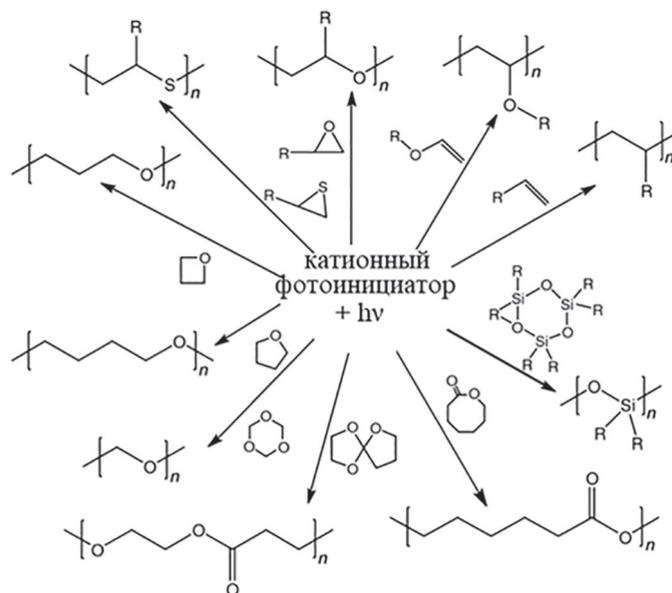


Рис. 4. Катионная фотополимеризация различных мономеров.

Фотоинициатор катионной полимеризации

Как и в случае с радикальной полимеризацией, одним из главных веществ в процессе катионной полимеризации является фотоинициатор. После поглощения света фотоинициатор переходит в электронно-возбужденное состояние. Затем происходит его разложение и создание катиона (в некоторых случаях протона), инициализирующего реакцию полимеризации [3]. При этом дальнейший процесс инициации макромолекул и роста цепи может протекать и в отсутствие света [4].

Одними из самых распространённых фотоинициаторов катионной полимеризации являются ониеые соли. Из них чаще всего используют йодониевые и сульфониевые соли гексафторантимоновой и гексафторфосфорной кислот. Фотоинициаторы на основе солей диарилиодония и триарилсульфония обладают высокой скоростью полимеризации и термостабильностью в отсутствие света. Важным преимуществом ониеых инициаторов является простота их модификации. Это позволяет варьировать чувствительность к определённым длинам волн, совместимость с фотополимеризующейся композицией, и уменьшать токсичность (при достижении 8 атомов углерода и более) [54].

Среди наиболее распространённых фотоиницирующих веществ можно выделить гексафторфосфат (4-метилфенил) [4-(2-метилпропил) фенил] йодония, гексафторантимонат дифенил (4-метоксифенил) сульфония и гексафторфосфат N-этокси-2-метилпиридиния.

Олигомер катионной полимеризации

Катионная полимеризация является наиболее универсальной с точки зрения разнообразия типов олигомеров, которые можно использовать. Практически все катионно полимеризуемые олигомеры могут быть фотохимически полимеризованы в присутствии фотоинициаторов на основе ониеых солей. Можно выделить две группы олигомеров: полимеризующиеся по винильной группе и полимеризующиеся по механизму раскрытия кольца.

Наибольший интерес среди олигомеров, полимеризующихся по механизму раскрытия кольца, представляют эпоксидные соединения. Они, как правило, обладают высокой адгезией, низкой

усадкой и хорошей химической стойкостью [2]. По этой причине ФПК для трёхмерной печати, содержащие соединения данного типа, в настоящий момент активно разрабатываются.

Существует несколько факторов, влияющих на реакционную способность эпоксидов при катионной полимеризации, индуцированной УФ-излучением. Одним из факторов, который может способствовать реакционной способности эпоксидного олигомера, является деформация кольца. Наиболее реакционноспособными олигомерами являются циклоалифатические эпоксидные олигомеры, содержащие эпоксициклогексановый фрагмент [4].

Активный мономер-разбавитель катионной полимеризации

Среди активных мономеров-разбавителей, используемых в композициях, фотополимеризующихся по катионному механизму, можно выделить следующие основные группы веществ:

- виниловые эфиры (дивиниловый эфир диэтиленгликоля);
- пропениловые эфиры (триметилпропантрипропениловый эфир, триметилпропандипропениловый эфир);
- эпоксиды (диглицидилэфирные производные бисфенола А, 3,4-эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат).

Виниловые эфиры демонстрируют высокую скорость полимеризации, сопоставимую со свободно-радикальной, а в некоторых случаях и превышающие её. Они эффективно снижают вязкость систем и являются слаботоксичными. Однако их синтез сложный и дорогостоящий. Альтернативой им являются пропениловые эфиры, обладающие хорошей реакционной способностью. Эти мономеры структурно отличаются от виниловых эфиров только наличием метильной группы на β -углероде, что дополнительно активирует двойную связь в сторону катионной полимеризации за счет увеличения электронной плотности двойной связи, но при этом немного замедляет ее реакционную способность за счет стерического эффекта [55]. Олигомеры виниловых и пропениловых эфиров имеют схожие характеристики с мономерами. Значительным отличием является вязкость, растущая с увеличением молекулярной массы макромолекулы.

Эпоксиды представляют собой еще один тип мономеров, используемых в катионной фотополимеризации. Несмотря на ряд положительных свойств, аналогичных эпоксидным олигомерам (низкая усадка, химическая и термическая стойкость), введение в матрицу эпоксидных мономеров зачастую способствует увеличению хрупкости и снижению ударной вязкости.

Заключение

В настоящее время активно разрабатываются новые фотоотверждаемые композиции для трёхмерной печати. Наиболее распространёнными являются системы, полимеризующиеся по радикальному механизму. В основе таких систем в большинстве случаев лежит олигоуретандиакрилат. Причина этого – в универсальности данного типа соединений и высоких физико-механических характеристиках. Вместо уретанового олигомера в композиции может быть акриловый олигомер, полученный из простого эфира, сложного эфира или же эпоксида. В качестве активного мономера-разбавителя, уменьшающего вязкость и встраиваемого в матрицу материала, в таких системах могут быть использованы моно-, ди-, три- и тетра-акрилаты. Подбор фотоинициатора в композициях, фотополимеризующихся по свободно-радикальному механизму, зависит от характеристик прибора, излучающего УФ, от состава ФПК (в том числе от наличия наполнителя), и от требований к конечному отверждённому продукту.

Системы, полимеризующиеся по ионному механизму, разделяются на анионные и катионные. Однако активно применяются в промышленности лишь последние из них. В основном в таких композициях используют эпоксидные олигомеры. Они придают ФПК высокую адгезию, химическую стойкость, прочность и низкую усадку. В качестве активного мономера-разбавителя, помимо эпоксидов (иногда совместно с ними), выступают виниловые и пропениловые эфиры. В качестве фотоинициатора данных композиций выступают соли ония, а их выбор обусловлен теми же факторами, что и при свободно-радикальной полимеризации.

Отдельно стоит отметить ряд ФПК, представляющих из себя совокупность этих двух систем. В их состав входят компоненты

как свободно-радикальной, так и катионной полимеризации. Это позволяет комбинировать свойства различных мономеров и олигомеров, создавая новые композиции с уникальным набором характеристик.

Литература

1. Бабкин О.Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы. – СПб.: СПбГУКиТ. 2013. – 97 с.
2. Mendes-Felipe C., Oliveira J., Etxebarria I., Vilas-Vilela J.L., Lancers-Mendez S. State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies// *Advanced Materials Technologies*. 2019. Vol. 4 (3). 16 p. doi:10.1002/admt.201800618.
3. Schnabel W. *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2007. 396 p.
4. Tiwari A., Polykarpov A. *Photocured Materials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 2014. 370 p.
5. Kizilcan, N., Akar, A. Oligomeric benzoin photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. 85(3). P. 500–508. doi:10.1002/app.10470.
6. Ahn, K.-D., Kwon, I.-C., Choi, H.-S. Polymer-bound benzoin ether photoinitiators. // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1990. 3(2). P. 137–146. doi:10.2494/photopolymer.3.137.
7. Fouassier J.P., Loughnot D.J. Excited-state reactivity in a series of polymerization photoinitiators based on the acetophenone nucleus. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1989. Issue 12. P. 3901–4366.
8. Huo, S., Zhou, H. Y., Wang, J. X. Preparation and photochemical properties of PEG based alpha-hydroxyalkylphenone photoinitiator. // *Reactive and Functional Polymers*. 2021. №163. P. 1–9. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104892.
9. Guo X.D., Zhou H.Y., Wang J.X. A novel thioxanthone-hydroxyalkylphenone bifunctional photoinitiator: Synthesis, characterization and mechanism of photopolymerization. // *Progress in Organic Coatings*. 2021. № 154. doi:10.1016/j.porgcoat.2021.106214
10. Ye G., Ke Z., Yang J., Zhao T., Zeng Z., Chen Y. Low VOC bifunctional photoinitiator based on α -hydroxyalkylphenone structure.// *Polymer*. 2006. 47(13). P. 4603–4612. doi:10.1016/j.polymer.2006.04.036.
11. Hu S., Wu X., Neckers D.C. Methyl Phenylglyoxylate as a Photoinitiator. // *Macromolecules*. 2000. 33(11). P. 4030–4033. doi:10.1021/ma992100z.
12. Tomioka H., Takeuchi S., Kurimoto H., Takimoto Y. Photolysis of S-phenyl thiobenzoates and their use as photoinitiators. // *Kobunshi Ronbunshu*. 1987. 44(10). P. 729–735. doi:10.1295/koron.44.729.
13. Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Tomioka H. Reactivity of substituted S-phenyl thiobenzoates as photoinitiators of radical polymerization. // *Polymer*. 1992. 33(19). P. 4202–4206. doi:10.1016/0032-3861(92)90629-b.
14. Zhao Z., Wang C., Liu F., Zhang B. Synthesis and application of new S-benzoheterocycle thiobenzoates photoinitiators. // *Research on Chemical Intermediates*. 2020. 46, P. 3717–3726. doi:10.1007/s11164-020-04170-3.
15. Lee Z.-H., Yen S.-C., Hammoud F., Hijazi A., Graff B., Lalevée J., Chen Y.-C. Naphthalene-Based Oxime Esters as Type I Photoinitiators for Free Radical Photopolymerization. // *Polymers*. 2022. 14(23). 5261. doi:10.3390/polym14235261.
16. Angiolini L., Caretti D., Carlini C., Corelli E., Fouassier J. P., Morlet-Savary, F. Photosensitizer/photoinitiator interactions in copolymeric systems bearing side-chain thioxanthone and α -morpholino acetophenone moieties. // *Polymer*. 1995. 36(21). P. 4055–4060. doi:10.1016/0032-3861(95)90984-a.
17. Liu Y., Wang T., Xie C., Tian X., Song L., Liu L., Yu Q. Naphthyl-based acylphosphine oxide photoinitiators with high efficiency and low migration. // *Progress in Organic Coatings*. 2020. 142. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.10560.
18. Decker C., Zahouily K., Decker D., Nguyen T., Viet, T. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. // *Polymer*. 2001. 42(18). P. 7551–7560. doi:10.1016/s0032-3861(01)00221-x.
19. Macarie L., Bandur G., Iliu G. Comparative study of the photoinitiating reactivity of the acylphosphonates and acylphosphine oxides. // *Revue Roumaine de Chimie*. 2007. 52(4). P. 437–440.

20. Sumiyoshi T., Schnabel W., Henne A. The photolysis of acylphosphine oxides. // *Journal of Photochemistry*. 1986. 32(2). P. 191–201. doi:10.1016/0047-2670(86)87008-3.
21. Daikos O., Naumov S., Knolle W., Heymann K., Scherzer T. Peculiarities of the photoinitiator-free photopolymerization of pentabrominated and pentafluorinated aromatic acrylates and methacrylates. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. 18(47). P. 32369–32377. doi:10.1039/c6cp06549j.
22. Wrzyszczyński A., Bartoszewicz J., Hugauthors L. Photochemical studies of a photodissociative initiator based on a benzophenone derivative possessing a thioether moiety // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003. 155(1–3). P. 253–259.
23. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. Benzophenone-Functionalized Oligo(Amido Amine)/Iodonium Salt Systems as Visible Light Photoinitiators. // *ChemistrySelect*. 2021. 6(23). P. 5743–5751. doi:10.1002/slct.202100991.
24. Liu S., Brunel D., Sun K., Zhang Y., Chen H., Xiao P., Lalevée J. Novel Photoinitiators Based on Benzophenone-Triphenylamine Hybrid Structure for LED Photopolymerization. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2020. Vol. 41(23). pp. 2000460. doi:10.1002/marc.202000460.
25. Huang T.-L., Chen Y.-C. Synthesis and free radical photopolymerization of one-component type II photoinitiator based on benzophenone segment. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022. 429. pp. 113900 doi:10.1016/j.jphotochem.2022.113900.
26. Chi T., Somers P., Wilcox D.A., Schuman A.J., Iyer V., Le R., Boudouris B.W. Tailored thioxanthone-based photoinitiators for two-photon-controllable polymerization and nanolithographic printing. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2019. 57(21). P. 1462–1475. doi:10.1002/polb.24891
27. Tang B., Ge X., Wang Q. Synthesis of novel one-component photoinitiators based on thioxanthone derivatives. // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022. 19(1). 1787–1797. doi:10.1007/s11998-022-00649-3
28. Rahal M., Graff B., Toufaily J., Hamieh T., Dumur F., Lalevée J. Design of keto-coumarin based photoinitiator for Free Radical Photopolymerization: Towards 3D printing and photocomposites applications. // *European Polymer Journal*. 2021. 154. pp. 110559. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110559.
29. Dumur F. Recent Advances on Coumarin-based Photoinitiators of Polymerization. // *European Polymer Journal*. 2021. 163(13). pp. 110962 doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110962.
30. Zhang J., Wang S., Lalevée J., Morlet-Savary F., Lam E.S.-H., Graff B., Xiao P. 1,2-Diketones as photoinitiators of both cationic and free-radical photopolymerization under UV (392 nm) or Blue (455 nm) LEDs. // *Journal of Polymer Science*. 2020. 58(6). P. 792–802. doi:10.1002/pol.20190157.
31. Ma X., Cao D., Hu X., Nie J., Wang T. Carbazoyl α -diketones as novel photoinitiators in photopolymerization under LEDs. // *Progress in Organic Coatings*. 2020. 144. pp. 105651. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105651.
32. Bibaut-Renaud C., Burget D., Fouassier J.P., Varelas C.G., Thomas J., Tsagaropoulos G., Karlsson O.J. Use of α -diketones as visible photoinitiators for the photocrosslinking of waterborne latex paints. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002. 40(18). P. 3171–3181. doi:10.1002/pola.10407.
33. Tozuka M., Igarashi T., Sakurai T. 1-(Arylmethoxy)-9,10-anthraquinones: Photoinitiators for Radical and Cationic Polymerizations. // *Polymer Journal*. 2009. 41(9). P. 709–714. doi:10.1295/polymj.pj2009066.
34. Zhang J., Lalevée J., Hill N.S., Peng X., Zhu D., Kiehl J., Xiao P. Photoinitiation Mechanism and Ability of Monoamino-Substituted Anthraquinone Derivatives as Cationic Photoinitiators of Polymerization under LEDs. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2019. 40(16). pp. 1900234. doi:10.1002/marc.201900234.
35. Jia S., Zhang L., Chen Y., Tan J. Polymers with multiple functions: α,ω -macromolecular photoinitiators/chain transfer agents used in aqueous photoinitiated polymerization-induced self-assembly. // *Polymer Chemistry*. 2022. 13(27). P. 4018–4027. doi: 10.1039/D2PY00606E.
36. Chin S.L., Xiao R., Cooper B. G., Varongchayakul N., Buch K., Kim D., Grinstaff M.W. Macromolecular photoinitiators enhance the hydrophilicity and lubricity of natural rubber. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. 133(37). pp. 43930. doi:10.1002/app.43930.
37. Shukla V., Bajpai M., Singh D.K., Singh M., Shukla R. Review of basic chemistry of UV-curing technology, Pigm. // *Resin Technol*. 2004. 33(5). P. 272–279.
38. Decker C. The use of UV irradiation in polymerization. // *Polymer International*. 1998. 45(2). P. 133–141. doi:10.1002/(sici)1097-0126(199802)45:2<133::aid-pi969>3.0.co;2-f.
39. Mărtu I., Murariu A., Baciuc E.R., Savin C.N., Foia I., Tatarciuc M., Diaconu-Popa D. An Interdisciplinary Study Regarding the Characteristics of Dental Resins Used for Temporary Bridges. // *Medicina* 2022. 58. P. 811. doi.org/10.3390/medicina58060811.
40. Liu J., He N., Shen J. UV cured silicon-containing polyurethane-acrylate coatings with non-traditional fluorescence and temperature-sensitive transparency. // *Progress in Organic Coatings*. 2021. 161(7). pp. 106513. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106513.
41. Najafi F., Shirkavand Hadavand B., Pournamdar, A. Trimethoxysilane-assisted UV-curable urethane acrylate as clear coating: from synthesis to properties. // *Colloid and Polymer Science*. 2017. 295(9). P. 1717–1728. doi:10.1007/s00396-017-4139-0.
42. Uysal E., Çakır M., Ekici B. Synthesizing UV Curable Silicon Acrylate Resins for SLA Type 3D Printers and Characterization of Mechanical, Thermal and Morphological Properties. // *Journal of Current Research on Engineering, Science and Technology*. 2019. 5 (1). P. 47–56.
43. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. – М.: Химия, 1971. – 617 с.
44. Varadan V.K., Vinoy K. J., Gopalakrishnan S. Smart Material. Systems and MEMS: Design and Development Methodologies. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK. 2006. 418 p.
45. Yamaguchi Y., Palmer B.J., Kutal C., Wakamatsu T., Yang D.B. Ferrocenes as Anionic Photoinitiators. // *Macromolecules*. 1998. 31(15). P. 5155–5157. doi:10.1021/ma980376l.
46. Jarikov V.V., Neckers, D.C. Anionic Photopolymerization of Methyl 2-Cyanoacrylate and Simultaneous Color Formation. // *Macromolecules*. 2000. 33(21). P. 7761–7764. doi:10.1021/ma0012090.
47. Dumur F. Recent advances on ferrocene-based photoinitiating systems. // *European Polymer Journal*. 2021. 147. pp. 110328. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110328.
48. Paul R.B., Kelly J.M., Pepper D.C., Long C. Photoinduced anionic polymerization of cyanoacrylates using substituted pyridine pentacarbonyl complexes of tungsten or chromium. // *Polymer*. 1997. 38(8). P. 2011–2014. doi:10.1016/s0032-3861(96)00965-2.
49. Sugimoto H., Inoue S. Polymerization by Metalloporphyrin and Related Complexes. // *Advances in Polymer Science*. 1999. pp. 39–119. doi:10.1007/3-540-49424-3_2.
50. Önen A., Arsu N., Yagci Y. Photoinitiated Polymerization of Ethyl Cyanoacrylate by Phosphonium Salts. // *Angew. Makromol. Chem*. 1999. 264. pp. 5659.
51. Fink J.K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. Montanuniversitat Leoben, Austria. 2018. 687 p.
52. Crivello J.V. Cationic polymerization – Iodonium and sulfonium salt photoinitiators. // *Initiators - Poly-Reactions - Optical Activity*. 1984. P. 1–48. doi:10.1007/bfb0024034.
53. Allonas X. Photopolymerization, Cationic. // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2019. P. 1–30. doi:10.1002/0471440264.pst491.pub2.
54. Crivello J.V. UV and electron beam-induced cationic polymerization. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. 151(1–4). P. 8–21. doi:10.1016/s0168-583x(99)00109-3.
55. Sangermano M. Advances in cationic photopolymerization. // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. 84(10). P. 2089–2101. doi:10.1351/pac-con-12-04-11.

Применение диоксида титана в качестве наполнителя для регулирования свойств эпоксидно-новолачных пенопластов

Application of titanium dioxide as a filler to regulate the properties of epoxy-novolak foams

Д.А. ПАНФИЛОВ¹, В.М. КУЗЬМИНЫХ², Р.С. ОРЕХОВ³,

Н.А. ПАВЛОВ³, И.М. ДВОРКО¹, М.Д. РУДАКОВА¹

D.A. PANFILOV¹, V.M. KUZMINYKH², R.S. OREKHOV³,

N.A. PAVLOV³, I.M. DVORKO¹, M.D. RUDAKOVA¹

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

³ АО «НИИ «Вектор», Санкт-Петербург, Россия

¹ Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

² Saint-Petersburg Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, Russia

³ Vektor Research Institute, JSC, St. Petersburg, Russia

panfilov-da@yandex.ru

Проведено изучение влияния наполнителя диоксида титана на физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. Проанализированы зависимости кажущейся плотности, термомеханических характеристик, водопоглощения конструкционных пенопластов в зависимости от содержания наполнителя. Установлено, что путём введения дисперсных добавок возможно регулирование диэлектрической проницаемости в заданных пределах и с высокой точностью.

Ключевые слова: эпоксидно-новолачные пенопласты, диоксид титана, диэлектрическая проницаемость, пенопласты

The influence of titanium dioxide filler on the physical, mechanical and dielectric properties of epoxy-novolac foams of the PEN-I brand has been studied. The dependences of the apparent density, thermomechanical characteristics, and water absorption of structural foams depending on the filler content are analyzed. It is established that by introducing dispersed additives, it is possible to regulate the dielectric constant within specified limits and with high accuracy.

Keywords: epoxy-novolac foams, titanium dioxide, dielectric permittivity, foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-22-26

Введение

Полимерные пены, благодаря своим уникальным характеристикам – низкой плотности, соотношению прочности и веса, хорошим теплоизоляционным свойствам, способности поглощать энергию удара, а также вибрационные и звуковые колебания – нашли свое применение во многих областях современной техники.

Актуальной и развивающейся областью применения полимерных композиционных материалов является их использование в радиотехнике и электротехнической промышленности, что, главным образом, связано с их хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами.

Радиопрозрачность таких материалов позволяет применять их в качестве обтекателей, защищающих антенны от механических и тепловых нагрузок, возникающих в процессе функционирования радиотехнических систем. Весьма перспективным представляется использование рассматриваемых материалов для изготовления радиочастотных линз антенных устройств. Среди линзовых антенн особое место занимают антенны на основе многослойных линз Люнеберга, позволяющие осуществлять сканирование в широком секторе углов без изменения характеристик антенны. Число слоёв в такой линзе может превышать 10, и для её изготовления необходим набор материалов, диэлектрическая проницаемость которых лежит в диапазоне 1–2 и от материала к материалу отличается менее, чем на 0,1 [1].

Традиционно слои линзы изготавливаются из вспененного полистирола, а увеличение диэлектрической проницаемости от слоя к слою достигается уменьшением коэффициента вспенивания. Изготовленная таким способом линза имеет относительно

высокую среднюю плотность, что делает линзы большого диаметра чрезвычайно тяжелыми и непригодными для коммерческого использования.

Снизить плотность материалов линзы можно путем использования композиционных вспененных материалов [2, 3], в которых изменение диэлектрической проницаемости достигается не только уменьшением коэффициента вспенивания, но и изменением соотношения массовых долей компонентов в смеси. Двухкомпонентная смесь при этом состоит из вспенивающейся основы и наполнителя.

Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН-И, разработанные на кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института, являются уникальными по прочностным характеристикам материалами, отличаются хорошими диэлектрическими свойствами, которые мало изменяются при повышении температуры от -60°C до 100°C и в условиях повышенной влажности [4]. Совокупность характеристик данного материала делает перспективным его использование в качестве полимерной основы новых материалов.

В данной статье приведены результаты исследования влияния наполнителя на физико-механические и диэлектрические свойства эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. В качестве наполнителя использовался диоксид титана. В ходе работы были исследованы и другие наполнители: титанат кальция, титанат бария, сегнетова соль. Выбор диоксида титана, диэлектрическая проницаемость которого в радиочастотном диапазоне около 90, был сделан в результате сравнения электрических свойств и механической прочности композитов.

Экспериментальная часть

На основе готовых полуфабрикатов ПЭН-И изготавливались порошковые композиции различных составов. Диоксид титана вводили путём механического перемешивания в количестве от 50 до 250 масс.ч. наполнителя на 100 масс.ч. порошкового полуфабриката ПЭН-И.

Исследовали такие показатели, как кажущаяся плотность, разрушающее напряжение при сжатии и при изгибе, относительная диэлектрическая проницаемость, водопоглощение. Был проведен термомеханический анализ образцов, изучена морфологическая структура пенопластов.

Зависимость кажущейся плотности эпоксидно-новолачных пенопластов от содержания диоксида титана (рис. 1, 2) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

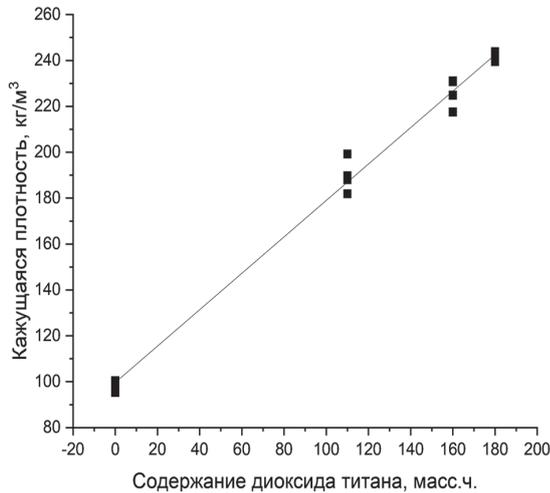


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания наполнителя.

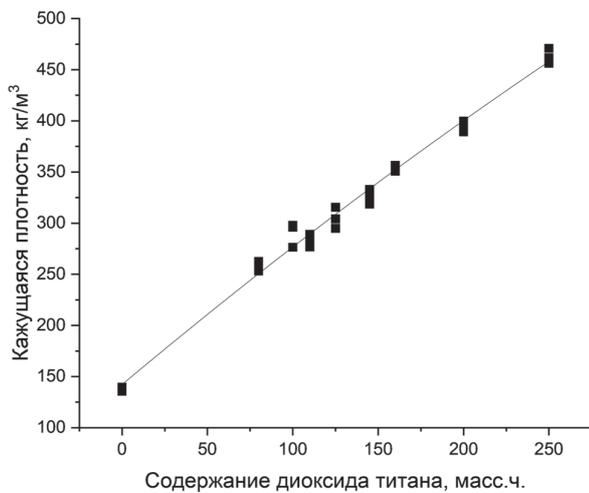


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания наполнителя.

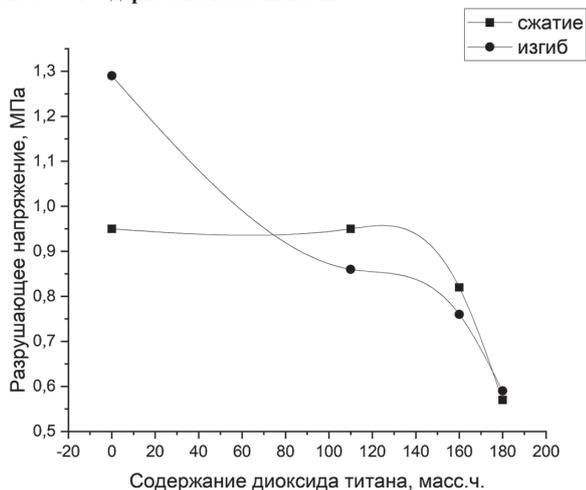


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения пенопласта на основе ПЭН-И-100 при сжатии и изгибе от содержания наполнителя.

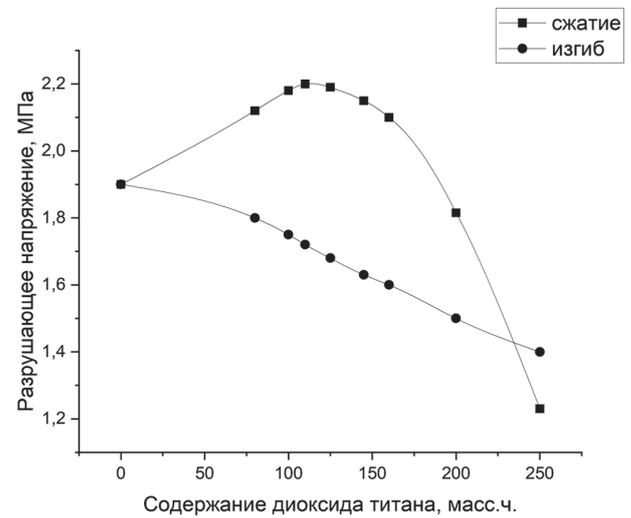


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения пенопласта на основе ПЭН-И-150 при сжатии и изгибе от содержания наполнителя.

Исследования на прочность показали, что для пенопласта ПЭН-И-100 при увеличении содержания диоксида титана происходит снижение значения разрушающего напряжения при изгибе и при сжатии (рис. 3). Однако можно заметить, что значение разрушающего напряжения при сжатии практически не изменяется вплоть до наполнения 110 масс.ч.

Для пенопласта на основе ПЭН-И-150 зависимость разрушающего напряжения при сжатии носит экстремальный характер и достигает максимума в точке 125 масс.ч, разрушающее напряжение при изгибе с увеличением содержания наполнителя линейно убывает (рис. 4).

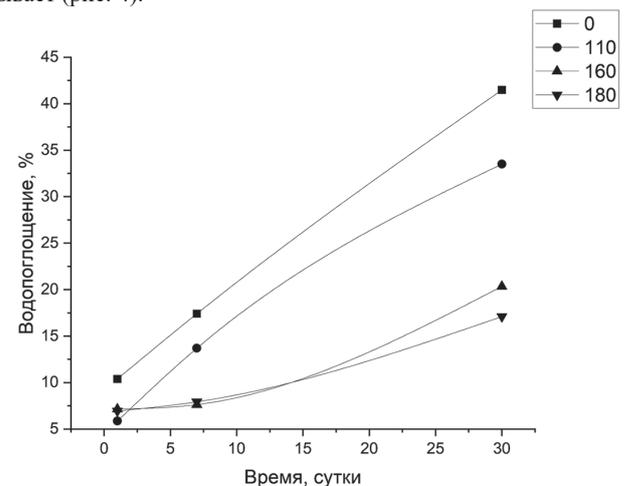


Рис. 5. Зависимость водопоглощения пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания диоксида титана (0, 110, 160 и 180 масс.ч.).

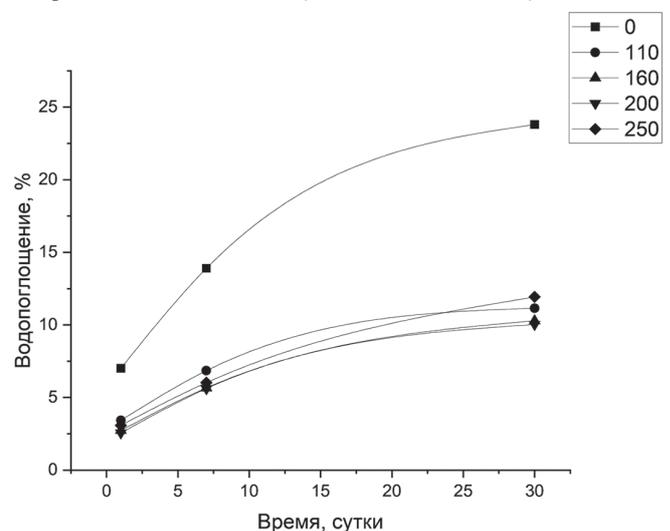


Рис. 6. Зависимость водопоглощения пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана (0, 110, 160, 200 и 250 масс.ч.).

Испытания на водопоглощение проводили по изменению массы образцов через сутки, 7 суток и месяц (рис. 5, 6). Из графиков видно, что увеличение содержания наполнителя приводит к снижению водопоглощения, что является положительным эффектом.

Термомеханический анализ образцов пенопластов установил, что с увеличением содержания диоксида титана деформация начинается при более низких температурах, то есть с повышением содержания диоксида титана снижается теплостойкость эпоксидно-новолачных пеноматериалов (рис. 7, 8).

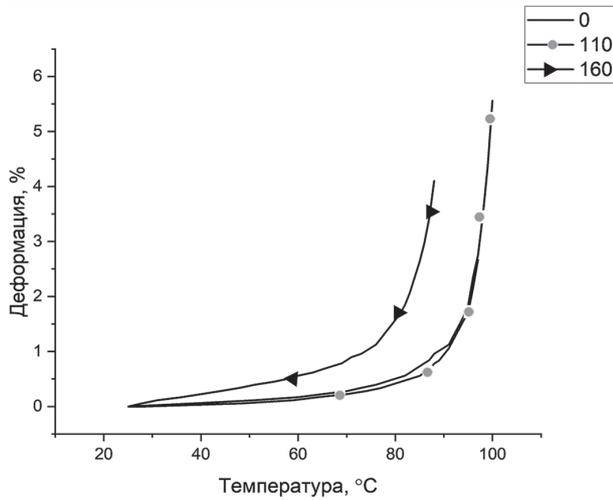


Рис. 7. Термомеханические кривые эпоксидно-новолачных пенопластов на основе ПЭН-И-100.

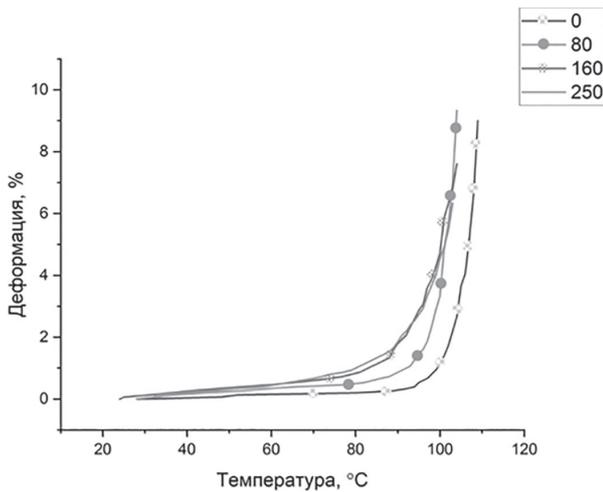


Рис. 8. Термомеханические кривые эпоксидно-новолачных пенопластов на основе ПЭН-И-150.

С помощью метода оптической микроскопии были исследованы образцы эпоксидно-новолачных пенопластов ПЭН-И-150 с содержанием наполнителя 80; 100; 145 масс.ч. соответственно (рис. 9–11).

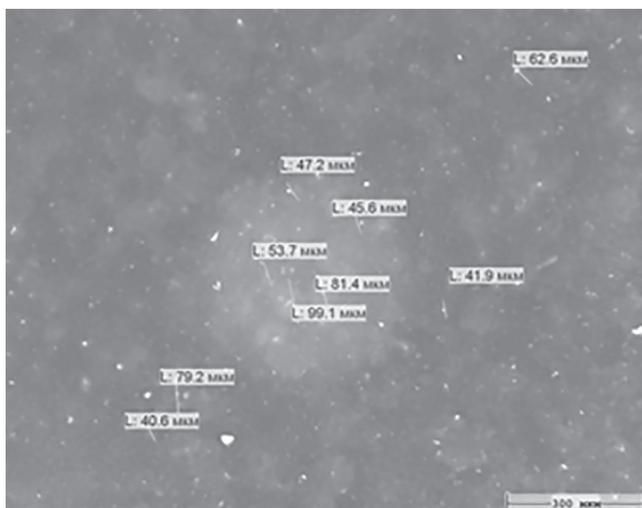


Рис. 9. Микрофотография пенопласта, наполненного 80 масс.ч. диоксида титана.

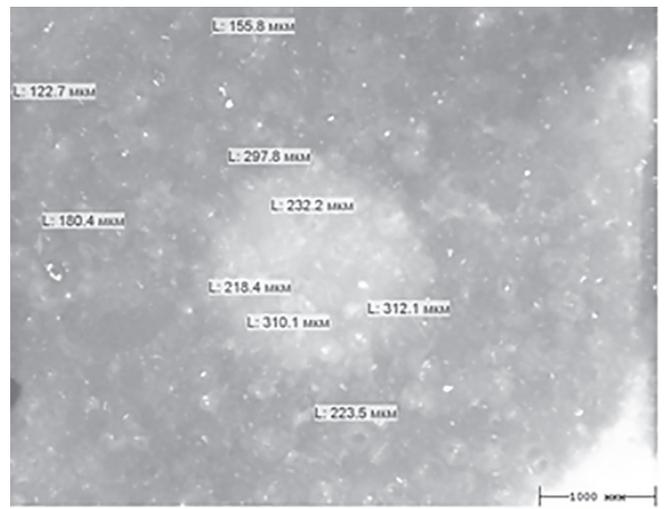


Рис. 10. Микрофотография пенопласта, наполненного 100 масс.ч. диоксида титана

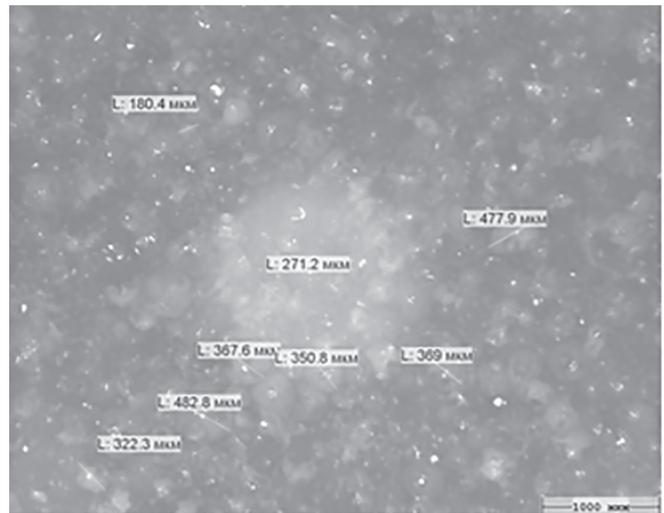


Рис. 11. Микрофотография пенопласта, наполненного 145 масс.ч. диоксида титана.

На основании полученных фотографий была построена зависимость диаметра пор пеноматериалов от содержания диоксида титана (рис. 12). Как видно из графика, с увеличением содержания наполнителя размер пор возрастает, но также увеличивается разброс значений диаметра пор.

Важным параметром материалов, предназначенных для изготовления линзы, является степень соответствия их электрических параметров заданным значениям. В таблице 1 приведены расчётные значения параметров композитных материалов, заданное значение ϵ которых увеличивается от 1,5 до 1,8 с шагом 0,1. Материал основы – ПЭН-И-150 ($\epsilon = 1,19$, $\rho = 150 \text{ кг/м}^3$), примесь – диоксид титана ($\epsilon = 90$, $\rho = 4230 \text{ кг/м}^3$), диэлектрическая проницаемость смеси вычислялась по формуле Ландау-Лифшица [5].

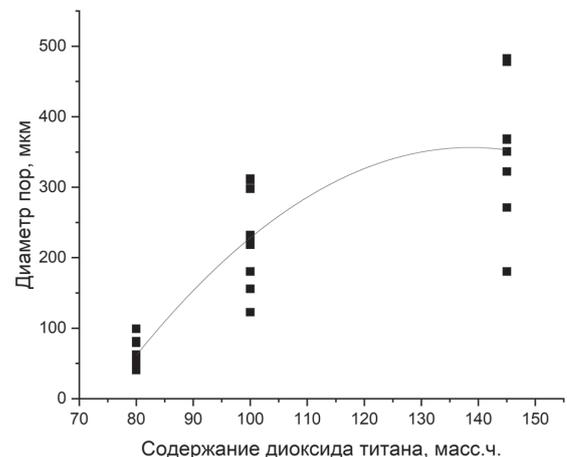


Рис. 12. Зависимость диаметра пор образцов пенопластов от содержания наполнителя.

По расчётным данным были изготовлены образцы материалов, проведено измерение их параметров. Измеренные значения приведены в таблице 2.

Таблица 1. Расчётные значения параметров материалов.

Отношение масс компонентов	Плотность композита (кг/м ³)	ε композита
0,83	266	1,5
1,04	295	1,6
1,28	324	1,7
1,46	349	1,8

Таблица 2. Измеренные значения параметров материалов.

Отношение масс (заданное значение)	Плотность, кг/м ³	ε композита
0	150	1,19
0,8	280	1,52
1	290	1,57
1,25	320	1,67
1,45	350	1,81

Из сравнения таблиц 1 и 2 видно: измеренные значения плотностей хорошо согласуются с заданными, измеренные значения диэлектрической проницаемости отличаются от заданных значений не более, чем на 3%, что подтверждает возможность изготовления радиочастотной линзы из производимых материалов. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частоте 10 ГГц методом полного заполнения короткозамкнутого волновода прямоугольного поперечного сечения.

Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана приведена на рис. 13.

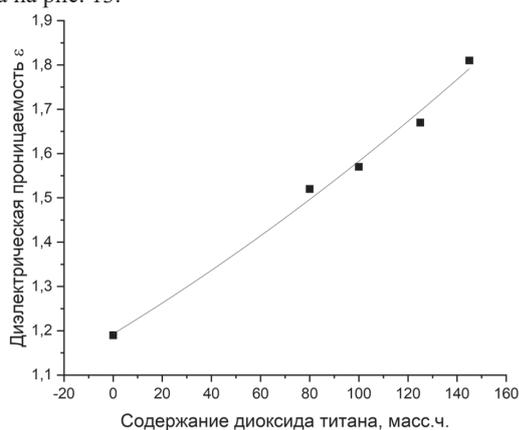


Рис. 13. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-150 от содержания диоксида титана.

Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов на основе ПЭН-И-100, наполненных диоксидом титана представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты измерений ε пенопластов на основе ПЭН-И-100, наполненных диоксидом титана

Образец	Плотность ρ, кг/м ³	ε композита
0Ti-100	100	1,13
110Ti-100	201	1,38
160Ti-100	228	1,41
180Ti-100	257	1,44

Для уменьшения массы изделий следует выбирать пенопласты с наименьшей кажущейся плотностью, однако необходимо учитывать и прочностные характеристики. Например, использование материалов на основе ПЭН-И-100 с долей примесей более 160 масс.ч. затруднительно, так как ввиду нарушения процесса вспенивания композит крошится, а его разрушающее напряжение существенно уменьшается.

Помимо ПЭН-И-100 и ПЭН-И-150, были исследованы параметры композитов на основе пенопластов марок ПЭН-И-200 и ПЭН-И-300.

Зависимость кажущейся плотности пенопластов от содержания диоксида титана (рис. 15) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания наполнителя.

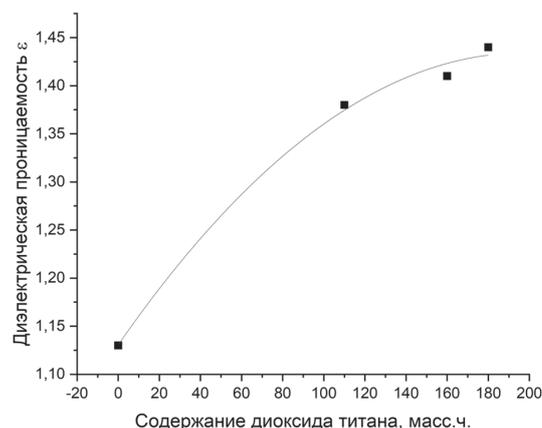


Рис. 14. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости пенопласта на основе ПЭН-И-100 от содержания диоксида титана.

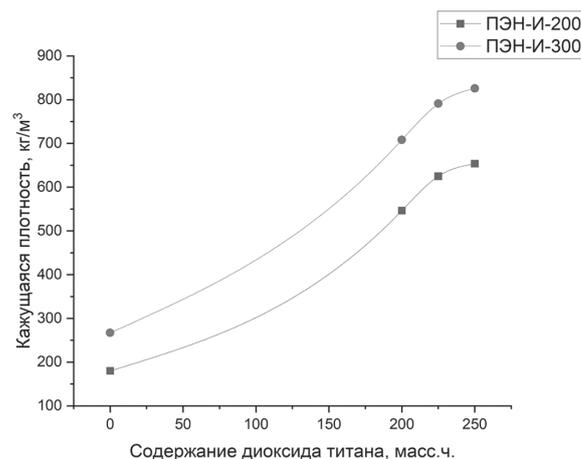


Рис. 15. Зависимость кажущейся плотности от содержания наполнителя.

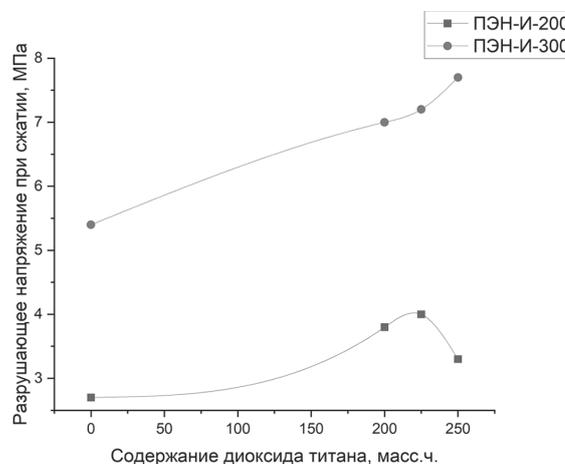


Рис. 16. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания наполнителя.

Для пенопласта ПЭН-И-200 зависимость разрушающего напряжения при сжатии носит экстремальный характер и достигает максимума в точке 225 масс.ч. (рис. 16).

Для пенопласта ПЭН-И-300 разрушающее напряжение при сжатии возрастает с увеличением содержания наполнителя (рис. 16).

Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов ПЭН-И-200, наполненных диоксидом титана, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости образцов пенопластов ПЭН-И-200, наполненных диоксидом титана.

Образец	Плотность ρ, кг/м ³	ε композита
200Ti-200	546	2,56
225Ti-200	637	2,78
250Ti-200	654	2,91

Заключение

В процессе работы было изучено влияние дисперсных наполнителей на физико-механические свойства наполненных эпоксидно-новолачных пенопластов, разработаны рецептуры и технологии их получения.

Установлено, что путём введения в пенопласты марки ПЭН-И дисперсных добавок диоксида титана возможно регулирование диэлектрической проницаемости композитов в заданных пределах и с высокой точностью, что делает их привлекательными для использования в качестве материала радиочастотных линз.

Благодаря хорошим прочностным характеристикам и невысокой плотности полученные пены могут быть использованы как конструкционные пеноматериалы в создании многослойных композиционных материалов.

Литература

1. Matytsine, L. Large size, lightweight, Luneburg Lenses for multi-beam antenna applications / L. Matytsine, P. Lagoiski, M. Matytsine, S. Matitsine // 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP). – 2012. doi:10.1109/eucap.2012.6206510.
2. Патент № 2263124С2 Российская Федерация, МПК С08J9/04 С08L101/12 С08K13/04 Н01В3/00 Н01Q15/02. Диэлектрическая полимерная пена и линза для радиоволн с ее использованием: № 2003105465/04: заявл. 10.08.2004: опубл. 27.10.2005 / Аки М., Монде Х., Табути А., Тати Й., Каваками С., Курода М., Кисимото Т., Кимура К. – 20 с.
3. Патент № 2307432С2 Российская Федерация, МПК Н01Q 15/08 (2006.01)Н01В 3/40 (2006.01). Композиционный диэлектрический материал и антенная линза из этого материала: № 2005128574/09: заявл. 13.09.2005: опубл. 27.09.2007 / Перлина Т. А., Кудрин О. И., Зайцева Н.В. – 6 с.
4. Дворко, И.М. Пенопласты на основе порошковых эпоксидно-новолачных композиций / И.М. Дворко, И.В. Коцелайнен // Пластические массы. – 1998. – №2. – С. 40–42.
5. Томилин, В.И. Физическое материаловедение: в 2-ч. Ч.1. Пассивные диэлектрики: учеб. пособие/Томилин В.И. – Красноярск: СФУ, 2012. – 280 с.

Исследование влияния полиэфирамов на основе вторичного ПЭТ на процесс отверждения и свойства эпоксидных заливочных композиций

Investigation of the effect of polyestaramides based on secondary PET on the curing process and properties of epoxy filling compositions

Ю.В. ПОЛЯКОВА, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

YU.V. POLYAKOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
panfilov-da@yandex.ru

Разработаны заливочные композиции на основе эпоксидно-диановой смолы, исследован процесс отверждения с использованием полиэфирамов, рассчитаны энергии активации реакции отверждения. Показано влияние увеличения количества полиэтилентерефталата (ПЭТ) на термические характеристики и физико-механические свойства заливочных композиций. По результатам испытаний установлено, что заливочные композиции, полученные с применением разработанных полиэфирамов, превосходят по свойствам композиции на основе промышленных аминных отвердителей.

Ключевые слова: полиэфирамы, вторичный ПЭТ, эпоксидный олигомер, заливочная композиция, свойства материалов

Filling compositions based on epoxy-diane resin have been developed, the curing process using polyestaramides has been investigated, and the activation energies of the curing reaction have been calculated. The effect of increasing the amount of PET on the thermal characteristics and physico-mechanical properties of filling compositions is shown. The test results show that the filling compositions obtained using the developed polyestaramides are superior in properties to compositions based on industrial amine hardeners.

Keywords: polyethyramides, secondary PET, epoxy oligomer, filling composition, material properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-27-30

Введение

Связующие на основе эпоксидных олигомеров занимают одно из ведущих мест в производстве композиционных материалов конструкционного, электроизоляционного и радиотехнического назначения [1–4]. Эпоксидные смолы отличаются технологичностью, высокой адгезией к различным материалам, малой усадкой при отверждении, а также способностью сшиваться практически без выделения побочных продуктов.

Эпоксидные полимеры в отвержденном состоянии имеют густоветчатую структуру гетерополимера, образованную в результате реакции поликонденсации эпоксидного олигомера и отвердителя. Химическая природа и строение молекул отвердителя во многом определяют структуру полимерной сетки, оказывают влияние на технологические свойства исходных композиций и эксплуатационные характеристики полимеров. Так, увеличение количества ароматических групп в составе композиции «эпоксидная смола – отвердитель» приводит к повышению термостабильности и химической стойкости полимера. А снижение плотности межмолекулярных сшивок приводит к снижению усадки при отверждении и может приводить к увеличению прочности материала благодаря уменьшению хрупкости, увеличению относительного удлинения при разрыве [5–8].

В данной работе разработанные полиэфирамы применялись в качестве отвердителей эпоксидных смол, было проведено исследование влияния модификации аминного отвердителя вторичным полиэтилентерефталатом (ПЭТ) на процесс отверждения эпоксидных смол и на свойства заливочных композиций.

Экспериментальная часть

Полиэфирамы получены реакцией аминлиза флексы ПЭТ в присутствии промышленного отвердителя эпоксидно-диановых смол триэтилентетрамина (ТЭТА). Для получения заливочных композиций эпоксидно-диановую смолу комнатной температуры смешивали с полиэфирами в соответствии с разработанной рецептурой.

Расчет необходимого количества отвердителя для получения эпоксидного полимера производился по формулам 1–3. Расчет эпоксидно-эквивалентной молекулярной массы (г/экв) проводили по формуле (1):

$$EEW = \frac{43 \cdot 100}{EZ}, \quad (1)$$

где 43 – молекулярная масса эпоксидной группы, г/моль; EZ – эпоксидное число, экв/кг, определяемое путем титрования эпоксидной смолы.

Расчет эквивалентной массы амина (г/экв) проводили по формуле (2):

$$ANEW = \frac{1000 \cdot 28,05}{AЧ}, \quad (2)$$

где 28,05 – масса 0,5 моль КОН; АЧ – аминное число, мг КОН/г.

Расчет соотношения отвердителя и эпоксидной смолы проводили по формуле (3):

$$phr = \frac{ANEW \cdot 100}{EEW}, \quad (3)$$

Вязкость композиции смола – отвердитель в процессе отверждения определялась с использованием реометра Anton Paar Physica MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость – конус. Измерения проводились при постоянной скорости сдвига 0,5 сек⁻¹ при комнатной температуре.

Для измерения температуры экзотермической реакции отверждения композиция смола – отвердитель заливалась в стеклянные пробирки объемом 50 мл непосредственно после смешения, в нее помещалась термопара. Сигналы от термопары записывались с помощью многоканального регистратора температуры «Терем-3» (производитель НПП «Интерприбор», Россия) и затем отображались в виде кривой зависимости изменения температуры от времени.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с использованием дериватографа DTG-60 фирмы Shimadzu. Образец массой 5 мг нагревался от 30 до 600°C со скоростью нагрева 10°C/мин. ТГА проводился в атмосфере воздуха при скорости подачи 50 мл/мин. Эталонном являлся порошкообразный оксид алюминия II (Al₂O₃).

Содержание остаточных мономеров и низкомолекулярных веществ в отвержденных эпоксидных композициях определялось с помощью метода экстрактивного гравиметрического анализа в аппарате Сокслета.

Определение твердости производилось по методу Бринелля. По результатам испытаний рассчитывались значения твёрдости, числа упругости и пластичности [9].

Термомеханический анализ (ТМА) образцов проводили с использованием модифицированного консистометра Хепплера. По термомеханическим свойствам полимера и его температуре стеклования оценивали кинетическую гибкость цепи по кинетическому сегменту цепи, в частности, определяли его молекулярную массу (M_c , г/моль), плотность структурной сетки (N_c , моль/см³) и модуль высокоэластичности (E_B , МПа) [9].

Температуру стеклования эпоксидного полимера также определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC-60 Plus фирмы Shimadzu. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, среда проведения анализа – азот. Исследование образцов проводили в алюминиевых кюветках, эталоном являлся порошкообразный оксид алюминия II (Al₂O₃).

Результаты и обсуждение

Исследование реокинетики позволяет оценить влияние вторичного ПЭТ на процесс отверждения. В ходе работы были получены зависимости изменения динамической вязкости отверждающихся систем от продолжительности реакции для исходных низкомолекулярных аминов и продуктов аминолита вторичного ПЭТ при температурах 50 и 80°C (рис. 1). Необходимо отметить, что с увеличением содержания ПЭТ выше 23,1 масс.% отмечается увеличение индукционного периода процесса отверждения.

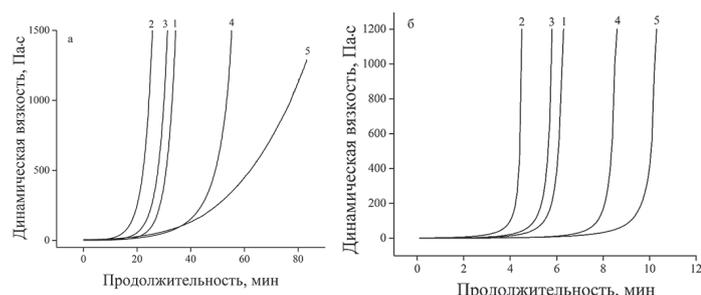


Рис. 1. Зависимость вязкости от продолжительности отверждения при температуре 50 (а) и 80 (б) °С для композиций с отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 30.

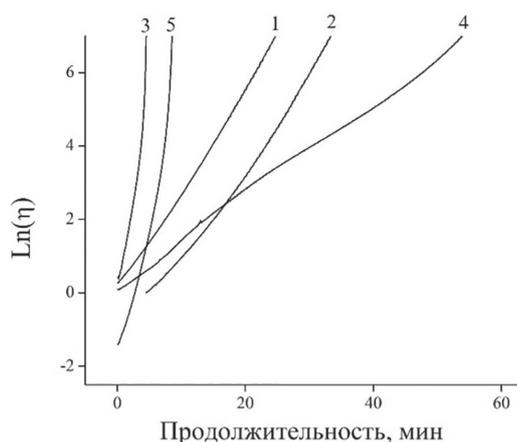


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма вязкости от продолжительности отверждения композиции: 1 – ТЭТА при 50°C; 2 – 5 масс.% ПЭТ при 50°C; 3 – 5 масс.% ПЭТ при 80°C; 4 – 30 масс.% ПЭТ при 50°C; 5 – 30 масс.% ПЭТ при 80°C.

Логарифмированные значения динамической вязкости (рис. 2) могут быть описаны экспоненциальным уравнением (4):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k \cdot t), \tag{4}$$

где η_0 – начальная вязкость, Па·с; k – константа нарастания вязкости, мин⁻¹.

На основе зависимости натурального логарифма вязкости от продолжительности отверждения можно определить значения константы нарастания вязкости. Как видно из таблицы 1, константа

нарастания вязкости имеет экстремальный характер, увеличиваясь с ростом содержания вторичного ПЭТ до 20 масс.%, что свидетельствует об увеличении скорости гелеобразования у образцов, содержащих от 5 до 15 масс.% ПЭТ.

Таблица 1. Значения констант нарастания вязкости для эпоксидных композиций, отвержденных ТЭТА и разработанными олигоамидами.

Содержание ПЭТ, масс. %	Константа нарастания вязкости $k\eta$ при температуре, °С	
	50	80
Отсутствует	0,211	0,914
5	0,277	1,477
10	0,231	0,984
20	0,120	0,591
30	0,078	0,501

Для определения времени гелеобразования эпоксидных композиций при 50 и 80°C были построены зависимости обратной вязкости от продолжительности на заключительной стадии отверждения (рис. 3).

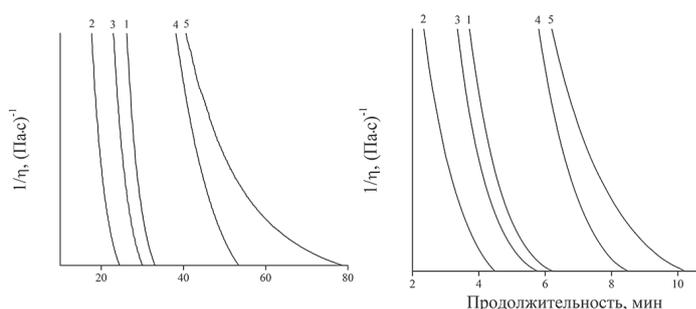


Рис. 3. Зависимости обратной вязкости от времени гелеобразования при 50 (а) и 80 (б) °С для композиций с отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.

Установлено, что время гелеобразования ($\tau_{гел}$) эпоксидных композиций значительно снижается с увеличением содержания вторичного ПЭТ в отвердителе выше 20 масс.% (таблица 2).

Таблица 2. Значения времени гелеобразования ЭД-20, полученные экстраполяцией обратной вязкости, для исследуемых систем.

Содержание ПЭТ, %	Время гелеобразования, мин, при температуре, °С	
	50	80
Отсутствует	32,9±0,7	6,2±0,1
5	24,5±0,7	4,5±0,1
10	29,9±0,7	5,8±0,1
20	53,3±0,7	8,5±0,1
30	78,5±0,7	10,2±0,1

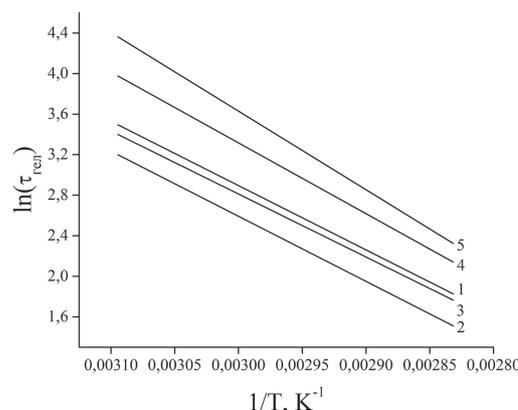


Рис. 4. Линеаризованные зависимости $\ln(\tau_{гел})-f(1/T)$ эпоксидных композиций с отвердителем содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.

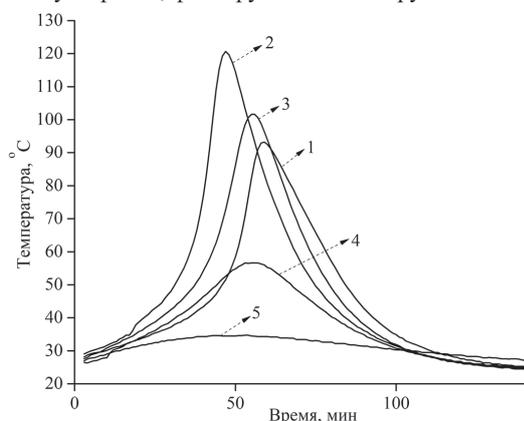
Расчет энергии активации осуществляли построением линеаризованных зависимостей изменения динамической вязкости отверждающихся систем (рис. 4). Такие зависимости описывает функция вида $y = kx + b$, где k – угловой коэффициент прямой, численно равный тангенсу угла между осью абсцисс и этой прямой. Энергии активации определяли при умножении коэффициента k на универсальную газовую постоянную (таблица 3).

Таблица 3. Значения энергии активации реакции отверждения ЭД-20, полученные из функций линеаризованных зависимостей.

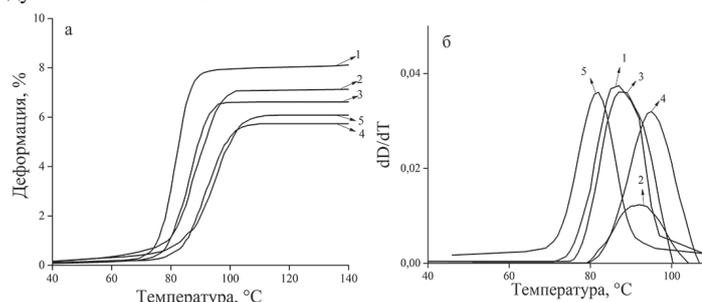
Содержание ПЭТ, масс. %	Функции линеаризованной зависимости	E_a , кДж/моль
Отсутствует	$y = 6349,4x - 16,153$	$52,8 \pm 0,3$
5	$y = 6217,5x - 15,841$	$51,7 \pm 0,4$
10	$y = 6267,9x - 15,948$	$52,1 \pm 0,3$
20	$y = 6985,8x - 17,641$	$58,1 \pm 0,6$
30	$y = 7757,7x - 19,644$	$64,5 \pm 0,9$

Таким образом, изучено влияние разработанных олигоамидов на изменение вязкости в процессе отверждения исследуемой композиции. Установлено, что увеличение концентрации вторичного ПЭТ до 15 масс.% в отвердителе приводит к росту константы нарастания вязкости, а время гелеобразования и энергия активации реакции отверждения уменьшаются.

Исследование экзотермических кривых (рис. 5) при комнатной температуре показало существенное повышение температуры у отвердителей с содержанием ПЭТ от 5 до 15 масс. %. Это повышение температуры могло интенсифицировать процесс отверждения, что объясняет его ускорение, фиксируемое в ходе других испытаний.

**Рис. 5. Экзотермические кривые реакции отверждения ЭД-20 отвердителем, содержащим ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.**

Для определения термических характеристик эпоксидных композиций был использован метод анализа термомеханических кривых (ТМК) (рис. 6). Данные, полученные в ходе анализа, впоследствии использованы для определения молекулярной массы кинетического сегмента цепи и плотности структурной сетки исследуемых композиций.

**Рис. 6. ТМК отвержденных эпоксидных смол в интегральном (а) и дифференциальном (б) видах: 1 – ТЭТА; 2 – ПТ-5; 3 – ПТ-10; 4 – ПТ-30; 5 – ПТ-50.**

Температура стеклования – температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического состояния в стеклообразное. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия, а высокоэластическое – наличием колебательного движения звеньев, вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Величина температуры стеклования определяет область практического применения полимера.

На основе термомеханического анализа установлено, что композиции, отвержденные продуктами аминолита ПЭТ, имеют пониженную деформацию по сравнению с композицией, отвержденной низкомолекулярными аминами. Анализ данных ТМК позволил провести расчёт значений молекулярной массы межузлового

фрагмента цепи (M_c), модуля высокоэластичности (E_b) и плотности сшивки (N_c) эпоксидных полимеров. С ростом концентрации ПЭТ в композициях до 30 масс.% модуль высокоэластичности и плотность сшивки уменьшаются, а температура стеклования (определённая методом ДСК) и молекулярная масса подвижного сегмента цепи увеличивается (таблица 4).

Таблица 4. Свойства эпоксидных композиций, полученные при анализе термомеханических кривых.

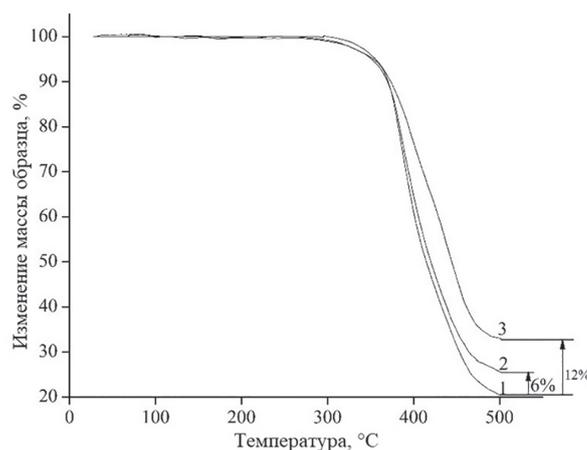
Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	T_g , °C	$N_c \cdot 10^3$, моль/см ³	E_b , МПа	M_c , г/моль
Отсутствует	$81,0 \pm 0,3$	$1,08 \pm 0,12$	$100,9 \pm 0,5$	1085 ± 53
5	$87,1 \pm 0,6$	$0,95 \pm 0,08$	$89,4 \pm 0,3$	1212 ± 42
10	$87,8 \pm 0,8$	$0,89 \pm 0,10$	$83,7 \pm 0,2$	1308 ± 21
20	$80,3 \pm 0,7$	$0,78 \pm 0,08$	$76,6 \pm 0,3$	1461 ± 78
30	$73,5 \pm 1,4$	$0,66 \pm 0,05$	$64,6 \pm 0,2$	1724 ± 87

Как видно из таблицы 4, T_g при увеличении содержания ПЭТ изменяется нелинейно. При низкой концентрации ПЭТ наблюдается рост температуры стеклования, что, предположительно, связано с увеличением среднечисловой молекулярной массы отвердителя и плотности структурной сетки, тогда как при содержании 20 масс.% ПЭТ в отвердителе и выше наблюдается уменьшение T_g . Вероятно, это связано с увеличением гибкости кинетических сегментов цепи, которая существенно влияет на изменение температуры стеклования, создавая больше свободного объема для молекулярной релаксации.

Термическая стабильность исследуемых эпоксидных композиций, представлена в таблице 5 и на рис. 7.

Таблица 5. Потеря массы исследуемых эпоксидных композиций.

Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	Температура изменения массы образца, °C		
	5%	30%	60%
—	$348,0 \pm 1,7$	$391,5 \pm 0,9$	$433,7 \pm 0,5$
10	$348,5 \pm 1,5$	$393,1 \pm 1,1$	$437,1 \pm 0,5$
20	$353,0 \pm 2,1$	$392,8 \pm 1,2$	$436,1 \pm 0,8$
30	$360,6 \pm 3,6$	$396,5 \pm 1,0$	$445,5 \pm 0,5$

**Рис. 7. ТГ-кривые исследуемых композиций, отвержденных: 1 – ТЭТА; 2 – 10; 3 – 20.**

Результаты, полученные в ходе ТГА, показывают, что использование полиэфирамида в качестве отвердителя эпоксидной смолы приводит к повышению термической стабильности системы, которая растет с увеличением содержания ПЭТ.

Анализ результатов испытаний физико-механических свойств образцов (рис. 8–9) эпоксидных материалов показывает, что введение вторичного ПЭТ от 5 до 30 масс.% в состав отвердителя позволяет повысить значения разрушающего напряжения при статическом изгибе ($\sigma_{изг}$) от $47,5 \pm 2,2$ до $68,2 \pm 2,5$ МПа, и твердости по Бринеллю – от $118,4 \pm 3,8$ до $146,3 \pm 2,7$ МПа в сравнении с образцами, отвержденными ТЭТА. Из рисунков 8 и 9 видно, что проявляется экстремальная зависимость прочностных характеристик от содержания вторичного ПЭТ в отвердителе.

Анализ кривых зависимостей разрушающего напряжения при статическом изгибе и модуля упругости показал, что введение вторичного ПЭТ в композицию приводит к увеличению гибкости кинетических сегментов цепи, что оказывает существенное влияние на эти параметры. Снижение межмолекулярного взаимодействия в результате увеличения межузловых расстояний приводит к снижению внутренних напряжений в материале, что обеспечивает повышение их прочности. Таким образом, вторичный ПЭТ выступает своего рода пластификатором эпоксидных композиций.

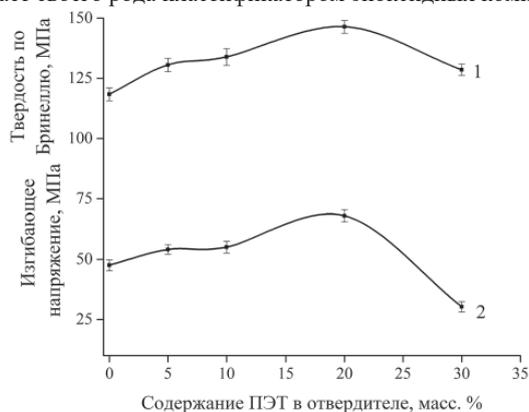


Рис. 8. Зависимость твердости по Бринеллю (1) и разрушающего напряжения при изгибе (2) от содержания ПЭТ в отвердителе.

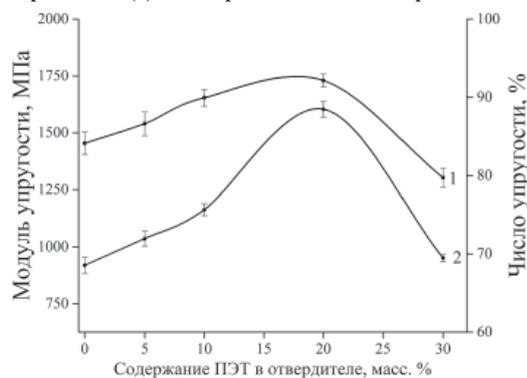


Рис. 9. Зависимость числа упругости материала (1) и модуля упругости (2) от содержания ПЭТ.

Сравнивая между собой значения твердости исследуемых образцов, можно заметить её возрастание при использовании олигоамидов. Вероятно, снижение внутренних напряжений в процессе формирования материала привело к повышению твердости от $118 \pm 3,8$ до $146 \pm 2,6$ МПа в сравнении с образцами, отвержденными ТЭТА. Но более информативным показателем является число упругости, значения которого при использовании олигоамидов увеличились от $84,1 \pm 1,4$ до $93,2 \pm 1,6\%$, что косвенным образом подтверждает увеличение гибкости макромолекул.

Изучение зависимости содержания гель-фракции от количества вторичного ПЭТ в отвердителе (таблица 6) показывает, что с увеличением содержания ПЭТ выше 20 масс.% происходит уменьшение степени отверждения полимерной матрицы.

Таблица 6. Содержание гель-фракции в отвержденных образцах в зависимости от содержания ПЭТ.

Содержание ПЭТ в отвердителе, масс. %	Гель-фракция, %
—	97,2 ± 0,2
5	97,6 ± 0,5
10	97,2 ± 0,7
20	96,7 ± 0,2
30	91,2 ± 1,6

Заключение

Исследовано влияние введения вторичного ПЭТ на процесс отверждения ЭС, изучена реокинетика процесса отверждения. Энергия активации реакции отверждения изменяется от 51,7 до 64,5 кДж/моль с увеличением массового содержания ПЭТ в отвердителе. Время гелеобразования и константа нарастания

вязкости имеют экстремальный характер, время гелеобразования изменяется в диапазоне от 24,9 до 78,5 мин при температуре 50°C и от 4,5 до 10,2 при 8°C.

Показано, что встраивание фрагментов ПЭТ в структуру отвержденного эпоксидного олигомера увеличивает межузловое пространство. Плотность структурной сетки уменьшается от $1,08$ до $0,66 \cdot 10^3$ моль/см³, обеспечивая повышение модуля упругости материалов. Использование полиэфирамида в качестве отвердителя ЭС приводит к повышению термической стабильности системы.

С точки зрения механических свойств оптимальной областью содержания является 10–20 масс.% вторичного ПЭТ в полэфир-амиде на основе ТЭТА. Увеличение содержания вторичного ПЭТ свыше оптимальных количеств приводит к снижению прочности материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

Литература

1. Патент № 2552742 Российская Федерация, МПК C08L63/02 (2006.01), C09K3/10 (2006.01), C08K5/17 (2006.01), C08K13/02 (2006.01). Влагозащитный заливающий компаунд: № 2013125415/05: заявл. 31.05.2013: опубл. 10.06.2015 / Шиханова Л.Н., Морозов А.Г., Кузьмичев З.В., Чугунова Н.Е. – 6 с.
2. Патент № 2570446 Российская Федерация, МПК C08L63/00 (2006.01), C09D163/00 (2006.01), C09D163/02 (2006.01), C08J5/24 (2006.01), H01Q17/00 (2006.01), H01Q1/42 (2006.01). Полимерная радиопрозрачная композиция: № 2014137816/05: заявл. 18.05.2014: опубл. 10.12.2015 / Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Нефедов Н.И., Белова М.В., Румянцева М.Л., Хусаинова Ф.У. – 8 с.
3. Патент № 2597912 Российская Федерация, МПК C08J163/06 (2006.01), C09J11/06 (2006.01), C08L63/00 (2006.01). Высокопрочный эпоксидный пленочный клей: № 2015108376/05: заявл. 11.03.2015: опубл. 20.09.2016 / Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Шарова И.А., Рубцова Е.В., Куцевич К.Е., Хина М.Б., Панфилова А.М. – 8 с.
4. Патент № 2527086 Российская Федерация, МПК C08L63/00 (2006.01). Эпоксидное связующее для полимерных композиционных материалов: № 2012149800/05: заявл. 22.11.2012: опубл. 27.08.2014 / Нелюб В.А., Буянов И.А., Бородулин А.С., Чуднов И.В., Александров И.А. – 8 с.
5. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. – М.: Мир, 2002. – 368 с.
6. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы: Справ. / Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Блышко И.В. и др.; Под общей ред. Горынина И.В. и Орыщенко А.С. – СПб.: АНО ЛА «Профессионал», 2012, 2014. – 916 с.
7. Alikin M.B., Alekseeva K.D., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Properties of epoxy compositions cured by aminolytic splitting products of a secondary polyethylene terephthalate and polycarbonate // Mechanics of Composite Materials. – 2022. – Vol. 58, No.5. – P. 697–704.
8. Пат. 2019129956А Российская Федерация, МПК C 08 J 11/04, C 08 J 11/28. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата для конструкционных материалов / Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А., Литосов Г.Э., Аликин М.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Ленпенопласт» – N 2019129956/05; заявл. 23.09.2019; опубл. 23.03.2021, Бюл. N 9.
9. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паняматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Профессия, 2005. – 248 с.

Получение полиэфирамидов на основе вторичного ПЭТ и низкомолекулярного амина

Production of polyestaramides based on recycled PET and low molecular weight amine

Ю.В. ПОЛЯКОВА, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

YU.V. POLYAKOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

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

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

panfilov-da@yandex.ru

Представлен способ получения полиэфирамидов на основе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ), исследован процесс аминолитического расщепления методом ИК-Фурье спектроскопии. Показано влияние увеличения продолжительности процесса аминолитического расщепления и количества ПЭТ на комплекс технологических свойств полиэфирамидов. По результатам испытаний установлено, что разработанные полиэфирамиды могут применяться в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров.

Ключевые слова: полиэфирамид, вторичный ПЭТ, переработка, аминолитическое расщепление, ИК-Фурье спектроскопия, свойства материалов

A method for the obtaining of polyestaramides based on recycled polyethylene terephthalate (PET) is presented. The process of aminolysis is studied by FTIR spectroscopy. The effect of increasing the duration of the aminolysis process and the amount of PET on the complex of technological properties of polyestaramides is shown. According to the test results, the developed polyestaramides can be used as hardeners for epoxy oligomers.

Keywords: polyestaramide, secondary PET, recycling, aminolysis, IR-Fourier spectroscopy, properties of materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-31-33

Введение

Полиэтилентерефталат широко используется в производстве текстильных материалов и пластиковой тары для хранения пищевой и непищевой продукции благодаря комплексу свойств материала [1]. Однако после использования пластиковая тара продолжает существовать в виде долгоживущих отходов, так как процессы деструкции в естественных условиях протекают достаточно медленно. Согласно данным [2], в России образуется от 3,5 млн до 8,5 млн тонн полимерных отходов в год. При этом перерабатывается только от 5 до 12%, а общие мощности по вторичной переработке составляют не более 1 млн тонн в год.

Способами переработки бытовых отходов являются сжигание, химическая и механическая переработка. В отличие от последней, химический способ не имеет ряда ограничений по исходному сырью, а также позволяет восстановить больше содержимого отходов. К методам химической переработки вторичного ПЭТ относятся гидролиз, алкоголиз, гликолиз, аммонолиз и аминолитическое расщепление [3–6].

По сравнению с реакциями гликолиза, гидролиза или алкоголиза, реакция аминолитического расщепления цепей ПЭТ происходит в результате нуклеофильной атаки преимущественно первичных аминогрупп на сложноэфирную связь, что приводит к образованию олигомеров и низкомолекулярных соединений. Продукты аминолитического расщепления могут в дальнейшем подвергаться химическим реакциям или модификации для получения таких материалов, как отвердители для эпоксидных смол [7, 8, 9], защитные покрытия [10], пластификаторы для поливинилхлорида [11, 12], полиуретаны [13], мембраны для разделения газов [14], термоплавкий клей [15].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения полиэфирамидов на основе вторичного полиэтилентерефталата, изучение их свойств и процесса аминолитического расщепления вторичного ПЭТ для получения полиэфирамидов является довольно интересным методом его переработки, поскольку это позволит не только снизить долю отходов, подлежащих захоронению, но и повысить физико-механические и технологические свойства конструкционных материалов на основе эпоксидно-диановых смол.

Экспериментальная часть

Полиэфирамиды были получены реакцией аминолитического расщепления ПЭТ в присутствии промышленного отвердителя эпоксидно-

диановых смол триэтилентетрамина (ТЭТА) или полиоксипропилентриамина Jeffamine T-403, или олигоаминоамида Л-20, поставленных компанией Chimex Ltd (Россия).

Исследование полноты протекания реакции аминолитического расщепления проводилось при соотношении ПЭТ/ТЭТА 16,7/83,3 масс.%, реакцию проводили в течение 7 ч после полного расплавления и растворения хлопьев ПЭТ, пробы олигомера отбирались через 0, 1, 3 и 7 ч.

Структура продуктов синтеза устанавливалась с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 фирмы Shimadzu. Снятие производилось путем регистрации 64 спектров с разрешением 4 см⁻¹ в области 4000–400 см⁻¹ с использованием приставки НПВО фирмы Spexac. Все операции над спектрами выполнялись с помощью программного обеспечения LabSolutions IR.

Вязкость полиэфирамидов определялась по ГОСТ 57950-2017 с помощью реометра Anton Paar Physica MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость–конус. Измерения проводились при постоянной скорости сдвига 0,5 сек⁻¹ при комнатной температуре.

Аминное число устанавливалось по ГОСТ 34277-2017 согласно приложению Б. Метод основан на титровании спиртового раствора отвердителя водным раствором соляной кислоты. Аминное число (мг КОН/г) рассчитывалось по формуле (1):

$$AЧ = \frac{V \cdot K \cdot 28,05}{m}, \quad (1)$$

где V – объем соляной кислоты концентрации 0,5 моль/дм³, израсходованной на титрование; 28,05 – количество КОН, соответствующее 1 см³ соляной кислоты концентрации точно 0,5 моль/дм³;

K – поправочный коэффициент к раствору соляной кислоты концентрации 0,5 моль/дм³; m – масса навески отвердителя, г.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился по ГОСТ 29127–91 (ISO 7111–87). Для проведения анализа был использован дериватограф DTG-60 фирмы Shimadzu. Образец массой 5 мг нагревался от 30 до 600°C со скоростью нагрева 10°C/мин. ТГА проводился в атмосфере воздуха при скорости подачи 50 мл/мин. Эталонным являлся порошкообразный оксид алюминия II (Al₂O₃).

Результаты и обсуждение

С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии можно оценить глубину амидирования на поверхности пленок ПЭТ, модифицированных аминами [6, 16]. Интенсивность пиков на ИК-спектре поглощения линейно пропорциональна концентрации каждого

компонента в однородной смеси или растворе, следовательно, можно рассчитать конверсию аминогрупп [17, 18].

Структуру полученных соединений устанавливали методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Из полученных спектров видно, что олигомеры содержат амидную группу (частота 1649 см⁻¹ соответствует полосе Амид I, которая обусловлена валентными колебаниями С=О и деформационными колебаниями С–N), причем интенсивность пропускания полосы увеличивается при повышении количества вводимого ПЭТ.

Вторичные ациклические амиды дают полосу Амид II в области 1570–1515 см⁻¹. В разбавленных растворах полоса наблюдается при более низкой частоте в области 1550–1510 см⁻¹. Данная полоса обусловлена взаимодействием между деформационными колебаниями N–H и валентными колебаниями С–N в структурном фрагменте С–N–H. Вторая, более слабая полоса около 1250 см⁻¹ также возникает в результате взаимодействия между деформационными колебаниями N–H и валентными колебаниями С–N.

Связь С–С в бензольном кольце проявляется на 1496 см⁻¹, ее интенсивность также увеличивается при повышении содержания ПЭТ. О снижении содержания первичных аминов можно судить по полосе 3360 см⁻¹, которая четко отслеживается при содержании ПЭТ 4,5%, а при содержании 42,9% ПЭТ полностью сглаживается.

Для исследования влияния продолжительности синтеза на процесс аминолитиза проведен количественный ИК-Фурье спектрометрический анализ. Изучение площадей под пиками (таблица 1) характеристических полос ТЭТА (вторичная аминогруппа (3360 см⁻¹)) и ПЭТ (пара-дизамещенное бензольное кольцо (729 см⁻¹)) позволило построить калибровочную кривую для расчета конверсии аминогрупп.

Таблица 1. Площадь под пиками, необходимыми для построения калибровочной кривой.

Содержание ПЭТ, масс. %	Площадь под пиком, у. е.	
	729 см ⁻¹	3360 см ⁻¹
9,1	0,037±0,006	0,206±0,031
16,7	0,054±0,009	0,185±0,032
23,1	0,124±0,008	0,114±0,023
28,6	1,260±0,016	0,042±0,019
33,3	1,963±0,019	0,009±0,001
37,5	2,412±0,180	0,004±0,001
42,9	3,341±0,124	0,001±0,0005

Построение калибровочной кривой (рис. 2) производилось по данным, полученным для олигомеров с содержанием ПЭТ от 9,1 до 42,9%. Отношение площади характеристической полосы ТЭТА ($A_{(3360\text{ см}^{-1})}$) и полосы ПЭТ ($A_{(729\text{ см}^{-1})}$) было описано как Q_1 :

$$Q_1 = \frac{A_{(3360\text{ см}^{-1})}}{A_{(729\text{ см}^{-1})}} \quad (2)$$

Таким образом было получено эмпирическое уравнение:

$$Q = -3,904\ln(Q_1) + 13,902, \quad (3)$$

где Q_1 – конверсия аминогрупп, %.

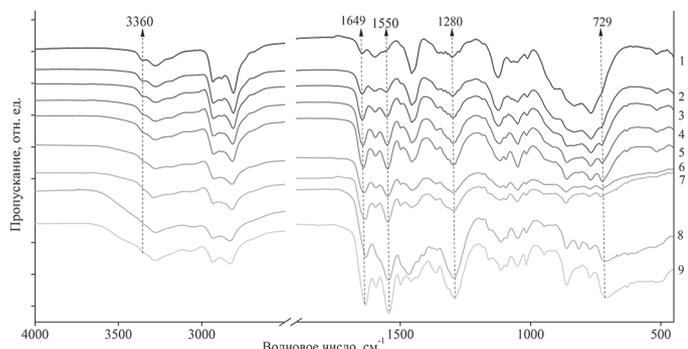


Рис. 1. ИК-Фурье спектры полученных олигомеров на основе ТЭТА с содержанием ПЭТ: 1 – 4,5%; 2 – 9,1%; 3 – 16,7%; 4 – 23,1%; 5 – 28,6%; 6 – 33,3%; 7 – 37,5%; 8 – 42,9%; 9 – 50%.

С помощью метода ИК-спектроскопии были охарактеризованы образцы, полученные при разной продолжительности синтеза (рис. 3). Расчет конверсии аминогрупп производился путем опре-

деления параметра Q_1 , затем полученное значение было подставлено в уравнение калибровочной кривой (3).

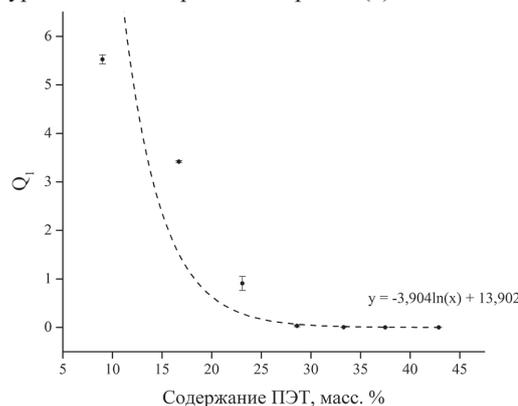


Рис. 2. Калибровочная кривая.

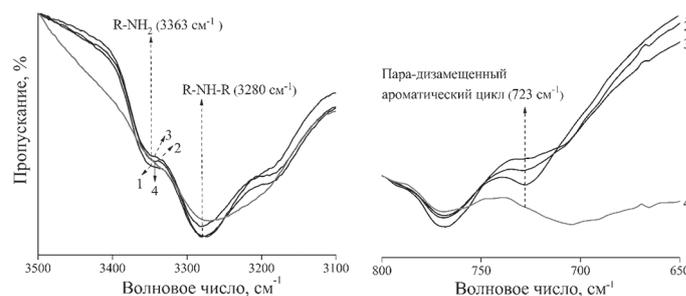


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров полученного олигомера на основе ТЭТА с разной продолжительностью: 1 – 30 мин; 2 – 120 мин; 3 – 240 мин; 4 – 420 мин от начала синтеза.

С целью изучения влияния продолжительности синтеза на процесс аминолитиза, получены зависимости конверсии аминогрупп, изменения динамической вязкости и аминного числа у олигомеров на основе ТЭТА с содержанием 16,7 масс.% ПЭТ (рис. 4).

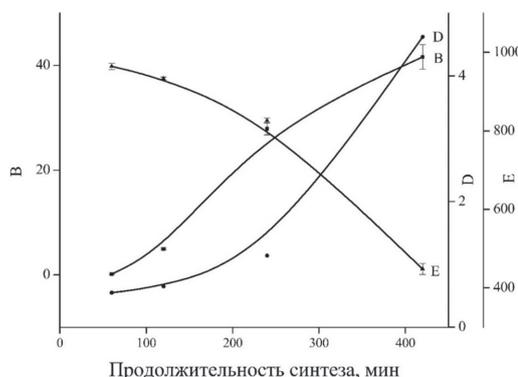


Рис. 4. Зависимость конверсии аминогрупп (B), изменения динамической вязкости (D), аминного числа (E) от продолжительности синтеза.

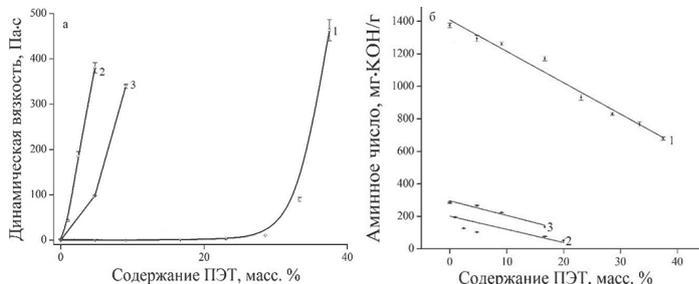


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости (а) и аминного числа (б) полиэфирамидов от содержания ПЭТ. Использованный низкомолекулярный амин: 1 – ТЭТА; 2 – Л-20; 3 – Т-403.

Значения динамической вязкости и аминного числа полученных полиэфирамидов представлены на рис. 5. Как видно из представленного графика, увеличение доли ПЭТ по отношению к низкомолекулярным аминам ведёт к постепенному нарастанию динамической вязкости, что объясняется увеличением молекулярной массы продуктов, а также увеличением межмолекулярного взаимодействия. Вследствие протекания процесса перэтерификации

происходит также снижение количества аминных групп, что приводит к снижению аминного числа.

Максимальное количество ПЭТ, вводимое в систему в ходе исследований, составило 50 масс.% для продуктов с ТЭТА. Увеличение массового содержания ПЭТ в олигоамидах приводит к увеличению вязкости продуктов, что является ограничивающим фактором, обуславливающим оптимальное соотношение исходных компонентов для работы с ними. Поэтому олигомеры с динамической вязкостью выше 100 Па·с в дальнейшем рассматриваться не будут из-за высокого значения параметра, делающего их непригодными для работы при комнатной температуре.

Для изучения термостабильности разработанных олигоамидов был проведен термогравиметрический анализ в широком интервале температур (рис. 6).

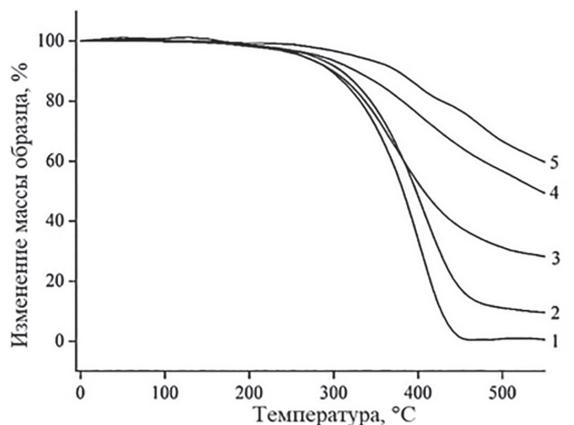


Рис. 6. Кривые термогравиметрического анализа продуктов на основе ТЭТА с содержанием ПЭТ, масс. %: 1 – отсутствует; 2 – 4,5%; 3 – 16,7%; 4 – 28,6%; 5 – 33,3%.

По результатам термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что в условиях хранения и последующего отверждения полиэфирамиды не подвергаются заметной деструкции и, тем более, не испаряются, что обеспечивает сохранение стехиометрического соотношения компонентов. Кроме того, в отличие от низкомолекулярных жидких аминов, разработанные отвердители стойки к карбонизации, что проявляется в отсутствии продуктов карбонизации (белого или желтого налета) в местах длительного контакта с воздухом.

Заключение

Описан способ получения полиэфирамидов на основе триэтилентетрамина, модифицированного продуктами деструкции бытовых отходов вторичного полиэтилентерефталата. Исследование влияния продолжительности синтеза на степень конверсии аминных групп производилось с применением метода ИК-Фурье спектроскопии. Также проведено исследование влияния количества вводимого ПЭТ и продолжительности синтеза на аминное число и динамическую вязкость полиэфирамидов. Термогравиметрический анализ показал, что продукты аминлиза не подвергаются заметной деструкции в условиях хранения и последующего отверждения, имеют стойкость к карбонизации. На основе приведенных данных можно сделать вывод о том, что разработанные полиэфирамиды могут применяться в качестве альтернативных отвердителей эпоксидных смол.

Литература

- Беданоква, А.Ю. Полиэтилентерефталат: Новые направления рециклинга / А.Ю. Беданоква, Б.З. Бештоев, М.А. Микитаев. – М.: Химия, 2009. – 16 с.
- Мордюшенко, О. Ограничиваясь полимерами: Производство ПЭТ-изделий переводят на вторсырье / О. Мордюшенко // Коммерсантъ. – 2021. – №13 – С. 9. URL: <https://www.kommer-sant.ru/doc/4654328> (дата обращения: 13.12.2021).

- Shojaei, B., Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability / B. Shojaei, M. Abtahi, M. Najafi // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – V. 31. – P. 2912–2938.
- Chemical recycling of polyesters / M. Dębowski, A. Iuliano, A. Plichta [и др.] // *Polimery*. – 2019. – V. 64. – No.11–12. – P. 764–776.
- Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова — Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 400 стр.
- Surface morphology and amide concentration depth profile of aminolyzed poly(ethylene terephthalate) films / M. Avadanei, M. Drobot, I. Stoica [и др.] // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – V. 48. – I. 23. – P. 5456–5467.
- Synthesis and characterization of isophorondiamine-based oligoamides: catalytic effect of amides during the curing of epoxy resins / L. Kárpáti, Á. Ganyecz, T. Nagy [и др.] // *Polymer Bulletin*. – 2020. – V. 77. – P. 4655–4678.
- Alikin M.B., Alekseeva K.D., Panfilov D.A., Dvorko I.M., Lavrov N.A. Properties of epoxy compositions cured by aminolytic splitting products of a secondary polyethylene terephthalate and polycarbonate // *Mechanics of Composite Materials*. – 2022. – Vol. 58, No.5. – P. 697–704.
- Пат. 2019129956А Российская Федерация, МПК С 08 J 11/04, С 08 J 11/28. Способ получения продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата для конструкционных материалов / Дворко И.М., Плаксин А.Л., Панфилов Д.А., Литосов Г.Э., Аликин М.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «Ленполипласт» – N 2019129956/05; заявл. 23.09.2019; опубл. 23.03.2021, Бюл. N 9.
- More, A.P., Polyesteramide resin from PET waste and fatty amide / A.P. More, R.A. Kute, S.T. Mhaske // *Pigment & Resin Technology*. – 2014. – V. 43. – I. 5. – P. 285–292.
- A novel route of synthesis, characterization of terephthalic dihydrazide from polyethylene terephthalate waste and its application in PVC compounding as plasticizer / R.K. Soni, K. Dutt, A. Jain [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 113. – P. 1090–1096.
- Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC / A.P. More, R.A. Kute, S.T. Mhaske // *Iranian Polymer Journal*. – 2014. – V. 23. – P. 59–67.
- Attempts to Upcycle PET Wastes into Bio-based Long-lasting Insulating Materials / M. Duldner, E. Bartha, S. Capitanu [и др.] // *Revista de Chimie*. – 2019. – V. 70. – I. 7. – P. 2301–2307.
- Патент № 2468854 Российская Федерация, МПК В01D 53/22, 71/56, 71/60, 71/64, 71/68, 71/70, 71/54, 71/52, 69/08 (2006.01). Мембраны для разделения газов : №2009128248/05 : заявл. 27.01.2011; опубл. : 10.12.2012 / Зайлер М., Бернхард Ш., Шнайдер Р. [и др.]. – 21 с.
- Патент № 2182158 Российская Федерация, МПК С08G 69/44, 18,60. Устойчивый к гидролизу алифатический полиэфирамид : № 2009128248/05 : заявл. 27.03.2000; опубл. : 10.05.2002 / Хомяков К., Улубай Х., Вильдинг Э. – 8 с.
- Avadanei, M. Variable-angle ATR-FTIR studies of depth distribution of amidation in surface modified poly(ethylene terephthalate) // *Proc. SPIE 8001, International Conference on Applications of Optics and Photonics, 80012T (26 July 2011)*. – URL: <https://doi.org/10.1117/12.894395>.
- Dutta, A. Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy / A. Dutta // *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization In Micro and Nano Technologies* / Editor(s): S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra. Elsevier, 2017. – P. 73–93.
- Investigation of conventional analytical methods for determining conversion of polyethylene terephthalate waste degradation via aminolysis process / S. Ghorbantabar, M. Ghiass, N. Yaghobi [и др.] // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2021. – V. 23. – P. 526–536.

Исследование влияния полых корундовых микросфер на физико-механические характеристики пенополиимидов

Study of the effect of hollow corundum microspheres on the physical and mechanical characteristics of polyimide foams

А.С. РОДИН, Г.Э. ЛИТОСОВ, И.М. ДВОРКО, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

A.S. RODIN, H.E. LITOSOV, I.M. DVORKO, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
andrearodin@mail.ru

Проведено изучение пенополиакрилимидов, полученных на основе композиций гидрогелей полиакриламида, содержащих в качестве наполнителей полые корундовые микросферы. Исследовано влияние наполнителей на физико-механические свойства и термостойкость пенополиакрилимидов. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура и морфология полученных пеноматериалов, установлен средний размер ячеек.

Ключевые слова: полиакриламид, пеноматериал, полые корундовые микросферы, СЭМ, физико-механические свойства, щавелевая кислота, пенополиакрилимид, конструкционные материалы

The study of polyacrylimide foams based on compositions of polyacrylamide hydrogels containing hollow corundum microspheres as fillers was carried out. The effect of fillers on the physical and mechanical properties and thermal stability of polyacrylimide foams has been studied. The structure and morphology of the obtained foam materials were studied by scanning electron microscopy, and the average cell size was established.

Keywords. Polyacrylimide, foam material, hollow corundum microspheres, SEM, physical and mechanical properties, oxalic acid, polyacrylimide foam, structural materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-34-36

С целью расширения номенклатуры изделий из полимерных материалов, повышения их эксплуатационной стабильности и областей применения ведется поиск новых компонентов. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является использование микросфер [1]. Наибольший интерес представляют полые микросферы из алюмосиликатного стекла [2, 3]. Полые микросферы имеют низкую плотность, удовлетворительную термостойкость, теплоизоляционные свойства, сопротивление давлению и ударопрочность, а также обеспечивают повышение физико-механических свойств в отношении стабильности размеров и формуемости по сравнению с обычными наполнителями. Поэтому они используются для повышения технологичности при формировании деталей, включая формовочную смесь для электрических бытовых приборов, портативных электронных устройств и автомобилей, замазку, уплотнительный материал, плавучий материал для кораблей, синтетическую древесину, армирующий цемент [4]. Кроме того, благодаря структуре частиц, полые стеклянные микросферы обеспечивают низкую диэлектрическую проницаемость [4], что позволяет использовать их для получения материалов специального назначения.

В настоящей работе представлен способ получения наполненных пенополимерных материалов. Проанализировано влияние полых корундовых микросфер на прочностные свойства пенополиимидов. Проведен анализ микроструктуры полученных пеноакрилимидов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Конструкционные пенопласты – это легкие тепло- и звукоизоляционные материалы, основным недостатком которых являются низкие прочностные характеристики по сравнению с монолитными пластиками [5]. С целью улучшения этих свойств в состав композиций вводят полые корундовые микросферы.

Экспериментальная часть

Основываясь на экспериментальных данных [6], было принято решение ввести микросферы марок НСМ-40, НСМ-100, НСМ-140 в композиции гидрогелей полиакриламида (ПАА) серии

АК-642 марки АП-9405 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 1,7 млн) для получения пенополиимидов. В качестве вспенивающего агента композиций использовали щавелевую кислоту, а в качестве пластифицирующего компонента выступала дистиллированная вода [7].

Кажущуюся плотность получаемых пенопластов определяли по ГОСТ 409–2017.

Термостабильность пеноматериалов оценивали согласно ГОСТ 29127–91 (ISO 7111–87) с использованием прибора Shimadzu DTG-60. Исследование проводили при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота в диапазоне температур от 20 до 600°C.

Разрушающее напряжение при сжатии определяли по ГОСТ 23206–2017. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50kN при скорости изменения хода траверсы 10 мм/мин.

ИК-спектроскопию проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTacer-100 в спектральном диапазоне 400–4000 см⁻¹. Использовали приставку НПВО фирмы “Спесас”, образцы предварительно измельчали, а затем прижимали на алмазном стекле приставки.

Размер и форму ячеек пеноматериалов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученным изображениям с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Технологический процесс получения пеноматериалов:

1. На первой стадии щавелевая кислота в расчетных количествах механическим путём перетирается и смешивается с водой. После чего смесь помещается в термостат при 60±5°C на 5–7 минут при периодическом перемешивании до полного растворения кристаллических веществ.

2. На второй стадии в полученный раствор вводят заранее взвешенное количество полиакриламида и полых корундовых микросфер и всё тщательно перемешивается до полной гомогенизации гидрогеля.

3. На заключительном этапе полученную композицию упаковывают в стальную форму объёмом 105 см³, после чего её плотно закрывают и ставят в термостат на 4 часа. В течение 4 часов происходит вспенивание и отверждение композиции.

Введение полых корундовых микросфер увеличивает технологическую эффективность за счет снижения адгезии гидрогелевых композиций к металлу и улучшению гомогенизации смеси на второй технологической стадии.

Материалы, полученные по данной технологии, представляют собой твердые сшитые пенополимеры. В источнике [8] говорится, что при 215–220°C в полиакриламиде протекает разрыв связей C–NH₂ и NH–H, что приводит к образованию сшитой структуры.

Полученные пенополиимидные композиции (таблица 1) получили обозначение ЩКМ40, ЩКМ100, ЩКМ140.

После вспенивания и отверждения композиций пенопластов в закрытых формах было проведено определение кажущейся плотности образцов. Оценку механических свойств пенополиимидов проводили по результатам испытаний на сжатие.

Таблица 1. Состав композиций.

Основа композиции, масс.ч.	Содержание наполнителя, масс.ч.		
	ЩКМ40	ЩКМ100	ЩКМ140
ПАА – 100	2–15	–	–
Вода – 200	–	2–15	–
ЩК – 15	–	–	2–15

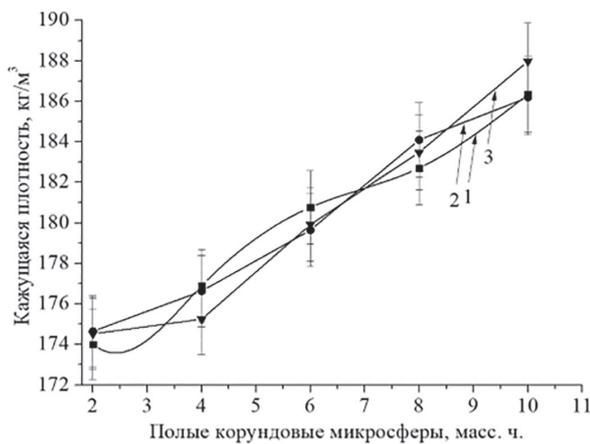


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности пеноматериалов от содержания наполнителя. 1 – HCM-40; 2 – HCM-100; 3 – HCM-140.

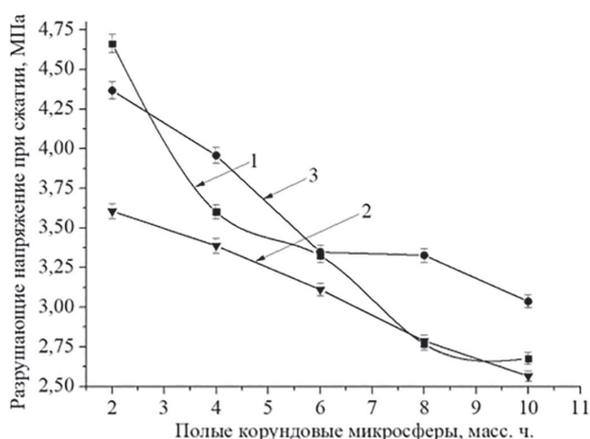


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания наполнителя. 1 – HCM-40; 2 – HCM-100; 3 – HCM-140.

Согласно результатам физико-механических испытаний (рис. 1–2), можно сделать вывод о том, что введение полых корундовых микросфер приводит к увеличению физико-механических характеристик по сравнению с композициями, вспененными без наполнителя. Разрушающее напряжение при сжатии ненаполненных пеноакрилимидов составляет 1,0–3,1 МПа при кажущейся плотности 115–180 кг/м³ [6].

Введение двух массовых частей наполнителя приводит к значительному увеличению прочностных характеристик, что, воз-

можно, обусловлено нуклеирующим воздействием наполнителя на получаемые композиции. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к снижению физико-механических характеристик за счет затруднения образования однородной пеноакрилимидной матрицы, вследствие чего получаемые композиты становятся менее прочными.

Образцы композиций ЩКМ40, ЩКМ100, ЩКМ140 с содержанием 10 масс. ч. наполнителя (рис. 3) были отобраны для термogravиметрического анализа.

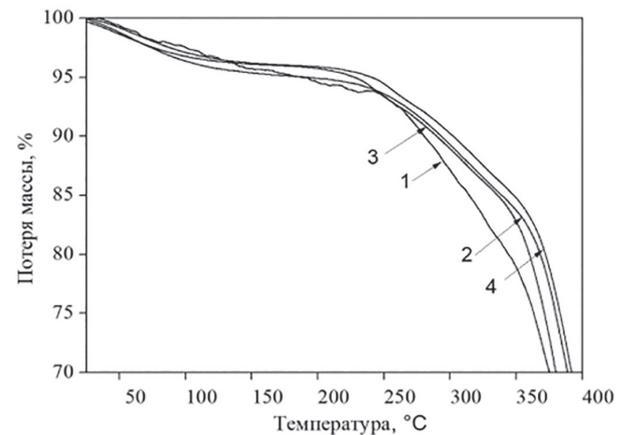
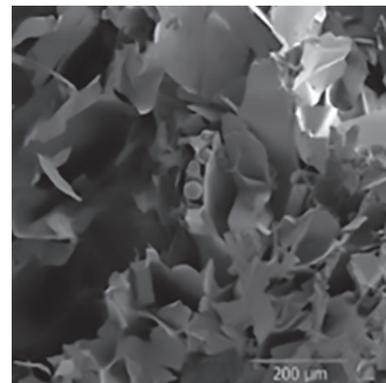
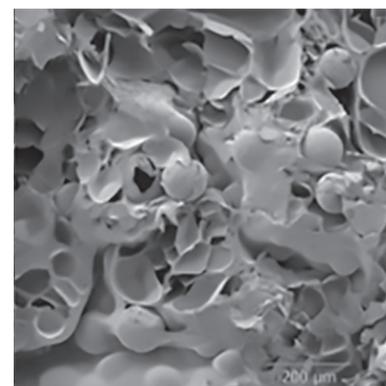


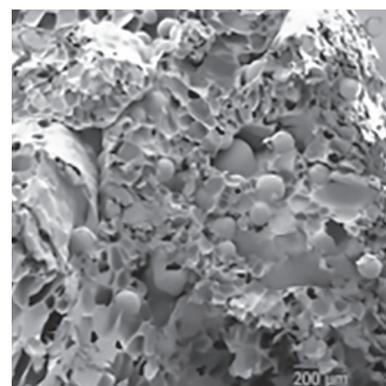
Рис. 3. Зависимость потери массы (%) от температуры (°C) пеноматериалов композиции, содержащей в качестве наполнителя: 1 – композиция без наполнителя; 2 – HCM-40; 3 – HCM-100; 4 – HCM-140.



A



B



C

Рис. 4. Микрофотография поверхностей композиций ЩКМ40 (A), ЩКМ100 (B) и ЩКМ140 (C).

По экспериментальным данным (рис. 3) видно, что пенопласты, содержащие в качестве наполнителя полые корундовые микросферы, являются термостабильными в широком интервале температур (25–260°C). Потеря массы в области от 110 до 200° обусловлена испарением воды, которая может диффундировать в поры пеноматериала, вызывая гидролиз и разрушение ячеистой структуры пены [6]. При нагревании материала свыше 260°C можно наблюдать резкое снижение массы, что обусловлено термоокислительной деструкцией пенополиакриламида.

Морфологию получаемых наполненных композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 4 представлены образцы, имеющие смешанную ячеистую структуру.

С помощью программы Gwyddion был измерен размер ячеек и размер полых корундовых микросфер. Размер ячеек для всех композиций варьируется от 70 до 205 мкм. Средний размер ячеек составляет 140–150 мкм. Размер полых корундовых микросфер в композициях ЦКМ40 варьируется от 5 до 40 мкм, для ЦКМ100 – от 70 до 100 мкм, для ЦКМ140 – от 100 до 140 мкм.

Заключение

В ходе работы была разработана технология получения наполненных пенополиимидных материалов на основе композиций полиакриламида.

Введение полых корундовых микросфер улучшает технологические свойства композиций: снижает механическую адгезию гидрогелевых полиакриламидных композиций к металлу, улучшает процесс гомогенизации композиций при смешивании на второй стадии.

Полученные пенопласты обладают высокими прочностными характеристиками. Разрушающее напряжение при сжатии материала, содержащего в качестве наполнителя полые корундовые микросферы, 2,5–4,6 МПа при кажущейся плотности 170–190 кг/м³.

Показано, что разработанные пеноакрилимиды обладают высокими показателями термостабильности, что позволяет эксплуатировать их в изделиях специального назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.Х6019).

Литература

1. Старков, В.К. Технологичность высокоструктурных абразивно-керамических композиций с различными микросферными наполнителями / В.К. Старков, М.Н. Кудряш, Ж.В. Вараткова, Ю.П. Гладков, М.А. Переломова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 11–12. – С. 64–67.
2. Целых, Е.П. Триботехнические свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия / Е.П. Целых, С.Я. Ходакова, Н.А. Третьякова / XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2017. – С. 100–103.
3. Ушмарин, Н.Ф. Влияние полых корундовых микросфер на свойства подошвенной обувной резины / Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров [и др.] / XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2017. – С. 110–112.
4. Патент № US 20020004111A1 US, МПК 09/867, Hollow glass microspheres and process for their production: № US 20020004111A1: заявл. 31.05.2001; опубл. 10.01.2002. /: Toshiya Matsubara. – 11 с.
5. Гребнева Т.А., Акрилимидообразующие сополимеры и пены на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 18 с.
6. Литосов, Г.Э. Исследование влияния газообразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида / Г.Э. Литосов, А.С. Родин, И.М. Дворко, Д.А., Панфилов, Н.А. Лавров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 4. – С. 28–34.
7. Литосов, Г.Э. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский // Пластические массы. – 2020. – №5–6. – С. 25–28.
8. Жорин, В.А. Влияние пластического деформирования под высоким давлением на тепловые эффекты в полиакриламиде / В.А. Жорин, И.В. Киселев, В.И. Ролдугин // Пластические массы. – 2015. – №10. – С.14–18.

Применение микросфер для регулирования свойств полимерных композиционных материалов

The use of microspheres to regulate the properties of polymer composite materials

Я.В. СТАРШОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ

Y.V. STARSHOVA, D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
panfilov-da@yandex.ru

Рассмотрены методы регулирования свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной, эпоксидно-новолачной и полиуретановой матриц. Приведены результаты исследований по применению стеклянных и алюмосиликатных микросфер в качестве наполнителей.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сферопластики, эпоксидная матрица, полиуретаны, стеклянные микросферы, алюмосиликатные микросферы, зольные микросферы

Methods for regulating the properties of polymer composite materials based on epoxy, epoxy-novolac and polyurethane matrices are considered. The results of studies on the application of glass and aluminosilicate microspheres as fillers are presented.

Keywords: polymer composite materials, spheroplastics, epoxy matrix, polyurethanes, glass microspheres, aluminosilicate microspheres, ash microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-37-40

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на данный момент считаются одними из самых перспективных. Уже сейчас они могут составить серьезную конкуренцию традиционным материалам – железобетону, металлу, дереву. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области ПКМ, связанные с применением различных наполнителей с целью модификации свойств композитов. ПКМ на основе эпоксидной и эпоксидно-новолачной матриц обладают отличными техническими характеристиками, такими как высокая прочность, химическая стойкость, хорошая адгезия, замечательная диэлектрика. Схожими свойствами обладает и полиуретановая матрица.

Регулирование и модификация свойств происходят различными способами: варьирование матрицы, отвердителя или наполнителя [1]. На последнее и будет обращено внимание в данном обзоре. Введение в композиты такого наполнителя, как микросферы различного состава, позволяет получить материалы, называемые сферопластиками. Сферопластики сочетают в себе низкую плотность и теплопроводность с высокими характеристиками, что обуславливает их широкое применение в судостроении и авиационной промышленности [2]. Стеклянные и алюмосиликатные (зольные) микросферы прочно зарекомендовали себя на промышленном рынке.

Стеклянные микросферы

Стеклофферы – инертные сферические кварцевые частицы, наполненные воздухом – нашли широкое применение в качестве дисперсного наполнителя, отличающегося высокой твердостью. Они были разработаны для снижения себестоимости пластиков, а также для увеличения объема и снижения веса и плотности готового изделия. Уменьшение плотности состава связано с тем, что, несмотря на большую плотность стекла по сравнению со смолой, микросферы содержат вакуумные полости, при учете объема которых конечная плотность состава уменьшается.

Введение данного наполнителя в полимерные матрицы оказывает существенное влияние на физико-механические свойства получаемого композита. Известно, что стеклофферы обладают невысоким коэффициентом линейного расширения, а материал, полученный на их основе, обладает стойкостью к тепловому удару и повышенными прочностными характеристиками [3]. В ходе различных исследований в качестве полимерной матрицы были

использованы разнообразные материалы. Так, например, при добавлении небольшого количества (до 0,18 об. долей) стеклянных микросфер к полиэтилену низкой плотности была обнаружена реализация пластично-пластичного перехода, что отвечает известным теоретическим предположениям, однако при увеличении концентрации наполнителя деформационное поведение материала меняется: происходит переход от пластичного к квазихрупкому разрыву (термомеханический анализ) [4]. Также в работе [5] доказывается, что содержание микросфер может повышать температуру кристаллизации и модуль упругости композита при введении в полиолефиновую матрицу стеклоффер. Однако на данный момент наибольший интерес представляют эпоксидные и полиуретановые композиционные материалы, модификации которых и будут рассмотрены далее.

Эпоксидные пены, наполненные стеклофферами, считаются отличными материалами для применения в облегченных конструкциях, в энергопоглощающих устройствах и в качестве сердечников для сэндвич-панелей, благодаря своим изотропным физическим свойствам, высокой удельной прочности, низкому влагопоглощению и повышенной термостойкости. При проведении соответствующих испытаний было отмечено, что прочность таких пенопластов линейно снижается по сравнению с ненаполненной эпоксидной смолой (105 МПа для чистой смолы, 25 МПа для материала, в который добавили 60% об. стеклоффер), но у пенопластов, приготовленных с использованием более плотных микросфер, она выше, чем у тех, для приготовления которых использовались микросферы с пониженной плотностью. При превышении критической объемной доли наполнителя происходит разрушение и излом материала, объясняемый податливостью матрицы при сдвиге с последующим осевым расщеплением. В качестве положительного результата отмечено, что способность поглощения энергии возрастает, однако необходимо регулировать долю объемного содержания наполнителя: она не должна превышать 40% об., при дальнейшем увеличении концентрации стеклоффер численное значение рассматриваемой характеристики снова падает [6].

Характер разрушения (напряжение при начале отслаивания и длина трещин) эпоксидных композиционных материалов зависит

от размера вводимых частиц стеклосфер. Хотя эта область исследований является относительно новой в России и за рубежом, уже выявлено, что уменьшение диаметра микросфер приводит к увеличению разрушающего напряжения и уменьшению отношения длины к диаметру образующихся трещин. Предположительно, это объясняется тем, что в эпоксидном материале вблизи стеклосфер образовывается тонкая межфазная оболочка, к тому же когезионные процессы способствуют влиянию размера микросфер на длину трещин [7].

В работе [3] изучено влияние добавления полых стеклосфер на свойства ПКМ на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. По три образца чистого и наполненного композита были испытаны на статический изгиб и ударную вязкость. Результаты этих испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний ненаполненных образцов и образцов, модифицированных стеклосферами.

	Образцы без наполнителя			Образцы, наполненные стеклосферами 2%			
	1	2	3	1	2	3	
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	96	102	126	17	40	34	
Относительная деформация при изгибе	1%	0,0365	0,034	0,035	0,037	0,019	0,047
	100%	3,65	3,41	3,52	3,65	1,89	4,68
Модуль упругости при изгибе, E_f , Па	62985	88915	48551	5740	12634	41595	
Работа разрушения, Дж	1,77	1,77	1,67	0,31	0,43	0,38	
Ударная вязкость, МДж/м ²	43,60	43,89	41,99	7,27	11,70	9,55	

При анализе представленных результатов можно заметить, что добавление стеклосфер в полимер вызывает упрочнение материала, которое объясняется формированием адсорбционно-солевых слоев на поверхности. Это же явление оправдывает и снижение растяжения композита: процесс структурирования сопряжен с агрегацией гидрофильных частиц. Уменьшение относительного удлинения оправдывается сильным межмолекулярным соединением [3].

На российском рынке пластмассовых композитов прочно закрепились пенополиуретаны в качестве строительных материалов, материалов для автомобильной и мебельной промышленности, а также ППУ являются подходящим материалом для изготовления товаров народного потребления. Подобную популярность оправдывают их отличные звукоизоляционные свойства, низкая теплопроводность, хорошая стойкость к большинству растворителей и неплохие прочностные показатели.

В связи с такой популярностью данного материала исследователи в области ПКМ не могли не предпринять попыток его модификации, в том числе и стеклянными микросферами. Так, в работе [8] выявлено, что в результате добавления значительного количества стеклосфер (до 62% об.) наблюдается асимптотическое увеличение вязкости и снижение времени отверждения примерно в 2,5 раза. Как объясняют авторы, это связано с увеличением поверхности контакта с материалом стеклянных микросфер на стадии формирования конечной структуры ПУ. При добавлении такого типа наполнителя во вспененный полиуретан получают разноплотные изделия: поверхностный слой отличается от основного объема. Это объясняется теорией адсорбционно-солеватного взаимодействия, как и тот факт, что рост плотности модифицированного ППУ сопровождается гораздо более быстрым и значительным повышением его прочностных характеристик по сравнению с ненаполненным образцом (рис. 1).

Наполнение ППУ (поролонов) стеклосферами существенно влияет на температуру поверхности при пламенном горении, снижая ее более чем в два раза, а при увеличении концентрации модификатора до 68% об. можно превратить материал в тлеющий, исклю-

чив возможность пламенного горения. Данное явление нетрудно объясняется: размеры крупных пор сопоставимы с размерами стеклосфер, которые, имея малую теплопроводность, затрудняют проникновение газовых потоков в материал и поглощают большую часть энергии горения, экранируя внешний тепловой поток [8].

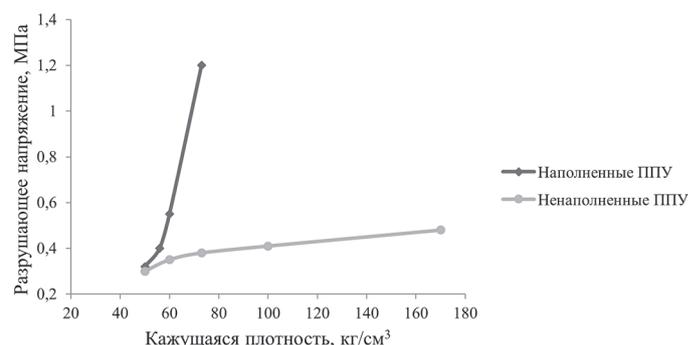


Рис. 1. Зависимость прочности от плотности ППУ.

ПКМ часто применяются в промышленности в качестве защитных материалов. В связи с этим ряд требований к ним повышается: они должны быть устойчивы к агрессивной промышленной атмосфере, обладать антикоррозионной защитой и крайне низкой или совсем отсутствующей горючестью.

Отмечено, что введение стеклянных микросфер положительно сказывается на коэффициенте теплопроводности материала. Так, добавление 22% масс. стеклосфер к эпоксидной смоле бисфенольного типа позволяет снизить коэффициент теплопроводности с 0,15–0,20 до 0,083 Вт/(м·К), при этом частицы с большим средним размером сильнее сказываются на рассматриваемом параметре [2]. Известно, что достаточное количество микросфер в композите также существенно уменьшает горючесть полученного сферопластика. Стоит отметить, что стеклосферы вводятся и в лакокрасочные покрытия, снижая тем самым их горючесть и расширяя диапазон использования.

Количество, размеры и свойства стеклосфер варьируются в зависимости от области применения получаемого сферопластика. Так, например, для зон с большим объемом заполнения, не испытывающих высоких эксплуатационных нагрузок, используется материал, наполненный на 60–65% об. микросферами с плотностью 0–0,25 г/см³ и прочностью 3–8 МПа. Плотность такого сферопластика составляет 0,47–0,50 г/см³, а прочность при сжатии – около 20 МПа. Для получения композита, используемого в зонах установки закладных элементов, необходимо добавлять стеклосферы прочностью не менее 10 МПа в количестве от 50 до 60% об. В таком случае плотность материала возрастает до 0,6–0,7 г/см³, а разрушающее напряжение при сжатии – до 45 МПа [9].

Таким образом, стеклянные микросферы представляют собой наполнитель с широким диапазоном применения в различных областях.

Алюмосиликатные микросферы

Алюмосиликатные полые микросферы (также называемые зольными микросферами (ЗМ)) представляют собой полые почти идеальной формы силикатные шарики, образующиеся при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей. Данный процесс позволяет не только получить наполнитель с отличным набором физико-механических свойств, но и помочь решить некоторые задачи защиты окружающей среды: снизить загрязнение водных объектов и атмосферы. [10].

Алюмосиликатные микросферы имеют ряд свойств, позволяющих находить им применение в качестве составляющих элементов композитов в различных отраслях промышленности: низкая плотность, высокая текучесть, компактная укладка частиц, низкая усадка, низкая теплопроводность (0,08 Вт/(м·К)), высокая прочность (в несколько раз превышает предел прочности стеклосфер), инертность к растворителям, кислотам, щелочам и термостойкость (могут не терять своих свойств до температур, превышающих 980°C) [10, 11].

Как было сказано выше, пенополиуретаны прочно вошли в российскую промышленность, однако в связи с тем, что практически все материалы для их получения доставляются из-за рубежа, они

являются довольно дорогими ПКМ. Поэтому встает вопрос о снижении плотности данного композита, для достижения этой цели было принято решение применять наполнители. Однако, например, гипс, опилки, каолин и др. при уменьшении плотности и массы сильно понижают прочность и увеличивают теплопроводность материала, чего не было замечено за алюмосиликатными микросферами. Они же, в свою очередь, увеличивают напряжение сжатия в 1,5 раза при введении до 10% масс. наполнителя (рис. 2). Стоит упомянуть, что обработка поверхности микросфер кремнийорганическими соединениями позволяет повысить это содержание до 30% масс. Это связано с увеличением сцепления полимерной матрицы с поверхностью наполнителя. К тому же добавление около 15% масс. снижает влагопоглощение ППУ, однако обработанный наполнитель позволяет уменьшить данную величину в 5 раз, в то время как необработанный – только в 2 (рис. 3) [12].

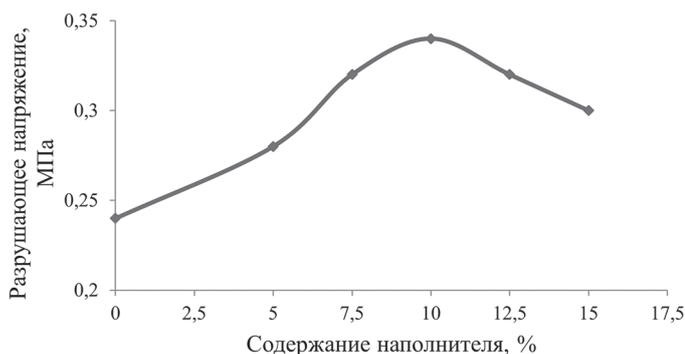


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии при 10% деформации ППУ-материала от содержания зольных микросфер.

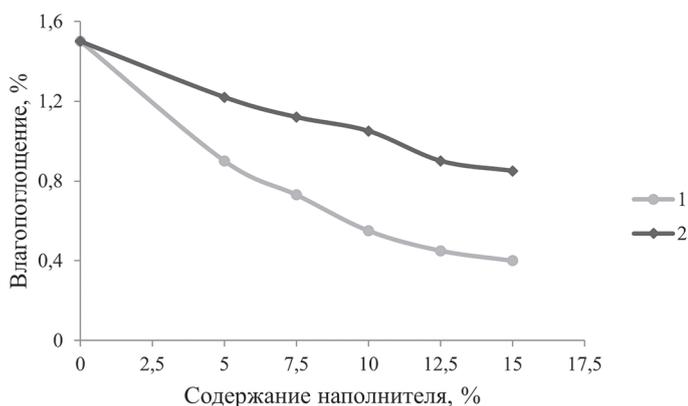


Рис. 3. Зависимость влагопоглощения ППУ-материала от содержания зольных микросфер с различной природой поверхности: 1 – ППУ + ЗМ, обработанные гамма-аминопропилтриэтоксисилоном), 2 – ППУ + необработанные ЗМ.

Зольные микросферы способны улучшать не только прочностные характеристики. Так, при введении в эпоксиановую смолу марки ЭД-20 от 30 до 70% масс. наполнителя наблюдается существенное снижение горючести и повышение химической стойкости материала [13].

Эпоксидные композиты, наполненные алюмосиликатными микросферами, обладают меньшей ударной вязкостью по сравнению с ненаполненными. Хотя при повышении концентрации наполнителя поглощаемая энергия удара растет, энергия распространения повреждений падает. Более того, размеры образующихся трещин также уменьшаются. Исследования, приведенные в работе [14], показывают, что количество зольных микросфер и их размеры оказывают существенное влияние на траекторию распространения и размеры трещин.

Таблица 2. Физико-механические характеристики различных материалов.

Материал	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости, МПа	Модуль сдвига, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
Сферопластик зольный эпоксидный	800	4600	1700	16,1	73,7
Пенопласт AIREX C70.200	200	220	75	6,2	4,8
Пенопласт Divinycell H200	200	130	54	7,0	4,8

Сферопластики на основе полимерного связующего, в качестве которого часто выступает эпоксидная смола, и алюмосиликатных микросфер создавались в качестве альтернативы пенопластам на основе поливинилхлорида и полиэтилентерефталата, и на данный момент продолжают активно разрабатываться. Необходимость в замене возникла, так как пеноматериалы на основе ПВХ и ПЭТ имеют ряд серьезных недостатков: невысокая прочность и теплоустойчивость, возможность усадки и деструкции при старении и нагреве, высокое влагопоглощение. Сферопластики же обладают всеми положительными свойствами указанных пенопластов, при этом не имея указанных недостатков. Наглядно преимущества таких материалов по сравнению с пенопластом на основе ПВХ под торговым названием Divinycell H и с пенопластом на основе ПЭТ под торговым названием ALCAN AIREX AG можно увидеть в таблице 2 [15].

Известно, что введение в эпоксидные сферопластики 15% об. зольных микросфер увеличивает объем, уменьшает себестоимость до 30%, теплоемкость и влагопоглощение – до пяти раз, увеличивает прочность до двух раз, что схоже с действием такого наполнителя на пенополиуретаны.

Еще одним достаточно популярным наполнителем являются полые корундовые микросферы. Они представляют собой частицы сферической формы, состоящие из тета- и альфа-оксида алюминия размером от 5 до 180 мкм. При введении их в композиции, такие микросферы способны повышать механическую прочность, открытую пористость, снижать вес конечного изделия и его теплопроводность.

На кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) проводились предварительные испытания по применению корундовых микросфер марок HCM-70, HCM-100, HCM-140 в составе эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И-150. В результате были получены пеноматериалы с улучшенными физико-механическими свойствами, в частности было зафиксировано повышение разрушающего напряжения при сжатии при введении 15–20 масс.ч. микросфер различного размера (рис. 4).

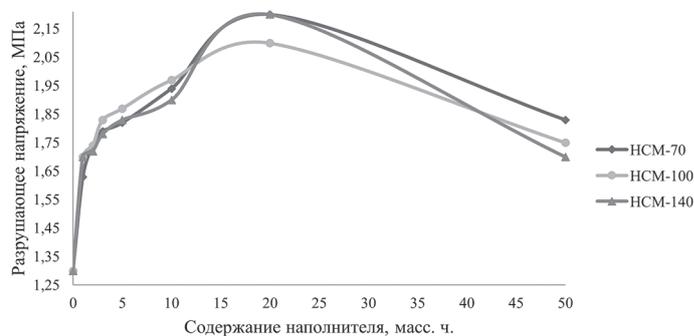


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения образцов пенопластов от содержания микросфер при сжатии.

Очевидно, что кривая зависимости разрушающего напряжения при сжатии от содержания полых корундовых микросфер носит экстремальный характер. Можно проследить, что введение уже 5 масс.ч. таких наполнителей приводит к увеличению показателя разрушающего напряжения при сжатии на 20%. Наилучшими характеристиками обладают композиции с содержанием микросфер в количестве 20 масс.ч. (2,2 МПа). Очевидной корреляции между размером наполнителя и физико-механическими свойствами не обнаружено. Также был проведен термомеханический анализ, который показал, что введение полых корундовых микросфер в количестве от 5 до 20 масс.ч. в зависимости от размера позволяет повысить температуру начала деформации образцов пенопластов с 90°C до 105°C.

Так, алюмосиликатные микросферы являются выгодным наполнителем не только с точки зрения физико-механических свойств, но и из-за своей экологичности и экономической выгоды.

Микросферы различного состава представляют из себя отличный наполнитель для улучшения прочностных и тепловых характеристик. Исследования в этой области будут продолжаться, но уже сейчас можно сказать, что такие добавки востребованы в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов.

Литература

- Федосеев, М.С. Полимерные материалы на основе эпоксидированного гексафтордифенилпропан-формальдегидного олигомера / М.С. Федосеев, С.И. Казаков, Л.Ф. Державинская, С.В. Ершов // Перспективные материалы. – 2015. – №8. – С. 35–42.
- Яковенко, Т.В. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения / Т.В. Яковенко, Г.К. Яруллина, И.В. Гарустович, О.Н. Шишилов, Н.О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX. – №8. – С. 71–73.
- Дисперснонаполненные материалы в промышленности / В.О. Серик, Е.Д. Черенков, Е.А. Головина. – Текст : непосредственный // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 90-летию юбилею академика Саковича Г.В., Бийск, 19–21 мая 2021 г. / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. – Бийск. – 2021. – С. 162–165.
- Пономарева, Н.Р. Структурно-механические особенности деформационного поведения композиционных материалов на основе полиолефинов и материальных частиц : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Пономарева Наталья Рудольфовна ; Московский педагогический государственный университет. – Москва, 2010. – 19 с.
- Дубникова, И.Л. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена / И.Л. Дубникова, Н.Ф. Кедрин, А.Б. Соловьева, В.А. Тимофеева, Н.Н. Рожкова, Н.А. Ерина, Т.С. Зархина // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. XLV. – №3. – С. 468–475.
- Swetha, C. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams / C. Swetha, R. Kumar // Materials and Design. – 2011. – V.32. – P. 4152–4163.
- Tjermlund, J.A. Length-scale effects on damage development in tensile loading of glass-sphere filled epoxy / J. A. Tjermlund, E. K. Gamstedt, P. Gudmundson // International Journal of Solids and Structures. – 2006. – V.43. – P. 7337–7357.
- Масик, И.В. Стеклофферы в качестве модификаторов супер-влагоабсорбентов, полиблочных полисилоксанов и пенополиуретанов : специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Масик Игорь Васильевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2003. – 24 с.
- Соколов, И.И. Сферопластики холодного отверждения на основе клеевых связующих для изделий авиационной техники / И.И. Соколов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – №3. – С. 25–28.
- Самороков, В.Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В.Э. Самороков, Е.В. Зелинская // Вестник ИРГТУ. – 2012. – №9. – С. 201–205.
- Теряева, Т.Н. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер / Т.Н. Теряева, О.В. Костенко, З.Р. Исмагилова, Н.В. Шикина, Н.А. Рудина, В.А. Антипова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – С. 86–90.
- Варламова, Л.П. Композиционные пенополиуретановые материалы, наполненные интеркалированным графитом и алюмосиликатными зольными микросферами: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Варламова Лариса Павловна; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им Г.А. Разуваева Российской академии наук. – Нижний Новгород, 2013. – 23 с.
- Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и микросфер / А.Ю. Манакова – Текст: непосредственный // Россия молодая: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, 16–19 апреля 2019 г. / Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачев. – Кемерово. – 2019.
- Kishore. On the use of an instrumented set-up to characterize the impact behaviour of an epoxy system containing varying fly ash content / Kishore, S.M. Kulkarni, S. Sharathchandra, D. Sunil // Polymer Testing. – 2002. – V.21. – P. 763–771.
- Патент №2489264 Российская Федерация, МПК В32В 5/00 (2006.01), В32В 5/18 (2006.01), С08J 9/00 (2006.01), С08J 9/00 (2006.01), В63В 43/00 (2006.01). Конструкционный материал на основе синтактного пенопласта, способ его получения и способ получения композиционного материала на основе указанного конструкционного материала: 2011148959/04 : заявл. 01.12.2011 : опубл. 10.08.2013 / Горев Ю.А., Ладэ О.И. – 16 с.

Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата

Obtaining unsaturated polyester resins using recycled polyethylene terephthalate

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

G.O. STOROZHEK, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV, I.M. DVORKO

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
storozheker@gmail.com

Разработана методика получения ненасыщенной полиэфирной смолы на основе вторичного полиэтилентерефталата и изучен процесс её отверждения под действием стирола, перекисного соединения (Бутанокс 50М) и ускорителя (стеарат кобальта и диметиланилин). Изучены физико-механические свойства полимерных материалов на основе разработанной смолы, установлено, что их прочность зависит от массовой доли вторичного полиэтилентерефталата в олигоэфирполиоле, применявшемся при синтезе.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, олигоэфирполиол

A method for obtaining an unsaturated polyester resin based on recycled polyethylene terephthalate has been developed. The process of curing an unsaturated polyester resin under the action of styrene, a peroxide compound (Butanox 50M) and an accelerator (cobalt stearate and dimethylaniline) has been studied. The physical and mechanical properties of polymeric materials based on the developed resin have been studied. It has been established that their strength depends on the mass fraction of recycled polyethylene terephthalate in the oligoether polyol used in the synthesis.

Keywords: recycled polyethylene terephthalate, product of glycolysis, transesterification, unsaturated polyester resin, oligoether polyol

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-41-43

Введение

Полиэфирные смолы обладают разнообразными свойствами и имеют невысокую стоимость, поэтому они находят широкое применение в строительстве, дизайне, машиностроении, электро- и радиотехнике, лакокрасочной промышленности, и даже в искусстве, но большую часть полиэфирных смол применяют для производства стеклопластиков.

Одним из основных преимуществ полиэфирных смол являются хорошие адгезионные свойства, поэтому их применяют не только как клеевой компонент, но и связующее для автомобильных шпатлевок, как связующий компонент для наливных полов и стеклопластиков. Поэтому разработка новых полиэфирных смол с улучшенными свойствами является перспективной задачей.

Основные современные тенденции при производстве полимерных материалов – это использование возобновляемого сырья (рапсового и пальмового масел, производных сои), либо вторичных полимерных отходов [1–4]. Загрязнение биологически неразлагаемым пластиком в природе представляет большую проблему для охраны окружающей среды. В связи с этим разработка технологий по переработке полимерных отходов, объемы которых непрерывно растут, особенно актуальна.

Одним из наиболее распространенных полимерных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТ), который широко используется в производстве тары, волокон, пленок. Объем мирового рынка ПЭТ в 2022 году составил 24 миллиона тонн. Ожидается, что к 2029 году объем рынка ПЭТ достигнет 33 миллиона тонн, увеличиваясь в среднем в течение прогнозируемого периода с 2022 по 2029 гг. на 4,2% в год [1]. Переработка ПЭТ в полиэфирные смолы и получение из них композиционных полимерных материалов позволит уменьшить количество отходов и создать новые доступные материалы на их основе. Проведенный анализ современных методов переработки ПЭТ свидетельствует о большом практическом и научном интересе к данной проблеме. В работах [5–7] изучены подходы, представляющие собой процесс

переэтерификации измельченных отходов ПЭТ с многоатомными спиртами с получением терефталевых олигомеров, которые могут быть совмещены с ангидридами и многоосновными кислотами, с целью получения непереломной полиэфирной смолы (НПС).

Существует много нерешенных проблем, связанных с получением и применением разрабатываемых олигомеров. В связи с этим в представленной работе был исследован способ получения полиэфирных смол, определены оптимальные составы и параметры этапов синтеза. Установлена закономерность изменения физико-механических свойств в зависимости от массовой доли ПЭТ в полимерных материалах.

Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступала флекса вторичного ПЭТ (температура плавления 260°C). В качестве гликоля использовали диэтиленгликоль (ДЭГ), поставленный компанией АО «ЛенРеактив» (Россия) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений с молярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C. Для получения ненасыщенного олигоэфира использовали малеиновый ангидрид – бесцветное или белое твердое вещество с температурой плавления 52,8°C и молярной массой 98,06 кг/кмоль, поставщик АО «ЛенРеактив» (Россия). В качестве ускорителя отверждения использовали диметиланилин (маслянистая прозрачная жидкость от светло-желтого до желтого цвета с молярной массой 121 кг/кмоль и температурой кипения 194°C, поставщик ООО «Витареактив»). Основным катализатором – 6% раствор стеарата кобальта в стироле (вязкая фиолетовая жидкость).

Идентификация профилей полос функциональных групп продуктов синтеза устанавливалась с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 фирмы Shimadzu. Снятие производилось путем регистрации 32 спектров с разрешением 4 см⁻¹ в области 4000–400 см⁻¹ с использованием приставки НПВО фирмы Spex. Все операции над спектрами выполнялись с помощью программного обеспечения LabSolutions IR.

Методом основно-кислотного титрования были определены кислотное и гидроксильное числа олигоэфирполиолов в соответствии с ASTM D4662-20, а также кислотное число ненасыщенных полиэфирных смол в соответствии с ISO 2114:2000.

Испытания прочности при изгибе проводилось по ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на изгиб». Для испытания использовали не менее трех образцов в форме брусков с ровной поверхностью. Испытания проводились на машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.

Испытания на твердость и пластичность полимерного материала проводились в соответствии с ГОСТ 9012-86.

Результаты и обсуждения

Получение полиэфирных смол из измельченного вторичного ПЭТ проводили в 4 этапа: получение из ПЭТ флексы олигоэфирполиола, отгонка побочных продуктов гликолиза, получение ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС), смешение НПС со стиролом.

Синтез олигоэфирполиола проводили при непрерывном перемешивании и продувке диоксидом углерода. В качестве катализатора был выбран ацетат цинка $Zn(Ac)_2$ в количестве 0,5 масс.% [2]. Смесь компонентов загружали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником. Общая масса загрузки оставалась неизменной и составляла 600 г. Колбу погружали в масляную баню с термопарой, подсоединенной к датчику температуры. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения используемого спирта, в среднем он был на 5 градусов ниже. При этом температура синтеза не превышала 250°C, чтобы предотвратить термодеструкцию вторичного ПЭТ. Мольное соотношение ДЭГ варьировали в пределах от 4 до 10 моль на 1 моль ПЭТ.

Для отгонки продуктов перестерификации использовали вакуум-перегонку. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных продуктов и непрореагировавшего спирта. Процесс проходит при 200–250°C на масляной бане, температура паров первой капли составляла 130°C, последней – 190°C. Дистиллят был проанализирован методом ИК-Фурье спектроскопии, установлено, что основными веществами в получаемом дистилляте являются этиленгликоль и многоатомный спирт, используемый в гликолизе, что видно по ИК-спектру, представленному на рис. 1. Масса отгоняемого дистиллята составляет до 50 масс.% от изначально загруженной смеси.

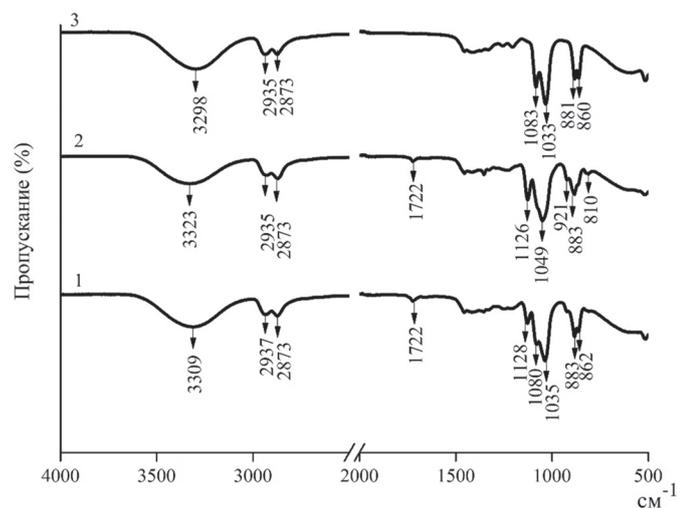


Рис. 1. ИК-Фурье спектры дистиллята продуктов гликолиза ПЭТ. 1 – дистиллят, 2 – диэтиленгликоль, 3 – этиленгликоль.

Пики 1722 и 1126 cm^{-1} , характерные для диэтиленгликоля, и два дуплета при 860–881 и 1033–1083 cm^{-1} , характерные для этиленгликоля, наблюдаются в изменённом виде в дистилляте, указывая на то, что это смесь непрореагировавшего ДЭГ и этиленгликоля – продукта перестерификации ПЭТ.

Непредельный олигоэфир получали из кубового остатка, смешанного с рассчитанным количеством малеинового ангидрида. Смесь компонентов загружали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную перемешивающим устройством и обратным холодильником, затем полученную смесь нагревали до 130°C и выдер-

живали до полного растворения ангидрида. Время полного растворения считалось временем начала реакции. Затем поднимали температуру до 200°C и проводили синтез в течение 4 ч. Массовую долю малеинового ангидрида рассчитывали, исходя из отношения среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола и малеинового ангидрида, в мольном соотношении 1:1. Среднечисловую молекулярную массу олигоэфирполиола вычисляли на основании полученных данных гидроксильных и кислотных чисел по формуле 1:

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

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

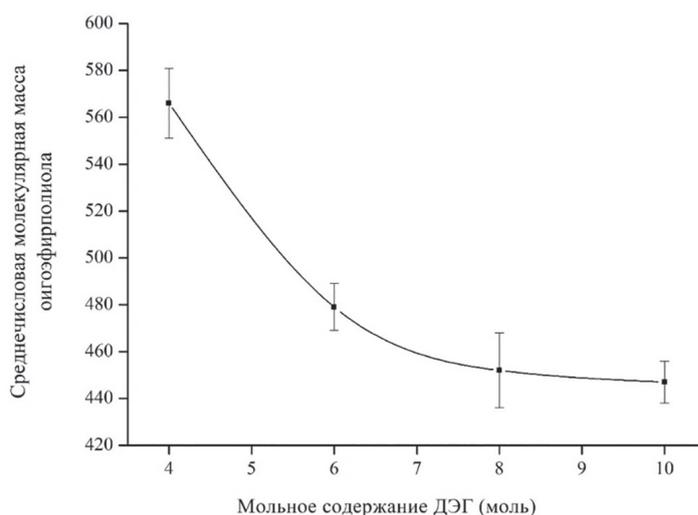


Рис. 2. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от мольного содержания ДЭГ в олигоэфирполиоле.

Для получения смолы, пригодной для отверждения, разработанный ненасыщенный олигоэфир смешивали со стиролом при 60°C при периодическом перемешивании в течение 2 ч. Количество стирола варьировалось от 30 до 50 масс.%.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры смолу вводили каталитическую систему. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток с последующим доотверждением при 105°C в течение 2 ч. Композиция для получения шитых материалов состояла из раствора стеарата кобальта, диметиланилина и Бутанокс М50.

Анализ результатов физико-механических испытаний отвержденных образцов НПС показал, что повышение пластичности в отвержденных образцах с увеличением содержания многоатомного спирта в олигоэфирполиоле существенно влияет на снижение прочности при изгибе (рис. 3).

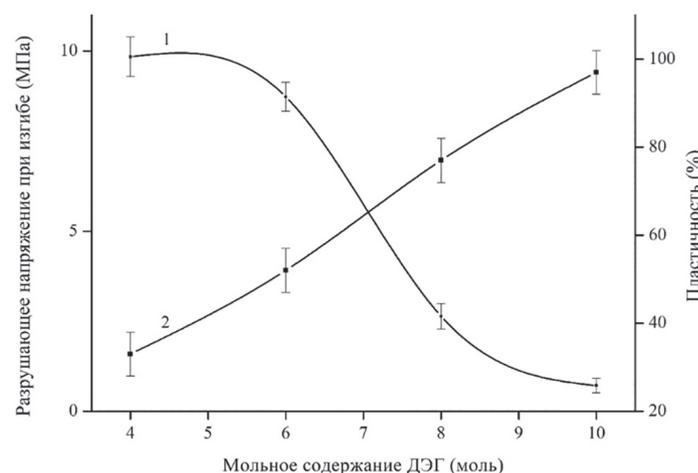


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе (1) и пластичности (2) образцов отвержденной смолы от мольного содержания ДЭГ в олигоэфирполиоле.

Вывод

Проведено системное исследование особенности протекания процесса сольволиза ПЭТ с ДЭГ и физико-химических свойств полученных олигомерных продуктов. Полученные продукты представляют собой жидкости со среднечисловой молекулярной массой 440–580 и характеризуются кислотным числом от 2,9 до 3,7 мг-КОН/г и гидроксильным числом от 210 до 280 мг-КОН/г, результаты исследования демонстрируют увеличение степени деполимеризации вторичного ПЭТ с повышением доли ДЭГ.

Подобраны соотношения вторичного ПЭТ и ДЭГ, продукт гликолиза которых удовлетворяет условиям получения ненасыщенных полиэфирных смол, которые отверждаются под действием стеарата кобальта, диметиланилина и перекиси этилметилкетона.

Увеличение молекулярной массы до 440–580 у олигоэфирполиола существенно влияет на изменение механических характеристик отвержденных материалов. Так, разрушающее напряжение при изгибе изменилось 0,7 до 9,8 МПа, пластичность – от 97% до 33%.

Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of Disposed Plastic Waste Materials in Different Aquatic Environments // *Chemical Engineering Transactions*. – 2022. – Т. 94. – Р. 1249–1254.
2. Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2022. – №6. – С. 32–38. – DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38. – EDN NQHNKC.
3. Mahdi, F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles / F. Mahdi // *Construction and Building Materials*. – 2013. – 44. – P. 798–811.
4. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия // пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова – СПб.: Профессия. – 2006. – 400 с.
5. Al-Sabagh, A.M., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate / A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2016. – 25(1). – P. 53–64.
6. Chaudhary, S. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols / S. Chaudhary, P. Surekha // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – 129(5). – P. 2779–2788.
7. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пластические массы*. – 2019. – №9–10. – С. 20–22.

Биоактивные композиции на основе (со)полимеров N-винилсукцинимида, поливинилового спирта и их полимераналогов

Bioactive compositions based on (co)polymers of N-vinylsuccinimide, polyvinyl alcohol and their polymer analogues

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

L.I. SHAL'NOVA, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Представлены основные направления получения сополимеров и полимерных композиций на основе поливинилового спирта, N-винилсукцинимида, N-винилсукцинаминовой кислоты и их полимераналогов, обладающих биологической активностью, пригодных для модификации физиологически активных веществ (ФАВ) и обеспечивающих их пролонгированное действие.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, композиции, сополимеры, N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовая кислота, физиологически активные вещества, пролонгация действия

The main directions for obtaining copolymers and polymer compositions based on polyvinyl alcohol, N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic acid and their polymer analogs, which have biological activity, are suitable for modifying physiologically active substances (PAS) and provide their prolonged action, are presented.

Keywords: polyvinyl alcohol, compositions, copolymers, N-vinylsuccinimide, N-vinylsuccinamic acid, physiologically active substances, prolongation of action

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-44-47

Использование природных и синтетических полимеров для модификации и пролонгации действия фармакологически активных веществ (ФАВ) впервые было предложено членом-корреспондентом АН СССР, доктором технических наук, профессором Сергеем Николаевичем Ушаковым [1]. Применение лекарственных препаратов пролонгированного действия является важным условием для улучшения качества жизни людей при острых и хронических заболеваниях. Достигнуть продления срока фармакологического действия позволяет использование нетоксичных сополимеров, выступающих в качестве модификаторов, носителей-пронгаторов низкомолекулярных ФАВ, или проявляющих собственное биоактивное длительное действие. Работы в этом направлении получили развитие на кафедре химической технологии пластмасс/полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), в Институте высокомолекулярных соединений РАН [2] и в других научных центрах [3, 4]. Теоретический и практический интерес представляет использование (со)полимеров и гелеобразующих композиций на основе N-винилсукцинаминовой (N-виниламидоантарной) кислоты и поливинилового спирта для разработки фармакологических препаратов комплексного противовоспалительного, антибактериального, обезболивающего и другого спектра действия, в том числе препаратов трансдермального применения на раневые поверхности и слизистые.

Под руководством С.Н. Ушакова был разработан и подробно изучен водорастворимый нетоксичный функционально активный полимер – поливиниловый спирт (ПВС) [5]. ПВС был рекомендован к применению как плазмозаменитель при кровопотере и выводе из состояния шока [3]. На основе ПВС были получены антибактериальные композиции с йодом в виде водных растворов – препарат Йодиол [6] – и в виде влагопоглощающих пленок, предназначенных для лечения ран кожного покрова [7]. На основе композиций поливинилового спирта, структурированного тетраборатом натрия в присутствии ацетамида и аэросила, разработаны криогели, пригодные для использования в качестве аккумуляторов холода и охлаждающих фармацевтических средств для

гипотермического обезболивающего противовоспалительного воздействия при терапии пораженных участков кожи.

Для повышения влагопоглощательной и сорбционной способности был получен в результате обработки ПВС глутаровым альдегидом пространственно сшитый полиацеталь в виде гранулированного порошка [8, 9]. Структурированный ПВС-С характеризуется высоким влагопоглощением – до 20 г воды на 1 г полимера – и способен сорбировать ФАВ антибактериального и местноанестезирующего действия – диоксидин, тримекаин и другие – с последующим пролонгированным их высвобождением.

Интерес представляют по своим физико-химическим и биохимическим свойствам сополимеры винилового спирта с N-винилпирролидоном [10] или с производными N-винилсукцинимида (ВСИ) [11]. Возможности мономера ВСИ в реакциях сополимеризации изучены с большим числом сомономеров, и особенности протекания реакций в цепях, то есть полимераналогичных превращений полученных сополимеров, исследованы учениками и последователями С.Н. Ушакова в многолетних проводимых работах [2, 11–14]. Исследования влияния природы реакционной среды, растворителей и инициаторов, технологических особенностей процессов сополимеризации: количественного соотношения сомономеров, их концентрации, схемы загрузки, температуры проведения процессов – позволили разработать ряд сополимеров N-винилсукцинимида и их полимераналогов с заданными структурно-молекулярными характеристиками (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, чередование звеньев сомономеров в полимерной цепи), в большой степени определяющими биологические свойства полимеров и их перспективность в качестве основы для биомедицинских препаратов.

Синтезированы с заданной регулируемой молекулярной структурой и исследованы сополимеры N-ВСИ с винилацетатом (ВА-ВСИ) [15, 16], с N-винилпирролидоном (ВП-ВСИ) [16, 17], с н-бутилакрилатом (БА-ВСИ) и с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА-ВСИ) [18], с малеиновым ангидридом (МА-ВСИ) [19], а также привитые сополимеры ВСИ на крахмал [20] и на ПВС [9]. В результате полимераналогичных превращений и исполь-

зования особенностей и различий в гидролитической реакционной способности сомономеров получены гидрофильные и водорастворимые нетоксичные (со)полимеры N-винил-сукциаминовой (N-виниламидоэтантарной) кислоты – продукта превращения N-ВСИ с виниловым спиртом (ВС-ВСАК) [15], с N-винилпирролидоном (ВП-ВСАК) [17], с 2-гидроксизетилметакрилатом (ГОЭМА-ВСАК) и с бутилакрилатом (БА-ВСАК) [18], поли-N-винилсукциаминовая кислота (ПВСАК) [19] и привитые сополимеры ПВСАК на крахмал (Кр-ПВСАК) и на поливиниловый спирт (ПВС-ПВСАК).

Сополимеры N-ВСАК были исследованы и использованы для модификации, улучшения растворимости, фармакологических свойств и продления фармакологического действия веществ широкого спектра активности. Модификацию низкомолекулярных ФАВ осуществляли в результате реакций в цепях сополимера путем введения молекул ФАВ в структуру полимерной цепи за счет присоединения ионными или ковалентными связями. Сополимеры ВСАК показали высокую эффективность при взаимодействии с ФАВ, проявляющих свойства оснований и способных образовывать комплексы солевого типа с карбоксильной группой ВСАК.

Сополимер ВС-ВСАК получен в результате щелочного гидролиза сополимера ВА-ВСИ, синтезированного методом компенсационной сополимеризации в среде этилового спирта при постоянном дозированном введении более активного мономера ВСИ [15, 16]. Применение такого метода позволяет получать композиционно однородный сополимер по молекулярной массе и распределению звеньев в макромолекулярной цепи, что определяет полноту протекания реакций полимераналогичных превращений до ВС-ВСАК и дальнейшую возможность взаимодействия и образования устойчивых связей с молекулами ФАВ.

Были синтезированы полимерные соединения органических оснований, отличающихся по химическому строению и биологическому действию – противовирусные, антибактериальные, обезболивающие, кардиотонические [6]: мидантана (адамантиламина); ремантадина (1-(1-адамантил)этиламина); адапромина (1-(1-адамантил)пропиламина); мепамантина (3,5-диметил-1-адамантиламина); дейтифорина (1-норборнилэтиламина); тримекаина (2,4,6-триметиланилид диэтиламиноуксусной кислоты); анаприлина (1-изопропиламино-3-(1-нафтокси)-2-пропанола); этацизина (10-(3-диэтиламинопропионил)-2-(этоксикарбониламино)-фенотиазина); фенкарола (хиноклидил-3-дифенилкарбинола); амиксина (2,7-бис-(диэтиламино)этоксифлюороэнона 9); рифампицина (3-(4-метил-1-пиперазинил-иминометил)-рифампицина SV); линкомицина, канамицина, п-аминсалициловой кислоты и других [15, 21, 22]. Строение и состав полимерных соединений идентифицировали с применением методов ИК-, ПМР-спектроскопии и потенциометрического титрования.

С применением веб-ресурса PASS Online и программы Curve Expert [23], определяющих зависимость между биологической активностью и структурой органического вещества, проведена оценка возможности, вида и уровня собственной биологической активности N-винилсукциамида и его полимерных производных [24].

В результате экспериментальных исследований определен спектр противовирусной активности сополимера ВС-ВСАК. В острых опытах на животных (белые мыши и крысы) установлено, что сополимер ВС-ВСАК нетоксичен и характеризуется показателем среднелетальной дозы ЛД₅₀ 5800 мг/кг. Показатели токсичности не зависят от содержания звеньев ВСАК в сополимере. Сополимер является не инертным носителем связанных ФАВ, но обладает собственной биологической активностью, проявляет противовирусное действие.

Сополимер ВС-ВСАК при пероральном введении животным обладает выраженной противовирусной активностью в отношении вируса гриппа типа А с индексом защиты до 50–53% и пролонгированным действием. Исследования с использованием клеточных культур ткани показали, что препараты сополимера ВС-ВСАК проявляют активность в отношении респираторных вирусов парагриппа и респираторно-синцитиального с достаточным эффективным уровнем защиты и в нетоксичных дозах для клеточных культур. Индекс противовирусной защиты 50–53% сохраняется более 4-х суток после инфицирования клеточной культуры, про-

являет ингибирующую активность в отношении вируса везикулярного стоматита. Уровень противовирусной защиты мало различался для препаратов исследованных составов сополимера ВС-ВСАК с содержанием звеньев ВСАК в диапазоне от 11 до 75 мол.%. Сополимер индуцирует выработку интерферона, обладает иммуностимулирующим действием [15].

Полимерные соединения рассмотренного ряда гомологов и изомеров адамантиламина с (со)полимерами ВСАК по сравнению с их низкомолекулярными аналогами – гидрохлоридами обладают меньшей токсичностью, расширенным спектром противовирусной активности и продленным в 2,5–3 раза сроком эффективного защитного профилактического и лечебного действия [25]. На основе полимерного соединения 1-(1-адамантил)этиламина разработан противовирусный препарат Полирем [26], разрешенный к медицинскому применению [27].

Полимерные соединения тримекаина превосходят его низкомолекулярный аналог по длительности местноанестезирующего действия в 3–3,5 раза при различных видах введения растворов препарата и в составе гелевой композиции при трансдермальном применении [28–30].

Полимерные соединения исследованных антибиотиков и антисептиков имеют относительно их низкомолекулярных форм лучшую растворимость в воде и показывают продление срока антибактериального действия в культуре ткани при сохранении эффективной действующей концентрации [29, 30].

Растворимость, сорбционная способность, влагопоглощение полимерных систем зависят от амфифильности полимеров, т.е. от отношения – баланса гидрофобных, гидрофильных, ионогенных составляющих структуры полимера. Амфифильные сополимеры бутилакрилата с N-винилсукциаминовой кислотой (БА-ВСАК) в виде её натриевых или калиевых солей (БА-ВСАК(Ме)) получали в результате направленного щелочного гидролиза в среде диоксана сополимеров БА и N-винилсукциамида (БА-ВСИ), образующихся при свободнорадикальной сополимеризации в среде дихлорэтана, при иницировании ДАК (2,2 азобисцибутиронитрил) и в широком диапазоне регулируемого соотношения звеньев сомономеров (20/80–50/50) [18]. С использованием установленных различий в гидролитической устойчивости звеньев БА-ВСИ достигается при 20–25°C сохранение звеньев БА при полном превращении ВСИ в ВСАК(Ме). Пленки сополимеров БА-ВСАК(Ме) способны сорбировать, набухать и удерживать при сохранении своей формы и целостности воду и физраствор в количестве, превышающем в 30–500 раз массу пленки в зависимости от состава пленкообразующего сополимера, т.е. от амфифильного баланса, и при образовании гелеобразной пленки [18, 31].

При изменении противоиона Na⁺ на K⁺ способность к набуханию и влагоудержанию снижается в 50–100 раз при том же составе сополимера. При сохранении общего характера зависимости свойств от состава сополимера предельная степень набухания пленок, сформированных из водно-этанольных растворов, выше, чем для пленок из водно-ацетоновых растворов. Исследованные пленки (со)полимеров обладают высоким уровнем влагопоглощения, способны сорбировать ФАВ с последующим пролонгированным их высвобождением, что определяет возможность использования в качестве сорбирующих тампонажных средств при раневых повреждениях.

Следует отметить, что большинство известных ФАВ указанного спектра активности имеют химическую природу и свойства органических оснований, что определяет потенциальные возможности сополимеров N-винилсукциаминовой кислоты для повышения эффективности действия ФАВ. В то же время для модификации ФАВ с кислотными свойствами необходимы в структуре полимера реакционноактивные группы электрофильного характера. Введение гидразидных групп в структуру (со)полимеров N-винилсукциаминовой кислоты определяет возможность их взаимодействия с ФАВ кислотного характера. Получение сополимеров гидразида N-винилсукциаминовой кислоты с виниловым спиртом (ВС-ГВСАК) в диапазоне содержания звеньев ГВСАК 16–30 мол.% в результате полимераналогичных превращений сополимеров ВА-ВСИ при взаимодействии с гидразин-гидратом позволило провести модификацию 6-фтортимина, препарата

противоопухолевого действия, аналога 5-фторурацила, улучшить его растворимость в воде, снизить токсичность, продлить срок биоактивного действия [6, 32].

Разработка методов получения композиционно однородных сополимеров медико-биологического назначения определяет не только расширение диапазона применения нетоксичных биосовместимых ФАВ, но и развитие теоретических представлений о возможности контролировать образование макромолекулярных структур и управлять направленно их формированием, регулировать молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР), разветвленность макроцепи, состав и регулярность макромолекул сополимеров, во многом определяющих возможность безопасного функционального взаимодействия полимера в среде живого организма. В последнее десятилетие получило развитие направление в химии высокомолекулярных соединений, посвященное изучению процессов радикальной (со) полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация) по механизму присоединения-фрагментации. Такой метод ОПЦ-полимеризации был применен для осуществления контролируемой сополимеризации ВСИ и ВА в присутствии в качестве агента регулятора цепи дибензилтриптокарбоната (БТК) с целью получения на их основе сополимера ВС-ВСАК с композиционно однородной структурой макроцепи [12]. Изучена кинетика (со) полимеризации ВА и ВСИ и молекулярно-массовые характеристики полимеров, проведена оценка констант сополимеризации мономеров в условиях обратимой передачи цепи, охарактеризована с использованием методов ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии микроструктура сополимеров. Показана перспективность использования ОПЦ-полимеризации для получения сополимеров ВС-ВСАК целевого назначения.

Целесообразность применения ОПЦ-метода при синтезе сополимеров ВСИ находит подтверждение и при исследовании процессов сополимеризации и образования сополимеров ВСИ с N-винилпирролидоном (ВП-ВСИ) и их полимераналогов – ВП-ВСАК [13]. Контролируемый синтез по ОПЦ-механизму осуществлен при получении сополимеров 5-винилтетразола и N-винилсукцинимиды с регулируемым составом и структурно-молекулярными характеристиками, узкодисперсным распределением по составу и молекулярной массе [14].

Модификация сополимера ВС-ВСАК может быть осуществлена в результате полимераналогичных превращений функциональных ОН-групп звеньев винилового спирта в полимерной цепи в целях введения в ее структуру ионогенных СООН-групп, обеспечивающих для поливинилацеталей снижение электростатических эффектов. Установлено, что в присутствии ионогенных групп ВСАК возможно без стерических и электростатических препятствий проводить процесс ацеталирования, и при протекании процесса соседние по цепи звенья ВСАК сохраняют свою ионогенную структуру [33].

В присутствии поливинилового спирта в водном растворе проведена полимеризация ВСИ с последующим превращением в цепях его привитого полимера до образования ПВСАК и привитого сополимера ПВС-ПВСАК. В результате обработки сополимера глутаровым альдегидом, осуществления межмолекулярного ацеталирования и структурирования (со)полимеров винилового спирта, содержащих ионогенные звенья ВСАК, получены гелеобразующие системы, способные сорбировать, удерживать и пролонгированно высвобождать ФАВ, в частности, диоксидин и тримекан, выполняя функцию сорбентов и тампонажных средств, способных обеспечивать обезболивающее, антибактериальное и санирующее действие [9].

Гелеобразующие ионогенные сорбенты ФАВ были получены в результате полимеризации ВСИ в водной среде в присутствии крахмала с последующей модификацией до привитого сополимера крахмал-ПВСАК [19]. Сочетание поливинилового спирта с 2-гидроксиэтилкрахмалом в композиции позволило получить биодegradуемые макропористые гидрогелевые сорбенты [34]. С использованием природного высокомолекулярного полимера – метилцеллюлозы – были образованы композиции, содержащие полимерное соединение ВС-ВСАК- (1-(1-адамантил)этиламин) с противовирусной и антибактериальной активностью («Виро-сан») [35], и

аналогичные ВС-ВСАК-Тр, обеспечивающие пролонгированное обезболивающее действие тримекана.

Включение химической структуры сукцинимиды в сополимеры и композиции с различными природными полимерами обеспечивает целенаправленную их модификацию и приобретение комплекса новых функциональных свойств, в частности, для сополимеров – производных глюкозы [36], или сукцинимиды хитозана [37], и для пленочных материалов на основе композиций N-сукцинимиды хитозана с поли-N-винилпирролидоном, отличающихся регулируемыми сорбционными свойствами [38].

Заключение

Рассмотрены основные направления получения сополимеров и полимерных композиций на основе поливинилового спирта, N-винилсукцинимиды, N-винилсукцинимидовой кислоты и их полимераналогов, обладающих собственной биологической активностью, пригодных для модификации фармакологически активных веществ и обеспечивающих их направленное пролонгированное физиологическое действие.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.Х6019).

Литература

1. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. Л.: Медгиз, 1962. – 42 с.
2. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. – СПб.: Гиппократ, 1993 – 263 с.
3. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
4. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
5. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – 16-е изд. – М.: Новая волна, издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.
7. Богомольный В.Я., Бодунова Е.Л., Афиногенов Г.Е., Маслов В.И., Блинова Л.А., Розенберг М.Э. Антисептические поливинилспиртовые пленки для закрытия ран и ожогов. // Гидрофильные полимеры медицинского назначения. Сб. науч. тр. /Под ред. М.Э. Розенберга. – Л.: ОНПО «Пластполимер», 1989, С. 42–49.
8. А.с. 1705304 РФ. Сшитый полимер на основе поливинилового спирта и способ его получения. / Сорокин А.Я., Кузнецова В.А., Кузин М.И. и др. Б.И. – 1992. – №2. – С. 104.
9. Shal'nova L.I., Lavrov N.A. Gel-Forming Compounds on the Basis of Derivatives of (Co)Polymers of N-Vinyl Succinimide and Poly(Vinyl Alcohol) as Biofunctional Sorbents // Polymer Science. Ser. D. – 2019. – Vol. 12, №1. – P. 96–99.
10. А.с. 249633 СССР. Способ получения сополимеров винилового спирта с N-винилпирролидоном. / Ефремова Т.Б., Меос А.И., Вольф Л.А., Пухова З.И. Б.И. – 1969. – №25. – С. 70.
11. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 240 с.
12. Гостев А.И., Сивцов Е.В., Григорьев Д.В. Контролируемый синтез сополимеров N-виниламидоантарной кислоты и винилового спирта для иммобилизации низкомолекулярных биологически активных веществ // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2022. Т. 64, №6. С. 459–470.
13. Гостев А.И., Сивцов Е.В., Григорьев Д.В., Ситникова В.Е., Тихомиров В.М. Контролируемый синтез полимерных матриц на основе N-винилсукцинимиды и N-винилпирролидона для иммобилизации низкомолекулярных активных фармацевтических ингредиентов // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95, №6. С. 750–763.
14. Сивцов Е.В., Крыгина Д.М., Гостев А.И. Контролируемый синтез (со)полимеров NH-незамещенного 5-винилтетразола и N-винилсукцинимиды // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95, №6. С. 724–740.
15. Шальнова Л.И., Лавров Н.А., Сельков С.А., Платонов В.Г., Зубрицкая Н.Г., Иванова Т.В., Машина Л.С. Особенности синтеза биологически активных карбоксилсодержащих (со)полимеров винилового и акрилового ряда // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. – №1 (45). – С. 55–60.

16. Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Особенности получения полимеров-носителей физиологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимид // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №9. – С. 18–21.
17. Николаев А.Ф., Терещенко Г.П., Саливон Н.Я., Позднякова Ф.О., Проскуракова З.Г. Особенности сополимеризации N-винилсукцинимид с N-винилпирролидоном // Высокомолек. соед. – 1972. – Т. 14А, №11. – С. 2368–2370.
18. Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Самофиксирующиеся медицинские плёнки на основе сополимеров N-винилсукцинимид с n-бутилакрилатом. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – №9. – С. 2–5.
19. Лавров Н.А., Шальнова Л.И. Особенности получения полимеров-носителей физиологически активных веществ на основе производных N-винилсукцинимид // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №9. – С. 18–21.
20. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Ионогенные гелеобразующие привитые на крахмал (со)полимеры N-винилсукцинимид, N-винилсукцинаминовой и акриловой кислот // Пластические массы. – 2020. – №7–8. – С. 8–11.
21. А.с. 401681 СССР. Способ получения водорастворимых биологически активных полимерных солей / Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Рупышев В.Г., Проскуракова М.Г., Носков Ф.С. Б.И. – 1973. – №41. – С. 95.
22. А.с. 456812 СССР. Способ модификации карбоксилсодержащих полимеров. / Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Гинзбург О.Ф., Рупышев В.Г., Шакалова Н.К., Терещенко Г.П. – Б.И. – 1975. – №2. – С. 47.
23. Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глориозова Т.А., Рудик А.В., Дружиловский Д.С., Погодин П.В., Поройков В.В. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS Online // Химия гетероциклических соединений. 2014. – №3. – С. 483–499.
24. Lavrov N.A., Samoilova K.O. Prediction of the Biological Activity of N-Vinyl Compounds and Polymers Based on Them // Polymer Science. Ser. D. – 2021. – Vol. 14, №3. – P. 417–420.
25. Платонов В.Г., Шальнова Л.И., Ильенко В.И., Трофимова Е.А. Поиск эффективных средств профилактики и лечения гриппа в ряду полимерных соединений аминопроизводных адамантана. // Химиотерапия и химиопрофил. гриппа и ОРЗ: Сб. науч. тр./ ВНИИ гриппа. – Л.: 1990. – С. 24–29.
26. Патент 2071323 РФ. Противовирусный препарат «Полирем». / Киселев О.И., Чижов Н.П., Ильенко В.И., Платонов В.Г., Николаев А.Ф., Шальнова Л.И. и др. – 1997. – №1. – С. 14.
27. Приказ МЗ РФ № 351 от 19.12.1995 г.
28. Ignatov Y.D., Vasilev Y.N., Shalnova L.I., Trofimova E.A., Makarov K.A., Mikhailova T.S. Local Anesthetic properties of a Trimecaine Polymer // Bulletin of Experimental Biology and Medicine. – 1984. – V.6, No.6. – P. 754–756.
29. Шальнова Л.И., Николаев А.Ф., Чуднова В.М., Трофимова Е.А., Васильев Ю.Н., Иванов Б.С. и др. Пленки на основе сополимеров бутилакрилата и натриевой соли N-виниламидоантарной кислоты с регулируемым обезболивающим и антимикробным действием. // Синтетические полимеры медицинского назначения: Тез. докл. VII Всесоюз. симпозиум. – Минск: Изд-во “Университетское”, 1985. – С. 96–97.
30. Шальнова Л.И., Николаев А.Ф., Трофимова Е.А., Платонов В.Г. Лекарственные препараты и терапевтические системы на основе сополимеров виниламидоантарной кислоты. // Синтетические полимеры медицинского назначения: Тез. докл. IX Всесоюз. науч. симпозиум. – Звенигород: ИХФЧ, 1990. – С. 71.
31. А. с. 1134581 СССР. Полимерный гелеобразующий материал для биомедицинских целей. / Шальнова Л.И., Трофимова Е.А., Иванов Б.С., Чуднова В.М., Николаев А.Ф., Плужников М.С. и др. Б.И. – 1985. – №2. – С. 99.
32. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Получение и перспективы применения сополимеров гидразида N-винилсукцинаминовой кислоты как носителя биофункциональных веществ направленного действия. // Пластические массы. – 2019. – №9–10. – С. 8–10.
33. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Жукова Н.А., Рупышев В.Г. Исследование кинетики реакции ацеталирования сополимера винилового спирта и N-виниламидоантарной кислоты. // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 47. – №7. – С. 1604–1607.
34. Артохов А.А., Моргачева А.А., Кусков А.Н., Штильман М.И. Биодegradуемые макропористые полимерные гидрогели на основе поливинилового спирта и 2-гидроксиэтилкрахмала. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – №4. – С. 2–8.
35. Ермаева Е.С., Алексеева Е.С., Степанова Л.П., Сельков С.А., Шальнова Л.И. О перспективности применения гидрогеля “Виро-сан” при лечении начальных форм заболеваний пародонта. // Пародонтология. – 2003. – Т. 3 (28). – С. 61–63.
36. Levit M., Vdovchenko A., Dzhuzha A., Zashikhina N., Katernyuk E., Gostev A., Sivtsov E., Lavrentieva A., Tennikova T., Korzhikova-Vlakh E. Self-Assembled Nanoparticles Based on Block-Copolymers of Poly(2-Deoxy-2-methacrylamido-D-glucose) / Poly(N-Vinyl Succinamic Acid) with Poly(O-Cholesteryl Methacrylate) for Delivery of Hydrophobic Drugs. // Int. J. Mol. Sci. 2021, V. 22, №11457.
37. Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Бабунова М.В. и др. О возможности получения мягких лекарственных форм на основе водных растворов сукцинимид хитозана в присутствии модифицирующих добавок. // Журн. прикл. химии. 2020. – Т. 93. – №1. – С. 74–80.
38. Бабунова М.В., Мустакимов Р.А., Салахов Р.Б., Муллагалиев И.Н. Пленочные материалы на основе полимерных смесей натриевой соли N-сукцинила хитозана с N-винилпирролидоном. // Журн. прикл. химии. – 2022. – Т. 95. – №6. – С. 741–749.

Влияние амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида в водно-органической эмульсии

Effect of amphiphilic copolymers of oligo(ethylene glycol)methacrylates on the synthesis of N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide in an aqueous-organic emulsion

*И.Р. АРИФУЛЛИН, О.А. КАЗАНЦЕВ, М.В. САВИНОВА,
Е.А. ЛАПТЕВА, В.А. КОМАРОВ, М.Н. ЧУБЕНКО*
*I.R. ARIFULLIN, O.A. KAZANTSEV, M.V. SAVINOVA,
E.A. LAPTEVA, V.A. KOMAROV, M.N. CHUBENKO*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Russia
i-arifullin@mail.ru

Выявлено ускоряющее влияние добавок низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ (алкилбензолсульфокислоты) и неионогенных или содержащих сульфокислотные звенья амфифильных сополимеров метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез по реакции Манниха перспективного катионного мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида, протекающий в водно-аминной эмульсии. Показано влияние на каталитический эффект концентрации добавок и строения сополимеров.

Ключевые слова: реакция Манниха, N-(дибутиламинометил)акриламид, синтез, эмульсия, катализ, алкилбензолсульфокислота, амфифильные сополимеры, алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, 2-(акриламидо)додекансульфокислота

The accelerating effect of adding a low molecular weight sulfonic acid surfactant (alkylbenzenesulfonic acid) and nonionic or containing sulfonic acid units amphiphilic copolymers of methoxy- and higher alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates on the synthesis of a promising cationic monomer, N-(dibutylaminomethyl)methacrylamide, proceeding in an aqueous-amine emulsion, by the Mannich reaction, was revealed. The influence of the concentration of additives and the structure of copolymers on the catalytic effect is shown.

Keywords: Mannich reaction, N-(dibutylaminomethyl)acrylamide, synthesis, emulsion, catalysis, alkylbenzenesulfonic acid, amphiphilic copolymers, alkoxyoligo(ethylene glycol)methacrylates, 2-(acrylamido)dodecanesulfonic acid

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-48-52

Введение

Радикальная (со)полимеризация аминоксодержащих (мет)акриламидов используется для получения катионных полимеров, применяемых в качестве флокулянтов, добавок в бумагу, присадок для нефтепродуктов [1–3]. Недавно [4] был разработан промышленно перспективный двухстадийный способ получения с высоким выходом мономера указанного типа – N-(дибутиламинометил)метакриламида (ДБАММА) – на основе метакриламида, формальдегида и дибутиламина по реакции Манниха (рис. 1). Реакция проводится в мягких условиях в водно-аминной эмульсии (органическая фаза образована гидрофобными аминами – исходным, продуктовым и промежуточно образующимися).

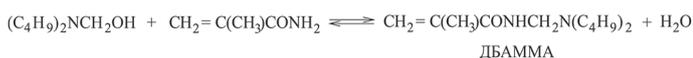


Рис. 1. Двухстадийный синтез ДБАММА по реакции Манниха взаимодействием метакриламида, формальдегида и дибутиламина.

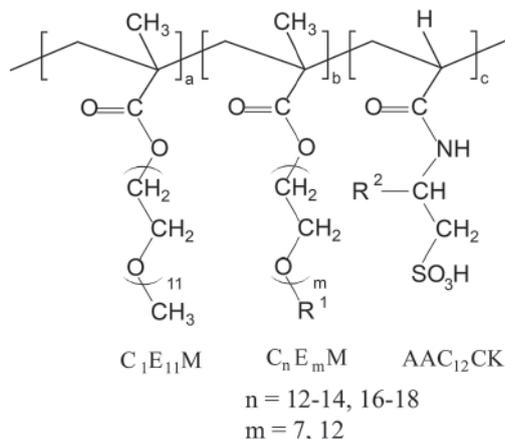
Одним из хорошо известных способов ускорения реакций, проводимых в эмульсиях, является введение ПАВ (мицеллярный катализ) [5–7]. В качестве ускоряющих добавок могут использоваться различные низкомолекулярные ПАВ (неионогенные, катионные, анионные), действие которых связано с двумя основными эффектами – повышением концентрации реагентов в зоне реакции за счет их концентрирования в мицеллах, формируемых молекулами ПАВ, и изменение реакционной способности реагентов при их переходе из водной среды в мицеллярную фазу. Известно [8–10], что реакция Манниха может протекать как без катализаторов, так и в условиях кислотного катализа, поэтому введение ПАВ, содержащих суль-

фогруппы, может привести к дополнительному каталитическому эффекту. Для мицеллярного катализа (ускорения или торможения реакций) могут применяться и амфифильные полимеры, проявляющие достаточно высокую межфазную активность [11, 12].

В последние годы опубликован целый ряд исследований по разработке и исследованию амфифильных свойств полиметакриловых олигоэтиленгликольсодержащих молекулярных щеток, получаемых методом «прививка через» – радикальной гомо- или сополимеризацией метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов [13–16]. Такие полимеры, благодаря сочетанию основной гидрофобной макромолекулярной цепочки, боковых гидрофильных цепочек, которые содержат концевые метильные или гидрофобные высшие алкильные радикалы, образуют в водных растворах термочувствительные полимерные мицеллы и проявляют межфазную активность в водно-углеводородных системах [15, 17, 18]. При определенных условиях эти полимеры способны образовывать в воде или органических растворах устойчивые ферментоподобные одномолекулярные мицеллы (single chain nanoparticles – SCNPs) [19–21], которые рассматриваются многими исследователями как компоненты перспективных нанокаталитических систем для различных реакций [22–24]. Недавно было рассмотрено введение аминных или сульфокислотных групп в молекулярные щетки указанного типа [25], что может придать сополимерам дополнительные каталитические свойства.

С учетом перечисленных факторов целью данной работы было определение каталитического влияния водорастворимых сульфосодержащих низкомолекулярных и полимерных ПАВ на синтез ДБАММА по реакции Манниха в двухфазной водно-аминной системе.

В качестве низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ была использована алкилбензолсульфокислота (АБСК, $C_{12-14}C_6H_4SO_3H$), в качестве полимерных добавок – сополимеры метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (их звенья обозначены $C_1E_{11}M$, где E_{11} – обозначение количества этокси-звеньев в боковой цепочке, C_1 – обозначение концевой метильной группы в этой цепочке), высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (обозначение звеньев – C_nE_mM) и 2-(акриламидо)додекансульфокислоты (ААС₁₂СК). В общем виде состав сополимеров представлен на рис. 2. Для оценки влияния введения в полимеры сульфогрупп в качестве каталитических добавок использовались также гомополимер $C_1E_{11}M$, сополимер состава $C_1E_{11}M - C_{16-18}E_{12}M$ и $C_1E_{11}M - C_{12}E_7M$.



где $R^1 = C_{12}H_{25} - C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33} - C_{18}H_{37}$; $R^2 = C_{10}H_{21} - C_{12}H_{25}$

Рис. 2. Обобщенная структура использованных амфифильных сополимеров.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходных веществ использовались ди-н-бутиламин (ДБА), метакриламид (ММА) фирмы Aldrich, промышленный формалин (ГОСТ 1625-2016), алкилбензолсульфокислота (АБСК, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3H$) марки А производства ООО «Кинеш», метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилат марки Bisomer MPEG550МА фирмы Cognis и высшие алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты, синтезированные методом этерификации метакриловой кислоты промышленными оксипропанол-2 спиртами марок АЛМ-7 и АЦСЭ-12 производства ООО «Завод синтанолов» по методике, описанной в работе [26].

Смесь акриламидоалкансульфокислот общей формулы $CH_2=CHCONH-CH(R)-CH_2SO_3H$ ($R=C_{10}H_{21}-C_{12}H_{25}$) была получена путем взаимодействия α -олефинов фракции $C_{12}-C_{14}$ (70:30) с акрилонитрилом и олеумом. Далее синтезированный продукт упрощенно обозначается как 2-(акриламидо)додекансульфокислота (АА-С₁₂-СК), поскольку в исходных олефинах преобладает алкильная группа C_{12} . На ¹H-ЯМР спектре полученной смеси акриламидных сульфокислот в D₂O наблюдаются следующие сигналы: $H_2C=$ (6,1–5,96 м.д.), $=CH-$ (5,58–5,55 м.д.), протон при третичном атоме углерода (4,15 м.д.), $-CH_2-S-$ (2,95–2,84 м.д.), $-CH-CH_2-CH_2-$ (1,52 м.д.), метиленовые протоны алкильной группы (1,08–1,02 м.д.), $-CH_2-CH_2-CH_3$ (1,37 м.д.) и $-CH_3$ (0,63–0,60 м.д.).

Синтез N-(дибутиламинометил)метакриламида осуществлялся в две стадии по методике [4] путем взаимодействия 37%-го водного раствора формальдегида (ГОСТ 1625-2016), ди-н-бутиламина

и метакриламида. Концентрацию N-(дибутиламинометил)метакриламида определяли методом ВЭЖХ с использованием хроматографа «Хромос ЖХ-301», снабженного УФ-детектором (254 нм) и колонками Phenomenex C18 0,42×15, в качестве элюента использовался ацетонитрил (0,5 мл/мин). Продукт содержал 4,20 мг-экв/г C=C-связей (расчетное значение 4,42 мг-экв/г). На ¹H-ЯМР спектре наблюдаются следующие сигналы: CH_3- (0,86–0,90 м.д., 6H), $-CH_2-CH_2-CH_3$ (1,28–1,45 м.д., 8H), $-C-CH_3$ (1,94 м.д., 3H), $-N-CH_2-CH_2-$ (2,44–2,47 м.д., 4H), $-NH-CH_2-N-$ (4,21–4,23 м.д., 2H), $CH_2=C-$ (5,30 м.д., 1H), $CH_2=C-$ (5,65 м.д., 1H), $-NH-$ (6,09 м.д., 1H).

Синтез амфифильных полимерных молекулярных щеток осуществлялся методами традиционной неконтролируемой и контролируемой RAFT-сополимеризации – методы А и Б соответственно. Процесс полимеризации по методу А проводили при температуре 60–80°C и начальной концентрации мономеров 35% мас. в среде толуола (полимер $C_1E_{11}M-C_{16-18}E_{12}M$ 40:60) или воды (полимер $C_1E_{11}M-AA-C_{12}-СК$ 50:50) в присутствии 1% мол. АИБН или 0,5% мол. персульфата калия соответственно в течение 4 ч. При проведении процесса в водной среде в реакционную смесь также вводилась тиогликолевая кислота в качестве регулятора молекулярной массы (0,8% мас. от суммы мономеров).

В случае RAFT-полимеризации (метод Б) в смеси 1,4-диоксан-вода (95:5 масс.%) применялось фотоиницирование без введения веществного инициатора. Процесс проводился 2 часа, в качестве агента обратной передачи цепи (ОПЦ) использовалась 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановая кислота, в качестве источника света – светодиоды SMD 5050-60 синего цвета (максимальная мощность 14,4 Вт/м при 12 В). Мольное соотношение мономеров и агента ОПЦ составляло 200:1. Концентрацию мономеров контролировали методом жидкостной хроматографии.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определялись методом гель-проникающей хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖК-301», оснащенного рефрактометрическим детектором и колонками Phenogel фирмы Phenomenex (элюент – тетрагидрофуран), для калибровки использовались полистирольные стандарты.

Составы полученных сополимеров определяли методом ¹H ЯМР-спектроскопии, они соответствовали составам, рассчитанным на основе данных по степени расхода сомономеров в ходе полимеризации (их определяли жидкостной хроматографией). В табл. 1 представлены данные по составам полученных полимеров и их молекулярной массе.

Измерения межфазного натяжения полимеров на границе раздела ди-н-бутиламин–вода проводили в соответствии с ГОСТ 50097-92 «Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли».

Расчет сульфогрупп в сополимере осуществлялся по формуле:

$$C_{SO_3H} = \frac{x_3}{x_1 \cdot MM_1 + x_2 \cdot MM_2 + x_3 \cdot MM_3}$$

где x_1, x_2, x_3 – мольные доли звеньев $C_1E_{11}M, C_nE_mM, AA-C_{12}-СК$ соответственно, MM_1, MM_2, MM_3 – молекулярная масса звеньев $C_1E_{11}M, C_nE_mM, AA-C_{12}-СК$ соответственно.

Обсуждение результатов

Кинетика образования ДБАММА в эмульсионной реакционной системе в отсутствие добавок при стандартных для всех проведенных экспериментов мягких условиях показана на рис. 3 (кр. 2).

Таблица 1. Характеристики использованных амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов

№	Состав сополимеров				Метод синтеза	M _n
	M ₁	M ₂	M ₃	[M ₁] ₀ : [M ₂] ₀ : [M ₃] ₀ , мол.%		
1	C ₁ E ₁₁ M	–	–	100:0:0	Б	3000
2	C ₁ E ₁₁ M	–	АА-С ₁₂ -СК	50:0:50	А	–
3	C ₁ E ₁₁ M	C ₁₂₋₁₄ E ₇ M	АА-С ₁₂ -СК	28:67:5	Б	33000
4	C ₁ E ₁₁ M	C ₁₂₋₁₄ E ₇ M	АА-С ₁₂ -СК	27:63:10	Б	29000
5	C ₁ E ₁₁ M	C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ M	–	40:60:0	А	9000
6	C ₁ E ₁₁ M	C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ M	АА-С ₁₂ -СК	28:67:5	Б	14000

Данные по скорости образования целевого катионного мономера в этих условиях использовались в качестве базы сравнения при оценке влияния добавок на проведение реакции. В случае проведения синтеза в кислой среде (рН 2) система становится гомогенной из-за растворимости в воде образующихся при избытке кислоты сернокислотных солей, присутствующих в системе дибутиламина и его производных. В этих условиях происходит снижение скорости (рис. 3, кр. 1), что может быть связано с тем, что в гомогенных условиях становятся невозможными межфазные переходы, благоприятно влияющие на реакцию.

В эмульсионной среде реакция Манниха протекает в гидрофобной аминной фазе, куда вовлекается часть метакриламида. Образующаяся при синтезе ДБАММА вода быстро выходит из зоны реакции, смещая равновесие в сторону продуктов. Одновременно по мере расхода МАА дополнительное его количество переходит из водной фазы в органическую, замедляя снижение концентрации этого реагента в зоне реакции. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились в условиях образования водно-аминной эмульсии (концентрация сульфокислотных добавок была гораздо меньше концентрации аминных компонентов).

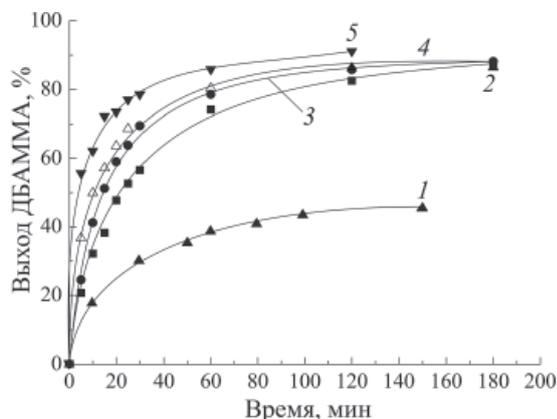


Рис. 3. Кинетические кривые образования ДБАММА, в гомогенной среде при рН 2 (1), в отсутствие добавок (2), в присутствии сополимера №6 – 0,2% мас. (3), 1,0% мас. (4), 4,0% мас. (5).

Введение в систему каталитических количеств низкомолекулярного ПАВ (АБСК) или полимерных добавок приводит к ускорению реакции. Кинетика накопления ДБАММА в таких экспериментах показана в табл. 2, примеры кинетических кривых представлены на рис. 3 (кр. 3–5). При оценке эффективности низкомолекулярных ПАВ, применяемых в качестве мицеллярных катализаторов различных реакций, обычно указывается массовая концентрация добавок. Но для сравнения дополнительного каталитического влияния сульфогрупп важно учитывать их молярную концентрацию.

Таблица 2. Влияние добавок на кинетику образования ДБАММА (номера полимеров соответствуют их номерам в таблице 1).

№ полимера	C**, % мас.	C _{SO₃H} • 10 ⁵ , г-экв/г	Конверсия МАА в ДБАММА, %									
			5	10	15	20	30	60	120	180	240	360
–	–	–	20,7	32,2	38,3	47,7	56,6	74,1	82,5	87,5	88,0	–
1	4,0	–	–	42,9	54,5	61,4	71,5	79,6	86,0	–	88,0	90,1
2	0,26	0,220	–	44,6	57,7	69,5	74,3	83,9	87,2	–	89,7	91,8
2	0,5	0,420	–	52,2	58,0	67,6	74,8	85,9	88,0	–	91,7	92,3
2	1,0	0,850	–	55,6	63,1	70,1	78,4	86,7	92,1	–	93,6	94,8
3	1,0	0,073	33,6	51,7	61,8	68,0	73,1	81,4	85,7	87,9	88,8	90,0
4	1,0	0,140	34,7	51,8	60,6	65,8	74,7	84,0	85,7	86,6	90,2	90,6
5	1,0	–	–	45,6	–	61,1	67,4	77,8	83,2	–	88,0	90,1
5	4,0	–	43,5	52,6	63,8	66,2	74,6	79,1	83,4	87,9	88,0	–
6	0,2	0,010	24,6	41,2	51,2	59,0	69,5	78,5	85,7	88,1	89,9	91,3
6	1,0	0,045	36,8	49,9	57,2	63,6	70,1	80,4	86,2	86,4	90,0	89,7
6	4,0	0,220	55,7	62,1	72,2	73,5	78,6	85,8	91,1	–	–	–
АБСК*	0,2	0,470	–	50,4	59,6	65,9	71,6	77,8	84,3	–	87,5	92,6
АБСК*	0,5	1,170	–	57,0	64,2	68,5	74,6	81,3	84,0	–	87,6	90,6
АБСК*	1,0	2,350	40,2	55,8	62,1	67,0	74,5	83,0	85,0	87,6	86,7	89,6

* в качестве каталитической добавки в систему вводился АБСК; ** концентрация катализаторов в водной фазе

Поэтому в таблице 2 указаны оба варианта выражения концентраций вводимых катализаторов.

Реакция Манниха во всех экспериментах достигала равновесия, причем в эмульсионной среде равновесная конверсия мало зависела от строения и количества вводимых добавок, составляя 90–95%. Это соответствует общим представлениям – истинные катализаторы не должны влиять на равновесные конверсии (изменяя лишь скорость их достижения), однако в случае мицеллярного катализа равновесные конверсии в некоторых случаях могут несколько варьироваться.

В качестве простого и адекватного критерия скорости образования ДБАММА, с учетом сложности определения фактических концентраций реагентов в объеме водной, органической фазы и на их границе, была выбрана конверсия в целевой мономер через 20 минут после начала синтезов (K₂₀). Для удобства сравнения результатов разных экспериментов в таблице 2 соответствующие данные выделены жирным шрифтом. Анализ полученных результатов позволил выявить две основные закономерности:

1. Введение неионогенных полимеров (№1, №5) ускоряет реакцию, но в несколько меньшей степени по сравнению с сульфосодержащими добавками. Так, при концентрации 1% мас. амфифильного сополимера C₁E₁₁M-C₁₆₋₁₈E₁₂M, в состав боковых цепочек которого, наряду с гидрофильными олигоэтиленгликолевыми цепочками, входят гидрофобные n-алкильные радикалы C₁₆₋₁₈, показатель K₂₀ составил 61% (по сравнению с 64% при введении аналогичного количества сульфосодержащего полимера №6). Повышение концентрации такого амфифильного неионогенного сополимера до 4% мас. повысило конверсию до 66,2% (для сульфосодержащего полимера №6, имеющего такой же набор звеньев – 74% при той же концентрации). При использовании такого же количества гидрофильного гомополимера C₁E₁₁M показатель K₂₀ равен 61%. Введение сульфогрупп в такой полимер приводит к росту этого показателя до 68–70% (полимер №2).

2. При использовании низкомолекулярного ПАВ (АБСК) или гидрофильного сульфокислотного сополимера №2 повышение концентрации добавок от 0,2 до 1,0% практически не оказывает влияния на скорость реакции. Но в случае амфифильного сульфокислотного полимера №6 такое влияние заметно – K₂₀ составляет 59% (при 0,2% мас.) и 74% (при 4,0% мас.). Неионогенный амфифильный полимер №5 показал аналогичную тенденцию – 61% (при 1,0% мас.) и 66,2% (при 4,0% мас.).

Полученные результаты, в первую очередь, связаны с влиянием добавок на межфазные взаимодействия и с распределением исходного метакриламида между водной и органической фазами. На рис. 4 показаны данные по межфазному натяжению в модельной смеси вода-дибутиламин, которая близка по составу и свойствам к органической аминной фазе в исследуемой реакционной системе, но в

которой не протекают химические превращения и не происходит изменение состава эмульсии в ходе анализов. Во всех случаях при наиболее низких концентрациях добавок (до 0,003–0,007% мас.) происходит рост межфазного натяжения. Дальнейшее повышение концентрации низкомолекулярного ПАВ (АБСК) обеспечивает резкое снижение натяжения, но при концентрациях более 0,06% мас. начинается монотонное увеличение натяжения. При введении сульфокислотных полимеров приходит его снижение, причем гораздо большее в случае более амфифильного сополимера №6, содержащего звенья $C_{16-18}E_{12}M$, по сравнению с сополимерами $C_{12}E_7M$ (№3 и №4).

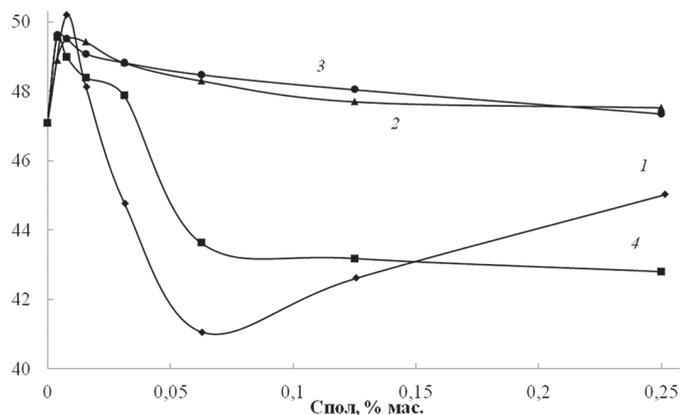


Рис. 4. Кривые межфазного натяжения в модельной системе вода-ДБА в присутствии АБСК (1), полимеров №3 (2), №4 (3), №6 (4).

Можно отметить также, что в случае всех добавок (АБСК, сульфокислотных или неионогенных полимеров) происходит стабилизация эмульсионных реакционных систем. Это выражается в том, что в отсутствие добавок при прекращении перемешивания происходит быстрое разделение водной и органической фаз, а в присутствии добавок образуются не расслаивающиеся эмульсии, разделение которых происходит лишь в результате центрифугирования.

Оценка возможного каталитического влияния сульфогрупп на протекание реакции Манниха в исследуемой системе весьма затруднена, т.к. изменение концентрации или строения вводимых добавок влияет на межфазное натяжение и на стабилизацию реакционных эмульсий. Дополнительным затрудняющим фактором стало довольно быстрое протекание реакции не только в присутствии, но и в отсутствие вводимых добавок (поэтому для ускорения реакции достаточно было стабилизации эмульсий). Наконец, особенностью исследуемых систем является дополнительное влияние ионных взаимодействий с участием сульфокислотных добавок и дибутиламиногрупп различных компонентов гидрофобной фазы. Можно предположить, такие взаимодействия способны дополнительно стабилизировать эмульсии.

Тем не менее, можно отметить отсутствие повышения скорости реакции при росте концентрации вводимого АБСК. Это указывает на отсутствие каталитического или стабилизирующего эффекта сульфогрупп в случае введения низкомолекулярного ПАВ. Для наиболее амфифильных полимерных добавок некоторое положительное влияние как введения сульфогрупп в макромолекулы, так и повышение их концентрации, не позволяет однозначно утверждать о наличии или отсутствии дополнительного эффекта кислотного катализа.

Таким образом, выявлено ускоряющее влияние добавок низкомолекулярного сульфокислотного ПАВ (алкилбензолсульфокислоты) и неионогенных или содержащих сульфокислотные звенья амфифильных сополимеров метокси- и высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на синтез по реакции Манниха перспективного катионного мономера – N-(дибутиламинометил)метакриламида, протекающий в водно-аминной эмульсии. Показано влияние на каталитический эффект концентрации добавок и строения сополимеров. Однако для разделения эффектов мицеллярного катализа и сульфокислотного катализа при использовании исследуемых добавок для ускорения кислотно-катализируемых реакций, проводимых в водных эмульсиях, более подходящими объектами должны стать реакции без участия аминных реагентов и не протекающие в отсутствие кислот.

Благодарности

Проведенные исследования сульфосодержащих полимеров проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 21-73-00271; исследования неионогенных полимеров получили финансовую поддержку в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4).

Литература

- Hubbe, M.A. Prospects for Maintaining Strength of Paper and Paperboard Products While Using Less Forest Resources: A Review / M.A. Hubbe // *BioResources*. – 2013. – Vol. 9, N 1. – P. 1634–1763.
- Li, S. Flocculating and dewatering performance of hydrophobic and hydrophilic solids using a thermal-sensitive copolymer. *Water Science and Technology* / S. Li, Y. Liao, G. Li // *Wat. Sci. Tech.* – 2017. Vol. 76, N 3. – P. 694–704.
- Kazantsev, O.A. Dependence of efficiency of polyalkyl acrylate-based pour point depressants on composition of crude oil / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, A.A. Moikin et al. // *Egypt. J. of Pet.* – 2021. Vol. 30, N3. – P. 21–26.
- Kazantsev, O.A. Two-stage one-pot synthesis of N-(дибутиламинометил)метакриламиды по реакции Манниха в мягких условиях с высоким выходом / O.A. Kazantsev, I.R. Arifullin, M.V. Savinova et al. // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 5, N9. – P. 1791–1797.
- Khan, M.N. Micellar Catalysis / M.N. Khan // *Surfactant Science Series*. – 2007. – Vol. 133. – P. 504.
- Sorella, G. Recent advances in catalysis in micellar media / G. Sorella, G. Strukul, A. Scarso // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17, N2. – P. 644–683.
- Березин, И.В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский // *Успехи химии*. – 1973. – Т. 42, №10. – С. 1729–1756.
- Blicke, F.F. The Mannich Reaction / F.F. Blicke // *Organic Reactions*. – 2011. Vol. 1. – P. 303–341.
- Tramontini, M. Further advances in the chemistry of Mannich bases / M. Tramontini, L. Angiolini // *Tetrahedron*. – 1990. – Vol. 46, N6. – P. 1791–1837.
- Roman, G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design / G. Roman // *Eur. J. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 89. – P. 743–816.
- Laschewsky, A. Molecular Concepts, Self-Organisation and Properties of Polysoaps / A. Laschewsky // *Adv. Polym. Sci.* – 1995. – Vol. 124. – P. 1–86.
- Pashirova, T.N. Self Assembled Quaternary Ammonium Containing Comb-Like Polyelectrolytes for the Hydrolysis of Organophosphorus Esters: Effect of Head Groups and Counter-Ions / T.N. Pashirova, P.A. Fetin, M.V. Kadnikov et al. // *ChemPlusChem*. – 2020. – Vol. 85. – P. 1939–1948.
- Vancoillie, G. Thermoresponsive poly(oligo ethylene glycol acrylates) / G. Vancoillie, D. Frank, R. Hoogenboom // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 39, N6. – P. 1074–1095.
- Matsumoto, M. Self-assembly of amphiphilic block pendant polymers as microphase separation materials and folded flower micelles / M. Matsumoto, M. Takenaka, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym Chem.* – 2019. – Vol. 10, N 36. – P. 4954–4961.
- Kamorin, D.M. Synthesis and thermoresponsive properties of polymethacrylate molecular brushes with oligo(ethylene glycol)-block-oligo(propylene glycol) side chains / D.M. Kamorin, A.S. Simagin, D.V. Orekhov et al. // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78. – P. 8599–8616.
- Sivokhin, A. Random and Diblock Thermoresponsive OEGMA-based Copolymers Synthesized via Photo-Induced RAFT Polymerization / A. Sivokhin, D. Orekhov, O. Kazantsev et al. // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, P. 137.
- Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles. / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym Chem.* – 2017. – Vol.8, N 46. – P. 7248–7259.

18. Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermo-responsive copolymer brushes: synthesis, characterization and self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 53, N5. – P. 655–665.
19. Terashima, T. Single-Chain Nanoparticles via Self-Folding Amphiphilic Copolymers in Water / T. Terashima, M. Sawamoto // *Single-Chain Polymer Nanoparticles*. – 2017. – P. 313–339.
20. Frisch, H. Macromolecular Superstructures: A Future Beyond Single Chain Nanoparticles / H. Frisch, B. T. Tuten, C. Barner-Kowollik // *Isr. J. Chem.* – 2020. – V. 60 – P. 1–15.
21. Terashima, T. Synthesis and Single-Chain Folding of Amphiphilic Random Copolymers in Water / T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 589–600.
22. Rubio-Cervilla, J. Advances in Single-Chain Nanoparticles for Catalysis Applications / J. Rubio-Cervilla, E. González, J. Pomposo // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7, N10. – P. 341–361.
23. Rothfuss, H. Single-Chain Nanoparticles as Catalytic Nanoreactors / H. Rothfuss, N.D. Knöfel, P.W. Roesky, C. Barner-Kowollik // *JACS*. – 2018. – Vol. 140, N18. – P. 5875–5881.
24. Artar, M. Catalysis Inside Folded Single Macromolecules in Water / M. Artar, A.R. Palmans // *Effects of Nanoconfinement on Catalysis, Fundamental and Applied Catalysis*. – 2017. – P. 105–123.
25. Симагин, А.С. Амино- и сульфосодержащие молекулярные щетки на основе олигоэтиленгликоль(мет)акрилатов – синтез и свойства в растворах / А.С. Симагин, М.В. Савинова, Д.М. Каморин и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2022. – Т. 64. – №2. – С. 251–264.
26. Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, М.В. Савинова и др. // *Пластические массы*. – 2019. – №7–8. – С. 38–41.

Электропроводящие нанокompозиты на основе полиэтилена высокой плотности и различных типов углеродсодержащих наполнителей

Electrically conductive nanocomposites based on high density polyethylene and different types of carbon-containing fillers

Х.В. АЛЛАХВЕРДИЕВА, Н.Т. КАХРАМАНОВ, Э.В. ДАДАШЕВА

KH.V. ALLAHVERDYEVA, N.T. KAKHRAMANOV, E.V. DADASHEVA

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку
Institute of Polymeric Materials of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku
najaf1946@rambler.ru

В статье приводятся результаты системного анализа электропроводности нанокompозитов на основе полиэтилена высокой плотности и таких углеродных наполнителей, как технический углерод и графит. Используется 13 углеродных наполнителей наноразмерного уровня. В задачу исследования входило из числа используемых нанонаполнителей различного типа выбрать наиболее эффективные. Эффективность наночастиц оценивалась не только по данным электропроводности, но и по изменению основных физико-механических показателей. Исследовали такие свойства, как электропроводность, разрушающее напряжение, относительное удлинение и показатель текучести расплава. Показано, что сравнительно лучшими нанонаполнителями являются технический углерод марки Printex XE 2B и графит марки ГС-2.

Ключевые слова: электропроводность, разрушающее напряжение, относительное удлинение, показатель текучести расплава, истираемость, межсферолитная область, нанокompозиты, технический углерод, графит

The article presents the results of a systematic analysis of the electrical conductivity of nanocomposites based on high density polyethylene and carbon fillers such as carbon black and graphite. 13 nanoscale carbon fillers are used. The aim of the study was to select the most effective nanofillers from among the various types used. The efficiency of nanoparticles was evaluated not only by electrical conductivity data, but also by changes in the main physical and mechanical parameters. Such characteristics as electrical conductivity, breaking stress, elongation and melt flow index were studied. It is shown that the best nanofillers are Printex XE 2B carbon black and GS-2 graphite.

Keywords: electrical conductivity, breaking stress, relative elongation, melt flow rate, abrasion, interspherulite region, nanocomposites, carbon black, graphite

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-53-56

По мере того, как в различных областях техники и технологии продолжается интенсивный рост промышленного производства, значительное внимание стало уделяться использованию новых типов полимерных композитных материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [1–3]. Потребность в конструкционных изделиях на основе полимерных композитов обусловлена сочетанием в них уникальных качественных особенностей, которые обеспечивают не только высокое качество изделий, но и способствуют существенному повышению производительности промышленных агрегатов с использованием метода литья под давлением и экструзии [4–7]. Разработка технологии получения наночастиц в качестве наполнителей пластмасс открыла еще более перспективные возможности серьезного улучшения свойств нанокompозитов [8–11]. В данной статье основное внимание уделяется разработке высококристаллического полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и исследованию электропроводящих полимерных нанокompозитов на его основе с использованием различных типов углеродсодержащих наполнителей: техуглерода и графита. Несмотря на большое число работ в этой области, отсутствие системного подхода к исследованию влияния углеродных наполнителей на закономерность изменения электропроводности и свойств нанокompозитов до сегодняшнего дня не позволяет разработать новые научные подходы для интерпретации механизма цепочечной проводимости [12–14]. Многие авторы объясняют это обстоятельство тем, что исследования в этой области носят в ряде случаев противоречивый характер, не позволяющий в совокупности выработать единую

цельную теорию по оценке электропроводности композитных материалов [15–18].

Поэтому целью данной работы являлось на базе современных тенденций в исследовании электропроводящих нанокompозитов провести систематизацию исследований с использованием ряда наполнителей на основе технического углерода и графита.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки PETILEN YY I668 (UV) (PETKIM) – разрушающее напряжение 31,3 МПа, прочность на изгиб 34,4 МПа, относительное удлинение 435%, плотность 965 кг/м³, теплостойкость по Вика 139°C, температура плавления 145°C, кристалличность 82%, показатель текучести расплава 5,6 г/10 мин.

Компатибилизатор (ПЭМА) – функционализированный малеиновым ангидридом ПЭВП Exxelcor PE1040 (ExxonMobil Chemical), предназначенный для улучшения совместимости технического углерода со всеми типами полиэтилена.

Использовали следующие марки техуглерода:

Printex XE 2B (Orion Engineered Carbons) – высокоструктурированная аморфная газовая сажа с частицами размером 18–20 нм. Предназначен для улучшения электропроводности полимеров. Эта высокопроводящая сажа идеально подходит для термопластичных полимеров, покрытий, клеев и герметиков, натуральных и синтетических эластомеров. Удельная поверхность равна 800–1000 м²/г, плотность – 0,3–0,35 г/см³. В таблице 1 приводится химический состав Printex XE 2B.

Таблица 1. Химический состав технического углерода марки Printex XE 2B.

V	S	Ni	Fe	Ca	P	Si	Zn	K	Mo	Cu	Co	Cr	C
0,88	0,53	0,45	0,37	0,05	0,05	0,02	0,0068	0,0039	0,0038	0,0035	0,0003	0,002	97,55

N550 – среднedisперсный среднеусиливающий техуглерод (FEF – Fast Extrusion Furnace), размер частиц: 39–55 нм. Обеспечивает высокую экструзионную способность, сравнительно высокое сопротивление раздиру.

П-803 ГОСТ-7885-86 – печной, малоактивный ТУ, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, с низким показателем дисперсности и средним показателем структурности; с размером наночастиц 90–110 нм. Способствует повышению предела прочности при растяжении и сопротивляемости истиранию резин.

Ацетиленовая сажа – это разновидность ТУ с размером частиц 30–40 нм. Его получают в процессе термического разложения ацетилена. Этот тип ТУ имеет высокую степень очистки, а также является чрезвычайно проводящим материалом. Следовательно, это очень важно при производстве сухих элементов, электрических кабелей, изделий из силикона и т.д.

Печная сажа марки Т-900, ГОСТ-7885-86 – высокодисперсный углеродистый материал, который образуется при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов, содержащихся в природных или промышленных газах, а также в жидких продуктах нефтяного или каменноугольного происхождения. Размер частиц 250–300 нм.

К-354 (ГОСТ-25699) – каналный, активный ТУ, получаемый в диффузионном пламени при термоокислительном разложении природного или попутного газа и осаждении на охлаждающих лотках – «каналах». Характеризуется высоким показателем дисперсности и низким показателем структурности. Применение: 1. Усиливающий наполнитель для производства шин, резиновых смесей, особо прочных промышленных резинотехнических и асбестотехнических изделий. Сообщает резиновым смесям устойчивость к преждевременной вулканизации. Придает вулканизатам и изделиям высокие прочностные характеристики при воздействии статических и динамических нагрузок.

2. Компонент, придающий специальные свойства пластмассам и полимерам: электропроводность, замедление старения, способность поглощать УФ-излучение, излучение радаров.

П-234 – печная сажа (ГОСТ-7885-86) – это печной, активный ТУ. Это высокодисперсное углеродистое вещество, вырабатываемое при частичном сгорании или термическом разложении углеводородов, находящихся в промышленных, природных газах, жидких нефтепродуктах, каменном угле. Применяется в шинной и резинотехнической промышленности при производстве шин, резинотехнических изделий высокого качества, формовой техники, а также используется при ремонте протекторов. Готовые изделия обладают высокой жесткостью и стойкостью к истиранию.

П-514 (ГОСТ-7885-86) – печной, среднеактивный ТУ, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья со средним показателем дисперсности и средним показателем структурности. Среднedisперсный усиливающий наполнитель и пигмент. Около 70% всего выпускаемого техуглерода используется в производстве шин, 20% – в производстве резинотехнических изделий. Остальное количество находит применение в качестве чёрного пигмента; замедлителя старения пластмасс; компонента, придающего пластмассам специальные свойства: электропроводные, антистатические, способность поглощать ультрафиолетовое излучение, излучение радаров.

П-324 (печная сажа) (ГОСТ-7885-86) – это высокодисперсный, усиливающий технический углерод. Способствует повышению предела прочности при растяжении и сопротивляемости истиранию резин. Технический углерод (сажа) представляет собой высокодисперсное углеродистое вещество, вырабатываемое при частичном сгорании или термическом разложении углеводородов, находящихся в промышленных, природных газах, жидких нефтепродуктах, каменном угле. Применяется в шинной и резинотехнической промышленности при производстве боковин и брекеров шин, тяжелых шин, резинотехнических изделий, конвейерных лент.

Графит имеет слоистую, плоскую структуру. Отдельные слои графита называются графеном. Каждый слой кристаллической решетки графита может по-разному располагаться по отношению

друг к другу, образуя полимеры. Атомы углерода, расположенные в одной плоскости слоя, связаны между собой ковалентной связью. В этом случае его электропроводность близка к металлической. В перпендикулярном направлении электропроводность в сотни раз меньше.

Использовали следующие марки графита:

ГОСТ4404-78 – естественный минерал, кристаллический, для производства карандашных стержней марки ГК-1 и ГК-2.

ГОСТ-895-73 – кристаллический, марки ГС-2 и ГС-3, для изготовления электропроводящей резины. Размер наночастиц составлял 25–30 нм.

Размер частиц технического углерода и графита определяли на лазерном дифракционном анализаторе модели Mastersizer-3000 (Malvern). В основе метода лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Диапазон определения размера частиц 0,01–3000 мкм.

Электропроводность композитов определяли в соответствии с ГОСТ 20214–74 «Пластмассы электропроводящие». Прессование полимерных образцов для испытания проводили при температуре 160°C в течение 4–6 мин до получения пленки толщиной 150 мкм. Измерение объемного электрического сопротивления (для дальнейшего расчета удельного объемного сопротивления ρ и удельной объемной электропроводности σ) на постоянном токе осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А (ОПФ МЕТРО-ТЕКС). Толщину образцов измеряли оптическим измерителем ИЗВ-2. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью программы Microsoft Excel 2016.

Разрушающее напряжение при растяжении, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полимерных композитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Скорость растяжения образцов на разрывной машине составляет 50 мм/мин.

Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5,0 кг. Относительная ошибка эксперимента составляет в среднем 5%. Использование этого метода анализа позволяло контролировать текучесть расплава нанокомпозитов после введения наполнителя.

Приготовление полимерной смеси. С целью модификации свойств полиолефинов в их состав на горячих вальцах при температуре 170°C вводили вначале до 2,0 мас.% компатибилизатора ПЭМА, а затем в расплавленную полимерную смесь по частям добавляли наполнитель. Фрикция вальцов составляла 1,29. Для оценки разрушающего напряжения прессовали пластинки толщиной 2 мм, вырубали образцы лопаток для проведения испытания.

Результаты и их обсуждение

С целью подбора наиболее эффективных электропроводящих наполнителей в данном разделе нами была предпринята попытка на примере ПЭВП и ряда образцов ТУ и графита оценить их влияние на электропроводность и некоторые физико-механические свойства полимерных композитов. Этот полимер является одним из наиболее используемых в мире высококристаллических полимеров класса полиолефинов. Поэтому в данном разделе ПЭВП будет использован в качестве полимерной матрицы для апробации и выбора наиболее эффективных наполнителей, способствующих улучшению электропроводности нанокомпозитов. Следует при этом иметь в виду, что ПЭВП, ТУ и графит характеризуются недостаточной хорошей совместимостью, в связи с чем возникала необходимость в использовании маленисодержащих полимерных компатибилизаторов типа ПЭМАК. В связи с этим в качестве объекта исследования были отобраны 9 образцов ТУ: Printex ХЕ 2В, ацетиленовая сажа, N-550, П-514, П-324, П-803, К-354, П-234 и Т-900. Результаты исследования приведены на рис.1. Анализируя на этом рисунке кривые зависимости электропроводности от содержания различных типов ТУ в составе ПЭВП, можно установить, что закономерность изменения электропроводности рассматриваемых нанокомпозитов заметно отличаются. Основное отличие выражается в том, что тип ТУ влияет на концентрационный фактор и максимальную электропроводность ком-

позитов. Из представленных компонентов наибольшую эффективность проявляют образцы ТУ марки Printex ХЕ 2В (кривая 1) и ацетиленовая сажа (кривая 2). Преимущество этих образцов проявляется в том, что максимальная электропроводность достигается при относительно низких концентрациях ТУ. Так, например, если для первого образца максимальное значение электропроводности достигается при 5–7% масс.ТУ., то для второго – при 12–14% масс.ТУ, третьего – 15–17% масс. ТУ, четвертого – 23% масс. ТУ, пятого – 21% масс. ТУ, шестого при 22% масс. ТУ, седьмого – при 32% масс. ТУ, восьмого – при 31% масс., девятого – при 33% масс. Полученные данные имеют принципиально важное значение, так как позволяют утверждать, что различие во влиянии ТУ на электропроводность обусловлено многими причинами. Главные из них – это дисперсность и степень развитости поверхности наночастиц ТУ или удельная поверхность [19]. В ходе проведенных исследований становится очевидным, что все эти факторы положительно влияют на формирование электропроводящих цепочек из наночастиц. Есть основание полагать, что в процессе охлаждения расплава нанокompозита процесс кристаллизации макроцепей ПЭВП и рост кристаллических образований сопровождается вытеснением наночастиц в межсферолитную аморфную область. В этом случае концентрация наночастиц в межсферолитной области возрастает настолько, что становится намного выше ее среднего содержания по всему объему полимерной матрицы [17]. Концентрирование наночастиц в узком межсферолитном пространстве становится одной из главных причин формирования цепочечной туннельной или электронной проводимости нанокompозитов [3, 20]. Если последовательно оценить эффективность каждого из ТУ, то можно установить, что используемые наночастицы ТУ в первую очередь различаются по своим размерам. Так, например, по приведенной нумерации размеры наночастиц ТУ изменяются в следующей последовательности: 1 – 18–20 нм, 2 – 30–40 нм, 3 – 40–60 нм, 4 – 120–140 нм, 5 – 130–150 нм, 6 – 130–150 нм, 7 – 160–180 нм, 8 – 160–170 нм, 9 – 250–300 нм. Из сопоставительного анализа полученных данных и кривых на рис. 1 можно заметить существование определенной закономерности в их изменении. Самое низкое значение электропроводности приходится на образец №9, где в качестве наполнителя использовали ТУ марки Т-900. Размер частиц этого образца ТУ примерно в 10 раз превосходит размер частиц первого образца. Именно благодаря этому электропроводность композита (образец №9) существенно улучшается только при высоком содержании ТУ, равном 32–33% масс. Как видно из этих кривых, по мере увеличения размера частиц максимальная электропроводность достигается при сравнительно высоком содержании ТУ. Однако попытка сохранения электропроводности на высоком уровне при таком большом содержании ТУ приведет к существенному ухудшению комплекса физико-механических характеристик нанокompозитов на основе ПЭВП. Подтверждением сказанному являются результаты исследования, приведенные в таблице 2. В этой таблице представлены результаты исследования электропроводности и основных физико-механических свойств вышеотмеченных саженанополненных композитов на основе ПЭВП. Из сопоставительного анализа данных этой таблицы можно установить, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают образцы 1 и 2, так как максимальный эффект по электропроводности достигается при сравнительно низких концентрациях ТУ. Ухудшение свойств в образцах 3–9 связано с тем, что для достижения максимально допустимого значения электропроводности необходимо использовать сравнительно большее количество ТУ. Чем больше содержание ТУ в составе композита, тем хуже становятся разрушающее напряжение, относительное удлинение и ПТР [17, 21]. В тех образцах, в которых содержание ТУ в составе ПЭВП свыше 15% масс., композиты становятся хрупкими, относительное удлинение и ПТР приравниваются к нулю. Таким образом, образцы 3–9 со сравнительно высокими значениями электропроводности становятся практически непригодными для переработки методами литья под давлением и экструзии. Поэтому весьма проблематичным становится получение на их основе электропроводящих материалов. Это обстоятельство имеет большое значение, по-

скольку позволяет утверждать, что при выборе оптимального состава электропроводящего композита необходимо добиваться того, чтобы максимальный эффект был достигнут при минимально допустимом содержании ТУ. В данном случае такой эффект достигается у первого образца ПЭВП при 7,0% масс. содержания Printex ХЕ2В. Исходя из вышеизложенного, в данной работе основным электропроводящим компонентом для ПЭВП нами был выбран ТУ марки Printex ХЕ2В. Такая высокая эффективность действия Printex ХЕ2В на электропроводность объясняется высокой удельной поверхностью – 800–1000 м²/г, размером наночастиц 18–20 нм и плотностью 300–350 кг/м³. Кроме того, установлено, что этот ТУ характеризуется сравнительно высоким содержанием кислорода 8,0–10%, который находится в его составе в виде функциональных групп. Таким образом, высокая удельная поверхность и содержание кислородных групп может быть основной причиной столь высокой электропроводящей способности нанокompозитов.

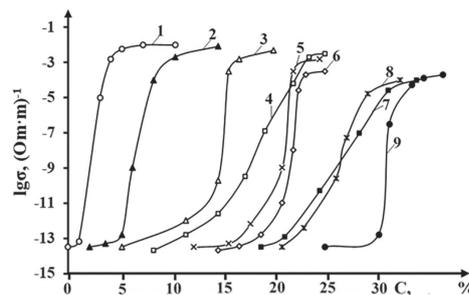


Рис. 1. Влияние содержания различных марок ТУ на электропроводность композитов на основе ПЭВП: 1 – Printex ХЕ 2В; 2 – ацетиленовая сажа; 3 – N-550; 4 – П-514; 5 – П-324; 6 – П-803; 7 – К-354; 8 – П-234; 9 – Т-900.

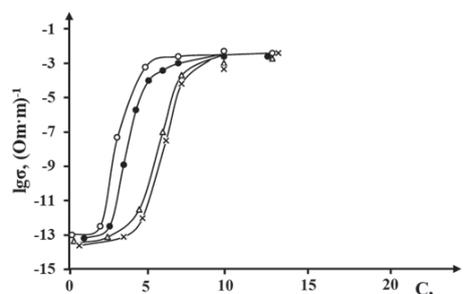


Рис. 2. Влияние содержания различных марок графита на электропроводность нанокompозитов на основе ПЭВП: ○ – ГС-2; ● – ГС-3; % x – ГК-2; Δ – ГК-1.

Аналогичным образом провели исследования с графитонаполненными нанокompозитами ПЭВП. В качестве объекта исследования использовали графиты различных марок: кристаллические ГС-2 и ГС-3, а также карандашный ГК-1 и ГК-2. Размер наночастиц ГС-2 и ГС-3 составлял 25–45 нм, а ГК-1 и ГК-2 – в пределах 30–55 нм. На рис. 2 приводятся электропроводящие свойства нанокompозитов ПЭВП с вышеперечисленными марками графита. Как видно из этого рисунка, сравнительно высокие значения по электропроводности достигаются при использовании графита марки ГС-2 и ГС-3. У этих образцов максимальное значение электропроводности достигается у образцов ПЭВП, содержащих графит марки ГС-2. Графит проводит электричество, потому что он состоит из слабо связанных π-электронов со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием на каждом слое. Таким образом, эти π-электроны легко освобождаются для движения и несут большое количество зарядов вдоль структуры решетки для проведения электричества.

Наряду с этим были исследованы физико-механические свойства нанокompозитов с 7,0% масс. содержанием различных марок графита в составе ПЭВП. Результаты исследования сведены в таблицу 3. Из этой таблицы можно установить, что в графитонаполненных нанокompозитах физико-механические свойства практически не различаются. Основная разница проявляется только в значениях по электропроводности.

Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно заметить, что самую высокую электропроводность имеют нанокompозиты, содержащие графит марки ГС-2. В отличие от нанокompозитов ПЭВП+ТУ, введение графита всех марок приводит к увеличению ПТР нанокompозитов. Из таблицы 3 видно, что введение графита способствует также некоторому улучшению антифрикционных характеристик нанокompозитов. Такое заметное возрастание текучести расплава и снижение истираемости обусловлено

Таблица 2. Физико-механические свойства различных саженополненных композитных материалов при максимальном значении электропроводности.

№№	Содержание различных марок ТУ в составе ПЭВП, % масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Электропроводность, (Ом·м) ⁻¹	ПТР, г/10мин.
1	93 ПЭВП* + 7,0 PrintexХЕ2В	33,0	50	7,5·10 ⁻²	2,2
2	88 ПЭВП* + 12 ацетилен.сажа	31,8	30	4,6·10 ⁻²	1,3
3	85 ПЭВП* + 15 N550	25,4	20	0,2·10 ⁻²	0,2
4	77 ПЭВП* + 23 П-514	22,6	–	5,6·10 ⁻³	–
5	79 ПЭВП* + 21 П-324	19,7	–	4,7·10 ⁻³	–
6	78 ПЭВП* + 22 П-803	20,1	–	4,6·10 ⁻³	–
7	68 ПЭВП* + 32 К-354	17,8	–	1,8·10 ⁻³	–
8	69 ПЭВП + 31 П-234	17,3	–	8,5·10 ⁻⁴	–
9	68 ПЭВП + 32 Т-900	17,9	–	4,7·10 ⁻³	–

Таблица 3. Физико-механические свойства нанокомпозитов ПЭВП с различными марками графита.

№№	Состав ПЭВП с различными марками графита в, %масс.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Электропроводность, (Ом·м) ⁻¹	ПТР, г/10минут	Истираемость в первом цикле, мг
1	ПЭВП*	31,3	435	1,6·10 ⁻¹³	5,6	139
2	93ПЭВП* + 7,0 ГС-2	31,5	40	4,5·10 ⁻²	6,2	92
3	93ПЭВП* + 7,0 ГС-3	30,8	35	8,6·10 ⁻³	6,1	91
4	93ПЭВП* + 7,0 ГК-1	31,0	40	5,2·10 ⁻⁴	6,0	88
5	93ПЭВП* + 7,0 ГК-2	31,2	40	5,3·10 ⁻⁵	5,9	90

тем, что графит имеет слоистую структуру, выполняя своеобразную роль смазки в нанокомпозитах. Другими словами, графит выполняет в нанокомпозитах три основные функции: обеспечивает электропроводность, антифрикционные характеристики, и сохраняет текучесть расплава на вполне достаточном уровне для переработки в изделие. Поэтому для систематизации исследований в направлении получения и изучения электропроводящих нанокомпозитов нами в качестве наполнителя был выбран графит марки ГС-2.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что в результате использования большого числа углеродсодержащих наполнителей представлялась возможность разработать высокоэффективные электропроводящие нанокомпозиты на основе ПЭВП, Printex ХЕ 2В и графита марки ГС-2. Показана принципиальная возможность улучшения качественных характеристик нанокомпозитов при минимально допустимом содержании вышеуказанных наполнителей.

Литература

- Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
- Д. Нвабумбы, Т. Кю. Композиты на основе полиолефинов. СПб: ИЛ «Научные основы и технологии» 2014, 744 с.
- Kakhrmanov N.T., Allahverdiyeva Kh.V., Mustafayeva F.A. Structure and Properties of Conducting Composites Based on Polyolefins and Carbon Black. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2022, Vol. 95, No.8, pp. 1146–1152.
- Kakhrmanov N.T., Allahverdiyeva Kh.V., Martynova G.S., Mustafayeva F.A., Gahramanli Y.N. New Approaches for the Interpretation of the Structure and Phase Transitions in Nanocomposites Based on Modified Polyolefins and Technical Carbon. // J.Chem.Soc.Pak., vol. 45, No.2, 2023, p. 119–127.
- Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования наноуполнителей разных типов в полимерных композитах. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020, т. 63, вып.4, с.81–85.
- Liang J. X., Yang Q. Mechanical properties of carbon black-filled high-density polyethylene antistatic composites // J. Rein. Plast. Compos. 2008. V. 28. N3. P. 295–304. <https://doi.org/10.1177/0731684407081376>.
- Allahverdiyeva Kh.V., Martynova G.S., Mustafayeva F.A., Gahramanli Y.N. Structural features and mechanism of crystallization of nanocomposites based on maleinated high density polyethylene and carbon black. // Heliyon, 2023(9), e14829.
- Kim J., Lee J., You J., Park M.-S., Hossain M. S. A., Yamauchi Y., Kim J. H. Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions // Mater. Horiz. 2016. V. 3. N6. P. 517–535. <https://doi.org/10.1039/C6MH00165C>.
- Shi Y., Peng L., Ding Y., Zhao Y., Yu G. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6684–6696. <https://doi.org/10.1039/C5CS00362H>.
- Wang X., Zhao J., Chen M., Ma L., Zhao X., Dang Z.-M., Wang Z. Improved self-healing of polyethylene/carbon black nanocomposites by their shape memory effect // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 1467–1474. <https://doi.org/10.1021/jp3098796>.
- Cheng X., Bao C., Wang X., Zhang F., Dong W. Soft surface electrode based on PDMS-CB conductive polymer for electrocardiogram recordings // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. ID 876. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3124-5>.
- Gómez I. J., Sulleiro M. V., Mantione D., Alegret N. Carbon nanomaterials embedded in conductive polymers: A state of the art // Polymers. 2021. V. 13. N 5. ID 745. <https://doi.org/10.3390/polym13050745>.
- Paszkievicz S., Szymczyk A., Zubkiewicz A., Subocz J., Stanik R., Szczepaniak J. Enhanced functional properties of low-density polyethylene nanocomposites containing hybrid fillers of multi-walled carbon nanotubes and nano carbon black // Polymers. 2020. V. 12. N 6. ID 1356. <https://doi.org/10.3390/polym12061356>.
- Zaccone M., Frache A., Torre L., Armentano I., Monti M.. Effect of filler morphology on the electrical and thermal conductivity of PP/carbon-based nanocomposites // J. Compos. Sci. 2021. V. 5. N 8. ID 196; <https://doi.org/10.3390/jcs5080196>.
- Zhang Q., Wang J., Zhang B.-Y., Guo B.-H., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly // Compos. Sci. Technol. 2019. V. 179. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.008>.
- Yang J., Liang J. A modified model of electrical conduction for carbon black-polymer composites // Polym. Int. 2010. V. 60. P. 738–742. <https://doi.org/10.1002/pi.3002>.
- Аллахвердиева Х.В. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе технического углерода и полиолефинов // Материаловедение. 2022. №6. С. 42–48. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-6-42-48>.
- Gao J. Fabrication of conductive polymer composites and their applications in sensors // Polymer Nanocomposite Materials. 2021. P. 21–52. <https://doi.org/10.1002/9783527826490.ch2>.
- Калистратова Л.Ф., Егорова В.А. Упорядочение аморфной фазы как одна из характеристик надмолекулярной структуры аморфно-кристаллического полимера // Материаловедение. 2019. №1. С. 3–5. [Kalistratova L. F., Egorova V. A. Ordering of the amorphous phase as one of the characteristics of supramolecular structure of amorphous-crystalline polymer // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. P. 933–938. <https://doi.org/10.1134/S2075113319040208>].
- Njuguna J., Pielichowski K., Desai S. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites // Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. N 8. P. 947–959. <https://doi.org/10.1002/pat.1074>.
- Kryszewski M. On the influence of interfacial effects on the properties of filled polymers and blends // Acta Polym. 2003. V. 39. N1–2. P. 37–41. <https://doi.org/10.1002/actp.1988.010390108>.