

2026

№1

февраль

JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

Структура и свойства		
◇ Электрические свойства сферопластиков пониженной плотности с полиорганосилоксановым связующим в области сверхвысоких частот. <i>В.Ю. Чухланов, Н.Н. Смирнова, О.Н. Пономарева</i>	3	
◇ Влияние частоты СВЧ электромагнитного поля на особенности поверхности повреждения в процессе прочностных испытаний углепластиков на терморезистивном и термопластичном связующем. <i>И.В. Злобина, Н.В. Бекренев, Р.Р. Сайфутяров</i>	6	
◇ Анализ влияния стеароилбензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных магниевыми и цинковыми солями пентаэритрита. <i>Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев, В.Е. Ситникова, В.Г. Ксенофонтов, К.А. Рыжанов</i>	12	
Синтез и технология		
◇ Синтез устойчивых поливинилацетатных суспензий в присутствии оксигетилированных нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ различной природы. <i>А.В. Школьников, И.А. Грицкова, В.П. Зубов, В.Г. Лахтин, А.М. Шульгин, Е.С. Ключин, Д.Ю. Борисенко, С.А. Гусев, С.Н. Чвалун</i>	17	
Сырье и вспомогательные материалы		
◇ Композиционные полимерные материалы на основе полиолефинов и концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона. <i>М.Р. Якубов, Ю.Ю. Борисова, Д.Н. Борисов, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.И. Тазеев, Л.К. Каримова, А.И. Хасанов, Р.Я. Дебердеев</i>	23	
◇ Влияние гибридного наполнителя МУНТ/вОГ на электропроводность и положительный температурный коэффициент сопротивления эластомерного нанокompозита. <i>Александр В. Щегольков, Алексей В. Щегольков, А.А. Пирогова, П.Н. Никулин</i>	29	
Анализ и методы расчёта		
◇ Математическая модель неізотермического формования вязкоупругой полимерной пленки. <i>А.В. Баранов</i>		34
◇ ИК-спектроскопия нанокристаллической целлюлозы и ее диэлектрические свойства после воздействия импульсного магнитного поля. <i>Н.Н. Матвеев, К.В. Жужукин, Е.В. Томина, В.И. Лисицын, Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова</i>		37
Переработка		
◇ Изучение условий образования олигоэфирполиолов глицеролизом вторичного полиэтилентерефталата. <i>А.И. Худойбердиев, М.И. Тохиров, А.Б. Жураев, Р.И. Адиллов, М.Г. Алимухамедов</i>		40
Применение		
◇ Волокнистый сорбент для удаления из воды поверхностно-активного вещества. <i>И.А. Борисов, А.В. Дедов, В.Г. Назаров</i>		48
◇ Сравнительный анализ водных суспензий оксида церия и модифицирующих добавок для процесса химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой изоляцией. <i>Д.С. Плотников, Е.С. Бокова, Д.И. Терашкевич, К.А. Бараишкова, Н.В. Евсюкова, Л.И. Золина</i>		51

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

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

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

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

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

Журнал "Пластические массы" индексируется в базе RSCI

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.х.н., проф. Э.Р. Бадамшина

д.т.н., проф. Е.С. Бокова

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

д.т.н., проф. В.П. Луконин

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф., член-корр. РАН

А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф., член-корр. РАН

С.Ю. Хаширова

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

О.Б. Ушакова

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 27.02.2026 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО «Типография А1»

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

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

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

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

тел.: +7 495 478-10-78

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

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

Печать цифровая

Заказ 148

Возрастное ограничение **16+**

Цена свободная

Электрические свойства сферопластиков пониженной плотности с полиорганосилоксановым связующим в области сверхвысоких частот

Electrical properties of low-density spheroplastics with a polyorganosiloxane binder in the microwave range

В.Ю. ЧУХЛАНОВ, Н.Н. СМЕРНОВА, О.Н. ПОНОМАРЕВА

V.YU. CHUKHLANOV, N.N. SMIRNOVA, O.N. PONOMAREVA

ФГБОУ ВО Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ), Владимир, Россия

Vladimir State University named after AAlexander and Nikolay Stoletovs (VISU), Vladimir, Russia
krypton0@mail.ru

В работе рассмотрены свойства сферопластиков пониженной плотности с полиорганосилоксановым связующим и полым стеклянным сферическим наполнителем. Изучены электрические характеристики материалов. Исследовано влияние природы и соотношения связующего и наполнителя на электрические свойства в области сверхвысоких частот. Выявлен вклад кремнийорганического компонента в характеристики сферопластиков. Исследовано влияние температуры на диэлектрические свойства материалов.

Ключевые слова: сверхвысокие частоты, полиорганосилоксан, диэлектрические характеристики, натрийборосиликаты, сферопластики, сферический наполнитель, полые микросферы

The paper considers the properties of low-density spheroplastics with a polyorganosiloxane binder and a hollow glass spherical filler. The dielectric characteristics of the materials have been studied. The influence of the nature and ratio of the binder and filler on the electrical properties in the ultra-high frequency range has been investigated. The contribution of the organosilicon component to the characteristics of the spheroplastics is revealed. The effect of temperature on the dielectric properties of the materials is studied.

Keywords: ultra-high frequencies, polyorganosiloxane, dielectric characteristics, sodium borosilicates, spheroplastics, spherical filler, hollow microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-3-5

В настоящее время практически во всех областях науки и техники появляются радиоэлектронные устройства, приборы и оборудование, работа которых основана на использовании сверхвысокочастотной электромагнитной энергии. Это способствует возникновению значительного интереса к диэлектрическим материалам, которые обладают минимальными диэлектрическими потерями в СВЧ радиодиапазоне (выше 300 МГц) [1, 2]. Для этих целей широко используются композиционные материалы на основе полимеров разной природы. Весьма перспективными являются сферопластики, где в качестве наполнителя используются сферические частицы (размером от нанометра до миллиметра) из различных материалов (полимеров, металлов, стекла, керамики) [3, 4]. Разумеется, к наполнителю и связующему выдвигаются определенные требования. Основными из них являются, во-первых, наличие высоких диэлектрических характеристик и, во-вторых, хороших эксплуатационных свойств, таких как долговечность и стойкость к различным воздействиям внешней среды.

Одним из самых распространенных материалов, используемым в качестве наполнителя, является стекло [5, 6]. Стекло – распространенный универсальный материал, применяемый при изготовлении композиционных материалов. К его преимуществам можно отнести хорошую твердость, химическую инертность, термостойкость и электроизоляционные свойства.

Использование полимеров ограничивается их невысокой термической устойчивостью и деструкционными процессами, протекающими под действием УФ-излучения и/или различных микроорганизмов. Интересными материалами являются кремнийорганические эластомеры, высокие эксплуатационные свойства которых сохраняются в течение десятков лет [7–9].

Одним из способов снижения диэлектрических потерь композиционного материала является введение газовой фазы (например, использование пенопластов). Это необходимо для повышения диэлектрических характеристик материала в области сверхвысоких

частот. Однако при этом снижаются механические характеристики диэлектрика. Для сохранения высоких механических характеристик возможно введение газовой фазы непосредственно в микросферы, что позволяет использовать полые стеклянные микросферы [10, 11].

В настоящей работе были исследованы сферопластики пониженной плотности, состоящие из полых сферических микросфер и полидиметилсилоксанового эластомера, подробно изучены их диэлектрические характеристики в сантиметровом СВЧ-диапазоне.

Для получения образцов материалов в работе использовали: низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН-А (ГОСТ 13835-73) с концевыми гидроксильными группами (г. Казань, ООО «Еврохим Групп»), отверждающий агент К-18 (г. Москва, ООО «Силан», ТУ 6-02-805-78), полые натрийборосиликатные микросферы (г. Солнечногорск, АО «НПО Стеклопластик», ТУ 5951-023-00204990-2004), кремнийорганический модификатор ФЭС-50 (г. Новочебоксарск, ГОСТ 2257-441-05763441-2005).

Сферопластики пониженной плотности включают твердую стеклянную оболочку, связующее и воздух. Поэтому их диэлектрические характеристики будут зависеть от природы связующего, соотношения связующего и стеклянной оболочки, а также от природы стеклянной оболочки.

Процесс получения начинается со смешения полых микросфер с заданным количеством СКТН-А (в выбранное связующее предварительно добавляли 3 масс.% отверждающего агента К-18 на СКТН-А). Смешение компонентов осуществляли на лабораторном смесителе ES-8400 при частоте вращения 60 оборотов в минуту в течение 15 минут. Диапазон соотношения компонентов варьировался от 10 об.% до 100 об.% связующего СКТН-А в композиции.

Формование образцов выполняли в алюминиевой форме под давлением 0,4 МПа. Далее образцы выдерживали при температуре 25°C в течение 72 ч. Затем их извлекали из формы и при необходимости подвергали кондиционированию в течение 14 суток. Измерение диэлектрических характеристик проводили волноводным

методом на частоте 9,8 ГГц с использованием лабораторного стенда, изображенного на рис. 1.

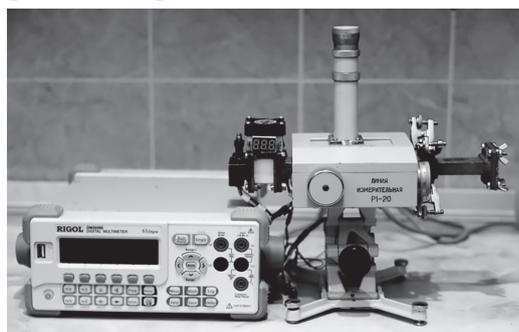


Рис. 1. Лабораторный стенд для измерения диэлектрических характеристик в диапазоне от 8 до 12 ГГц.

Измерительный комплекс состоит из прецизионной измерительной линии P1-20, перестраиваемого генератора МЗ1102-1 на диоде Ганна (8–11 ГГц), ферритового вентиля и отрезка волновода стандартного сечения 10×23 мм. Образец помещают внутри волновода, торец которого накоротко замыкается посеребренной медной пластиной. Контроль показаний напряженности электромагнитного поля внутри волновода на выходе детектора осуществляют прецизионным мультиметром Rigol DM3058E. На основе измерений смещения положения минимума коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН), величины КСВН, и по известным постоянной распространения, длине волны в свободном пространстве λ_0 для данной рабочей частоты и критической длине волны в волноводе $\lambda_{кр}$ рассчитывают тангенс угла потерь $tg\delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ . Расчеты диэлектрической проницаемости ϵ и угла диэлектрических потерь $tg\delta$ проводили в среде MathCad.

Процесс отверждения характеризуется взаимодействием двух концевых реакционноспособных гидроксильных групп низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука СКТН-А с четырьмя реакционноспособными этокси группами тетраэтоксисилана с образованием сетчатого эластомера полидиметилсилоксана и выделением низкомолекулярного летучего соединения этилового спирта [11].

Для оценки диэлектрических характеристик сферопластиков в сверхвысоком диапазоне частот использовали такие параметры, как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь [12].

Для расчета диэлектрической проницаемости использовали формулу Лихтенеккера [13, 14]:

$$lg\epsilon = V_1 \cdot lg\epsilon_1 + (1 - V_1) \cdot lg\epsilon_2 \quad (1)$$

где ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость 1-го и 2-го компонентов соответственно; ϵ – диэлектрическая проницаемость смеси.

Результаты проведенных исследований и выполненных расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные показатели сферопластиков.

Содержание ПДМС в сферопластиках, об. %	Диэлектрическая проницаемость		Плотность, кг/м ³	Влагопоглощение, %
	Расчетная	Экспериментальная		
10	1,26	1,45	291	3,2
30	1,82	2,08	487	1,4
50	2,39	2,44	634	0,4
70	2,72	2,74	774	–
90	2,97	3,07	920	–
100	3,15	3,17	993	–

В ходе проведенных исследований было выявлено, что с возрастанием объемной доли связующего в сферопластике возрастает показатель тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2).

Как видно из рис. 2а, с повышением содержания ПДМС диэлектрическая проницаемость возрастает, достигая значения $\epsilon = 4,2$ при содержании связующего 100 об.%. Это связано с достаточно высокой полярностью связующего, обусловленной природой силоксановой цепи. Аналогичная картина наблюдается и для зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. В этом случае

(рис. 2б) наблюдается рост диэлектрических потерь, связанный с увеличением объемной доли ПДМС в сферопластике. Связующее, находясь в высокоэластичном состоянии, вносит вклад в величину диэлектрических потерь за счет подвижности сегментов макромолекулы и рассеяния на них электромагнитной энергии.

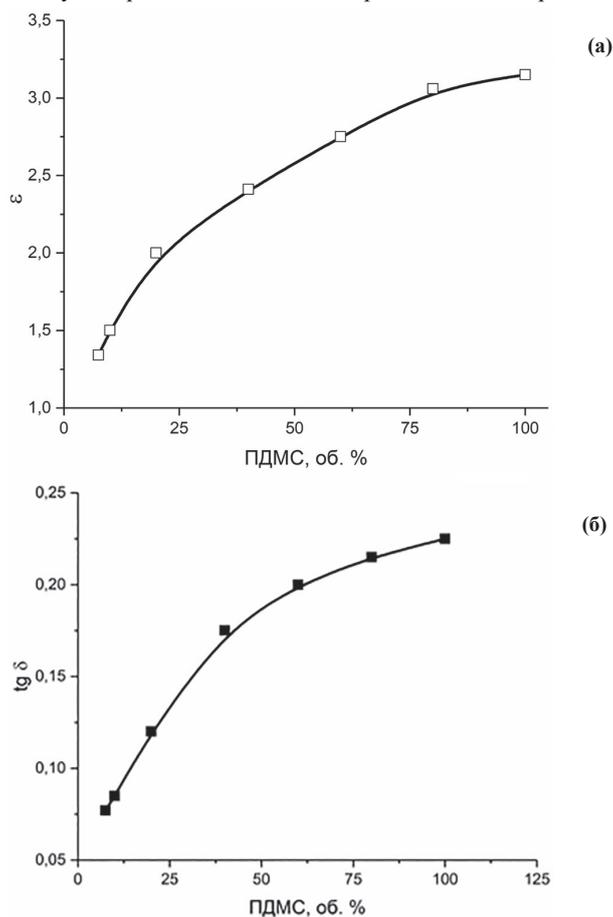


Рис. 2. Изменение диэлектрических характеристик на частоте 9,8 ГГц в зависимости от содержания ПДМС: а – диэлектрическая проницаемость; б – тангенс угла диэлектрических потерь.

Исходя из природы компонентов, можно предположить, что диэлектрические потери в значительной степени будут определяться температурой. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры показана на рис. 3. Следует отметить, что температурная зависимость высоконаполненных сферопластиков выражена незначительно (кривая 1). Это связано с тем, что заметное изменение диэлектрических характеристик в натрий-боросиликатном стекле наблюдается лишь при температурах свыше 400°С.

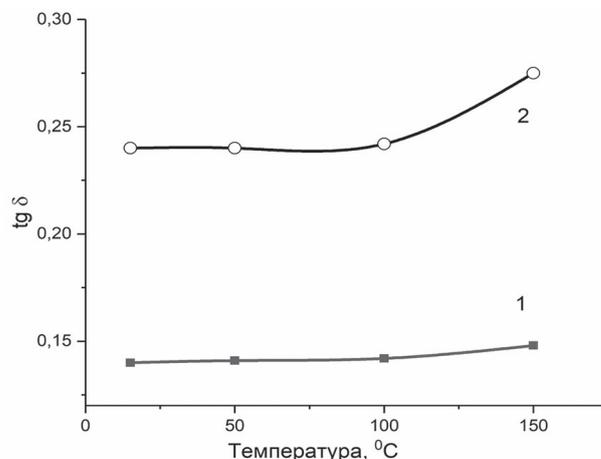


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 9,8 ГГц: 1 – 10 об.% ПДМС, 2 – 25 об.% ПДМС.

При увеличении содержания связующего (кривая 2), наблюдается незначительный рост диэлектрических потерь при температурах свыше 100°С. Это типичная зависимость для большинства полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии [1].

Необходимо отметить, что полученные показатели обеспечивают устойчивые электрические свойства материала в СВЧ-диапазоне при высоких температурах (вплоть до 150°C).

Сравнение данных, представленных в табл. 1, показывает, что при содержании связующего ПДМС ниже 50 об.%, значение диэлектрической проницаемости, полученное при проведении эксперимента, несколько выше, чем расчетное. Это можно объяснить появлением сорбированной влаги в материале вследствие наличия в сферопластиках открытых пор.

Для снижения образования сорбированной влаги и увеличения диэлектрических характеристик в СВЧ-диапазоне в процессе получения композиции вводился кремнийорганический модификатор ФЭС-50 – органосилоксан, содержащий боковые этильные радикалы и водородные заместители [15].

Введение гидрофобизаторов приводит к сохранению высоко-го поверхностного электрического сопротивления, что приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь. Допустимо введение модификатора в количестве 1,5 масс.% от связующего – это снижает тангенс угла диэлектрических потерь на 30%. Увеличение количества модификатора не приводит к существенным изменениям (рис. 4).

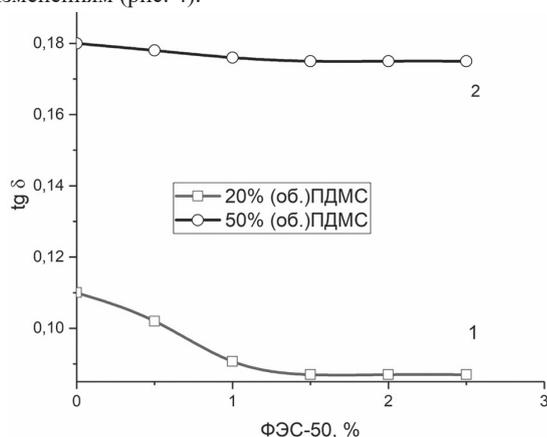


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания ФЭС-50: 1 – 20 об. % ПДМС; 2 – 50 об. % ПДМС.

Максимальный эффект наблюдается на высоконаполненном материале (кривая 1). При содержании ФЭС-50 свыше 1,5 масс. % эффект стабилизируется на постоянном уровне. Для сферопластиков с высоким содержанием связующего (кривая 2) эффект снижения диэлектрических потерь не наблюдается. Это напрямую связано с наличием открытых пор в высоконаполненном сферопластике.

Выводы

1. Установлено, что увеличение содержания кремнийорганического связующего в сферопластике свыше 15–20 об.% приводит к возрастанию диэлектрических потерь за счет диссипативного рассеивания электромагнитной энергии эластомером.

2. Показано, что расчетное значение диэлектрической проницаемости несколько отличается от экспериментальных данных при содержании ПДМС до 50 об.%, что может быть связано с появлением сорбированной влаги в исследуемых образцах вследствие появления системы открытых пор.

3. Выявлено, что в образцы с пониженным содержанием связующего (менее 30 об.%) допустимо введение модификатора ФЭС-50 в количестве от 1,0 до 1,5 масс.% от массы связующего, что приводит к некоторому снижению тангенса угла диэлектрических потерь.

4. Возможна эксплуатация изделий из сферопластика в условиях повышенной температуры (до 150°C), так как влияние температуры на диэлектрические характеристики в данном диапазоне несущественно.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2024-0004, госзадание ВлГУ).

Литература

- Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. под ред. Шевченко В.Г. М.: Физматлит. 2008. 378 с. ISBN: 978-5-9221-0893-5.
- Tengfei Y., Sha Z., Baorui X., Zhijun F., Meizhen G. A new understanding of dielectric loss in dielectric materials across a wide temperature range // *Ceramics International*. 2025. Vol. 51, N15. P. 21067–21076. EDN: LXBHJK.
- Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Электрические свойства сферопластиков на основе полых углеродных микросфер и полидиметилсилоксана // *Известия вузов. Физика*. 2016. Т. 59, №7. С. 29–33. EDN: WGXRZ.
- Додонов П.А. Статистический подход к описанию напряженного состояния микроструктуры сферопластика // *Труды Крыловского государственного научного центра*. 2022. №2 (400). С. 40–50. EDN: CFAMSC.
- Li Q., Cheng Y., Ma L., Liu Y., Xue T., Li X., Cheng Q. Melting characteristics and heat storage/release mechanisms of millimeter-scale glass spheres encapsulated phase change materials // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2025. Vol. 73, P. 106514. DOI: 10.1016/j.csite.2025.106514.
- Lamm M.E., Li K., Atchley J., Shrestha S.S., Mahurin S.M., Hun D., Aytug T. Tailorable thermoplastic insulation foam composites enabled by porous-shell hollow glass spheres and expandable thermoplastic microspheres // *Polymer*. 2023. Vol. 267, P. 125652. EDN: JCHBSJ.
- Ding X., Chen B., Li M., Liu R., Zhao J., Hu J., Fu X., Tong Y., Lu H., J. Lin. Template assisted preparation of silicone (polydimethylsiloxane) elastomers and their self-cleaning application // *RSC Advances*. 2022. Vol. 12, P. 16835–16842. DOI: 10.1039/d2ra02583c.
- Yang L., Hu W., Qin Y., Cao C., Li Y., Gong L., Zhang G., Gao J., Song P., Tang L. High-temperature resistant and reprocessable silicone elastomer composites via tuning bonding interactions for efficient and healable thermal management // *Composites Part B: Engineering*. 2025. Vol. 295, P. 112205. EDN: DYNRHH.
- Щегольков А.В., Земцова Н.В., Никулин П.Н. Сравнительный анализ кремнийорганических эластомеров, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, полученными по СВЧ- и CVD-технологии // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова*. 2024. Т. 22, №4. С. 134–143. EDN: DDWXZH.
- Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Алемксимов Н.В., Зубков С.Б. Структурообразование в полимерных композиционных материалах с полыми стеклянными микросферами // *Пластические массы*. 2012. №11. С. 6–10. EDN: PМОJGN.
- Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э. Современные методы отверждения силоксановых композиций (обзорная статья) // *Вестник технологического университета*. 2021. Т. 24, №9. С. 42–48. EDN: PCRDDW.
- Харалгин С.В., Войтович М.И. Исследование диэлектрических характеристик материалов, изготавливаемых с применением аддитивных технологий // *Российский технологический журнал*. 2021. Т. 9, №2 (40). С. 57–65. EDN: FIIICS.
- Воробьев Е.А., Михайлов В.Ф., Харитонов А.А. СВЧ-диэлектрики в условиях высоких температур. М.: Сов. Радио. 1977. 208 с.
- Anthony J., O'Lenick Jr. Silicone Polymers: New Possibilities in Nanotechnology // *American Chemical Society. Symposium Series*. 2007. Vol. 96, P. 165. DOI: 10.1021/bk-2007-0961.ch009.
- Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Исследование влияния отечественных гидрофобизаторов на основные свойства цементного теста и раствора // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2013. №4 (26). С. 207–210. EDN: RSTEBF.

Влияние частоты СВЧ электромагнитного поля на особенности поверхности повреждения в процессе прочностных испытаний углепластиков на термореактивном и термопластичном связующем

Influence of microwave electromagnetic field frequency on the characteristics of the damage surface during strength testing of thermosetting and thermoplastic CFRPs

И.В. ЗЛОБИНА^{1,2}, Н.В. БЕКРЕНЕВ¹, Р.Р. САЙФУТЯРОВ²

I.V. ZLOBINA^{1,2}, N.V. BEKRENEV¹, R.R. SAIFUTYAROV²

¹ Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

² Национальный исследовательский центр Курчатовский институт, Москва, Россия

¹ Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Saratov, Russia

² National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

irinka_7_@mail.ru

Выполнено сравнительное исследование влияния СВЧ электромагнитного поля частотой 915 и 2450 МГц на изменение структуры поверхности повреждения при испытании на межслоевой сдвиг образцов отвержденного углепластика, сформированных по технологии FDM из композитных филаментов на основе суперконструкционного термопласта РЕЕК и методом вакуумной инфузии на основе термореактивной смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА.

Показано, что, независимо от вида связующего, СВЧ воздействие способствует уменьшению объема пустот, образованных в результате отслоения матрицы от наполнителя в ходе испытаний. При этом наибольший эффект (в 2 и более раз) обеспечивается для эпоксидного связующего на частоте 2450 МГц. Для связующего РЕЕК влияние частоты излучения менее выражено, и в исследованном диапазоне температур его можно считать мало значимым.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углепластики, СВЧ электромагнитное поле, частота, плотность потока энергии, равномерность параметров, трехточечный изгиб, ударная вязкость, поверхность повреждения, микроструктура

A comparative study of the effect of microwave electromagnetic fields with frequencies of 915 and 2450 MHz on changes in the structure of the damage surface during interlayer shear testing of cured carbon fiber reinforced plastic samples formed using FDM technology from composite filaments based on PEEK superstructural thermoplastic and by the vacuum infusion method based on ED-20 thermosetting resin with PEPA hardener was performed.

It was shown that regardless of the type of binder, microwave exposure helps to reduce the volume of voids formed as a result of delamination of the matrix from the filler during testing. The greatest effect (2 or more times) is achieved for the epoxy binder at a frequency of 2450 MHz. For the PEEK binder, the effect of the radiation frequency is less pronounced and in the studied temperature range it can be considered insignificant.

Keywords: polymer composite materials, carbon fiber reinforced plastics, microwave electromagnetic field, frequency, energy flux density, uniformity of parameters, three-point bending, impact toughness, damage surface, microstructure

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-6-11

Введение

В настоящее время существует устойчивый рост применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в транспортном и энергетическом машиностроении, прежде всего в авиационно-космической технике. Преимуществом ПКМ является то, что их свойства и структура формируются одновременно с формообразованием детали путем послойной выкладки. Это позволяет конструировать материал непосредственно с учетом технических требований к изделию. Однако в производстве изделий из ПКМ по-прежнему велика доля ручного труда, что создает предпосылки к нестабильности полученных свойств [1–8]. Использование аддитивных технологий (3D печать) изготовления изделий с одновременным армированием слоев непрерывным волокном (аналог – процесс FDM) является важным резервом автоматизации производства конструктивных элементов из ПКМ [9–13]. Однако изделия, полученные этим методом, отличаются невысокой прочностью, особенно на сдвиг и на отрыв одного слоя от другого. Также в настоящее время особенности технологии FDM позволяют обеспечить невысокий коэффициент заполнения изделия армирующим компонентом в пределах 11–30%, в то время как оптимальным считается 60–70%. При этом районы и сферы применения ПКМ постоянно расширяются. В частности, в связи с повышенным вни-

манием многих стран к освоению региона приполярных областей и Арктики возникает потребность использования имеющихся преимуществ ПКМ в указанном регионе нашей планеты. Основной проблемой, с которой сталкиваются эксплуатирующие организации в таких холодных и суровых условиях, является понимание поведения ПКМ и конструкций из них при значительных отрицательных температурах [14–16]. Многочисленные исследования показывают, что экстремальные внешние воздействия являются дополнительным деструктивным фактором, наряду с технологическими дефектами, приводящими к высоким остаточным напряжениям и пониженной вязкости разрушения.

Изложенное стимулирует как расширение исследований в области синтеза новых связующих для ПКМ и аппретов, улучшающих взаимодействие волокон с матрицей, так и разработку конструкторско-технологических методов повышения физико-механических и эксплуатационных свойств изделий из ПКМ на стадии формирования, в том числе аддитивными методами, а также постобработки.

Постановка задачи

Российскими и зарубежными учеными установлено, что одним из эффективных методов повышения физико-механических и эксплуатационных свойств композитов является физическая модифи-

кация путем воздействия на материал СВЧ электромагнитного поля, ультрафиолетового излучения и других процессов воздействия [17–22]. Однако указанные исследования и технические решения относятся к методам обработки компонентов и процессам, протекающим на стадии отверждения ПКМ. Выполнены исследование и разработка новых высокоэффективных СВЧ устройств лучевого типа для термообработки материалов, моделей и методов их расчета, полученные результаты использовались в технологических процессах производства строительных материалов [22]. При этом исследованы процессы поглощения СВЧ энергии объемными материалами с различными диэлектрическими потерями в зависимости от типа облучающих антенн, разработаны методы построения и реализации новых конструкций СВЧ устройств лучевого типа для формирования заданного распределения температуры по объему материалов. Изучено влияние модифицирующего не-теплого воздействия СВЧ электромагнитного поля на физико-механические свойства полимерного волокнистого материала на примере поликапроамидных нитей [23]. Исследованы особенности формирования структуры эпоксидных компаундов в процессе СВЧ отверждения, разработаны технологические рекомендации и обоснован выбор параметров управления процессом отверждения [24]. Исследован процесс отражения и поглощения СВЧ излучения полимерными композиционными материалами с учетом ориентации армирующих волокон относительно плоскости E- и H-волны [25]. Исследованы закономерности СВЧ нагрева отвержденных ПКМ [26], показана сложность и многофакторность процесса взаимодействия СВЧ электромагнитного поля с ПКМ на эпоксидном связующем, приводящая, наряду с ускорением процесса отверждения, к возникновению локальных перегревов и даже местным повреждениям волокон [27].

Начиная с 2015 г. в СГТУ имени Ю.А. Гагарина авторами данной статьи развивается направление упрочняющей модификации отвержденных ПКМ, прежде всего, на термореактивных связующих в составе конечного изделия, что, в отличие от большинства разработок в области СВЧ технологии, исключает отрицательное влияние на достигнутые эффекты последующих технологических операций в случае проведения модификации в процессе формирования или отверждения композиции. В ходе ранее выполненных исследований [28–30] авторами установлено, что СВЧ воздействие частотой 2450 МГц на окончательно сформированные (отвержденные) образцы армированного углеродными волокнами полимерного композиционного материала при использовании рациональных режимов обеспечивает увеличение напряжений межслоевого сдвига на 16–18 %, модуля упругости – на 14–20 %. Эти эффекты достигаются при СВЧ нагреве материала до 60–70 °С [31, 32]. Исследования по СВЧ воздействию на отвержденные композиционные системы проведены также рядом зарубежных ученых [33, 34], однако они не затрагивали вопросы упрочняющего модифицирования. Исследована только кинетика нагрева и распределение температурных полей в материале, в том числе с учетом ориентации волокон относительно вектора E-волны [35, 36].

Упомянутые исследования большей частью касались изделий из ПКМ, полученных методом прессования или инфузии. В связи с повышенным вниманием разработчиков к применению в качестве связующих для ПКМ термопластичных высокопрочных и термостойких полимеров, так называемых «суперконструкционных», начаты работы по применению в технологиях FDM композитных филаментов на основе полиэфирэфиркетона (РЕЕК), в том числе по изучению влияния на их свойства микроволнового излучения [37]. Показано, что быстрая (≤ 20 с) постобработка изделий из наполненного углеродным волокном РЕЕК, напечатанных на 3D-принтере с использованием микроволнового излучения, значительно повышает модуль упругости: с 2,3 ГПа до 2,7–3,8 ГПа. При этом на эффект повышения прочности оказывает влияние ориентация изделия в процессе печати и СВЧ воздействия.

В то же время не рассматривалось применение с целью упрочнения ПКМ более низких промышленных частот излучения, например, 915 МГц, которые имеют значительно большую глубину проникновения [21] и, соответственно, могут оказаться более приемлемыми для модификации объектов трехмерной печати, отличающихся объемной конструкцией сложной формы. Не проведено

сопоставление эффективности СВЧ-модификации на различных частотах применительно к термопластичным и термореактивным полимерным связующим.

С учетом устойчивых тенденций использования композитов в аддитивном производстве и их применения в арктическом материальном обеспечении этот вопрос требует отдельного изучения.

Согласно исследованиям авторов данной статьи, основным механизмом влияния СВЧ электромагнитного поля на физико-механические свойства отвержденных ПКМ является временный переход матрицы под действием диэлектрического нагрева в пластичное состояние, которое повышает вероятность конформационных переходов звеньев макромолекул полимера, а также усиление физического взаимодействия в области межфазного слоя (МФС) вследствие энергетической активации и конфигурационных изменений микроструктуры. Происходит увеличение числа точек контактного взаимодействия в области «матрица–волокно» и рост площади поверхности с усиленным взаимодействием. Соответственно, основным фактором повышения физико-механических свойств является повышение интегральной температуры вследствие поглощения падающего СВЧ излучения. При этом значения температуры не должны достигать уровня начала деструктивных изменений в термореактивной матрице [31]. Установлено, что изменение температуры СВЧ нагрева ПКМ существенно влияет на эффективность повышения физико-механических свойств материалов. На примере прессованного образца углепластика показано, что данная зависимость носит экстремальный характер для напряжений трехточечного изгиба и, что важно в свете указанного выше главного недостатка объектов 3D-печати, межслоевого сдвига (рис. 1) [38, 39].

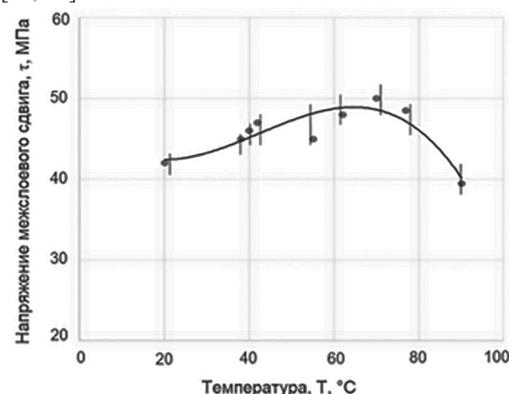


Рис. 1. Зависимость изменения напряжений межслоевого сдвига от температуры СВЧ нагрева для контрольного образца (связующее ЭД-20 + ПЭПА).

Показано, что при превышении определенного уровня температуры возможно снижение эффекта и даже уменьшение прочности относительно контрольных образцов.

При этом оценка проявлений описанного в [31] механизма в приложении к ПКМ на термопластичном связующем с высокой температурой плавления (у РЕЕК от 430 °С до 450 °С) практически не рассматривалась. Данный вопрос является весьма важным, поскольку переход РЕЕК в пластичное состояние возможен при температурах от 300 °С до 320 °С, достижение которых при СВЧ-диэлектрическом нагреве, зависящем прежде всего от уровня поглощенной мощности, определяемой соотношением диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, возможно либо при значительной падающей мощности излучения, либо при большой длительности воздействия, что может оказаться экономически нецелесообразным на практике.

В конечном итоге изменение прочности при сдвиге будет определяться величиной сил взаимодействия волокон наполнителя и полимера матрицы. В связи со сложностью реализации метода выдергивания волокна (*pull out*), а также его низкой адекватностью реальным процессам в композите при приложении сдвигающих нагрузок, представляется целесообразным оценивать изменение сил взаимодействия полимера и наполнителя по РЭМ микрофотографиям поверхности повреждения, образовавшейся в ходе испытаний. В этом случае площадь поля зрения, занятая матрицей, будет соответствовать матрице, сохранившей связь с наполнителем,

и покажет изменение силы взаимодействия компонентов ПКМ, и соответственно, позволит сделать вывод о проявлении механизма повышения физико-механических свойств ПКМ в результате СВЧ воздействия.

Целью исследований явилось изучение влияния частоты СВЧ-воздействия (2450 и 915 МГц) на микроструктуру области повреждения углепластиков, сформированных по аддитивной технологии и методом вакуумной инфузии, и установление связи её изменений с напряжениями межслоевого сдвига и температурой СВЧ-нагрева.

Методика исследований

Образцы на основе РЕЕК представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами согласно ГОСТ 32659-2014 «Композиты полимерные. Методы испытаний. Определение кажущегося предела прочности при межслойном сдвиге методом испытания короткой балки», полученные путем 3D-печати по технологии FDM из композитного филамента на экспериментальном принтере, обеспечивающем температуру нагрева экструдера от 410°C до 425°C для плавления суперконструкционного термопласта РЕЕК. Композитный филамент формировался непосредственно в экструдере принтера путем одновременной подачи в него нити из углеродных, стеклянных или арамидных волокон и нити РЕЕК. Использованы углеродные волокна производства Microtex Composites и полиэфирэфиркетон РЕЕК гранулированный (ТУ 20.16.40-564-00209349-2018, производства АО «Институт пластмасс», г. Москва). Методом вакуумной инфузии для проведения сравнительных испытаний с образцами из РЕЕК изготовлены пластины размерами 250×250×3 мм, армированные по схеме 0–90 тканями полотняного плетения из непрерывных углеродных волокон и связующего (эпоксидная смола марки ЭД-20, ГОСТ 10587-93, с отвердителем полиэтиленполиамином ПЭПА, ТУ 2413-357-00203447-99), введенным в количестве 10 об.%. После отверждения пластины разрезали на образцы согласно ГОСТ 32659-2014.

СВЧ обработку осуществляли с использованием экспериментальных установок «Жук-2-02» производства ООО НПП «АгроЭкоТех» (г. Обнинск, Калужской обл.) и ГМ-3 (АО «Магратеп», г. Фрязино, Московской обл.). Частота излучения первой установки составляла 2450 МГц при выходной мощности 1000 Вт, второй установки – 915 МГц при выходной мощности 1000, 2000 и 3000 Вт. В качестве граничного условия эксперимента было принято равенство плотности потока энергии (ППЭ) при двух исследуемых частотах. На основе измерения ППЭ электронным измерителем ПЗ-33М установлено значение ППЭ = $32,5 \cdot 10^4$ мкВт/см², которому при частоте 2450 МГц соответствовало расстояние от плоскости раскрытия рупорного излучателя 110 мм (падающая мощность 1000 Вт), при частоте 915 МГц – 330 мм (падающая мощность 3000 Вт). В процессе обработки осуществляли непрерывный мониторинг температуры облучаемой поверхности образцов тепловизором DT-986S. Степень нагрева образцов в процессе СВЧ воздействия регулировали временем облучения в диапазоне от 2,5 до 10 минут при частоте 2450 МГц и от 5 до 30 минут при частоте 915 МГц. Различия во времени связано со значительно меньшим поглощением мощности образцами при понижении частоты СВЧ излучения, что определяется большей глубиной его проникновения и, соответственно, большей долей прошедшей через образец мощности [21].

Поверхности повреждения контрольных и опытных образцов после испытаний на межслоевой сдвиг согласно ГОСТ 32659-2014 исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol F7100 (JEOL Ltd., Япония) с применением детекторов вторичных (LED) и обратно отраженных (BED) электронов. Полученные микрофотографии анализировали с использованием программного комплекса Thixomet Lite.

Результаты и обсуждение

Поскольку, как показано выше, температура СВЧ нагрева ПКМ является основным внешним проявлением воздействия излучения, было проведено сравнение максимальной температуры нагрева при разных частотах для предварительной оценки возможного их влияния на свойства материалов. Установлено, что максимальные зафиксированные температуры при использовании частоты 915 МГц практически в 2 раза меньше для исследованных ПКМ, чем при ис-

пользовании частоты 2450 МГц. Этот результат соответствует данным, приведенным в работах [35, 36], посвященным изучению влияния ориентации армирующих углеродных волокон в ПКМ на поглощение и отражение СВЧ излучения различных частот, и согласуется с современными представлениями о механизмах СВЧ-нагрева материалов [40–47].

В этой связи представляло интерес проведение исследований для получения функциональной связи температуры СВЧ нагрева ПКМ с частотой излучения и временем, как основной управляемой переменной данного процесса, для ПКМ на связующих с различными электрофизическими свойствами. Результаты представлены на рис. 2.

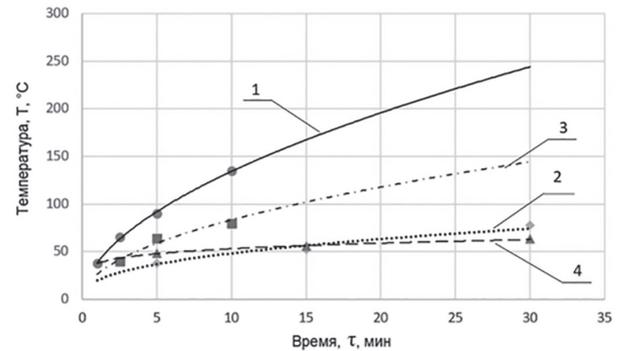


Рис. 2. Зависимость температуры СВЧ нагрева образцов на связующем РЕЕК (1 и 2) и ЭД-20 + ПЭПА (3 и 4) от времени облучения на частоте 2450 МГц (1 и 3) и 915 МГц (2 и 4).

Из графиков (рис. 2) следует, что на частоте 2450 МГц температура образцов на связующем РЕЕК более чем в 1,5 раза превышает температуру образцов на ЭД-20 + ПЭПА во всем исследованном диапазоне времен воздействия. С учетом того, что наполнителем в обеих группах образцов являются углеродные волокна, данный результат показывает существенное влияние на нагрев поглощенной СВЧ мощности, зависящей от коэффициента диэлектрической проницаемости ϵ , влияющего на отражение излучения соотношения $\text{tg} \delta$ и ϵ . Согласно справочным данным [43–45], это соотношение значительно выше для РЕЕК. В то же время на частоте 915 МГц различия в температуре нагрева образцов на РЕЕК и на ЭД-20 + ПЭПА можно считать несущественными. Здесь имеет значение большая глубина проникновения СВЧ электромагнитного поля на более низкой частоте, что при малой толщине образцов (2–3 мм) приводит к очень малой доле поглощения СВЧ мощности и, соответственно, нивелированию влияния диэлектрических свойств связующих. С учетом изложенного можно ожидать большего различия в структуре поверхности повреждения исследуемых групп образцов, обработанных при частоте 2450 МГц, и незначительного различия при частоте 915 МГц.

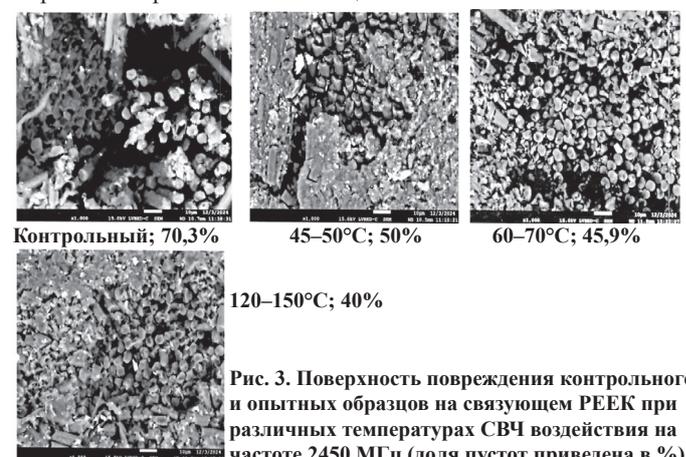


Рис. 3. Поверхность повреждения контрольного и опытных образцов на связующем РЕЕК при различных температурах СВЧ воздействия на частоте 2450 МГц (доля пустот приведена в %).

На рис. 3–6 показаны микрофотографии поверхности повреждения образцов, подвергнутых обработке в СВЧ электромагнитном поле на частотах 2450 и 915 МГц при времени воздействия, которое обеспечивало разную температуру нагрева, по сравнению с контрольными образцами. Результаты обработки микрофотографий в программном комплексе Thixomet Lite показаны в виде графиков и аппроксимирующих зависимостей на рис. 7.

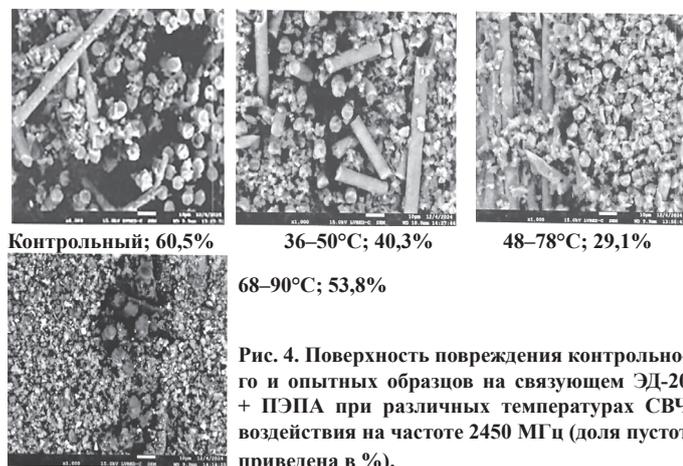


Рис. 4. Поверхность повреждения контрольного и опытных образцов на связующем ЭД-20 + ПЭПА при различных температурах СВЧ воздействия на частоте 2450 МГц (доля пустот приведена в %).

Можно отметить, что доля пустот, характеризующих площадь поверхности наполнителя, от которой отделилась матрица в процессе испытаний, больше для углепластика на связующем РЕЕК, чем на ЭД-20 + ПЭПА, как для контрольных, так и для опытных образцов. Это объяснимо отмеченными выше повышенной вязкостью термопласта и худшей смачиваемостью им волокон наполнителя, что приводит к непрочным и меньшей поверхности надежного контактного взаимодействия и, соответственно, в этих дефектных областях преимущественно происходит расслоение композита при сдвиге. Также после СВЧ воздействия доля пустот в композите при использовании связующего РЕЕК снижается после испытаний в 1,75 раза, в то время как для связующего ЭД-20 + ПЭПА это снижение составило более двух раз, что может, на первый взгляд, свидетельствовать о большей эффективности СВЧ обработки применительно к данному термореактивному связующему. Однако следует иметь в виду, что максимально достигнутая температура РЕЕК при СВЧ воздействии практически в 2–2,5 раза ниже температуры его размягчения, что позволяет утверждать об отсутствии условий для реализации в полной мере упрочняющего механизма воздействия СВЧ в области контакта матрицы и волокна. Очевидно, в направлении определения рационального сочетания СВЧ режимов (прежде всего мощности излучения и времени) применительно к отвержденному РЕЕК необходимо продолжение исследований.

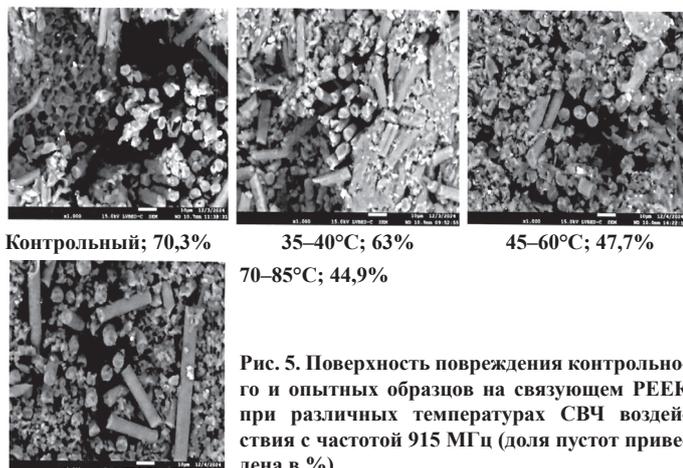


Рис. 5. Поверхность повреждения контрольного и опытных образцов на связующем РЕЕК при различных температурах СВЧ воздействия с частотой 915 МГц (доля пустот приведена в %).

Обращает на себя внимание тот факт, что если при СВЧ воздействии на углепластик на связующем РЕЕК при частоте 2450 МГц наблюдается плавное уменьшение количества пустот, зафиксированных на поверхности повреждения, с ростом температуры, то для углепластика на связующем ЭД-20 + ПЭПА при температурах от 80°C до 90°C происходит значительное его увеличение (с 30% до 54%). Это объяснимо началом деструктивных изменений в полимере при подходе к данному температурному диапазону, для термопластов характерно постепенное размягчение и плавление.

Отметим, что полученный результат достаточно точно соответствует диапазону температур, при котором наблюдается снижение эффекта СВЧ упрочнения для ПКМ на эпоксидном связующем [31, 32], что свидетельствует о существенном вкладе условий контактного взаимодействия матрицы и наполнителя в обеспечение физико-механических свойств композита.

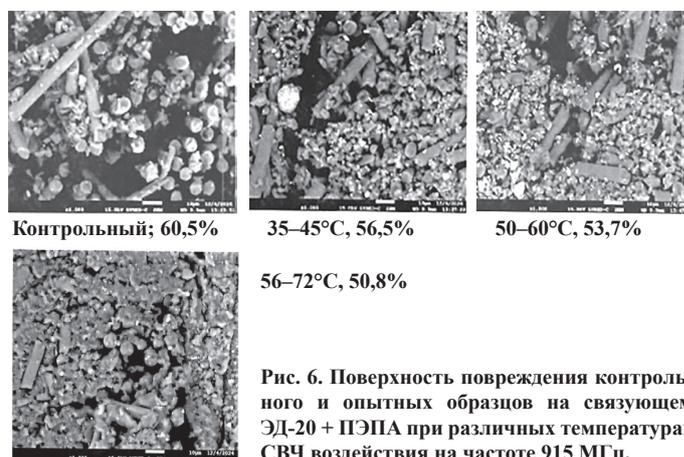


Рис. 6. Поверхность повреждения контрольного и опытных образцов на связующем ЭД-20 + ПЭПА при различных температурах СВЧ воздействия на частоте 915 МГц.

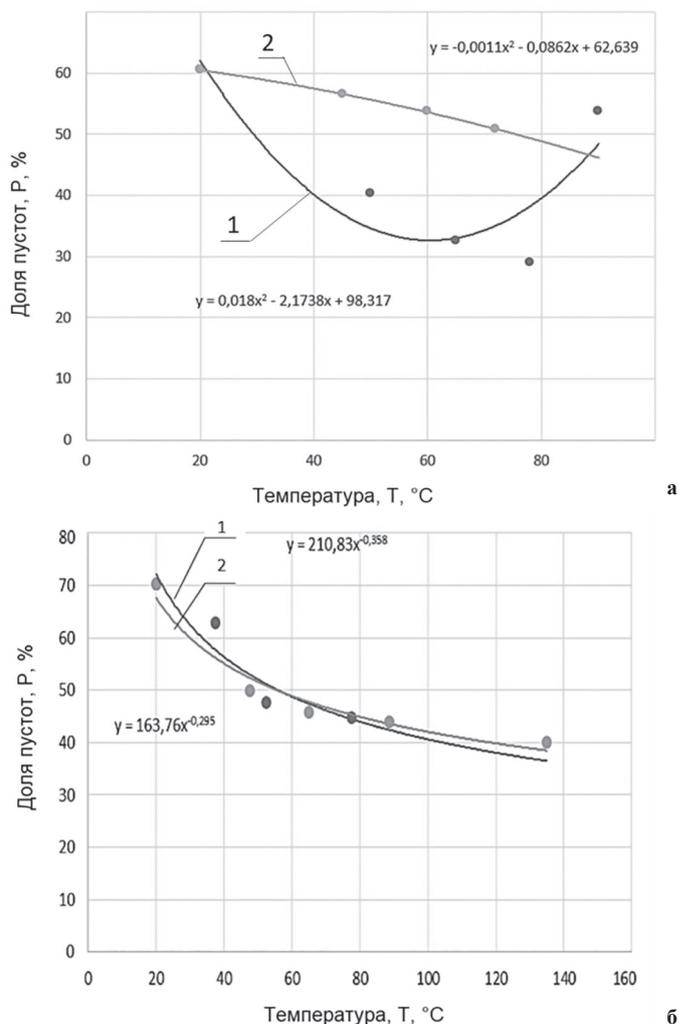


Рис. 7. Содержание пустот на поверхности повреждения образцов на связующем ЭД-20 + ПЭПА (а) и РЕЕК (б) в результате испытаний на межслоевой сдвиг после СВЧ обработки на частоте 2450 МГц (1) и 915 МГц (2) при плотности потока энергии (32–35)·10⁴ мкВт/см².

Как следует из рис. 7а, при частоте воздействия 915 МГц не наблюдается отмеченного выше увеличения доли пустот, вызванных отслоением матрицы от волокон. Это связано с тем, что средняя температура образцов при принятых условиях не превысила 75°C и не достигла уровня начала деструктивных изменений. Следует также отметить значительно меньший эффект: доля пустот снизилась максимально на 17%, в то время как при частоте 2450 МГц, что уже отмечалось выше, происходит двукратное снижение. Данный результат также требует дополнительного исследования, т.к. в области температур, при которых происходит уменьшение доли пустот и, соответственно, прочности контактного взаимодействия компонентов, их значения для двух рассматриваемых частот имеют практически одинаковые значения.

В противоположность изложенным выше результатам, при СВЧ обработке углепластика на связующем РЕЕК не отмечается зна-

чимого различия влияния частоты излучения на изменение доли пустот на поверхности повреждения. В то же время из полученных аппроксимирующих функций следует, что степень влияния температуры СВЧ нагрева на пустотность углепластика на частоте 2450 МГц достаточно значима: на 21% выше, чем на частоте 915 МГц. Это позволяет предполагать получение существенных различий во влиянии частот при дальнейшем повышении температуры.

Заключение

Впервые выполнено сравнительное исследование влияния СВЧ электромагнитного поля частотой 915 и 2450 МГц на изменение структуры поверхности повреждений при испытании на межслоевой сдвиг образцов отвержденного углепластика, сформированных по технологии FDM из композитных филаментов на основе суперконструкционного термопласта РЕЕК и методом вакуумной инфузии на основе термореактивной смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА.

Показано, что, независимо от вида связующего, СВЧ-воздействие способствует уменьшению объема пустот, образованных в результате отслоения матрицы от наполнителя в ходе испытаний. При этом наибольший эффект (в 2 и более раз) обеспечивается для эпоксидного связующего на частоте 2450 МГц. Для связующего РЕЕК влияние частоты излучения менее выражено, и в исследованном диапазоне температур его можно считать малозначимым. В то же время, независимо от частоты излучения, для углепластика на связующем РЕЕК отмечается снижение доли пустот в 1,75 раза.

Снижение доли пустот на поверхности повреждения образцов с термореактивным и термопластичным связующими, предварительно подвергнутыми СВЧ-обработке, свидетельствует о повышении прочности контактного взаимодействия компонентов и общности предложенного механизма упрочнения данным методом ПКМ в отвержденном состоянии, основанного на временном переходе матрицы в пластичное состояние.

Целесообразно продолжение исследований в направлении определения рационального сочетания СВЧ режимов применительно к отвержденным ПКМ на связующем РЕЕК.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 23-79-00039.

Литература

- Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6–7. С. 29–37. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37.
- Мировой рынок полимерных композиционных материалов: состояние, тенденции, перспективы. Часть 3 // Полимерные материалы. 2025. №7(314). С. 30–35.
- Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с. ISBN: 978-5-91703-003-6.
- Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 660 с. ISBN: 978-5-91703-011-1.
- Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники. Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82, №6. С. 520–530. EDN: OYQJHJ.
- Brinkmann S., Menges G., Michaeli W., Schmachtenberg E. International Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers. 4th ed. Munich: Hanser Publishers, 2006. 720 p. ISBN: 978-1-56990-399-5.
- Razali N., Sultan M. T. H., Mustapha F., Majid D. L. A review on composite materials for structural applications. The International Journal of Engineering and Science (IJES). 2014. Vol. 3, iss. 7. P. 8–20. ISSN (Online): 2319-1813. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://theijes.com/papers/v3-i7/Version-2/B037208020.pdf> (дата обращения: 27.11.2025).
- Abrate S. Impact Engineering of Composite Structures. Wien; New York: Springer, 2011. 409 p. (CISM International Centre for Mechanical Sciences; Vol. 526). ISBN 978-3-7091-0523-8.
- Гибсон И., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства: трёхмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. Пер. с англ. Под ред. П.А. Сычёва. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 656 с. ISBN: 978-5-94836-447-6.
- Bikas H., Stavropoulos P., Chryssoulouris G. Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83, iss. 1–4. P. 389–405. DOI:10.1007/s00170-015-7576-2.
- DelProf. Аналитика рынка 3D-печати. М.: DelProf, 2023. 42 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://delprof.ru/upload/iblock/ced/DelProf_Analitika_Rynok-3D_pechati.pdf (дата обращения: 27.11.2025).
- Балашов А.В., Маркова М.И. Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью. Инженерный вестник Дона. 2019. №1(52). С. 66–80. EDN: LSMZMB.
- Петров В.М., Безпальчук С.Н., Яковлев С.П. О влиянии структуры на прочность изделий из пластиков, получаемых методом 3D-печати. Вестник государственного университета морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова. 2017. Т. 9, №4. С. 765–776. DOI: 10.21821/2309-5180-2017-9-4-765-776.
- Vessey A.F., Hodges K.I., Shaffrey L.C., Day J.J. The composite development and structure of intense synoptic-scale Arctic cyclones. Weather and Climate Dynamics. 2022. Vol. 3, iss. 4. P. 1097–1112. DOI: 10.5194/wcd-3-1097-2022.
- Buendia L., Torres I., Ornelas A., Castellanos A. Influence of thermal gradients and arctic temperatures on the mechanical properties and fracture behavior of woven carbon and woven Kevlar® composites. ASME Open Journal of Engineering. 2024. Vol. 3, iss. 2. Art. 021001. DOI: 10.1115/1.4065928.
- Vafaeva K.M., Duklan N., Mohan C., Kumar Y. Comparative analysis of glass-basalt-plastic materials for construction in arctic conditions. BIO Web of Conferences. 2024. Vol. 86. Art. 01112. DOI: 10.1051/bioconf/20248601112.
- Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химическая технология». 3-е изд., испр. Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2014. 367 с.: ил., табл. ISBN: 978-5-8114-1779-7.
- Студенцов В.Н. Физическая модификация армированных реактопластов. Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. Т. 4, №3 (61). С. 209–218. ISSN: 1999-8341. EDN: PVPHCT.
- Brovko A.V., Murphy E.K., Rother M., Karbstein H.P. Waveguide microwave imaging: spherical inclusion in a dielectric sample. IEEE Microwave and Wireless Components Letters. 2008. Vol. 18, no. 9. P. 647–649. DOI: 10.1109/LMWC.2008.2002498.
- Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology. Microwave processing of materials. Washington, D.C.: National Academy Press, 1994. 150 p.: ill. (Publication NMAV; 473). ISBN: 978-0-585-16857-9.
- Архангельский Ю.С. Справочная книга по СВЧ-электротермии. Саратов: ООО «Научная книга», 2011. 559 с. ISBN: 978-5-9758-1360-2.
- Нефедов В.Н. Сверхвысокочастотные устройства для высокоэффективной термообработки материалов больших площадей. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Москва: Моск. гос. ин-т электроники и математики, 2001. 40 с.
- Слепцова С.К. Влияние модифицирующего нетеплового воздействия СВЧ-электромагнитных колебаний на физико-механические свойства полимерного волокнистого материала. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. 166 с.: ил.
- Лаврентьев В.А. Влияние СВЧ-электромагнитного поля на физико-механические свойства эпоксидного компаунда. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009. 19 с.
- Zhang L., Li Y., Zhou J. Anisotropic dielectric properties of carbon fiber reinforced polymer composites during microwave curing. Applied Composite Materials. 2018. Vol. 25, iss. 6. P. 1339–1356. DOI: 10.1007/s10443-017-9669-6.
- Kwak M., Robinson P., Bismarck A., Wise R. Microwave curing of carbon-epoxy composites: penetration depth and material characterisation. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2015. Vol. 75. P. 18–27. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.04.007
- Mgbemena C.O., Li D., Lin M.-F., Liddel P.D., Katnam K.B., Thakur Kumar V., Yazdani Nezhad H. Accelerated microwave

- curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: a review of scientific challenges. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 114. P. 214–229. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.09.012.
28. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Эффективность влияния СВЧ-излучения и конвекционного нагрева на релаксацию внутренних напряжений в отвержденных полимерных композиционных материалах // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*. 2025. Т. 25, Вып. 2. С. 230–241. DOI: 10.18500/1817-3020-2025-25-2-230-241.
29. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Игнатъев М.А. Анализ особенностей микроструктуры полимерной матрицы в составе ПКМ, сформированных под влиянием электрофизических воздействий // *Пластические массы*. 2024. №1. С. 12–16. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-12-16.
30. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С. Влияние электрофизических воздействий на микроструктуру торцевой поверхности отвержденного монослоя // *Конструкции из композиционных материалов*. 2024. №1(173). С. 29–35. DOI:10.52190/2073-2562-2024-1-29.
31. Злобина И.В., Бекренев Н.В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ-электромагнитного поля. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*. 2022. Т. 22, №2. С. 158–169. DOI: 10.18500/1817-3020-2022-22-2-158-169.
32. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Кузнецов Д.И. Влияние сверхвысокочастотного электромагнитного поля на межслоевую прочность в отвержденных полимерных композиционных материалах. *Журнал технической физики*. 2023. Т. 93, вып. 2. С. 237–240. DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54498.201-22.
33. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Letters*. 2014. Vol. 15, N1. P. 15–24. DOI: 10.5714/CL.2014.15.1.015.
34. Kwak M. Microwave curing of carbon-epoxy composites: process development and material evaluation. PhD thesis. London: Imperial College London, Department of Aeronautics, 2016. 150 p. DOI: 10.25560/39284.
35. Zhou J., Li Y., Zhang M., Xu E. Effect of lay-up configuration on the microwave absorption properties of carbon fiber reinforced polymer composite materials. *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 26. Art. 101960. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101960.
36. Mikinka E., Siwak M. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of carbon-fibre-reinforced polymer composites — a topical review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32, iss. 19. P. 24585–24643. DOI: 10.1007/s10854-021-06900-8.
37. Ai J.-R., Li S., Vogt B. D. Increased strength in carbon-poly(ether ether ketone) composites from material extrusion with rapid microwave post processing. *Additive Manufacturing*. 2022. Vol. 60. Art. 103209. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103209.
38. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Морозов Б.Б., Насонов Ф.А. Кинетика разрушения при межслоевом сдвиге углепластика ВКУ-30 после воздействия СВЧ-электромагнитного поля. *Конструкции из композиционных материалов*. 2023. №1 (169). С. 28–34. DOI: 10.52190/2073-2562_2023_1_28.
39. Zlobina I.V., Bekrenev N.V., Morozov B.B., Nasonov F.A. Temperature effect of microwave heating of cured structural epoxy carbon filled plastic on interlayer shear stresses. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2024. Vol. 15, N4. P. 1043–1049. DOI: 10.1134/S2075113324700588.
40. Li Y., Li N., Zhou J., Cheng Q. Microwave curing of multidirectional carbon fiber reinforced polymer composites. *Composite Structures*. 2019. Vol. 212. P. 83–93. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.01.027.
41. Zhang J., Duan Y., Wang B., Zhang X. Interfacial enhancement for carbon fibre reinforced electron beam cured polymer composite by microwave irradiation. *Polymer*. 2020. Vol. 192. Art. 122327. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122327.
42. Galos J. Microwave processing of carbon fibre polymer composites: a review. *Polymers and Polymer Composites*. 2021. Vol. 29, N1. P. 1–12. DOI: 10.1177/0967391120903894.
43. Jackson J.D. *Classical Electrodynamics*. 3rd ed. New York: Wiley, 1998. 808 p. ISBN: 978-0-471-30932-1.
44. Thuery J. *Microwave: industrial, scientific, and medical applications*. Boston: Artech House Publishers, 1992. 475 p. ISBN: 0-89006-448-2.
45. Морозов Г.А., Морозов О.Г. Микроволновые технологии для нефтедобывающего комплекса. Труды 12-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (CriMiCo'2002). Севастополь. 2002. С. 28–31. ISBN 966-7968-12-X.
46. Морозов Г.А., Морозов О.Г., Самигуллин Р.Р., Насыбуллин А.Р., Шакиров А.С. Функционально адаптивные СВЧ-технологии в задачах переработки термопластических полимерных материалов. *Вестник Марийского государственного технического университета. Серия: Радиотехнические и инфокоммуникационные системы*. 2011. №3 (13). С. 13–24. ISSN: 1997-4655. EDN: OPXLAL.
47. Морозов Г.А., Морозов О.Г., Насыбуллин А.Р., Самигуллин Р.Р. Микроволновая обработка терморезактивных и термопластических полимеров. *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2011. Т. 14, №3. С. 114–121. ISSN: 1810-3189. EDN: OFYDFN.

Анализ влияния стеароилбензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных магниевыми и цинковыми солями пентаэритрита

Analysis of the effect of stearyl benzoylmethane on the thermal stability of PVC films stabilized with magnesium and zinc salts of pentaerythritol

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ, В.Е. СИТНИКОВА, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, К.А. РЫЖАНОВ

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, V.E. SITNIKOVA, V.G. KSENOFONTOV, K.A. RYZHANOV

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

lna@lti-gti.ru

Проведен комплекс термических тестов деструкции ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка, а также стеароилбензоилметаном, включенным в рецептуру в качестве со-стабилизатора.

Ключевые слова: поливинилхлорид, деструкция, стабилизация, стеароилбензоилметан, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния
A complex of thermal degradation tests of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates, as well as stearyl benzoylmethane, included in the formulation as a co-stabilizer, was carried out.

Keywords: polyvinyl chloride, destruction, stabilization, stearylbenzoylmethane, zinc pentaerythritate, magnesium pentaerythritate

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-12-16

Введение

В научно-технической литературе, касающейся вопросов стабилизации ПВХ, в качестве синергетиков для смешанных металлических стабилизаторов часто указывают такой класс химических соединений, как β-дикетоны. В промышленности чаще всего используются два соединения из этого класса: дибензоилметан и стеароилбензоилметан. Подробный анализ дибензоилметана в качестве синергической добавки для стабилизатора на основе пентаэритритатов магния и цинка был приведен в предыдущей публикации [1], а в данной работе рассмотрен стеароилбензоилметан и его влияние на термическую стабильность ПВХ-пленок.

Стеароилбензоилметан, или 1-фенил-1,3-эйкозандион, имеет молекулярную массу, равную 386,63 а.е.м., представляет собой желтовато-белый порошок с запахом стеариновой кислоты, растворимый в большинстве органических растворителей [2]. Получают его в составе смеси β-дикетонов при конденсации ацетофенона и метилстеарата по Кляйзену [3, 4]. Также можно найти описание получения СБМ методом кристаллизации, включающим конденсацию ацетофенона, метилстеарата и метоксида натрия, в результате чего получается продукт лилейно-белого цвета с более высоким выходом и сниженными производственными затратами [5].

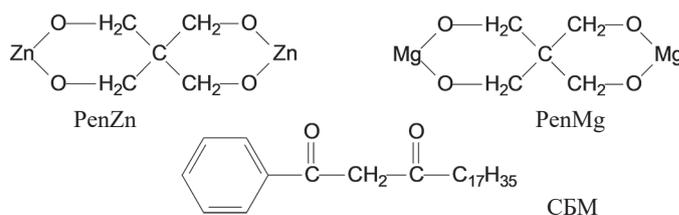
Возможность использования данного соединения в переработке ПВХ обусловлена низкой температурой плавления, составляющей от плюс 56°C до плюс 61°C, и высокой температурой кипения, равной 300°C (при 21 мм ртутного столба). Это позволяет стеароилбензоилметану стабильно присутствовать в реакционной среде расплава ПВХ, перерабатываемого в диапазоне температур от плюс 140°C до плюс 210°C.

Стеароилбензоилметан действует как вторичный стабилизатор, взаимодействуя с основными стабилизаторами для повышения термостойкости ПВХ. Он особенно эффективен в композициях, содержащих кальций/цинк, которые обычно используются в качестве основных стабилизаторов при производстве ПВХ [6].

Условия проведения эксперимента

Материалы

Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки ПВХ-С-5868-ПЖ с константой Фикентчера 58±1 был поставлен АО «Каустик» (Россия), пентаэритритат цинка (PenZn), пентаэритритат магния (PenMg) и стеароилбензоилметан предоставлены ООО «Интернешнл Пластик Гайд» (Россия).



Окисленный полиэтиленовый воск ПЛВО-272 был получен от компании ООО «ИНХИМТЕК» (Россия).

Подготовка солей пентаэритрита

Полученные образцы пентаэритритата цинка и пентаэритритата магния дополнительно измельчали в шаровой мельнице, после чего проводили просев измельченных порошков на аналитической просеивающей машине Retsch AS 200 basic (Retsch GmbH, Германия) для получения фракции ниже 63 мкм.

Получение образцов ПВХ-пленок

Порошковую ПВХ-композицию смешивали в лопастном миксере при скорости 1000 об/мин в течение двух минут до температуры разогрева 85°C в соответствии с рецептурой, представленной в табл. 1. Затем 100,0 г полученной смеси вводили в зазор между валов лабораторных вальцов Polymix 250 и вальцевали при температуре 185±2 °C и скорости вращения валков 20 об/мин в течение двух минут.

Толщина полученных пленок равна 450±10 мкм.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

Образец	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	PenZn	PenMg	SBM	ПЛВО-272
Образец 1.1	100,0	3,00	0,00	0,00	0,20
Образец 1.2	100,0	3,00	0,00	0,50	0,20
Образец 1.3	100,0	3,00	0,00	1,00	0,20
Образец 2.1	100,0	0,00	3,00	0,00	0,20
Образец 2.2	100,0	0,00	3,00	0,50	0,20
Образец 2.3	100,0	0,00	3,00	1,00	0,20

Методы тестирования

Первоначальный цвет полученных пленок был определен с использованием прибора Color Reader Pro (Data Color, Китай) в цветовом пространстве CIELab по методике, изложенной в ГОСТ

P 71216-2024. В цветовом пространстве CIELab значение светлоты задано координатой L (изменяется от 0 до 100, то есть от самого темного до самого светлого), хроматическая составляющая – двумя декартовыми координатами а и b. Первая обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого (минус 128) до красного (плюс 127), вторая – от голубого (минус 128) до желтого (плюс 127).

Полученные координаты цвета (L*, a* и b*) использовали для расчета индекса пожелтения (YI E313 по стандарту ASTM E313), как параметра, наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок.

Статическую термическую стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определяли в термостате в диапазоне температур от плюс 170°C до плюс 210°C. Каждый образец ПВХ-пленки размером 40×40 мм был завернут в фольгу и уложен в термостат. Через каждые пять минут один из образцов вынимали из термостата. Общее время термостатирования – 30 минут. Деструкцию оценивали по изменению цвета термостатированных образцов.

Динамическую термическую стабильность определяли при обработке композиции на вальцах (диаметр валков равен 180 мм, зазор – 100 мкм, фрикция – 1:1) при температуре 185±2 °C и скорости вращения валков 20 об/мин. Образец порошковой композиции пластицировали на вальцах, и через каждые пять минут снимали образец пленки размером 40×40 мм. Толщина полученных пленок равна 450±10 мкм. Тест проводили в течение 30 минут. Деструкцию оценивали тем же методом, что и при статическом тесте.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием прибора DSC 204 Phoenix (Netsch, Германия) в среде азота, неизотермическим методом, при котором изменение массы определяли при постепенном нагреве образца с шагом 10°C в минуту до 900°C. Образец получали вырубкой холодным штампом.

ИК-Фурье спектроскопию проводили с применением прибора Tensor 27 (Bruker, США)

Результаты и обсуждение

Первоначальный цвет и внешний вид образцов

На первом этапе эксперимента был проведен анализ внешнего вида образцов ПВХ-пленок, полученных на лабораторных вальцах. Было отмечено, что пленки из первой серии, стабилизированные пентаэритритатом цинка, обладают значительной мутностью, в отличие от образцов из второй серии пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния.

Результаты измерения первоначального цвета полученных пленок приведены в табл. 2. По приведенным данным можно судить о том, что введение стеароилбензоилметана (СБМ) в количестве 1,0 м.ч. в рецептуру с пентаэритритатом цинка (образец 1.2) приводит к заметному снижению желтизны образца до YI = 20,9, что может указывать на активный процесс первичной стабилизации ПВХ: замещение элиминирующихся атомов хлора на молекулы СБМ. Дальнейшее увеличение дозировки до 2 м.ч. приводит к резкому пожелтению пленки (образцы 1.3 и 2.3). Введение стеароилбензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом магния, не показало заметного влияния на первоначальный цвет.

Таблица 2. Оптические характеристики ПВХ-плёнок, полученных с использованием различных систем стабилизации.

Образец	L*	a*	b*	YI
Образец 1.1	84,19	-0,24	8,31	23,05
Образец 1.2	85,45	-0,04	7,11	20,90
Образец 1.3	84,94	-0,58	8,08	22,25
Образец 2.1	84,91	-0,44	9,59	25,04
Образец 2.2	81,89	-0,93	9,34	24,67
Образец 2.3	83,17	-1,44	9,86	24,96

Динамическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены кривые термомеханической деструкции на лабораторных вальцах для первой и второй серии образцов. Данный тест максимально точно моделирует условия переработки ПВХ-рецептур каландровым методом.

Лучшие результаты по перерабатываемости материала при сдвиговом воздействии показал образец 1.2, стабилизированный пентаэритритатом цинка с добавлением 1,0 м.ч. СБМ. Введение СБМ

позволяет заметно улучшить термомеханическую стабильность, что выражается в незначительном пожелтении ПВХ-пленок. Увеличение дозировки СБМ до 2,0 м.ч. (образец 1.3) со временем приводит к ускорению процесса деструкции в сравнении с образцом 1.2, но для данной рецептуры все еще наблюдается более высокая термостабильность, чем для рецептуры, содержащей только пентаэритритат цинка (образец 1.1).

В случае с рецептурами, стабилизированными пентаэритритатом магния, мы видим, что введение стеароилбензоилметана также оказывает положительное влияние на термическую стабильность и, соответственно, на цвет получаемых образцов. Однако данное влияние слабо изменяется при увеличении дозировки стеароилбензоилметана.

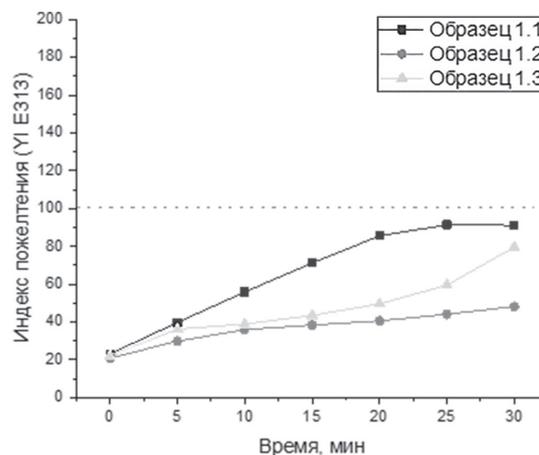


Рис. 1. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе динамического термического теста.

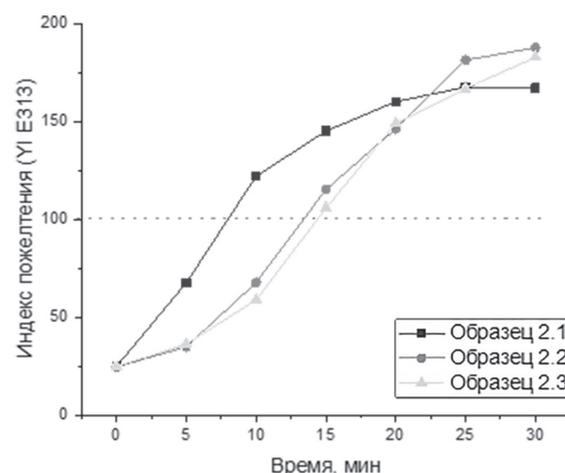


Рис. 2. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе динамического термического теста.

Приведенные выше данные позволяют говорить о каталитическом влиянии хлорида цинка (кислоты Льюиса) на активность стеароилбензоилметана в качестве первичного стабилизатора ПВХ. В отсутствие катализатора (вторая серия образцов) СБМ вступает в реакцию замещения неактивно. Насыщенный оранжево-красный цвет получаемых пленок (образцы 2.1–2.3) отражает большое количество сопряженных двойных связей в макромолекуле ПВХ и, соответственно, низкую эффективность данной синергической пары в роли первичного стабилизатора. Несмотря на изменение окраски, материал не прилипал к поверхности валов до 30-й минуты теста, и его образцы считали достаточно термостабильными, поскольку активная деструкция ПВХ приводит к резкому увеличению адгезии материала к металлу и преждевременному окончанию теста.

Однако тот факт, что все образцы второй серии дошли до окончания динамического термического теста, в целом свидетельствует о хорошей стабилизации ПВХ благодаря реализации вторичных механизмов – связыванию выделяющихся атомов хлора и поглощению соляной кислоты.

Статическая термическая стабильность

На рис. 3 представлены кривые динамики статической термической деструкции тестируемых образцов ПВХ-пленок.

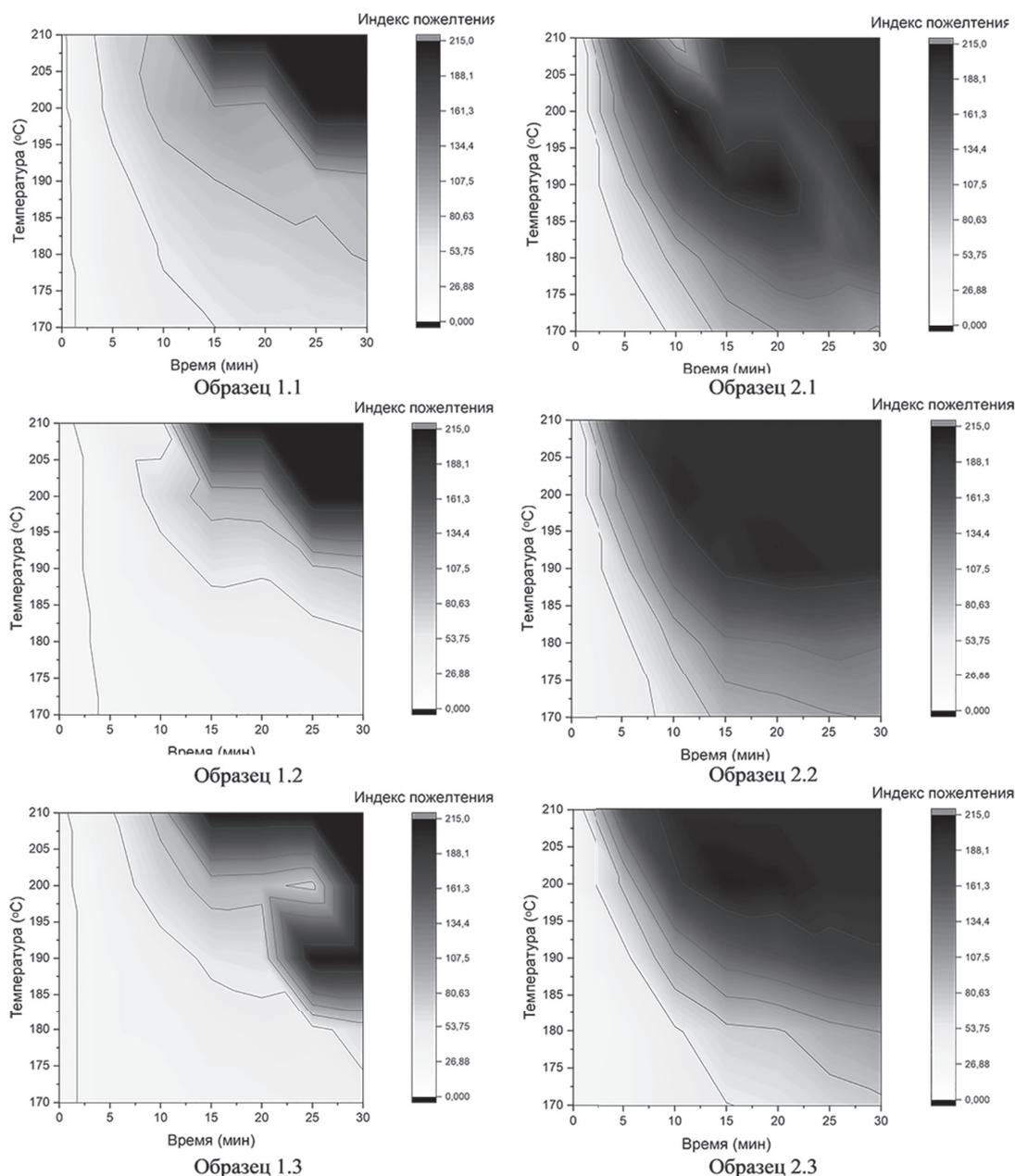


Рис. 3. Динамика деструкции ПВХ-пленок в ходе статического термического теста.

По результатам статического термического теста можно сделать вывод, что введение стеароилбензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритом цинка, оказывает значительное влияние на термическую стабильность ПВХ-композиции, что выражается в увеличении периода термической обработки с сохранением удовлетворительного цвета образцов пленок для образцов 1.2 и 1.3. Также стоит отметить, что увеличение дозировки СБМ с 1,0 до 2,0 м.ч. приводит к появлению «цинковых горелок» (образованию коллоидного углерода) при более низких температурах. Вероятно, это связано со способностью СБМ под воздействием хлорида цинка вступать в реакцию С-алкилирования, что на ранних стадиях процесса деструкции улучшает первоначальный цвет – сокращает количество полиеновых последовательностей, а в дальнейшем ускоряет процесс деградации ПВХ за счет более быстрой генерации хлорида цинка. Проблемой данной реакции является тот факт, что СБМ в данном случае вступает в реакцию с макромолекулой ПВХ до образования радикала за счет элиминирования HCl.

Введение СБМ в систему, стабилизированную пентаэритритом магния, также положительно влияет на первоначальный цвет. Увеличение дозировки в данном случае увеличивает длительность периода термической стабильности полимера. Это может говорить о том, что без каталитического воздействия кислоты Льюиса СБМ начинает вступать в реакцию менее активно, и увеличить его эффективность можно только за счёт повышения концентрации.

Термогравиметрический анализ

На рис. 4–7 представлены зависимости потери массы образцов и изменения скорости потери массы испытанных ПВХ-пленок от температуры: ТГА- и ДТГ-кривые.

Анализ данных ТГА показывает, что введение стеароилбензоилметана незначительно влияет на динамику потери массы полимера в процессе термической деструкции.

На ДТГ-кривых образцов (рис. 5), стабилизированных пентаэритритом цинка (первая серия), видно, что введение стеароилбензоилметана снижает температуру начала деструкции ПВХ-композиции на 3,0°C (образец 1.2) и на 5,0°C (образец 1.3), а также снижает по сравнению с образцом 1.1 энергию активации процесса деструкции на 13,0% для образца 1.2 и на 18,0% для образца 1.3 (табл. 3). Это можно связать со способностью СБМ под воздействием кислот Льюиса вместо реакции замещения отщепившегося Cl вступать в реакцию С-алкилирования с выделением HCl, что приводит к ускорению процесса деструкции [8].

Иная картина течения процесса деструкции наблюдается при введении СБМ в ПВХ-композицию, стабилизированную пентаэритритом магния. Происходит снижение температуры начала деструкции, однако энергия активации реакции деструкции ПВХ не испытывает такого значительного изменения, как в случае с первой серией образцов. Это может быть следствием того, что без каталитического воздействия хлорида цинка СБМ начинает вступать преимущественно в реакцию замещения выделяющегося хлора,

и увеличение его дозировки с 1,0 м.ч. до 2,0 м.ч. улучшает показатели термической стабильности.

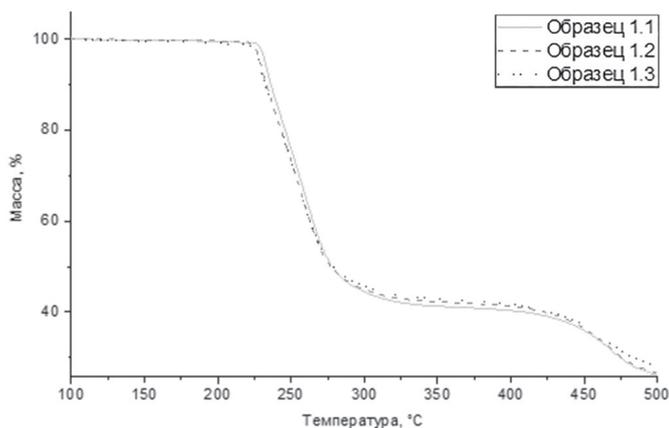


Рис. 4. ТГА-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (первая серия).

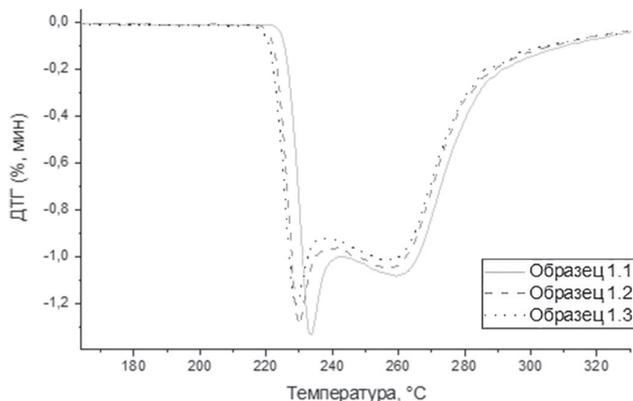


Рис. 5. ДТГ-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (первая серия).

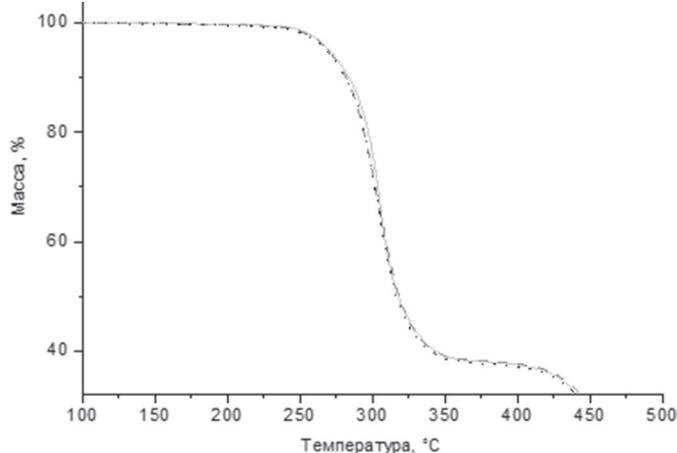


Рис. 6. ТГА-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (вторая серия).

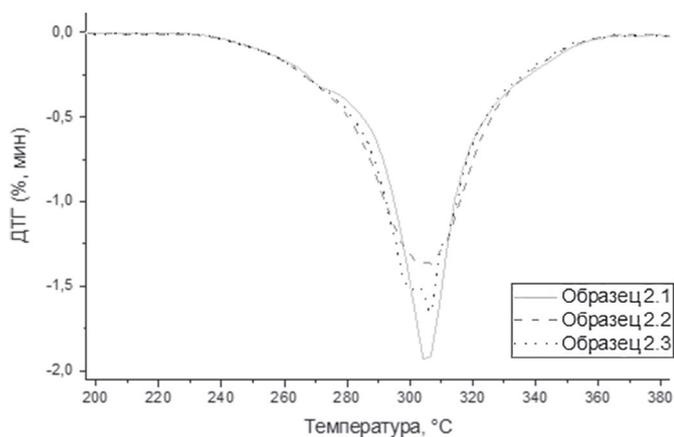


Рис. 7. ДТГ-кривые образцов ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния (вторая серия).

Таблица 3. Результаты неізотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала деструкции, °С	Температура максимальной скорости деструкции на первой ступени, °С	Энергия активации реакции деструкции ПВХ, кДж
Образец 1.1	220,1	233,4	154,24
Образец 1.2	216,9	230,1	133,73
Образец 1.3	215,0	229,0	126,20
Образец 2.1	230,0	304,7	152,03
Образец 2.2	225,4	305,8	143,21
Образец 2.3	227,6	306,1	149,10

ИК-Фурье спектроскопия

Для более подробного анализа характера протекания процессов деструкции ПВХ-композиций, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка с добавлением СБМ, были получены ИК-Фурье спектры пропускания. Для того, чтобы иметь возможность количественного анализа спектров, образцы ПВХ-пленок подвергали горячему прессованию на термопресс-ламинаторе PRINTELLECT TPL-1304 (ММПО, Россия) при температуре 180°C и давлении прессования, равном 160,0 кПа, в течение 30 с. Полученные образцы пленок имели толщину 37 ± 2 мкм.

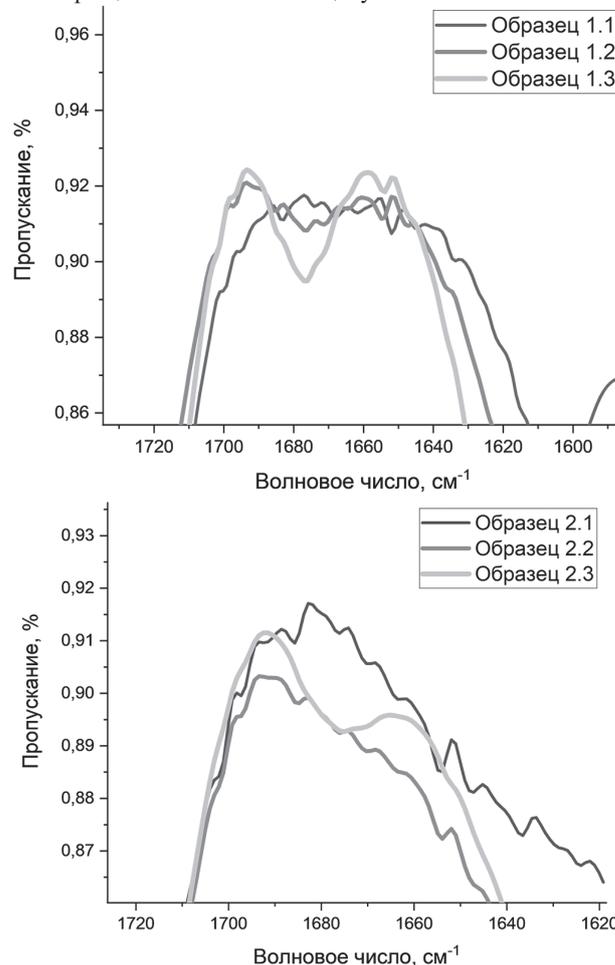


Рис. 8. ИК-Фурье спектры пропускания исследуемых образцов.

В ходе анализа ИК-Фурье спектров (рис. 8) наблюдается любопытная динамика изменения интенсивности пика в области 1678 см^{-1} , характеризующего вибрационные режимы растяжения кетона, сопряженного со связью $\text{C}=\text{C}$. Такая связь будет характерна для фрагмента макромолекулы ПВХ, с которой стеарилбензоилметан вступил в реакцию С-алкилирования. Соответственно, при равном количестве СБМ, вводимого в реакционную среду, мы наблюдаем большую интенсивность выбранный пика в образце ПВХ-рецептуры, стабилизированной пентаэритритом цинка (образец 1.3), по сравнению с образцом ПВХ-рецептуры, стабилизированной пентаэритритом магния (образец 2.3). Это может указывать на то, что катализирующее воздействие хлорида

цинка делает реакцию С-алкилирования более предпочтительной, нежели реакцию О-алкилирования.

Заключение

По результатам проведенного эксперимента можно сделать вывод о том, что введение стеароилбензоилметана в ПВХ-рецептуру, стабилизированную пентаэритритами цинка и магния, позволяет значительно улучшить первоначальный цвет образцов плёнок, подвергшихся термомеханическому воздействию.

Однако стоит отметить, что в присутствии кислоты Льюиса (в нашем случае – хлорида цинка) стеароилбензоилметан склонен вступать в реакцию С-О-алкилирования, которая значительно ускоряет процесс дегидрохлорирования, что отражается в резком снижении температуры начала деструкции и энергии активации данной реакции.

Если в реакционной среде кислота Льюиса отсутствует, то ввод СБМ почти не влияет на скорость протекания процесса деструкции.

Литература

1. Лавров Н.А., Белухичев Е.В., Ситникова В.Е., Ксенофонтов В.Г., Самсонова М.С. Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ плёнок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка // Пластические массы. 2024. №3. С. 19–22. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22.
2. Ben van Lierop, Laurence Castle, Alexandre Feigenbaum. Spectra for the Identification of Additives in Food Packaging / Ben van Lierop, Laurence Castle, Alexandre Feigenbaum. Berlin: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA. В. V. 1998. 534 с. ISBN: 9780792349860.
3. Шокова Э.А., Ким Д.К., Ковалев В.В. 1, 3-дикетоны. Синтез и свойства // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. №6. С. 773–847. EDN: TWQTPX.
4. Patent N CN102491890A, Int. Cl. C08L 55/02 (2006.01), C08L 5/07 (2006.01), C08K 13/02 (2006.01). Preparation method of dibenzoylmethane and application of dibenzoylmethane in molding processing of thermoplastic resin: N 201110376357.6: register 23.11.2011: published 13.06.2012 URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/1e/98/74/76d85d971ec72f/CN102491890A.pdf> (Date of review.15.10.2025).
5. Patent N CN101531580A, Int. Cl. C07C 49/76 (2006.01), C07C 45/81 (2006.01), C07C 45/45 (2006.01). Crystallization method of stearylbenzoylmethane: N 200910116368.3: register 17.03.2009: published 16.09.2009 URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/eb/86/08527752a5cfcb/CN101531580A.pdf> (Date of review.05.10.2025).
6. Patent N EP0051334A1, Int. Cl. C08L 27/06 Heat-stabilized compositions of polyvinylchloride: N 81201180.7 : register 26.10.1981 : published 12.05.1982 Jean Guyaux – URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/f5/b3/2b/a2170c03fc6ef9/EP0051334A1.pdf> (Date of review.18.10.2025).
7. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Tellez M.M. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. I. Use of a β -diketones. // Journal of Applied Polymer Science. 1998. N68. P. 1–10. DOI:10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<11::AID-APP2>3.0.CO;2-Q.

Синтез устойчивых поливинилацетатных суспензий в присутствии оксиэтилированных нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ различной природы

Synthesis of stable polyvinyl acetate suspensions in the presence of oxyethylated water-insoluble surfactants of various natures

A.B. ШКОЛЬНИКОВ¹, И.А. ГРИЦКОВА¹, В.П. ЗУБОВ¹, В.Г. ЛАХТИН²,

A.M. ШУЛЬГИН¹, Е.С. КЛЮЖИН³, Д.Ю. БОРИСЕНКО¹, С.А. ГУСЕВ⁴, С.Н. ЧВАЛУН^{1,5,6}

A.V. SHKOLNIKOV¹, I.A. GRITSKOVA¹, V.P. ZUBOV¹, V.G. LAKHTIN²,

A.M. SHULGIN¹, E.S. KLYUZHIN³, D.Y. BORISENKO¹, S.A. GUSEV⁴, S.N. CHVALUN^{1,5,6}

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

² Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (АО «ГНИИХТЭОС»), Москва, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ), Москва, Россия

⁴ Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины имени академика Ю. М. Лопухина Федерального Медико-биологического Агентства» (ФГБУ ФНКЦ ФХМ им. Ю.М. Лопухина ФМБА России), Москва, Россия

⁵ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

⁶ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

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

² State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (JSC “GNIITEOS”), Moscow, Russia

³ All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center “Kurchatov Institute” (NRC “Kurchatov Institute” – VIAM), Moscow, Russia

⁴ Lopukhin Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency (Lopukhin FRCC PCM), Moscow, Russia

⁵ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences (ISPM RAS), Moscow, Russia

⁶ Kurchatov Institute National Research Center, Moscow, Russia

Sashka513@mail.ru

В работе впервые получены данные по изучению одностадийного синтеза поливинилацетатных (ПВА) суспензий в присутствии оксиэтилированных нерастворимых в воде кремнийорганических и углеводородных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что в присутствии таких ПАВ получаются устойчивые поливинилацетатные дисперсии с коэффициентами дисперсии D_w/D_n от 1,01 до 1,15 и диаметрами частиц от 0,25 до 0,85 мкм.

Ключевые слова: поливинилацетат, поливинилацетатные дисперсии, гетерофазная полимеризация, поверхностно-активные вещества, полимерные дисперсии, кремнийорганические ПАВ, углеводородные ПАВ, оксиэтилированные ПАВ

For the first time, data have been obtained on a single-stage synthesis of polyvinyl acetate (PVA) suspensions in the presence of oxyethylated water-insoluble organosilicon and hydrocarbon surfactants. It has been shown that in the presence of such surfactants, stable polyvinyl acetate dispersions with dispersion coefficients D_w/D_n from 0.01 to 1.15 and particle diameters from 0.25 to 0.85 microns are obtained.

Keywords: polyvinyl acetate, polyvinyl acetate dispersions, heterophase polymerization, surfactants, polymer dispersions, organosilicon surfactants, hydrocarbon surfactants, oxyethylated surfactants

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-17-22

Введение

Винилацетат широко используется для синтеза полимерных суспензий различного целевого назначения. Он отличается от других виниловых мономеров высокой реакционной способностью образующего им радикала, константой скорости передачи цепи на мономер, много большей, чем у стирола и метилметакрилата, и образованием в конце полимеризации разветвленного полимера. Винилацетат характеризуется высокой растворимостью в воде, примерно 2,5% (больше, чем у стирола – около 0,03%, и метилметакрилата – около 1,5%), возможностью гидролиза до уксусной кислоты и поливинилового спирта. Температура стеклования составляет

около 40°C у ПВА, у полистирола и полиметилметакрилата она равна примерно 100°C и 110°C соответственно [1].

В промышленности поливинилацетатные суспензии обычно получают методом эмульсионной полимеризации винилацетата с использованием персульфата калия в качестве инициатора. При этом возникают проблемы, связанные с необходимостью отвода тепла, неустойчивостью реакционной системы в процессе синтеза и гелевым эффектом, проявляющимся уже при низких конверсиях мономера. Не удается получить ПВА линейного строения с высокой молекулярной массой из-за существенных скоростей побочных реакций передачи цепи на полимер и мономер [2, 3].

Большое значение константы передачи цепи на мономер при полимеризации винилацетата объясняют участием в реакции передачи ацетоксильной группы. В результате отрыва атома водорода от ацетоксильной группы образуется новый радикал, который характеризуется меньшей реакционной способностью [4]. В этом случае скорость полимеризации снижается, а передача цепи на мономер приводит к преждевременному обрыву цепи. Поэтому поливинилацетат обычно имеет меньшую молекулярную массу, чем полиметилметакрилат и полистирол при тех же условиях [5, 6].

Решать возникающие проблемы пытались использованием ПАВ и инициаторов различной природы, с помощью радиационной полимеризации, позволяющей понизить температуру процесса до минус 40°C [7]. Тем не менее, разработать на этой основе удобный и технологичный процесс синтеза высокомолекулярного ПВА линейного строения до последнего времени не удавалось.

В серии работ [8–11], выполненных в области гетерофазной полимеризации стирола и метилметакрилата, было установлено, что одностадийный синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам и с диаметрами в широком интервале значений можно осуществить в присутствии нерастворимых в воде ПАВ. При этом отмечено, что высокая устойчивость полимерных суспензий сохраняется с ранних степеней конверсии, что обусловлено образованием на поверхности полимерных частиц толстого межфазного адсорбционного слоя из полимера и ПАВ. Мож-

но предположить, что при проведении полимеризации винилацетата в аналогичных условиях можно одностадийным способом синтезировать и устойчивые поливинилацетатные суспензии с узким распределением частиц по размерам. С учетом ранее сформулированных отличий винилацетата от других виниловых мономеров, казалось целесообразным использовать ПАВ, которые применяли для синтеза устойчивых полистирольных и полиметилметакрилатных суспензий.

Цель работы состояла в получении устойчивых поливинилацетатных дисперсий с узким распределением частиц по размерам в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических и углеводородных оксиэтилированных ПАВ линейного и разветвленно-го строения.

Экспериментальная часть.

В качестве ПАВ были использованы нерастворимые в воде оксиэтилированные кремнийорганические и углеводородные ПАВ различного строения, приведенные в таблице 1.

Кремнийорганические ПАВ ПДМС-ПЭО и П-483 были произведены ООО «Пента-91», Лапрол 6003 является продуктом фирмы ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОЭКМ и РРЕ 3110 – продукты фирмы Sigma Aldrich (США). В качестве мономера использовали винилацетат фирмы Aldrich с содержанием основного вещества ≥ 99%, в качестве инициатора – персульфат калия (ПСК) фирмы Sigma-Aldrich с содержанием основного вещества 99,9%. Винилацетат

Таблица 1. Характеристики веществ, используемых в качестве стабилизаторов.

№	Название	Структура	Молекулярная масса, г/моль
1	α,ω-бис[гидрокси-9-этоксипропил] олигодиметилсилоксан (ПДМС-ПЭО)		1560
2	Полиоксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер (П-483)		16082
3	Блок-сополимер окиси этилена с окисью пропилена (плюроник РРЕ 3110)		3500
4	Оксиэтилированное касторовое масло (ОЭКМ)		1300
5	Смесь оксиэтилированного касторового масла и изопропилового спирта, взятых при их объемном соотношении 1 : 1 (ОЭКМ+ИС)		1550
6	Продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена с глицерином и последующей блоксополимеризации с окисью этилена (Лапрол 6003), n = 72–87, m = 24–27		6000

очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме, а инициатор применяли без дополнительной очистки.

Измерение межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода проводили методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензостримере K-9 марки KRUSS (Германия).

Совместимость полимера с ПАВ оценивали оптическим методом по внешнему виду пленок, полученных из общих растворов компонентов. Растворы ПАВ и полимера готовили в общем растворителе (хлороформ или ацетон) с общей концентрацией 5 масс.%. Полученные растворы отливали на предметные стекла, предварительно очищенные в изопропанол в ультразвуковой ванне. После нанесения образцы выдерживали в закрытой чашке Петри для медленного испарения растворителя. По завершении испарения растворителя проводили визуальную оценку полученных покрытий. Пары «ПАВ–полимер» считали совместимыми, если образованная пленка была прозрачной и не проявляла опалесценции. Признаками несовместимости считали появление опалесценции, мутности или матовости пленки.

Кинетические закономерности гетерофазной полимеризации винилацетата изучали dilatометрическим методом [12]. Гетерофазную полимеризацию винилацетата проводили при разных объемных соотношениях мономерного раствора ПАВ и водной фазы (от 1:9 до 1:2 соответственно).

Концентрацию ПАВ варьировали в интервале от 0,5 до 3,0 масс.% в расчёте на мономер. Температура полимеризации составляла $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Средний диаметр частиц полимерной суспензии определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием анализатора размера частиц Zetasizer Nano-ZS фирмы Malvern (Великобритания), снабжённого гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм и мощностью источника света 5 мВт. Диапазон измерения частиц от 0,6 до 6000 нм. Угол детектирования рассеяния света 173° . Измерения проводили при комнатной температуре по методике, рекомендованной производителем, в автоматическом режиме.

Размер и морфологию поверхности полимерных микросфер исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе S-570 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств оксигетилированных кремнийорганических и углеводородных ПАВ. На рис. 1 представлены изотермы межфазного натяжения для каждого ПАВ, а их коллоидно-химические свойства приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коллоидно-химические характеристики исследуемых ПАВ.

№	ПАВ	$\sigma_{1,2}$, мН/м	$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^6$, моль/м ²	G , мН·м ² /моль	S_0 , Å ²	δ , нм
1	ПДМС-ПЭО	0,3	7,3	4,4	22,7	11,3
2	П-483	11,6	2,62	6,5	63,4	48,2
3	RPE 3110	14,1	4,44	2,5	36,4	15,6
4	ОЭКМ	18,3	1,61	6,8	103,2	4,2
5	ОЭКМ+ИС	8,6	2,22	9,3	74,8	4,2
6	Лапрол 6003	13,0	2,74	9,4	60,6	18,9

Видно, что все ПАВ снижают межфазное натяжение до низких значений и характеризуются высокой поверхностной активностью. Минимальное межфазное натяжение ($\sigma_{1,2}$), равное 0,3 мН/м, достигается при использовании α, ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]олигодиметилсилоксана (ПДМС-ПЭО). Этот ПАВ харак-

теризуется высокой адсорбцией ($\Gamma_{\text{макс}}$) $7,3 \cdot 10^6$ моль/м² и наименьшим значением площади (S_0), равной 22,7 Å², что свидетельствует о высокой плотности упаковки ПАВ в межфазном слое. Полиоксисиланорганиксоксановый блоксополимер (П-483) имеет наибольшую толщину межфазного слоя (δ), которая составляет 48,2 нм. Среди углеводородных ПАВ минимальное межфазное натяжение характерно для смеси оксигетилированного касторового масла с изопропиловым спиртом (ОЭКМ+ИС) – 8,6 мН/м. При отсутствии изопропилового спирта оксигетилированное касторовое масло имеет намного большее значение $\sigma_{1,2}$ и обладает заметно меньшей поверхностной активностью. Лапрол 6003 и ОЭКМ+ИС характеризуются высокими значениями поверхностной активности (G), равными 9,3 и 9,4 мН·м²/моль соответственно.

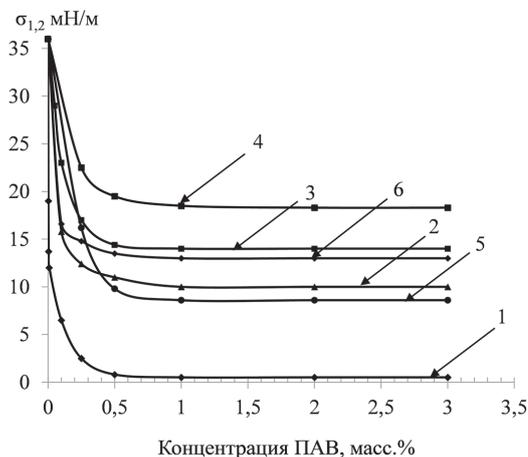


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ/вода: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – RPE3110, 4 – ОЭКМ, 5 – ОЭКМ + ИС, 6 – Лапрол 6003.

Кинетические кривые конверсия–время приведены на рис. 2. Видно, что они имеют типичный для гетерофазной полимеризации вид, характеризуются практически одинаковой стационарной скоростью полимеризации и различаются только значениями индукционного периода.

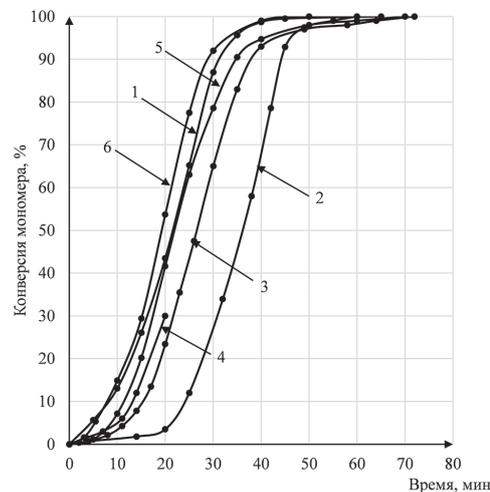


Рис. 2. Кинетические кривые конверсия–время, полученные при полимеризации винилацетата в присутствии оксигетилированных ПАВ: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – RPE3110, 4 – ОЭКМ (образуется коагулом), 5 – ОЭКМ+ИС, 6 – Лапрол 6003. Температура полимеризации 60°C , концентрация инициатора персульфата калия (ПСК) – 1 масс.% в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы 1:9.

Таблица 3. Характеристики полимерных суспензий полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ.

№	ПАВ	Концентрация ПАВ	Скорость полимеризации, $W \cdot 10^6$, моль/л·с	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулом
1	ПДМС-ПЭО	1	7,8	0,40	1,02	отсутствует
2	П-483	1	7,5	0,65	1,10	отсутствует
3	RPE3110	1	7,8	0,55	1,07	отсутствует
4	ОЭКМ	1	–	–	–	есть
5	ОЭКМ + ИС	1	7,6	0,35	1,01	отсутствует
6	Лапрол 6003	3	7,5	0,35	1,04	отсутствует

Увеличение индукционного периода наблюдается при полимеризации винилацетата в присутствии П-483, что, по-видимому, объясняется необходимостью диффузии радикала для взаимодействия с мономером через толстый адсорбционный слой ПАВ.

Все синтезированные поливинилацетатные суспензии, полученные в присутствии ПДМС-ПЭО, П-483, РРЕЗ110, ОЭКМ+ИС и лапрола 6003, были агрегативно устойчивы и характеризовались узким распределением частиц по размерам с коэффициентом полидисперсности D_w/D_n около 1,05 (табл. 3). Диаметры частиц составляли от 0,25 до 0,65 мкм и были значительно выше наблюдаемых в присутствии растворимых в воде ПАВ при прочих равных условиях [13]. В присутствии оксэтилированного углеводородного ПАВ (Лапрол 6003) поливинилацетатная устойчивая реакционная система была получена при концентрации ПАВ, равной 3 масс.%. в расчете на мономер. Поливинилацетатная суспензия, полученная в присутствии ОЭКМ без изопропилового спирта, была неустойчива и содержала коагулюм.

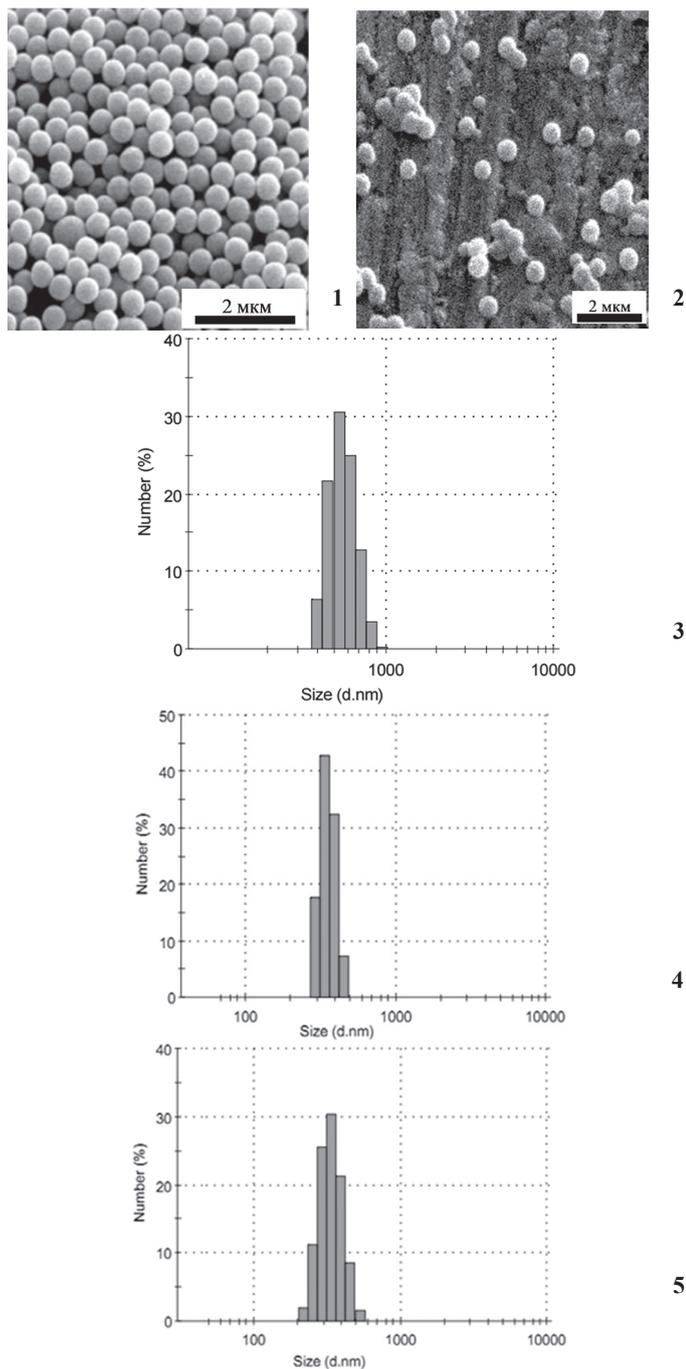


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам и микрофотографии полимерных суспензий, полученных при полимеризации винилацетата в присутствии ПАВ: 1 – ПДМС-ПЭО, 2 – П-483, 3 – РРЕЗ110, 4 – ОЭКМ+ИС, 5 – Лапрол 6003. Температура полимеризации 60°C, концентрация инициатора (ПСК) – 1 масс.% в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы 1:9.

Полученные данные позволили предположить, что совместимость ПАВ и полимера влияет на устойчивость поливинилацетатных суспензий, и это влияние проявляется уже на стадии формирования межфазного адсорбционного слоя (МАС). При хорошей совместимости полимера и ПАВ можно ожидать образования смешанного адсорбционного слоя, тогда как при несовместимости – формирование доменной или послойной структуры, в которой чередуются области, обогащённые ПАВ или полимером. Характер формирования МАС, в свою очередь, определяет его способность обеспечивать прочность и эластичность слоя, необходимого для стабильности полимерных частиц и капель мономера. Таким образом, наряду с поверхностной активностью, совместимость ПАВ и полимера также можно рассматривать как один из ключевых факторов, влияющих на устойчивость и формирование частиц полимерных суспензий.

Для прогнозирования совместимости и растворимости веществ используют параметры растворимости Хансена [14]. Данный метод основан на более общей концепции параметра растворимости Гильдебранда, который связывает способность веществ к взаимному растворению с их общей энергией когезии – энергией, необходимой для испарения вещества и преодоления межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе.

Хансен развил этот подход, предложив разделить общую энергию когезии на три независимых составляющих, отражающих вклад различных типов межмолекулярных сил. Дисперсионная компонента δ_D количественно характеризует вклад сил дисперсионного (лондоновского) взаимодействия, обусловленного флуктуациями электронных облаков. Данный тип взаимодействия является универсальным и проявляется между любыми атомами и молекулами. Полярная компонента δ_p отражает вклад полярных (ориентационных и индукционных) взаимодействий, обусловленных наличием у молекул постоянных и/или индуцируемых дипольных моментов. Величина этой компоненты, как правило, возрастает с увеличением полярности вещества. Компонента водородных связей δ_H оценивает вклад в общую энергию когезии, связанный с образованием донорно-акцепторных водородных связей.

Таким образом, тройка чисел $\delta_D, \delta_p, \delta_H$ задает расположение атомов и молекул вещества в трехмерном пространстве параметров растворимости, что позволяет количественно оценивать его способность к взаимодействию с другими веществами.

В табл. 4 представлены параметры растворимости для ПВА [15], полиэтиленоксидных (ПЭО) [16], полипропиленоксидных (ППО) [17] и полидиметилсилоксановых (ПДМС) [18] фрагментов, входящих в состав ПАВ. Анализ этих данных позволяет прогнозировать их совместимость с растворителями, пластификаторами и другими полимерами.

Таблица 4. Параметры растворимости ПВА, ПЭО, ППО, ПДМС.

Полимер	δ_D	δ_p	δ_H
ПВА	20,9	11,3	9,6
ПЭО	17,0	10,7	8,9
ППО	16,3	4,7	7,4
ПДМС	15,9	0,1	4,7

Сравнительный анализ значений параметров растворимости, приведенных в табл. 4, наглядно демонстрирует их взаимосвязь с химической структурой полимера.

Параметр растворимости поливинилацетата (ПВА) обладает наиболее высокими значениями всех трёх компонент, что отражает наличие в структуре ПВА как полярных ацетатных групп, так и способности к образованию водородных связей. Это указывает на его совместимость с высокополярными растворителями.

Полиэтиленоксид и полипропиленоксид, как фрагменты ПАВ, демонстрируют сходные значения компоненты водородных связей (δ_H) параметра растворимости, однако ППО имеет более низкое значение полярной компоненты (δ_p). Наличие метильной группы в ППО несколько снижает значения дисперсионной и полярной компонент по сравнению с ПЭО.

Особенностью ПДМС, в отличие от других описанных фрагментов ПАВ, является то, что значение полярной компоненты (δ_p) его параметра растворимости близко к нулю. Это характерно для непо-

лярных соединений, а низкие значения δ_D и δ_H подчеркивают его выраженную гидрофобность и химическую инертность.

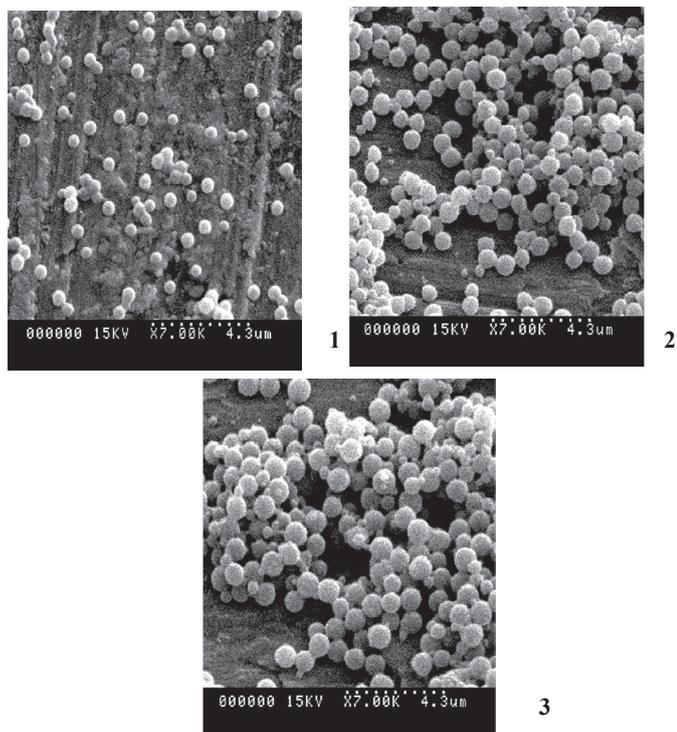


Рис. 4. Микрофотографии частиц, полученных при полимеризации винилацетата в присутствии П-483. Температура полимеризации 60°C, концентрация инициатора (ПСК) и ПАВ 1 масс.%. в расчёте на мономер, объёмное соотношение мономерный раствор ПАВ / водная фаза: 1 – 1:9; 2 – 1:6; 3 – 1:4.

Это объясняет его несовместимость с водой и многими полярными органическими веществами.

Основным преимуществом метода Хансена является возможность не только описать, но и предсказать поведение полимерных систем. На основе данных, представленных в табл. 4, можно сделать ряд выводов о совместимости рассматриваемых полимеров.

Значительное различие в параметрах растворимости Хансена между поливинилацетатом (ПВА) и полидиметилсилоксаном (ПДМС) наблюдается, прежде всего, в значениях полярной составляющей, и в меньшей степени в других. Следовательно, можно с высокой долей уверенности прогнозировать полную несовместимость этих полимеров в расплаве или в общем растворителе.

В то же время значения компонентов параметра растворимости ПАВ находятся в значительно большей близости к значениям параметров полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО), особенно по полярной компоненте. Это указывает на их потенциальную совместимость и возможность образования гомогенных смесей при определенных условиях.

Для проверки прогнозируемых результатов было проведено исследование совместимости оптическим методом.

Оценка совместимости ПАВ и полимера по оптическим свойствам показала, что плёнки, полученные из смесей поливинилацетата с Лапролом 6003 и ОЭКМ, во всём диапазоне составов оставались прозрачными и однородными. Это указывает на хорошую совместимость данных ПАВ с полимером. Вероятно, их совместимость связана с высоким сродством полиэтиленоксидных и ацетатных групп полимера и возможностью образования водородных связей между ПАВ и поливинилацетатом. В случае кремнийорганических ПАВ, таких как П-483 и ПДМС–ПЭО, несмотря на наличие полиэтиленоксидных блоков, близких по полярности к поливинилацетату, во всех композициях формировались матовые и непрозрачные плёнки, что свидетельствует о несовместимости ПАВ

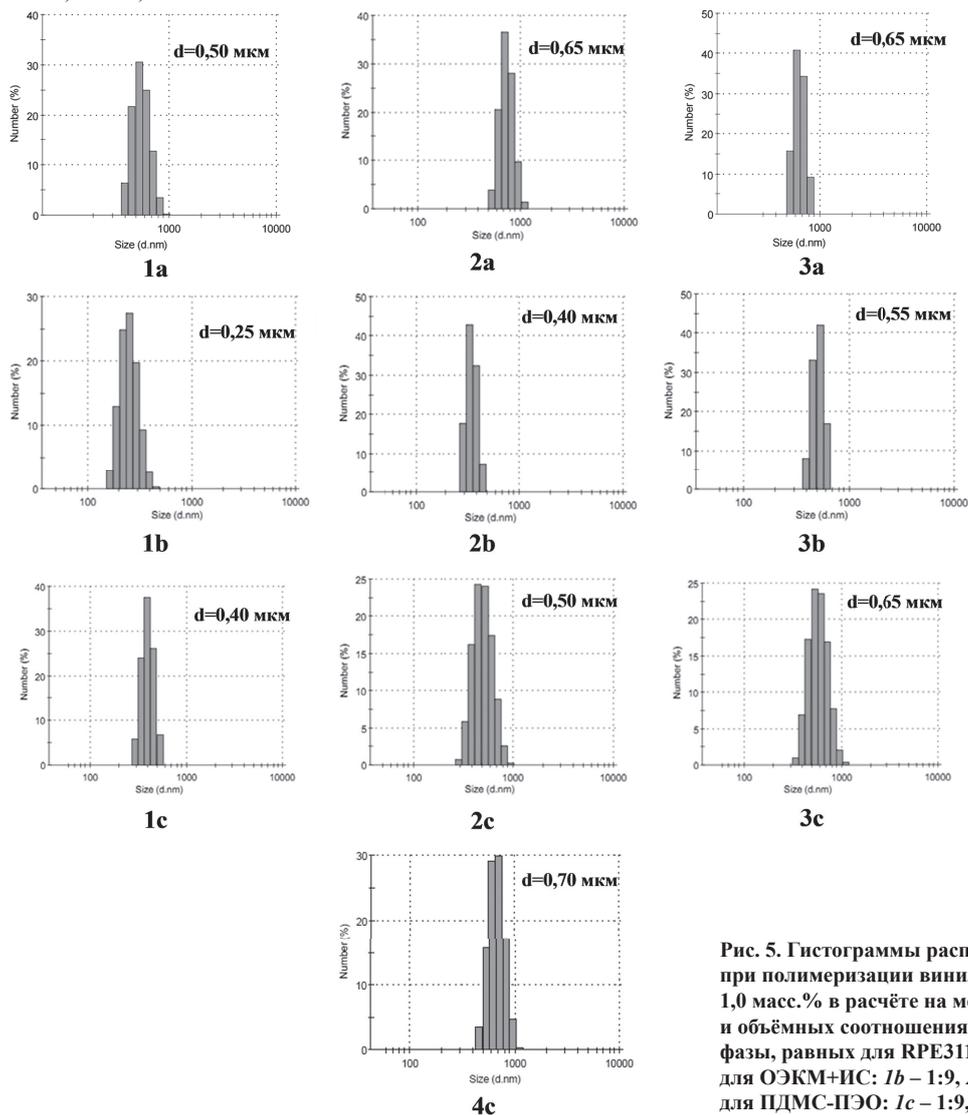


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные при полимеризации винилацетата при концентрации ПСК, равной 1,0 масс.%. в расчёте на мономер, температуре полимеризации 60°C и объёмных соотношениях мономерного раствора ПАВ и водной фазы, равных для РРЕ3110: 1a – 1:9, 2a – 1:6, 3a – 1:4; для ОЭКМ+ИС: 1b – 1:9, 2b – 1:6, 3b – 1:4; для ПДМС–ПЭО: 1c – 1:9, 2c – 1:6, 3c – 1:4, 4c – 1:2.

с полимером. Таким образом, среди рассмотренных систем несовместимость наблюдается преимущественно для смесей, содержащих кремнийорганические ПАВ.

Чтобы исключить влияние растворителя на морфологию плёнок, использовали два растворителя с различной полярностью — ацетон и хлороформ. Независимо от выбранного растворителя, морфология и оптические свойства полученных плёнок оставались неизменными. Это подтверждает сделанный вывод о том, что наблюдаемые различия в прозрачности и гомогенности систем обусловлены взаимодействием ПАВ и полимера, а не влиянием растворителя.

Влияние объемного соотношения мономерный раствор ПАВ / водная фаза и концентрации ПАВ на скорость полимеризации и свойства полимерных суспензий представлены на рис. 4 и 5 и в табл. 5.

Все суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам. С увеличением содержания мономера возрастает средний диаметр поливинилацетатных частиц. Наибольший размер 0,85 мкм был получен в присутствии ПАВ разветвлённого строения П-483. Устойчивые поливинилацетатные суспензии при концентрации ПАВ, равной 0,5 масс.% в расчете на мономер, были получены в присутствии ОЭКМ+ИС. В присутствии оксиэтилированных кремнийорганических ПАВ удалось получить агрегативно устойчивые поливинилацетатные суспензии с содержанием полимера около 33% (объёмное соотношение мономерного раствора ПАВ и водной фазы равно 1 к 2).

Таблица 5. Характеристики поливинилацетатных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ.

Объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/водная фаза	Концентрация ПАВ	Средний диаметр частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n
ПДМС-ПЭО			
1:9	1	0,40	1,02
1:6	1	0,50	1,06
1:4	1	0,65	1,10
1:2	1,5	0,70	1,07
П-483			
1:9	1	0,65	1,10
1:6	1	0,75	1,09
1:4	1	0,85	1,15
RPE 3110			
1:9	1	0,55	1,07
1:6	1	0,65	1,05
1:4	1	0,65	1,02
ОЭКМ+ИС			
1:9	0,5	0,25	1,06
1:6	0,5	0,40	1,08
1:4	0,5	0,55	1,10

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в присутствии оксиэтилированных кремнийорганических и углеводородных нерастворимых в воде ПАВ могут быть получены агрегативно устойчивые поливинилацетатные суспензии с узким распределением частиц диаметром до 0,85 мкм по размерам.

Такие ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, несовместимы с образующимся полимером и формируют на поверхности его частиц прочный межфазный адсорбционный слой. Эти результаты подтверждают гипотезу о том, что устойчивость поливинилацетатных суспензий во многом определяется влиянием совместимости ПАВ и полимера и также может рассматриваться как один из ключевых факторов, влияющих на формирование полимерных частиц.

Литература

- Линдеман М. Полимеризация виниловых мономеров. Пер. с англ. М.: Химическая энциклопедия. 1973. С. 24–38.
- Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. С. 47–62.
- Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т. Химическая технология полимеров и композитов: учебное пособие. Минск: БГТУ. 2013. С. 169–199. ISBN 978-985-530-276-7.
- Moad G., Solomon D. H. The Chemistry of Radical Polymerization. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. 2006. 632 p. ISBN 978-0-08-044288-4.
- Odian G. Principles of Polymerization. 4th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2004. 812 p. ISBN 978-0-471-27400-1.
- Hutchinson R. A., Gilbert R. G. Emulsion polymerization kinetics // Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20, N4. P. 699–739. DOI: 10.1016/0079-6700(94)00002-1.
- Stannett V.T., Challa R.R., Drew J.H., Stahel E.P. The Radiation Induced Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate // Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate / ed. by M.S. El Aasser, J.W. Vanderhoff. Dordrecht: Springer. 1981. P. 173–189. ISBN 978-94-009-8116-4. DOI: 10.1007/978-94-009-8114-0_9.
- Gritskova I.A., Ezhova A.A., Chalykh A.E. [et al.] Synthesis of polymer microspheres of different diameters in the presence of carbofunctional organosilicon surfactants // Colloid and Polymer Sci. 2021. Vol. 299. P. 823–833. DOI: 10.1007/s00396-020-04805-2.
- Gostenin V. B., Shulgin A.M., Shikhovtseva I.S. [et al.] Effect of Molecular Architecture of Surface-Active Organosilicon Macromers on Their Colloidal Properties in Relation to Heterophase Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate // Physchem. 2024. Vol. 4, N1. P. 78–90. DOI: 10.3390/physchem4010006.
- Gritskova I. A., Prokopov N.I., Ezhova A.A. [et al.] New Approaches to the Synthesis and Stabilization of Polymer Microspheres with a Narrow Size Distribution // Polymers. 2023. Vol. 15, №11. P. 2464–2482. DOI: 10.3390/polym15112464.
- Gritskova I.A., Malakhova Yu.N., Kopylov V.M. [et al.] Organosilicon Surfactants: Effects of Structure on the Kinetics of Heterophase Polymerization of Methyl Methacrylate and Behavior in Langmuir Films on the Surface of Water // Polymer Science. Series B. 2015. Vol. 57, N6. P. 560–566. DOI: 10.1134/S1560090415060068.
- Зубов В.П., Прокопов Н.И., Черкасов В.Р. [и др.] Лабораторный практикум по курсу «Основы физики и химии полимеров». М.: МИТХТ. 2001. 51 с.
- French D.M. Mechanism of vinyl acetate emulsion polymerization // Journal of Polymer Science. 1958. Vol. 32, N125. P. 395–411.
- Hansen C.M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor Francis Group. 2007. 544 p.
- Lindvig T., Michelsen M.L., Kontogeorgis G.M. A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters // Fluid Phase Equilibria. 2002. Vol. 203, N1–2. P. 247–260.
- Özdemir C., Güner A. Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems. I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43, N7. P. 3068–3093. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.02.022.
- Bentz K.C., Walley S.E., Savin D.A. Solvent effects on modulus of poly(propylene oxide)-based organogels as measured by cavitation rheology // Soft Matter. 2016. Vol. 12. DOI: 10.1039/c6sm00431h.
- Perarnau Ollé E., Casals-Terré J. Hansen Solubility Parameters (HSPs): A Reliable Tool for Assessing the Selectivity of Pristine and Hybrid Polymer Nanocomposites in the Presence of Volatile Organic Compounds (VOCs) Mixtures // Macromolecular Materials and Engineering. 2022. Vol. 307, N11. DOI: 10.1002/mame.202200511.

**Композиционные полимерные материалы
на основе полиолефинов и концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона**
**Composite polymer materials
based on polyolefins and concentrated residue from tar hydrocracking**

*М.Р. ЯКУБОВ¹, Ю.Ю. БОРИСОВА¹, Д.Н. БОРИСОВ¹, С.Г. ЯКУБОВА¹,
Э.Г. ТАЗЕЕВА¹, Д.И. ТАЗЕЕВ¹, Л.К. КАРИМОВА², А.И. ХАСАНОВ², Р.Я. ДЕБЕРДЕЕВ²*
*M.R. YAKUBOV¹, YU.YU. BORISOVA¹, D.N. BORISOV¹, S.G. YAKUBOVA¹,
E.G. TAZEEVA¹, D.I. TAZEEV¹, L.K. KARIMOVA², A.I. KHASANOV², R.YA. DEBERDEEV²*

¹ Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

² ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

¹ A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry – Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

yakubovmr@mail.ru

Выявлены основные особенности компонентного состава концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), получаемого на НПЗ АО «ТАИФ-НК». Основными компонентами КОГГ являются асфальтены и смолы с суммарным содержанием более 60 масс.%, что позволяет рассматривать этот остаточный нефтепродукт в качестве наполнителя для получения композиционных полимерных материалов, наряду с другими общеизвестными углеродными материалами. В результате сопоставительного анализа асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ТГА, ЭПР и ААС показаны их основные отличия от нефтяных асфальтенов и смол, выделенных из гудрона. Выявлено, что асфальтены и смолы КОГГ практически по всем показателям имеют существенное отличие в сравнении с аналогичными компонентами гудрона, при этом асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона. Введение КОГГ в полиэтилен и полипропилен приводит к повышению значений их ПТР, при этом изменяются не только реологические, но и прочностные (снижение прочности), деформационные (снижение остаточного удлинения) и температурные (повышение температуры деструкции) свойства получаемых полимерных композиций.

Ключевые слова: полимерные материалы, полиолефины, наполнители, концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона, асфальтены, смолы

The main features of the component composition of the concentrated residue from tar hydrocracking (CRTH) obtained at the TAIF-NK JSC oil refinery have been identified. The main components of CRTH are asphaltenes and resins with a total content of more than 60% by weight, which allows this residual petroleum product to be considered as a filler for the production of composite polymer materials, along with other well-known carbon materials. A comparative analysis of CRTH asphaltenes and resins using IR spectroscopy, MALDI mass spectrometry, elemental analysis, TGA, electron paramagnetic resonance, and atomic absorption spectroscopy showed their main differences from petroleum asphaltenes and resins extracted from tar. It was found that the asphaltenes and resins of CRTH differ significantly in almost all parameters compared to similar components of tar, while the asphaltenes of CRTH in this case have similar characteristics to the resins of tar. The introduction of CRTH into polyethylene and polypropylene leads to an increase in their MFI values, while changing not only rheological but also strength (decrease in strength), deformation (decrease in residual elongation) and temperature (increase in degradation temperature) properties of the resulting polymer compositions.

Keywords: polymer materials, polyolefins, fillers, concentrated tar hydrocracking vacuum residue, asphaltenes, resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-23-28

Введение

Композиционные полимерные материалы приобретают все большее распространение благодаря своим свойствам и важной роли, которую они играют в современных технологиях (строительная отрасль, автомобильная промышленность и пр.). В то же время в полимерной промышленности имеется постоянная и нарастающая потребность в многофункциональных недорогих наполнителях, которые бы позволяли обеспечить частичное замещение полимера без ухудшения его эксплуатационных характеристик, а в ряде случаев даже улучшить некоторые специфические свойства, не присущие ненаполненным полимерам. Такие углеродные материалы, как технический углерод, графит, шунгит, измельченный нефтяной кокс и др. используют для наполнения полимерной матрицы, в качестве пигмента, для улучшения атмосферостойкости и других характеристик полимерного материала [1–7].

Нефтяные асфальтены также рассматриваются как универсальные наполнители для полимерных композиций из-за их низкой стоимости, доступности и экологичности. Для таких полимеров, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликарбонат, полиметилметакрилат и эпоксидная смола, отмечалось улучшение механических, термических, реологических и электрических свойств при введении асфальтенов [8–10]. Установлено, что асфальтены проявляют антиоксидантные свойства и способны защищать полимеры от термо- и УФ-деструкции за счет способности поглощать и рассеивать электроны и фотоны [11–16].

В процессе переработки нефти асфальтены концентрируются в тяжелых нефтяных остатках, которые до сих пор воспринимаются как побочный продукт. Эффективность применения промышленного остатка сольвентной деасфальтизации гудрона в качестве наполнителя полиэтилена показана в работах [11–13]. В большинстве

тяжелых нефтяных остатков основными компонентами являются асфальтены и смолы, а также небольшая часть высококипящих углеводородов. Нефтяные смолы, входящие в состав таких остатков, имеют хорошее сродство с неполярным полиэтиленом, способны к однородному распределению более крупных молекул асфальтенов и обеспечивают их улучшенное диспергирование в матрице полимера. В связи с этим для нефтяных остатков открываются широкие возможности для использования в качестве наполнителей для полимеров. Однако вариация состава и свойств различных остатков может значительно влиять на конечные свойства композиционных полимерных материалов, и требуется детальная проработка всех аспектов их получения.

На нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» с 2021 года реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать высокого выхода светлых нефтепродуктов (до 98,2%) и глубины переработки до 98,6% [17, 18]. В качестве побочного продукта процесса образуется концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который является новым и малоизученным объектом. В настоящее время объем вырабатываемого КОГГ составляет около 100 тыс. тонн в год. В составе КОГГ обеспечивается стабильное соотношение основных компонентов и высокое содержание асфальтенов (примерно 50 масс.%), что позволяет рассматривать этот остаточный нефтепродукт в качестве перспективного наполнителя для полимеров. Использование КОГГ в данном случае позволит не только повысить эффективность переработки нефти, но и снизить затраты на получение полимерных композиций. Также появляется возможность регулирования определенных физико-механических показателей композитов. Для объективной оценки перспектив использования КОГГ в качестве наполнителя для полимеров необходимо провести сравнительное исследование его компонентного состава и определить влияние на свойства полимерных материалов.

Таким образом, целью настоящей работы стало изучение состава и структуры концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона и оценка его влияния на физико-механические свойства полимеров.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были взяты образцы КОГГ (температура размягчения по КИШ 125°C) и гудрона (температура размягчения по КИШ 55°C), предоставленные АО «ТАИФ-НК». Для определения компонентного состава КОГГ предварительно разделяли на толуол-нерастворимую (ТНР) и толуол-растворимую (ТР) части путем добавления 20-кратного избытка толуола. Полученную смесь подогревали до 100°C при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Фильтрованием отделяли осадок ТНР, который затем промывали толуолом в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 80°C. Из фильтрата (ТР) отгоняли растворитель и после высушивания до постоянной массы получали твердый темно-коричневый порошок, который затем фракционировали на асфальтены, смолы и масла (углеводороды) по общепринятой методике [19]. Для выделения асфальтенов исследуемые объекты (гудрон и ТР КОГГ) сначала разбавляли небольшим количеством толуола и перемешивали до получения гомогенного вязкого раствора, после чего добавляли 40-кратный избыток гексана и выдерживали в течение 24 часов. Затем асфальтены отфильтровывали и промывали гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы. Деасфальтизат разделяли на масла и смолы колоночной хроматографией на силикагеле марки АСКГ. Для десорбции масел использовали гексан, для десорбции смол – смесь толуол:изопропанол (50:50) об.%.

Таблица 1. Компонентный состав гудрона и КОГГ.

Образцы	Содержание, масс. %			
	ТНР часть (карбены + карбоиды)	асфальтены	смолы	масла (углеводороды)
Гудрон	–	10,3	39,8	49,9
КОГГ	13,9	48,6	14,3	23,2

Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd:YAG лазера (355 нм; компания CryLink, Китай). Регистрировали положительно заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксипантратен. Матрицу и анализируемый образец наносили на мишень MTP AnchorChip™ последовательно в виде 1% растворов в толуоле объемом 0,5 мкл.

Содержание водорода и углерода в образцах определяли на CHNS-O анализаторе Euro EA3028-HT (EuroVector, Италия). Содержание ванадия и никеля в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000» (Люмекс, Россия). Содержание ванадия и никеля рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure® V 5000 µg/g; Specpure® Ni 5000 µg/g) производства Alfa Aesar (Великобритания).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре Elexsys E500 (Bruker, Германия) с микроволновым мостом Bruker ER 049X в X-диапазоне (9,67 ГГц) при комнатной температуре. Условия эксперимента при регистрации спектров: микроволновая мощность 0,63 мВт, амплитуда модуляции 1(4) Гс, время развертки 60 (240) с, постоянная времени 328 мс.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов. Алифатичность показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям C=C, (D720+1380/D1600). Ароматичность отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в алифатических структурах, (D1600/D1460). Разветвленность отражает долю C-H-связей в метильных фрагментах по отношению к C-H-связям в метиленовых группах, (D1380/D720). Конденсированность показывает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в ароматических структурах, (D1600/D740+860).

Полиэтилен (ПЭ) высокого давления марки 10803-020 произведен ПАО «Казаньоргсинтез» (СИБУР). Полипропилен (ПП) марки PP4215m (статистический сополимер пропилена и этилена) произведен ПАО «Нижнекамскнефтехим» (СИБУР).

Приготовление композиции осуществляли в расплаве на лабораторной установке Plastograph ЕС фирмы Vrabender с регулируемым электрообогревом при температуре 180°C (для ПЭ) и 190°C (для ПП) и скорости вращения роторов 50 об/мин. Сначала расплавляли полимер, а затем добавляли КОГГ и смешивали в течение 300 сек.

Образцы в виде пластин толщиной 0,95 мм изготавливали методом прессования на гидравлическом прессе Gotech GT-7014-N10C (Китай) в соответствии с ГОСТ 12019-66. Технологические параметры прессования: температура прессования 190°C (и для ПЭ, и для ПП), давление прессования – 15 МПа, время предварительного нагрева – 10 мин, время выдержки под давлением – 5 мин, время охлаждения под давлением – 2 мин.

Прочность при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11262–2017 (ISO 527–2:2012) на разрывной машине TEST, для чего из полученных прессованием пластин вырубали лопатки с шириной рабочей части 6 мм. Измерение показателя текучести расплава (ПТР) полимера и композиций проводили согласно ГОСТ 11645-2021 на вискозиметре ИИРТ-5 (ЗАО «Химприбор-1», Россия). Термическую стабильность образцов исследовали с использованием прибора STA 449F3 (NETZSCH, Германия), позволяющего измерять изменения массы (ТГГ/ДТГ) и тепловые эффекты (ДСК). Примерно от 5 до 13 мг образца помещали в алюминиевый тигель с отверстием в крышке и нагревали от 30 до 500°C. Такой же тигель, но пустой, использовался в качестве эталонного. Аргон высокой чистоты применяли при скорости потока газа 50 мл/мин. Измерения выполнялись при скоростях нагрева 10 К/мин.

Морфологию поверхности образцов изучали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi Tabletop Microscope ТМ-1000 (Япония) с твердотельным детектором обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты и их обсуждение

Характеристика асфальтенов и смол наполнителя (КОГГ)

С учетом ранее полученных результатов по свойствам полимерных композиций с использованием асфальтеновых концентратов из традиционных тяжелых нефтяных остатков (остаток соль-вентной деасфальтизации гудрона, крекинг-остаток висбрекинга и др. [11–14, 20]), на первом этапе представлялось важным провести сопоставительное исследование асфальтенов и смол гудрона и КОГГ. В гудроне (вакуумный остаток $T_{\text{кип}} > 550^{\circ}\text{C}$) содержание асфальтенов составляет 10,3 масс.%, а смол и углеводородов – 39,8 масс.% и 49,9 масс.%, соответственно (табл. 1). Содержание асфальтенов в КОГГ достигает 48,6 масс.%, а количество смол и углеводородов составляет 14,3 масс.% и 23,2 масс.% соответственно. В составе КОГГ также присутствует ТНР часть (13,9 масс.%), которая включает образовавшиеся в процессе гидрокрекинга карбены и карбоиды (линейные и сшитые полимерные молекулы асфальтенов). По внешнему виду КОГГ представляет собой твердый и непластичный при комнатной температуре материал, который может быть измельчен до порошкообразного состояния.

Структурные характеристики асфальтенов и смол гудрона и КОГГ значительно отличаются. С использованием метода масс-спектрометрии МАЛДИ показано, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются меньшими значениями молекулярной массы в сравнении с аналогичными компонентами гудрона. Максимальное значение молекулярных масс M_{max} снижается с 1047 до 609 а.е. для асфальтенов и с 735 до 453 а.е. – для смол (рис. 1). Асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона.

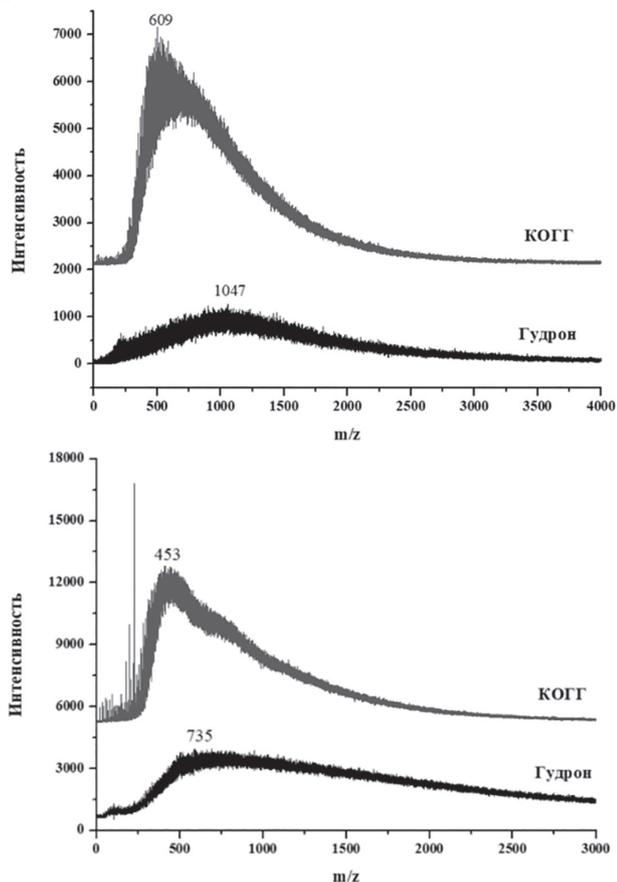


Рис. 1. МАЛДИ спектры асфальтенов (а) и смол, выделенных из гудрона и КОГГ (б).

При сравнении результатов определения содержания водорода и углерода фиксируется пониженное отношение Н/С для асфальтенов и смол КОГГ по сравнению с гудроном (табл. 2). Также можно отметить, что соотношение Н/С для смол из КОГГ и для асфальтенов гудрона имеет одинаковое значение. Асфальтены и смолы

КОГГ характеризуются очень низким содержанием ванадия и никеля по сравнению с соответствующими компонентами гудрона (табл. 2), что связано с особенностями технологического процесса гидрокрекинга.

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ.

Образец	Содержание, масс. %		Н/С	Содержание, масс. %	
	С	Н		V	Ni
асфальтены					
Гудрон	84,42	7,72	1,10	0,1590	0,0291
КОГГ	84,78	6,02	0,85	0,0050	0,0049
смолы					
Гудрон	78,46	10,11	1,41	0,0250	0,0040
КОГГ	86,31	7,91	1,10	<0,0010	0,0006

Методом ЭПР-спектроскопии проведен сопоставительный анализ содержания основных парамагнитных компонентов в асфальтенах КОГГ и гудрона (табл. 3).

Таблица 3. Содержание ванадиевых комплексов (ВК) и свободных стабильных радикалов (ССР) в асфальтенах по данным ЭПР-спектроскопии.

Образец	Содержание, $\times 10^{18}$ отн. сп. г.	
	ВК	ССР
Гудрон	6,2	54,3
КОГГ	0,4	35,4

Содержание ВК в асфальтенах КОГГ существенно ниже по сравнению с асфальтенами гудрона, что подтверждает выявленные закономерности на основании результатов определения содержания ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание ССР в асфальтенах КОГГ составляет 65% от величины данного показателя в асфальтенах гудрона и, как видно, меняется не столь существенно в сравнении с ВК.

Сравнение ИК-спектров асфальтенов и смол, а также рассчитанных спектральных коэффициентов (рис. 2, табл. 4) позволило выявить определенные сходства и различия в их структурно-групповом составе.

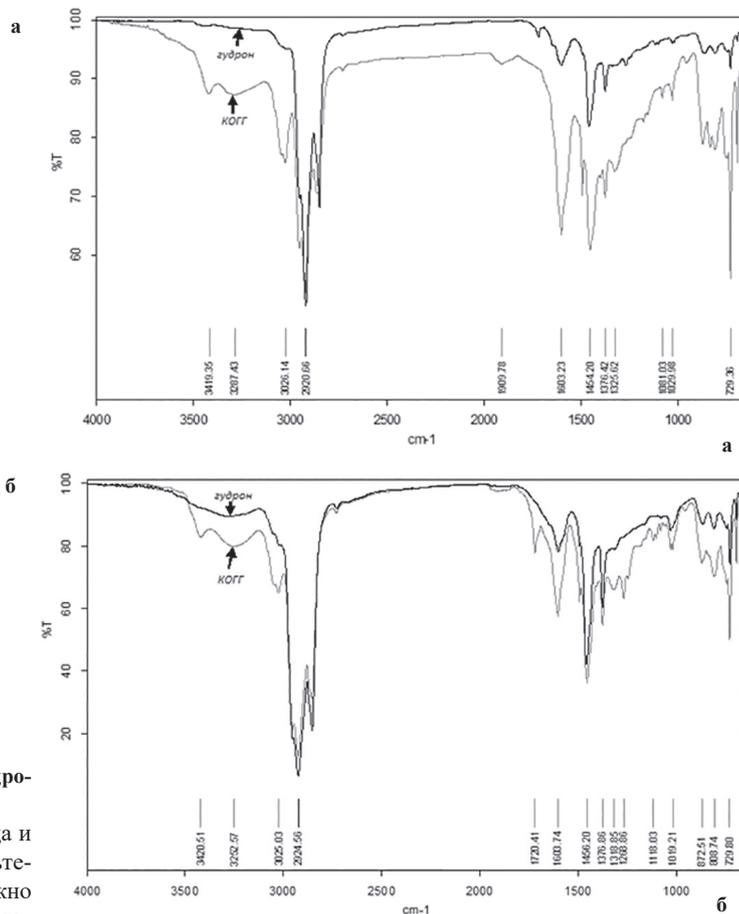


Рис. 2. ИК спектры асфальтенов (а) и смол (б).

Таблица 4. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии.

Образец	Алифатичность $\text{CH}_3 + \text{CH}_2/\text{C}=\text{C}$	Ароматичность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2$	Разветвленность CH_3/CH_2	Конденсированность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}$
Асфальтены				
Гудрон	2,7	0,4	1,5	0,7
КОГГ	2,1	0,9	0,7	1,0
Смолы				
Гудрон	3,2	0,3	1,7	0,9
КОГГ	2,3	0,6	0,9	0,9

Асфальтены КОГГ, по сравнению с асфальтенами гудрона, имеют более высокие значения коэффициентов ароматичности и конденсированности, но меньшие значения коэффициентов разветвленности и алифатичности. Для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения в спектральных коэффициентах, за исключением конденсированности, которая не меняется.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) оценена термическая стабильность асфальтенов и смол в интервале температур от 30°C до 600°C (табл. 5).

Таблица 5. Данные ТГА для асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ.

Образцы	Температуры потери массы, °C			Коксоподобный остаток при 600°C, масс. %
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{макс}}$	
асфальтены				
Гудрон	405,5	433,5	463,2	49,75
КОГГ	370,8	414,7	452,7	67,87
СМОЛЫ				
Гудрон	161,2	232,0	464,0	17,57
КОГГ	335,8	377,7	460,1	40,44

Температуры потери 5% и 10% массы для асфальтенов значительно выше, чем для смол. При этом смолы КОГГ демонстрируют более высокие значения, в то время как асфальтены, наоборот, показывают немного меньшие значения. Максимальная потеря массы для всех образцов происходит в достаточно узком диапазоне температур от 452,7°C до 464,0°C ($T_{\text{макс}}$), при которых за счет процессов термической деструкции и конденсации в конечном итоге образуется остаток в виде коксоподобного продукта. Для смол и асфальтенов из КОГГ выход остатка выше, чем для соответствующих компонентов из гудрона. Полученный результат подтверждает общую особенность структуры асфальтенов и смол КОГГ, где меньше периферических алкильных заместителей, связанных с полиароматическими блоками термически менее устойчивыми вторичными С–С-связями.

Свойства полиолефиновых композиций с КОГГ

Ранее нами было показано [11–13], что совместимость остатка процесса сольвентной деасфальтизации гудрона с полиэтиленовой матрицей лучше, чем для асфальтенов, выделенных из него. Добавление данного нефтяного остатка в ПЭ позволяет сохранять хорошие механические свойства даже после термоокислительного старения композиционных материалов. Для получения и исследования полиолефиновых композиций КОГГ был измельчен в фарфоровой ступке с последующим просеиванием полученного порошка через сита с отбором фракции 64–71 мкм. В итоге КОГГ в порошкообразном состоянии был добавлен в расплав ПЭ или ПП в количестве 1; 5; 10 и 15 масс.%, что соответствует 0,84; 4,2; 8,4 и 12,6 об. %.

Добавление твердых дисперсных наполнителей в полимер, как правило, ведет к снижению ПТР, вследствие различных причин. Во-первых, твердые частицы препятствуют течению жидкости и не деформируются вместе со слоями окружающего полимера. Во-вторых, адсорбированные на частицах наполнителя макромолекулы полимера повышают его вязкость. В-третьих, происходит столкновение частиц, их взаимное трение при течении, что также затрудняет течение расплава композиции. Введение КОГГ в полиолефины, напротив, приводит к повышению ПТР с увеличением степени наполнения с 1 до 15 масс.%, особенно при максимальном наполнении 15% масс. (рис. 3).

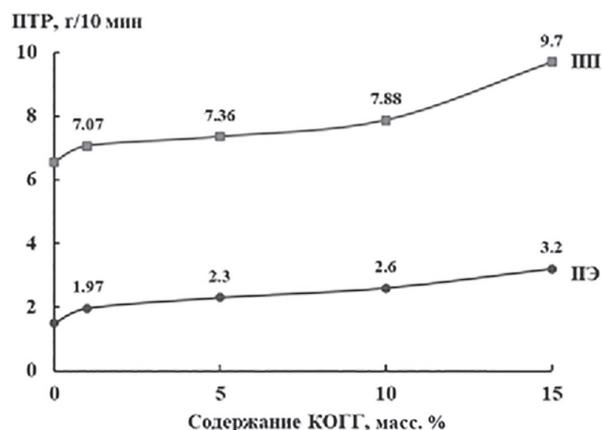


Рис. 3. Показатель текучести расплава полиолефиновых композиций с содержанием КОГГ от 0 до 15 масс. %.

Подобное поведение наблюдалось ранее и для полиэтиленовых композиций [11–13]. Нефтяные смолы, присутствующие в остатке, благодаря меньшей полярности и наличию длинных алкильных заместителей способствовали распределению асфальтенового компонента в неполярной матрице полиолефина и оказывали пластифицирующее действие. В результате пластифицирующего действия снижался также уровень межмолекулярного взаимодействия в системе и происходило изменение всего комплекса свойств полимера: изменялись не только текучесть расплава, но и его прочность, деформационные, теплофизические свойства.

Исследования механических свойств композитов показали, что прочность на разрыв σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p с увеличением степени наполнения полиолефинов асфальтенами имеют общую тенденцию к снижению для ПП и ПЭ (табл. 6). Для асфальтенов как наполнителей полиэтилена и полипропилена исследователи рекомендуют [13, 15] не превышать степень наполнения 5 масс.%, (4,2 об. %), чтобы избежать образования больших агломератов и значительного снижения механических свойств полимерного материала.

Таблица 6. Механические свойства композиций ПЭ с КОГГ.

Образец	σ_p , МПа	%	Образцы	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПЭ без наполн.	17,2	680	ПП без наполн.	37,5	670
ПЭ + 1 масс. %	17,0	675	ПП + 1 масс. %	37,5	655
ПЭ + 5 масс. %	14,8	615	ПП + 5 масс. %	29,6	580
ПЭ + 10 масс. %	15,3	630	ПП + 10 масс. %	26,1	515
ПЭ + 15 масс. %	9,9	500	ПП + 15 масс. %	23,3	470

Анализ уровня механических характеристик полиолефиновых композиций позволяет предложить использование КОГГ в качестве удешевляющего наполнителя (не более 10 масс.%) для производства полимерных изделий неотвеченного назначения.

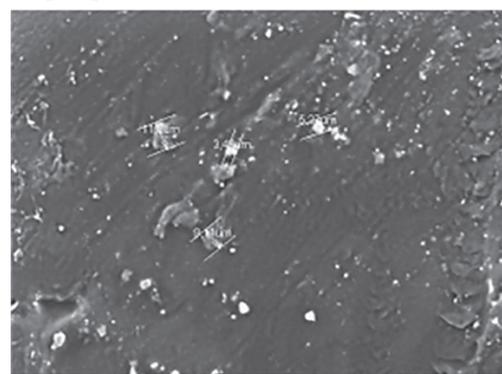
На СЭМ изображениях композиций ПЭ и ПП видны агломераты различного размера от 3 мкм до 37 мкм. Снижение механических свойств может быть связано с образованием агломератов частиц КОГГ, которые являются центрами концентрации напряжений.

Таблица 7. Данные ДСК и ТГА для ПЭ и его композиций.

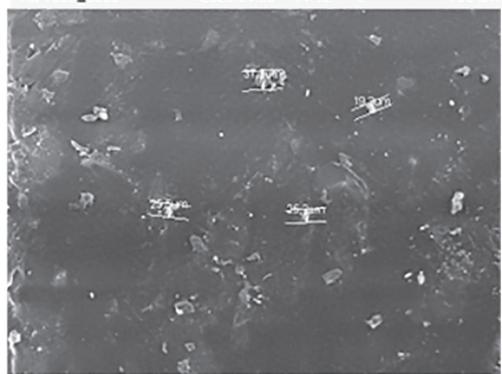
Образец	ДСК			ТГА
	$T_{\text{пл}}$, °C	ΔH_m , Дж/г	$T_{\text{дестр.}}$, °C	$T_{\text{дестр.}}$, °C
ПЭ	112,9	75,98	474,0	476,8
ПЭ + 1 масс. % КОГГ	110,7	78,57	472,3	474,9
ПЭ + 5 масс. % КОГГ	114,7	80,39	483,8	486,4
ПЭ + 10 масс. % КОГГ	113,7	67,20	482,7	486,9
ПЭ + 15 масс. % КОГГ	111,2	64,13	486,0	497,9

Исследование термических свойств полимерных композиций осуществляли методами ДСК и ТГА (табл. 7, 8). Методом ДСК для ПЭ зафиксирован эндотермический пик с вершиной в интервале от 111°C до 114°C, который можно объяснить плавлением полимера. Степень кристалличности ПЭ, рассчитанная по ДСК, сначала возрастает до степени наполнения 5 масс.%, а затем – при наполнении 10 масс.% и 15 масс.% – снижается. С увеличением содер-

жания КОГГ термическая стабильность композиции ПЭ в целом возрастает, за исключением степени наполнения 1 масс.%. Разница в определении температуры деструкции полимера по данным ДСК и ТГА связана с фиксацией различных параметров (изменение теплового потока ΔH и изменение массы образца Δm как функции температуры).



TM-1000_0085 2025.04.03 14:12 L 100 μm



TM-1000_0081 2025.04.03 14:10 L 500 μm



TM-1000_0111 2025.04.03 14:45 L 200 μm



TM-1000_0116 2025.04.03 14:48 L 500 μm

ПЭ +
15 масс.% КОГГ

ПП +
15 масс.% КОГГ

Рис. 4. СЭМ изображения композиций ПЭ и ПП с КОГГ.

Методом ДСК для ПП (табл. 8) зафиксирован эндотермический пик с вершиной около 160°C, связанный с плавлением. Полная деструкция ПП происходит при температуре 444°C. Также наблюдается небольшая разница температур деструкции ПП по данным

ДСК и ТГА (табл. 8). Температура плавления ПП композитов при добавлении КОГГ не изменяется, температура деструкции возрастает с увеличением концентрации наполнителя до 10 масс.%.

Таблица 8. Данные ДСК и ТГА для ПП и его композиций.

Образец	ДСК			ТГА
	$T_{пл}$, °C	ΔH_m , Дж/г	$T_{дестр}$, °C	$T_{дестр}$, °C
ПП без наполн.	159,4	51,48	444,7	447,6
ПП + 1% КОГГ	158,1	59,17	400,4	440,7
ПП + 5% КОГГ	158,6	39,84	442,8	461,9
ПП + 10% КОГГ	159,6	35,83	467,6	470,1
ПП + 15% КОГГ	156,0	38,07	453,9	470,1

Заключение

В результате проведенных исследований выявлены основные особенности компонентного состава КОГГ. Содержание асфальтенов в КОГГ составляет 48,6 масс.%, смол – 14,3 масс.% и углеводородов – 23,2 масс.%. Кроме того, в составе КОГГ присутствует небольшое количество карбенов (7,9 масс.%) и карбонидов (6,0 масс.%), которые представляют собой полимерные молекулы асфальтенов линейного и сетчатого строения.

Результаты сопоставительного анализа асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ТГА, ЭПР и ААС позволяют предположить, что в их составе в основном присутствуют новообразованные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты в условиях гидрокрекинга. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются меньшими значениями молекулярной массы в сравнении с аналогичными компонентами гудрона, при этом асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона.

Введение КОГГ в полиэтилен и полипропилен приводит к повышению значений их ПТР, что связывается с пластифицирующим действием асфальтенов и смол, являющихся основными компонентами данного остатка. С учетом выявленных особенностей состава и структуры асфальтенов и смол КОГГ можно предположить их более эффективное распределение в неполярной матрице полиолефинов и снижение межмолекулярных взаимодействий в системе. При этом изменяются не только текучесть расплава, но и прочностные (снижение прочности), деформационные (снижение остаточного удлинения) и теплофизические (повышение температуры деструкции) свойства. Таким образом, КОГГ можно рассматривать в качестве удешевляющего наполнителя при получении композиционных полимерных материалов на основе полиолефинов для производства изделий неотчетливого назначения.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2024. 280 с.
2. Салахов И.И., Калугина Е.В., Моисеевская Г.В., Масленников И.И., Камаев Д.В., Закиров И.Ф., Фатыхов М.Г. Влияние характеристик технического углерода на свойства концентратов полиэтиленового компаунда и труб на его основе // Пластические массы. 2017. №11–12. С. 30–35. EDN: YQRKIN.
3. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом // Пластические массы. 2002. №10. С. 26–28.
4. Zhansakova K.S., Mitryaeva N.S. & Strizhak E.A. Study of the effect of carbon black pigment grades on properties of polypropylene-based composites // Oil and Gas Engineering. 2018. V. 2007(1). 040016. DOI:10.1063/1.5051943.

5. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Ковалева А.Н., Цветкова К.С. Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами // Пластические массы. 2024. №4. С. 31–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-31-37.
6. Eterigho-Ikelegbe O., Yoro K.O., Bada S. Coal as a filler in polymer composites: a review // Resources, Conservation and Recycling. 2021. V. 174. 105756. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105756.
7. Стручкова Т.С., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Павлова Е.И., Алексеев А.Г. Исследование влияния талька и технического углерода на структуру и свойства политетрафторэтилена // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7(4). С. 39–49. DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-4-39-49.
8. Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M. A., Hejazi M. A., Trabzon L. The Asphaltenes: State-of-the-Art Applications and Future Perspectives in Materials Science // Energy & Fuels. 2024. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c00060.
9. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // Fuel. 2021. V. 285. 119272. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119272.
10. Eshraghian A., Kamkar M., & Sundararaj U. Asphaltene/polymer composites: Morphology, compatibility, and rheological properties // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2023. V. 101(3). P. 1421–1439. DOI:10.1002/cjce.24564.
11. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Galikhanov M.F., Zaripov R.B., Spiridonova R.R., Yakubov M.R., Borisov D.N. Potential of industrial symbiosis of petroleum residues and recycled polyethylene // Petroleum Science and Technology. 2024. V. 43(1). P. 1–18. DOI:10.1080/10916466.2024.2353279.
12. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R. Heavy oil residues: application as a low-cost filler in polymeric materials // Civil Engineering Journal. 2019. V. 5(12). P. 2554–2568. DOI:10.28991/cej-2019-03091432.
13. Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Borisova Y.Y., Borisov D.N., Galikhanov M.F., Ziganshin M.A., Yakubov M.R. Polyolefin composition materials filled with oil asphaltenes and their functionalized derivatives // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 13(3). С. 408–417. DOI:10.17516/1998-2836-0193.
14. Melekhina V.Y., Vlasova A.V., Ilyin S.O. Asphaltenes from Heavy Crude Oil as Ultraviolet Stabilizers against Polypropylene Aging // Polymers. 2023. V. 15(21). 4313. DOI:10.3390/polym15214313.
15. Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Younas M., Al-Arfaj A.A., Hussain S., Naim M. Durability study of asphaltene-reinforced HDPE and LDPE composites under UV irradiation and local weathering exposure // Polymer Bulletin. 2021. V. 78, P. 4487–4503. DOI:10.1007/s00289-020-03326-w.
16. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. Asphaltenes: Absorbers and scatterers at near-ultraviolet–visible–near-infrared wavelengths // Energy & Fuels. 2017. V. 31(4). P. 3878–3884. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00114.
17. Konovnin A.A., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Idrisov M.R., Novikov M.A., Khramov A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K. Deep processing of heavy resids based on TAIF-NK JSC heavy residue conversion complex // Chem. Technol. Fuels Oils. 2023. V. 59, N1. P. 1–6. DOI: 10.1007/s10553-023-01493-w.
18. Khramov A.A., Idrisov M.R., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Novikov M.A., Konovnin A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K. Methods of Conversion of Residual Product of Combined Thermo-and Hydrocracking of Heavy Resid // Chem. Technol. Fuels Oils. 2023. V. 59, N1. P. 17–21. DOI: 10.1007/s10553-023-01496-7.
19. Богомолов А.И., Темялко М.Б., Хотынцева Н.И. Современные методы исследования нефтей: справ. -метод. пособие. Л.: Недра. 1984. 431с.
20. Borisova Y.Y., Mironov N.A., Yakubova S.G., Borisov D.N., Kosachev I.P., Yakubov M.R. Application of ethylene tar as an additive in visbreaking of petroleum vacuum residue // Energy & Fuels. 2021. V. 35(19). P. 15684–15694. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02399.

Влияние гибридного наполнителя МУНТ/ВОГ на электропроводность и положительный температурный коэффициент сопротивления эластомерного нанокompозита

Effect of modified carbon nanotubes/reduced graphene oxide hybrid filler on electrical conductivity and positive temperature coefficient of resistance of elastomeric nanocomposite

АЛЕКСАНДР В. ЩЕГОЛЬКОВ¹, АЛЕКСЕЙ В. ЩЕГОЛЬКОВ², А.А. ПИРОГОВА¹, П.Н. НИКУЛИН¹

ALEXANDER V. SHCHEGOLKOV¹, ALEXEY V. SHCHEGOLKOV²,

A.A. PIROGOVA¹, P.N. NIKULIN¹

¹ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

² Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ Tambov State Technical University, Tambov, Russia

² Center of Project Activity, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

energynano@yandex.ru

Исследовано влияние гибридного наполнителя МУНТ/ВОГ, синтезированного методом лазерной абляции ферроцен-графитовой мишени и оксида графена, на свойства эластомерного композита на основе силикона «Силагерм 8030». Методами Рамановской спектроскопии ($I_D/I_G = 1,18-1,19$) и электронной микроскопии установлено, что наполнитель представляет собой переплетающиеся нитевидные структуры диаметром 30–100 нм. Показано, что введение 1–4 масс.% гибрида МУНТ/ВОГ приводит к синергическому улучшению функциональных характеристик: время выхода на стационарный тепловой режим сократилось на 26% (со 142 до 105 с), а равновесная температура возросла на 8,3°C (от 32,2°C до 40,5°C). Установлено, что наблюдаемый эффект обусловлен формированием развитой проводящей сети в полимерной матрице, где одномерные МУНТ создают протяжённые пути, а двумерные чешуйки ВОГ выступают в роли токопроводящих «мостиков». Результаты работы открывают перспективы для создания энергоэффективных саморегулирующихся систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: композит, углеродные нанотрубки, гибридный наполнитель, лазерная абляция, электропроводность, теплопроводность, саморегулирование температуры

The effect of a hybrid filler, modified carbon nanotubes/reduced graphene oxide (MCNT/rGO), synthesized by laser ablation of a ferrocene-graphite target and graphene oxide on the properties of an elastomeric composite based on Silagerm 8030 silicone has been studied. Using Raman spectroscopy ($I_D/I_G = 1.18-1.19$) and electron microscopy, it was found that the filler consists of intertwined filamentous structures with a diameter of 30–100 nm. It is shown that the introduction of 1–4 wt.% of the MCNT/rOG hybrid leads to a synergistic improvement in functional characteristics: the time to reach a steady-state thermal regime decreased by 26% (from 142 to 105 s), and the equilibrium temperature increased by 8,3°C (from 32.2°C to 40.5°C). It has been established that the observed effect is due to the formation of a developed conductive network in a polymer matrix, where one-dimensional MCNT create long paths, and two-dimensional flakes of rOG act as conductive "bridges". The results of the work open up prospects for creating energy-efficient self-regulating systems with improved operational characteristics.

Keywords: composite, carbon nanotubes, hybrid filler, laser ablation, electrical conductivity, thermal conductivity, temperature self-regulation

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-29-33

Введение

Современное материаловедение характеризуется активным использованием проводящих полимерных композитов [1, 2]. В качестве электропроводящих наполнителей применяют дисперсные металлы [3] или углеродные материалы, среди которых наиболее перспективными являются углеродные нанотрубки (УНТ) [4, 5] и графен [6]. Благодаря своим свойствам эти нанокompозиты находят широкое применение в электронике, промышленных системах [7] и других областях [8, 9]. Особенно следует отметить такие направления, как: экранирование электромагнитных излучений [10], создание материалов для суперконденсаторов [11], изготовление электрических нагревателей с положительным температурным коэффициентом сопротивления [12], разработку датчиков с адаптируемыми функциональными характеристиками для решения различных технологических задач [13–15].

Потребность в свойствах наполнителей, адаптированных к практическим задачам, стимулировала развитие различных методов синтеза УНТ и графена. Для синтеза одностенных УНТ (ОУНТ)

эффективны методы химического осаждения из паровой фазы с каталитически активной нитью (HFCVD), использующие пары спиртов в качестве источника углерода [16], а также лазерная абляция мишеней из графита с каталитическими добавками (Ni, Co) [17].

Важнейшей задачей является целенаправленная модификация свойств наноматериалов. Например, лазерная абляция в режиме глубокого удаления материала позволяет создавать дефекты и функционализировать поверхность УНТ [18], что наряду с химической функционализацией [19] значительно расширяет спектр их применения [20]. Высокой эффективностью в качестве модификаторов полимеров также обладает графен [21, 22].

Особый интерес представляют стратегии создания гибридных углеродных наполнителей, сочетающих функционализированные графеновые материалы (например, восстановленный оксид графена (ВОГ)) и модифицированные УНТ (МУНТ).

В качестве примера применения технологии гибридных наполнителей можно привести эпоксидный композит с трехмерной архитектурой, сформированной восстановленным оксидом графена

(вОГ) и УНТ, модифицированными медью (Cu-УНТ) [23]. Медное покрытие снизило контактное сопротивление между компонентами, что позволило достичь низкого порога перколяции и значительного улучшения комплекса свойств: электропроводности, механической прочности, ударной вязкости и теплопроводности.

Таким образом, использование гибридных наполнителей [24] позволяет значительно повысить электропроводность полимерных композитов по сравнению с системами, содержащими только один тип наполнителя. Резкое снижение электрического сопротивления при достижении порога перколяции связывают с синергическим эффектом и образованием взаимодополняющей проводящей сети из УНТ и графеновых плоскостей [25].

Целью работы является исследование влияния гибридного наполнителя МУНТ/вОГ на электро- и теплофизические свойства композитов на основе кремнийорганического эластомера и установление корреляции между структурой наполнителя и функциональными характеристиками материала.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Синтез гибридного нанокомпозита МУНТ/вОГ методом лазерной абляции.
2. Комплексный анализ синтезированного наполнителя, включающий исследование его морфологии и характеристик методом комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).
3. Получение композита на основе кремнийорганического эластомера «Силагерм 8030», модифицированного гибридным наполнителем МУНТ/вОГ, и анализ его электро- и теплофизических свойств.

Материалы и методы

Синтез МУНТ/вОГ (восстановленный оксид графена) проводили методом лазерной абляции на установке, оснащённой импульсным Nd:YAG-лазером с использованием ферроцена, графита и оксида графена в соотношении 1:5:5. Лазер запитывали от регулируемого источника питания мощностью до 1 кВт. Длительность процесса синтеза контролировали таймером, который позволял задавать время экспозиции до пяти минут с дискретностью 0,1 с.

Методика получения образца эластомерного композита с МУНТ

Матрицей композита служил двухкомпонентный кремнийорганический компаунд Силагерм 8030 (ООО «ПО «Технология-Пласт», Россия), характеристики которого представлены в табл. 1. Выбор данного материала обусловлен его преимуществами перед аналогами (Силагерм 8020 и Силагерм 8040), ранее отмеченными в работе [26]. Кроме того, данная матрица представляет интерес для целенаправленного улучшения таких электрофизических свойств, как электропроводность, теплопроводность и характеристики положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТКС).

Таблица 1. Характеристика кремнийорганического двухкомпонентного компаунда Силагерм 8030.

№	Показатель	Значение параметра
1	Твердость по Шору (шкала А), ед.	27–33
2	Время жизни компаунда при 20°C, мин, не менее	30
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	250
4	Соотношение компонентов (компонент А/компонент Б)	1:1
5	Вязкость компонента А при 20°C, СПз	8000–15000
6	Вязкость компонента Б при 20°C, СПз	7000–14000

Для получения композита компонент (А), содержащий сшивающий агент, и МУНТ/вОГ перемешивали при 300 об/мин в течение 5 мин на верхнеприводной мешалке 5drops-OSS-30 (Китай) при температуре 22°C. В полученную смесь добавляли второй компонент (Б), содержащий платиновый катализатор, инициирующий полимеризацию Силагерм 8030, в такой же концентрации, как и компонент А [26]. Затем формовали композитные образцы (размером 50×50 мм) с алюминиевыми электродами (фольга А5М, 50 мкм) на гидравлическом прессе П6330 (Оренбургский завод «Гидропресс») с усилием прессования 1000 кН. Перед прессованием образцы вакуумировали в течение часа для удаления воздуха.

Таблица 2. Параметры отверждения кремнийорганических двухкомпонентных компаундов Силагерм 8030.

Параметр	Значение параметра
Температура отверждения компаунда, °C	80
Время полного отверждения слоя, толщиной 2–3 мм, час	0,6
Время полного отверждения слоя, толщиной 5–7 мм, час	1,0
Давление прессования, кг/см ²	40

Исследование структурных характеристик и морфологии МУНТ методами Рамановской спектроскопии и электронной микроскопии

Рамановская спектроскопия: спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном микроспектрометре Spectra (NT-MDT SI, Нидерланды) с возбуждением излучением лазера ($\lambda = 532$ нм, мощность ~ 50 Вт) через объектив $100\times$ (NA = 0,7).

Структурные характеристики и морфологию МУНТ и МУНТ/вОГ исследовали методом ПЭМ на микроскопе Hitachi H-800 (Hitachi, Япония). Величина ускоряющего напряжения при проведении ПЭМ-исследований составляла 150 кВ, регистрацию проводили в режиме вторичных электронов. МУНТ/вОГ для получения образцов диспергировали в изопропанол (ООО «Синтез-Ацетон 2000», ГОСТ 9805-84). Для деагломерации и получения устойчивой суспензии проводили её ультразвуковую обработку в течение 1–3 минут. Для повышения стабильности дисперсии вводили поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия, последующее удаление которого осуществляли путем многократного центрифугирования и промывки. Полученную суспензию наносили капельным методом (объем капли 5–10 мкл) на подготовленную подложку (столлик для СЭМ) с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре. Удельную поверхность синтезированных наноструктур определяли методом БЭТ на анализаторе Quantachrome Nova 1200e (США, Quantachrome Nova). МУНТ и МУНТ/вОГ очищали путём нагрева в условиях вакуума. После очистки в ячейку с МУНТ и МУНТ/вОГ добавляли небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, образуя монослой.

Методика измерения насыпной плотности МУНТ и МУНТ/вОГ заключается во взвешивании определённого объёма МУНТ и МУНТ/вОГ и расчёте насыпной плотности. Метод измерения насыпной плотности МУНТ и МУНТ/вОГ регламентирован ГОСТ 34684-2020.

Методика исследования электро- и теплопроводности и температурного режима саморегулирования

Электро- и теплофизические свойства композитов исследовали в диапазоне концентраций МУНТ/вОГ от 1 масс.% до 4 масс.%. Коэффициент теплопроводности (λ) измеряли на анализаторе ИИС НК ТФМ (ТГТУ, Россия)

Основные методы, повышающие точность измерений, представлены в рекомендациях РМГ 64–2003 и ISO 22007-2:2015. Для измерения теплопроводности были подготовлены образцы композитов толщиной 5 мм, шириной 80 мм и длиной 80 мм. Геометрические параметры образцов композитов подобраны под параметры измерительного зонда ИИС НК ТФМ. Для измерения электрического сопротивления (R) использовали мультиметр UT71E (UNI-T, Китай). Измерения проводили в соответствии с ГОСТ 20214–74 с термопарой хромель–копель для измерения температурного режима электронагрева с саморегулированием. Нагрев образцов осуществляли от стабилизированного источника питания АКТАКОМ APS-7306 (ООО «АКТАКОМ», Россия) с выходной мощностью до 150 Вт в диапазоне напряжений от 10 мВ до 30 В.

Результаты и их обсуждение

Для лучшего понимания формирования проводящих сетей в полимерных матрицах необходимо было изучить структурные и морфологические свойства МУНТ/вОГ.

СЭМ-изображения образцов МУНТ/вОГ, синтезированного методом лазерной абляции, МУНТ и восстановленного оксида графена (вОГ) показаны на рис. 1 (а–г).

Результаты анализа насыпной плотности и удельной поверхности МУНТ/вОГ, вОГ и МУНТ представлены в табл. 3.

Таблица 3. Насыпная плотность и удельная поверхность МУНТ/вОГ, вОГ и МУНТ.

Образец	Насыпная плотность, ρ , г/см ³	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г
МУНТ/вОГ	0,4	328
вОГ	1,873	498
МУНТ	0,1	242

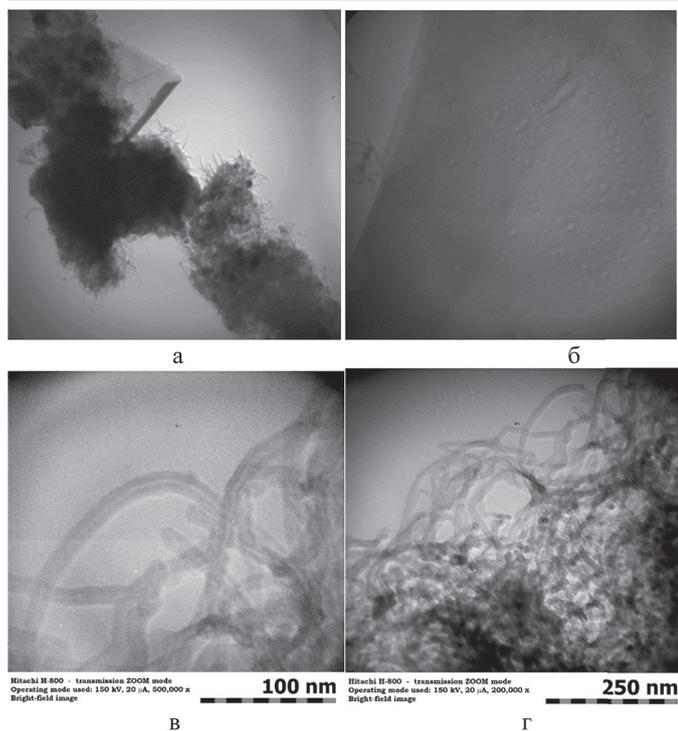


Рис. 1. СЭМ-изображения: а – МУНТ/вОГ; б – вОГ; в – МУНТ (масштаб 100 нм); г – МУНТ (масштаб 250 нм).

Насыпная плотность и удельная поверхность МУНТ/вОГ оказывают существенное влияние на взаимодействие и распределение МУНТ/вОГ в полимерной матрице, и оптимальным вариантом является МУНТ/вОГ, так для него характерна высокая удельная поверхность 328 м²/г при насыпной плотности 0,4 г/см³, обеспечивающей лучшее взаимодействие с полимерной матрицей.

Структурные параметры гибридного наполнителя МУНТ/вОГ, в частности, соотношение I_D/I_G , анализировали по спектрам комбинационного рассеяния (КР). Спектры содержали характеристические полосы D (около 1350 см⁻¹) и G (около 1580 см⁻¹), соответствующие колебаниям атомов углерода в sp³- и sp²-гибридизованных состояниях, соответственно. Анализ этих полос позволил оценить изменения в структуре графеновых слоёв, индуцированные лазерным излучением.

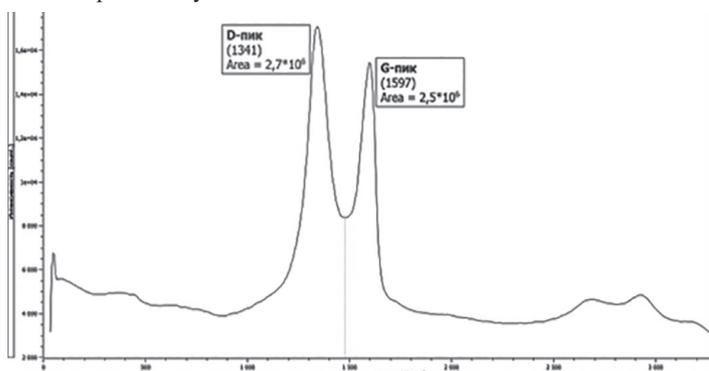


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния образца исходного ОГ.

На рис. 3 показан КР спектр восстановленного оксида графена. Положение характеристических полос D и G в спектрах КР для исходного оксида графена (ГО) наблюдается при 1341 и 1597 см⁻¹, соответственно, тогда как для восстановленного оксида графена (вОГ) наблюдался сдвиг до 1351 и 1598 см⁻¹ (рис. 2 и 3). Степень структурной неупорядоченности, определяемая как отношение интенсивностей D- и G-мод (I_D/I_G), составила 1,19 для ОГ и 1,18 для

вОГ. G-полоса (в области 1597–1598 см⁻¹) связана с колебаниями атомов углерода в sp²-гибридизованных доменах (E_{2g}-фононная мода).

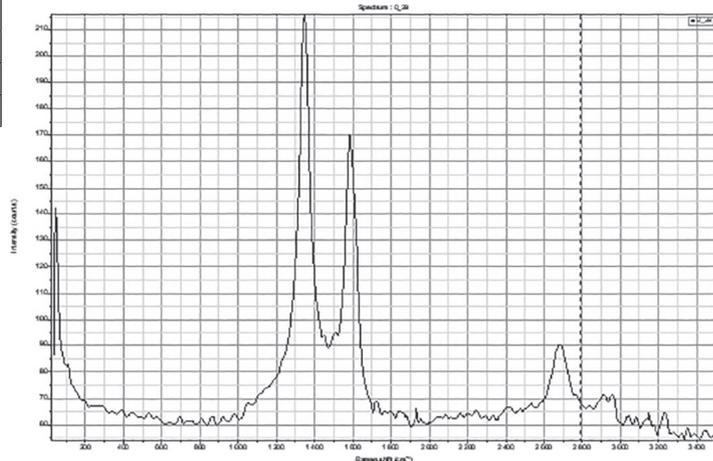


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца вОГ.

Минимальный сдвиг полос (в пределах 1 см⁻¹) между ОГ и вОГ указывает на сохранение основной графеновой структуры и незначительное изменение степени легирования или уровня напряжений в решетке. При этом D-полоса (область 1341–1351 см⁻¹) активируется наличием дефектов и соответствует колебаниям ароматических колец (A_{1g}-фононная мода). Сдвиг полос на 10 см⁻¹ для вОГ может свидетельствовать об увеличении степени упорядоченности дефектной структуры, а также об изменении типа или распределения дефектов при частичном восстановлении sp²-кластеров. Анализ соотношения I_D/I_G показывает, что высокие значения $I_D/I_G > 1$ для обоих образцов подтверждают дефектность структуры и наличие многочисленных границ между нанокристаллическими доменами, а также преобладание аморфной фазы над кристаллической. Незначительное снижение I_D/I_G с 1,19 до 1,18 при восстановлении ОГ указывает на минимальное изменение средней степени неупорядоченности и возможную реорганизацию дефектов без существенного уменьшения их общего количества с сохранением нанокристаллической структуры с размерами доменов La порядка 4–5 нм (по модели Tuinstra-Koenig [27]).

На рис. 4 показана зависимость электропроводности композита на основе эластомера, наполненного МУНТ/вОГ, от температуры.

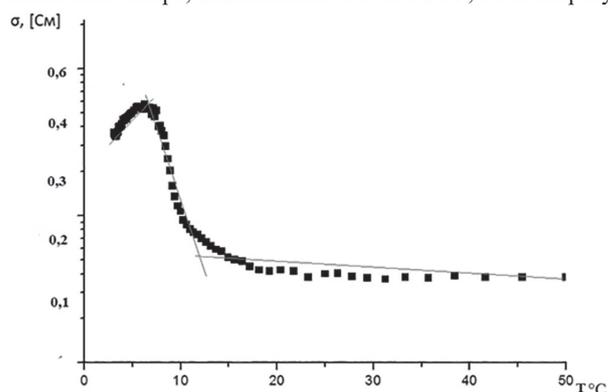


Рис. 4. Зависимость электропроводности композита на основе Силагерм 8030, наполненного МУНТ/вОГ (4 масс.%), от температуры.

В табл. 4 показано, как меняются электро- и теплофизические свойства композитов при изменении массовой концентрации МУНТ/вОГ в диапазоне от 1 масс.% до 4 масс.%.

Разработанный нанокомпозит демонстрирует рост электро- и теплопроводности при увеличении концентрации гибридного наполнителя МУНТ/вОГ от 1 масс.% до 4 масс.%, превосходя по данным показателям референсный аналог синергический с однотипным наполнителем и полимерной матрицей [28]. Улучшение свойств обусловлено эффектом, приводящим к формированию взаимодополняющей проводящей архитектуры наполнителя: одномерные МУНТ формируют протяжённые токопроводящие пути, а двумерные чешуйки вОГ выступают в роли «мостиков», соединяющих их в единую сеть.

Таблица 4. Электро- и теплофизические свойства композитов при различной концентрации МУНТ/ВОГ.

Концентрация МУНТ/ВОГ в композите, масс. %	1	2	3	4
Теплопроводность, λ , [Вт/(м ² ·°С)]	0,15	0,28	0,31	0,36
Температуропроводность, a , [м ² /с]	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$
Электропроводность, σ , [См]	0,02	0,04	0,12	0,151

Подобная гибридная структура обеспечивает эффективный перенос заряда и тепла по параллельным каналам, а также характеризуется повышенной устойчивостью к механическим деформациям и термическим нагрузкам.

Полученные результаты демонстрируют потенциал для разработки энергоэффективных саморегулирующихся нагревательных систем с повышенной мощностью.

Как следует из данных табл. 4, повышение концентрации наполнителя МУНТ/ВОГ в композите с 1 масс.% до 4 масс.% приводит к сокращению времени выхода на стационарный тепловой режим со 142 до 105 с и повышению равновесной температуры с 32,2°С до 40,5°С. Этот эффект связан с формированием в полимерной матрице развитой проводящей сети.

Наблюдаемая динамика изменения показателей подтверждает выраженный эффект саморегулирования: при достижении температуры 40,5°С активируется механизм положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), что вызывает закономерное снижение силы тока с 0,91 до 0,32 А.

Таблица 5. Влияние электрического напряжения на температуру нагрева и потребляемый ток саморегулирования (при начальной температуре 20°С) для полимерного композита с МУНТ/ВОГ.

Напряжение, В	Пусковой ток, А	Ток при температуре, 20°С	Температура саморегулирования, °С	Время саморегулирования температуры, с
6	0,25	0,098	32,2	142
8	0,35	0,15	35,2	130
10	0,75	0,27	36,5	125
12	0,81	0,29	37,9	117
14	0,88	0,31	38,5	111
16	0,91	0,32	39,9	110
18	0,98	0,34	40,5	105

Как видно из данных табл. 5, введение МУНТ/ВОГ в эластомерную матрицу приводит к интенсификации управляемого тепловыделения, что, в свою очередь, обуславливает эффект саморегулирования температуры в композите.

Выводы

Гибридные структуры МУНТ/ВОГ, синтезированные методом лазерной абляции, представляют собой переплетающиеся нитевидные образования. Нанесение пиролитического углерода (ВОГ) увеличивает диаметр исходных частиц МУНТ с 20–40 нм до 30–100 нм. В работе раскрыты механизмы синергического улучшения свойств полимерных композитов с данным наполнителем: при росте его концентрации от 1 масс.% до 4 масс.% время выхода на стационарный тепловой режим сокращается со 142 до 105 с, а равновесная температура возрастает с 32,2°С до 40,5°С. Наблюдаемый эффект связан с формированием развитой проводящей сети в полимерной матрице.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00855, <https://rscf.ru/project/24-29-00855/>.

Литература

- Shahab M., Rahim M., Mutahir S. et al. Carbon based nanocomposites powering the future of wearable and bioelectronics: A review // Journal of Alloys and Compounds. 2025. N1043. P. 184296. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184296>
- Yim Y.-J., Yoon Y.-H., Kim S.-H. et al. Carbon Nanotube/Polymer composites for functional applications // Polymers. 2025. N17. P. 119. <https://doi.org/10.3390/polym17010119>

- Pargi M.N.F., Teh P. L., Hussienyash S., Yeoh C.K. and Ghani S.A., Recycled-copperfilled epoxy composites: the effect of mixed particle size // International Journal of Mechanical and Materials Engineering. 2015. V. 10, N3. P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s40712-015-0030-2>.
- Is'haq A. Mohammed, Mercy T. Bankole, Ambali S. Abdulkareem et al. Full factorial design approach to carbon nanotubes synthesis by CVD method in argon environment // South African Journal of Chemical Engineering. 2017. V. 24. P. 17–42. <https://doi.org/10.1016/sajce.2017.06.001>.
- Sari A.H., Khazali A., Parhizgar S.S. Synthesis and characterization of long-CNTs by electrical arc discharge in deionized water and NaCl solution. // Int Nano. 2018. Lett 8. P. 19–23. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0227-5>.
- Chae S.H. and Lee Y.H. Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics // Nano Convergence. 2014. V. 1. P. 15. <https://doi.org/10.1186/s40580-014-0015-5>.
- Saleh M., Gul A., Nasir A., Moses T.O., Nural Y. and Yabalak E. Comprehensive review of Carbon-based nanostructures: Properties, synthesis, characterization, and cross-disciplinary applications // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2024. V. 146, P. 176–212. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.11.052>.
- Soe H.M., Manaf A.A., Matsuda A., and Jaafar M. Performance of a silver nanoparticles-based polydimethylsiloxane composite strain sensor produced using different fabrication methods // Sensors and Actuators a Physical. 2021. V. 329. P. 112793. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112793>
- Golovakhin V., Litvinova V.I., Manakhov A., Latypova A.R., Novgorodtseva O.N., Ukhina A.V., Ishchenko A.V., Al-Qasim A.S., Maksimovskiy E.A. and Bannov A.G. Conductive polymer-multi-walled carbon nanotube composites for gas sensors and supercapacitors // Materials Today Communications. 2024. V. 39. P. 109163. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109163>.
- Luo, J., Wang, S., Kang, X., Peng, C., Yuan, Q., Liu, Z., Zhou, M. and Chen, J., Multilayer heterogeneous composite material based on multi-walled carbon nanotube with wide bandwidth microwave absorption // Materials Today Nano. 2025. V. 31. P. 100669. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2025.100669>.
- Breen S., Jadhav V., Glynn C. and O'Dwyer C.. Porous carbon nanotube electrodes in 3D printed symmetric supercapacitors with stable electrochemical response // Electrochemistry Communications. 2025. V. 177. P. 107988. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2025.107988>.
- Lu, L., Guo, H., Wang, Y., Liu, K. X., Martin-Fabiani, I., Peijs, T., Bilotti, E., Zhang, H., and Liu, Y., Dual enhancement of Joule heating and positive temperature coefficient behaviour in biodegradable nanocomposites via hybrid carbon nanofiller networks // Composites Part a Applied Science and Manufacturing. 2025. V. 199. P. 109167. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2025.109167>.
- Camlibel N.O. and Kandola B.K. Highly sensitive textile pressure sensors with novel hierarchical architecture based on conductive polymers, silver nanoparticles and carbon nanotubes // Sensors and Actuators a Physical. 2024. V. 382. P. 116166. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.116166>.
- Zhang X., Xiang D., Wu Y., Harkin-Jones E., Shen J., Ye Y., Tan, W., Wang, J., Wang P., Zhao C. and Li Y. High-performance flexible strain sensors based on biaxially stretched conductive polymer composites with carbon nanotubes immobilized on reduced graphene oxide // Composites Part a Applied Science and Manufacturing. 2021. V. 151. P. 106665. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106665>.
- Wang L., Zhang Z., Guo D. and Hu Z., Intrinsically flexible thickness sensor system made of coil-shaped carbon nanotube-filled polymer composite // Sensors and Actuators a Physical. 2025. V. 390, P. 116627. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.116627>.
- Okazaki T., Shinohara H.. Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition // Chemical Physics Letters. 2003. V. 376. P. 606–611. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01042-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01042-X).
- Yudasaka M. et al. Formation of Single-Wall carbon nanotubes: Comparison of CO2 laser ablation and ND: YAG laser ablation // The Journal of Physical Chemistry B. 1999. V. 103. P. 3576–3581. <https://doi.org/10.1021/jp983262k>.
- Das R., Shahnavaz Z., Ali M. E. et al. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? // Nanoscale Res Lett. 2016. V. 510. P. 1–23. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1730-0>.

19. Wang B., Hu C., and Dai L., Functionalized carbon nanotubes and graphene-based materials for energy storage// *Chemical Communications*, 2016. V. 52. P. 14350–14360. <https://doi.org/10.1039/c6cc05581h>.
20. Zhu, Z., An overview of carbon nanotubes and graphene for bio-sensing applications: *Nano-Micro Letters*. 2017. V. 9. P. 25. DOI: 10.1007/s40820-017-0128-6.
21. Гудков М.В. и др. Полимерные композиты с графеном и его производными как функциональные материалы будущего // *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*. 2022. №1. С. 45.
22. Лавров И.В. и др. Концентрация напряженности температурного поля на поверхности включений графена в композите с полимерной матрицей // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2025. Т. 30. №3. С. 259.
23. Cho, B.-G., Joshi, S. R., Han, J. H., Kim, G.-H., and Park, Y.-B., Interphase strengthening of carbon fiber/polyamide 6 composites through mixture of sizing agent and reduced graphene oxide coating// *Composites Part a Applied Science and Manufacturing*. 2021. V. 149. P. 106521. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106521>.
24. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Чумак М.А., Каминский В.В. Влияние гибридных структур УНТ/графит, полученных при СВЧ синтезе, на электро- и теплофизические свойства эластомерных композитов // *Каучук и резина*. 2024. Т. 83, №6. С.328–333. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2024-83-6-328-333>.
25. Ge Z., Fu B., Zhao J., Li X., Ma B. and Chen Y., A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides // *Journal of Materials Science*. 2020. V. 55. P. 14081–14104. DOI: 10.1007/s10853-020-05010-w.
26. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Чумак М.А., Каминский В.В. Полимерные нанокомпозиты с металлизированными углеродными нанотрубками: синтез, структура и свойства // *Пластические массы*. 2025. №1. С. 38–41. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-01-38-41>.
27. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, P. 1126-1130. DOI:10.1063/1.1674108.
28. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Синтез углеродных нанотрубок с помощью СВЧ: технология, свойства и структура// *Российский химический журнал*. 2021. V.65, №4. С. 56–60. <https://doi.org/10.6060/rcj.2021654.9>.

Математическая модель неизоотермического формования вязкоупругой полимерной пленки

Mathematical model of non-isothermal viscoelastic polymer film molding

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia
alexvbaranov@yahoo.co.uk

Рассматривается установившийся неизоотермический процесс формования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок. Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера представляет собой вязкоупругую жидкость. Используется верхняя конвективная модель Максвелла. Теплофизические свойства, вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры и степени кристалличности. Математическая модель дополняется уравнениями теплового баланса и кинетики неизоотермической кристаллизации. Задача решена численно методом конечных разностей.

Ключевые слова: вязкоупругая жидкость, формование пленок, теплообмен, кристаллизация

The steady-state non-isothermal process of forming a viscoelastic flat polymer film is considered. The polymer melt is extruded through a flat die subjected to uniaxial stretching and simultaneous air cooling, and then finally cooled down on a chill roll. It is assumed that the film is wide enough and the distance between the extruder head and the chill roll is small to such an extent that the change in the film width during the longitudinal stretching can be neglected. It is also assumed that the forces of gravity, inertia and surface tension can be neglected. Rheologically, the polymer melt is a viscoelastic liquid. The Upper Convected Maxwell model is used. Thermophysical properties, viscosity and relaxation time are considered to be dependent on temperature and degree of crystallinity. The mathematical model is supplemented by equations of heat balance and kinetics of non-isothermal crystallization. The problem is solved numerically using the finite difference method.

Keywords: viscoelastic fluid, film casting, heat transfer

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-34-36

Массовое производство полимерных пленок занимает одно из важнейших мест в процессах переработки полимеров. В результате в отечественной и мировой литературе появилось достаточно большое количество работ, посвященных математическому моделированию процессов формования, теплообмена и кристаллизации при производстве различных пленок. Достаточно подробный обзор работ, посвященных данной теме, появившихся в мировой литературе, приведен в [1]. В данном обзоре отражены публикации, в которых использовались различные реологические модели и рассматривались как изотермические, так и неизоотермические условия формования. Из указанного обзора стало очевидно, что в литературе существует недостаточное число работ, посвященных разработке несложных математических моделей неизоотермического формования вязкоупругой пленки с переменными физическими свойствами. Поэтому в представленной работе предпринята попытка разработать относительно несложную для инженерных приложений модель, учитывающую зависимость теплофизических свойств, вязкости и времени релаксации от температуры и степени кристалличности.

Рассматривается установившийся неизоотермический процесс формования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок (рис. 1). Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным напряжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера

считается вязкоупругой жидкостью, у которой вязкость зависит от температуры, а время релаксации зависит от температуры и степени кристалличности.

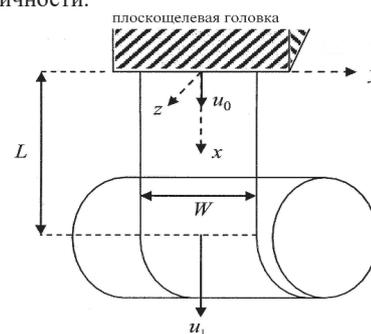


Рис. 1. Схема процесса.

В данной работе вязкоупругие реологические свойства описываются верхнеконвективной моделью Максвелла (ВКМ):

$$\tau + \lambda \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \tau - \nabla \vec{v}^T \cdot \tau - \tau \cdot \nabla \vec{v} \right) = \mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T), \quad (1)$$

где τ – экстратензор напряжений, λ – время релаксации, \vec{v} – вектор скорости, μ – вязкость при нулевой скорости сдвига. Поставленная задача решается для неизоотермического случая, когда вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры и степени кристалличности [2]:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + s_1 \beta \right]; \quad \lambda = \lambda_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + s_2 \beta \right], \quad (2)$$

где T – температура полимера, T_0 – температура расплава на выходе из плоскощелевой головки, μ_0 , λ_0 – вязкость и время релаксации при температуре T_0 , E – энергия активации, R – газовая постоянная, β – безразмерная (относительная) степень кристалличности.

Верхнеконвективная модель Максвелла (ВКМ) может рассматриваться как частный случай реологических моделей Гисекуса и Ван-Тьен-Таннера, которые в последние 30 лет стали особенно популярны в работах по описанию процессов переработки полимеров. Однако при разумно ограниченных скоростях деформации, что часто имеет место в технологической практике, модель ВКМ широко используется при моделировании различных видов течения.

Для данного вида формования плоской пленки реологическая модель (1) в упрощенной форме примет вид:

$$\begin{aligned} \tau_{xx} - 2\lambda\tau_{xx}\dot{u} &= 2\mu\dot{u} \\ \tau_{zz} + 2\lambda\tau_{zz}\dot{u} &= -2\mu\dot{u}, \end{aligned} \quad (3)$$

где u – скорость в продольном направлении; $\dot{u} = \frac{du}{dx}$; τ_{xx} , τ_{zz} – компоненты экстра тензора напряжений в направлении соответствующих координатных осей.

Из (3) нетрудно получить выражение для первой разности напряжений, которая в дальнейшем используется в математической модели:

$$\tau_{xx} - \tau_{zz} = \frac{4\mu\dot{u}}{1 - 4\lambda^2\dot{u}^2} \quad (4)$$

При постановке задачи, как уже отмечалось, пренебрегают инерционными силами и поверхностным напряжением. В этом случае математическая модель данного процесса состоит из следующей системы уравнений [1, 3]:

$$hWu = Q = const \quad (5)$$

$$W \frac{d}{dx} [(\tau_{xx} - \tau_{zz})h] = \frac{dF}{dx} = 0, \quad (6)$$

где F – постоянное растягивающее усилие на приемном валке; W – ширина полотна; h – толщина пленки; Q – объемный расход полимера, $Q = h_0Wu_0$; h_0 , u_0 – толщина пленки и скорость потока на выходе из плоскощелевой головки.

Используя уравнение неразрывности (5), уравнение движения (6) можно представить в следующем виде:

$$Q \frac{d}{dx} \left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} \right) = \frac{dF}{dx} = 0 \quad (7)$$

Ввиду неизотермичности процесса математическую модель необходимо дополнить уравнением теплового баланса [3]:

$$\rho c_p h u \frac{dT}{dx} = 2\alpha(T_a - T) + 2k\varepsilon(T_a^4 - T^4) + \rho q \frac{d\beta}{dt}, \quad (8)$$

где ρ , c_p – плотность и теплоемкость полимера; T_a – температура окружающего воздуха; α – коэффициент теплоотдачи; k – постоянная Стефана-Больцмана; q – удельная теплота кристаллизации; ε – коэффициент излучения.

Уравнение теплового баланса записано в предположении, что диссипативными тепловыделениями и осевой теплопроводностью можно пренебречь. В отличие от [1, 3], теплофизические свойства полимера считаются зависящими от температуры и степени кристалличности. При описании этих зависимостей используется двухфазная модель и линейная зависимость от T и β . Это хорошо согласуется с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными [5]:

$$\rho = [\rho_0 + \gamma_1(T - T_0)](1 - \beta) + [\rho_a + \gamma_2(T - T_a)]\beta \quad (9)$$

$$c_p = [c_{p0} + \gamma_3(T - T_0)](1 - \beta) + [c_{pa} + \gamma_4(T - T_a)]\beta,$$

где γ_i – эмпирические константы.

Температура расплава однородна по толщине пленки и зависит только от продольной координаты.

Представленную математическую модель необходимо дополнить уравнением кинетики неизотермической кристаллизации. Вычисление относительной степени кристалличности β с любой температурно-временной предысторией $T(t)$ осуществлялось в предположении так называемых изокинетических условий, когда временные зависимости скорости роста кристаллических образований и скорости образования активных центров являются подобными функциями [1–4]:

$$\ln(1 - \beta) = - \left(\int_t^t K^n(T(t)) \tau^n dt \right) \quad (10)$$

Уравнение (10) является одним из самых простых уравнений для неизотермической кристаллизации. При этом (10) не требует про-

ведения обширных экспериментов для определения многочисленных эмпирических констант. Функция $K(T)$, являющаяся обратной полупериоду кристаллизации, определялась следующим выражением [1–4]:

$$K(T) = K_0 \exp \left(-\frac{aT}{T - T_g + b} - \frac{cT_m}{T(T_m - T)} \right), \quad (11)$$

где T_g , T_m – температура стеклования и плавления полимера соответственно, a , b , c – эмпирические константы.

В данной постановке задачи граничные условия выглядят следующим образом:

$$x = 0, u = u_0, h = h_0, T = T_0 \quad (12)$$

$$x = L, u = u_1, h = h_1 \quad (13)$$

Задача решалась по итерационной схеме численно методом конечных разностей. Изначально на нулевом шаге итерации использовались распределение скорости и толщины пленки для ньютоновской жидкости в изотермических условиях. Это решение известно [6]:

$$\bar{u}(x) = u_0 \left(\frac{x}{L} \right)^{\frac{x}{L}}; \quad \bar{h}(x) = h_0 \left(\frac{u_0}{u_1} \right)^{\frac{x}{L}}$$

Как и во многих работах, посвященных данной задаче, растягивающее усилие F высчитывалось таким образом, чтобы удовлетворялось граничное условие $u = u_1$ при $x = L$.

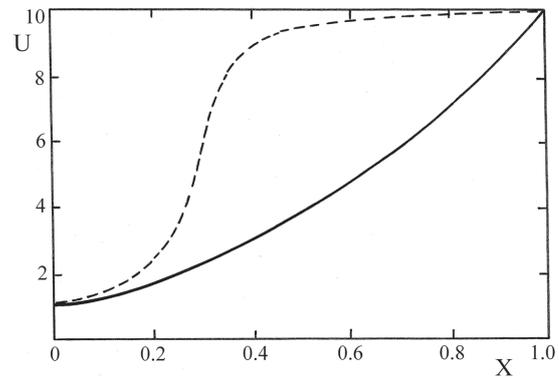


Рис. 2. Зависимость скорости от продольной координаты при $Wi_1 = 0.03$. Сплошная линия: $q = 0, s_1 = 0, s_2 = 0$; пунктирная линия: $q = 170$ Вт/кг, $s_1 = 5, s_2 = 1$.

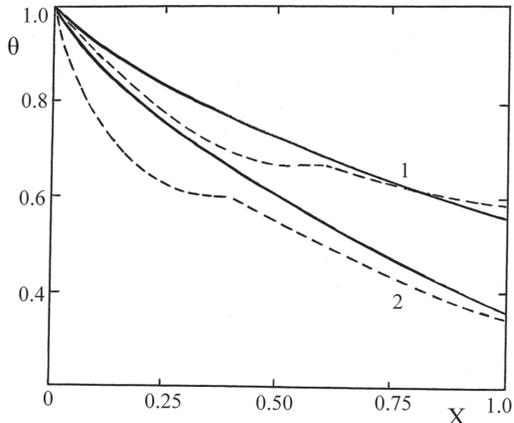


Рис. 3. Зависимость безразмерной температуры пленки от продольной координаты: 1. $u_1/u_0 = 10, \alpha = 20$ Вт/(м²·К); 2. $u_1/u_0 = 20, \alpha = 30$ Вт/(м²·К). Сплошная линия: $q = 0, s_1 = 0, s_2 = 0$; пунктирная линия: $q = 170$ Вт/кг, $s_1 = 5, s_2 = 1$.

Ниже представлены некоторые результаты расчетов, произведенные в безразмерном виде. Была предпринята попытка отразить влияние теплоты кристаллизации, а также зависимости реологических свойств от степени кристалличности на процесс формования плоской пленки. Как видно из рис. 2 и 3, учет процесса кристаллизации с его тепловыделением и влиянием на реологические свойства полимера может привести к качественной трансформации кривых.

На рис. 2 показано изменение безразмерной скорости $U = u/u_0$ вдоль безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при фиксированном значении числа Вайсенберга

$$Wi = \frac{\lambda u_0}{L}$$

(во многих работах называемого также числом Деборы). Тепловыделение от кристаллизации повышает температуру пленки, что

вызывает заметное изменение реологических свойств полимера. В результате на некотором расстоянии от головки экструдера скорость резко возрастает, а на последнем участке формования и скорость, и толщина пленки уже практически не меняются.

На рис. 3 показано изменение безразмерной температуры пленки

$$\theta = \frac{T - T_a}{T_0 - T_a}$$

от безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при различных условиях вытяжки и охлаждения. Здесь также следует подчеркнуть, что в случае учета процесса кристаллизации пленки с включением в уравнение энергии удельной теплоты кристаллизации распределение температуры существенно меняется. Это наглядно видно из рис. 3 путем сравнения соответствующих кривых.

Литература

1. Баранов А.В. Неизотермическое формование вязкоупругой полимерной пленки // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 27–29. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-27-29>.
2. Баранов А.В., Тябин Н.В., Герасименко В.А. Математическое описание реодинамики и теплообмена при формовании рукавной пленки раздувом // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 54, №6. С. 956–962.
3. Баранов А.В. Неизотермическая кристаллизация при формовании вязкоупругой полимерной пленки // Пластические массы. 2020. №11–12. С. 33–35. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-33-35.
4. Зябицкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия. 1979. 503 с.
5. Баранов А.В., Дахин О.Х., Ляпков А.В., Тябин Н.В. Математическое моделирование процесса формования плоской полимерной пленки // Инженерно-физический журнал. 1990. Т. 53, №5. С. 862–866.
6. Demay Y., Agassant J.F. An overview of molten polymer drawing instabilities // Int. Polymer Processing. 2014. V. 29, N1. P. 128–139. DOI: 10.3139/217.2832.

ИК-спектроскопия нанокристаллической целлюлозы и ее диэлектрические свойства после воздействия импульсного магнитного поля

Nanocrystalline cellulose: IR spectroscopy and dielectric properties after exposure to a pulsed magnetic field

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

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

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия
Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia
viktor-lisicyn@yandex.ru

Основной задачей современного материаловедения является применение новых материалов и композитов на их основе. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) является таким объектом, который интенсивно изучается в настоящее время. Это обусловлено тем, что НКЦ имеет очень широкий спектр применения, благодаря своим уникальным свойствам: высокой прочности, малому размеру частиц, способности к биоразложению. Поэтому область ее применения достаточно широка: армирующая составляющая для усиления механических свойств различных полимеров; в гибкой электронике для изготовления подложек; улучшение свойств текстильных материалов; в медицине, косметике и т.д. В данной работе изучалось влияние импульсного магнитного поля (ИМП) на поляризационные, диэлектрические и оптические свойства НКЦ методами диэлектрической спектроскопии, ИК-спектроскопии для практического использования.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, импульсное магнитное поле, инфракрасная спектроскопия, диэлектрические свойства НКЦ, средний квадрат дипольного момента

A key objective in modern materials science is the application of new materials and composites based on them. Nanocrystalline cellulose (NCC) is an object that is currently being intensively studied. This is due to the fact that NCC has a very wide range of applications due to its unique properties: high strength, small particle size, and biodegradability. Therefore, its application area is quite broad: as a reinforcing component for enhancing the mechanical properties of various polymers; in flexible electronics for the production of substrates; improving the properties of textile materials; in medicine, cosmetics, etc. In this study, the effect of a pulsed magnetic field (PMF) on the polarization, dielectric, and optical properties of NCC was studied using dielectric spectroscopy and IR spectroscopy for practical use.

Keywords: nanocrystalline cellulose, pulsed magnetic field, infrared spectroscopy, dielectric properties of NCC, mean square dipole moment

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-37-39

Основной задачей современного материаловедения является создание новых материалов и композитов на их основе. Для выбора оптимальных решений задач в сфере конструирования материалов с заранее заданными свойствами важно понимание изменения их микроструктуры под воздействием внешних физических факторов [1–6]. В данной работе в качестве такого фактора выбрано импульсное магнитное поле, воздействие которого, как показано в работах [7–12], существенно изменяет структуру и, следовательно, физические свойства материалов.

В предлагаемой работе изучалось воздействие импульсного магнитного поля (ИМП) на нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Образцы НКЦ (Nanografi, Germany) представляли собой порошок с приведенными в табл. 1 свойствами.

Образец в форме таблетки диаметром $D = 1,3$ см и толщиной $h = 0,55$ мм для ИК-спектроскопии изготавливали прессованием под давлением $P = 6 \cdot 10^5$ Па. ИК-спектры получали с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ОКБ «Спектр», Россия). Амплитудная спектроскопия выбрана в качестве метода исследования, так как она открывает большие потенциальные возможности для исследования поверхностных состояний как жидкостей, так и твердых тел.

Как известно [13, 14], скоростная Фурье-спектроскопия позволяет осуществлять чрезвычайно быстрые и точные спектральные измерения, которые можно выполнять в реальном времени.

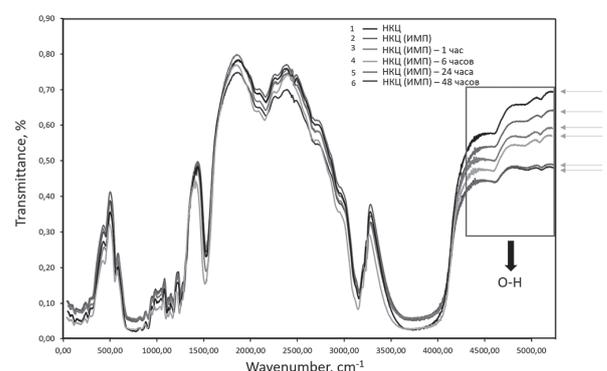


Рис. 1. ИК-спектры образцов НКЦ в зависимости от времени после облучения ИМП.

Спектр излучения формировали в диапазоне волновых чисел от 0 до 5500 cm^{-1} (рис. 1). Во время эксперимента ИМП действовало на НКЦ сериями симметричных однополярных импульсов треугольной формы длительностью $t = 500$ мкс и частотой следования $\nu = 50$ Гц при комнатной температуре. Амплитуда импульсов магнитного поля составляла 0,015 Тл при длительности обработки 60 с. Получение ИМП основано на эффекте периодического разряда конденсатора через соленоид с низкой индуктивностью. При этом контролировали ток заряда в цепи соленоида и напряжение индукции

на тестовой катушке индуктивности [15]. Во время облучения таблетка НКЦ располагалась так, что нормаль к ее поверхности совпадала с направлением вектора В.

Таблица 1. Характеристики порошка НКЦ.

Показатель	Значение
Внешний вид (цвет)	Белый /не совсем белый
Внешний вид (форма)	Высушенный распылением порошок (влажность < 6,0%)
Средний размер частиц	Ширина 10–20 нм, длина 300–900 нм
Кристалличность целлюлозы (рентгеновская дифракция)	92%
Температура разложения кристаллической наноцеллюлозы (TGA в N2)	349°C
Плотность	1,49 г/см ³
Насыпная плотность	0,5–0,8 г/см ³
Размер частиц водной дисперсии порошка в воде (концентрация 2 масс.%)	< 150 нм
pH водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	5,0–8,0
Электропроводность водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	< 350 мкСм/см
Вязкость водной дисперсии порошка (концентрация 2 масс.%)	>5 сР
Срок годности порошка при хранении	4 года

Диэлектрическую проницаемость образцов определяли при температуре $T = 294$ К и частоте $f = 1$ кГц с применением моста ВМ400, который использовали в комплексе с генератором ГЗ-34, нуль-индикатором переменного тока Ф589 и частотомером ЧЗ-37. Все использованные приборы подключали к сети через стабилизатор напряжения. Точность измерения емкости составляла 0,1%.

Анализ спектров пропускания ИК-излучения проводили до воздействия ИМП, а также до момента постоянства интенсивности в области 4250–5050 см⁻¹ (рис. 1). Эта область выбрана исходя того, что именно в ней происходит изменение интенсивности при неизменной интенсивности всех остальных наблюдаемых процессов на спектре пропускания. За релаксационные процессы в исследуемом интервале волновых чисел, ответственна дипольная группа О–Н с дипольным моментом $r = 1,5$ Д.

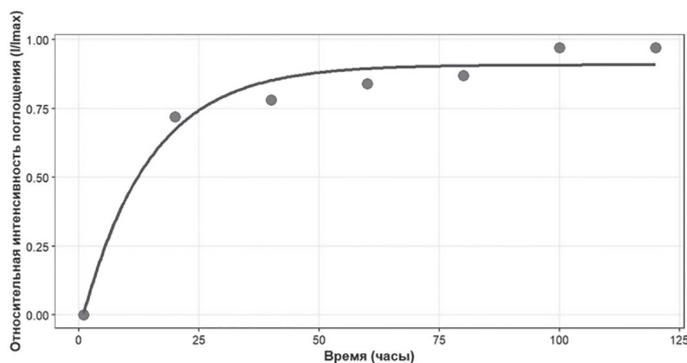


Рис. 2. Изменение интенсивности поглощения образцом НКЦ от времени после воздействия ИМП.

Отметим, что при уменьшении интенсивности проходящих частот увеличивается интенсивность поглощенных (рис. 2) в зависимости от времени после воздействия ИМП. Наблюдаемый эффект, безусловно, связан с изменением структуры НКЦ. На наш взгляд, это связано с изменением положения диполей после воздействия ИМП, т.е. в образце происходит ориентационная поляризация под действием вихревого электрического поля, созданного переменным магнитным полем, которое приводит к упорядоченному движению. Диполи О–Н ориентируются таким образом, что на поверхности НКЦ изменяется поверхностная плотность гетеро-

зарядов [5], т.е. образец становится поляризованным [7]. В связи с этим должны изменяться диэлектрические характеристики, в частности, диэлектрическая проницаемость.

Поскольку, как показано в работе [16], если полимер (НКЦ) находится при постоянной температуре ($T = const$) в состоянии термодинамического равновесия с электрическим полем напряженности E , то равновесное значение поляризованности определяется термическим уравнением состояния [16]:

$$P_i = -n_0 \frac{kT}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial E_i} \cdot i = x, y, z \quad (1)$$

Где $n_0 = \frac{\rho Na}{\langle M \rangle}$ – число макромолекул в единице объема порошка; ρ и M – плотность и средняя молекулярная масса порошка соответственно, Na – число Авогадро, k – постоянная Больцмана и Z -интеграл состояния в поле E .

Между поляризованностью и напряженностью электрического поля E существует связь. Из формулы (1) следует уравнение (2):

$$P_i = \alpha(T)E, \quad (2)$$

где
$$\alpha(T) = \frac{n_0}{kT} \langle \overline{P^2} \rangle \quad (3)$$

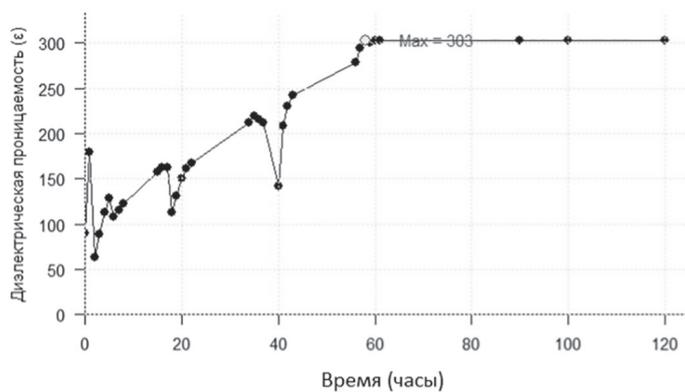


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости образца НКЦ от времени после облучения ИМП.

Выражения (2) и (3) позволяют определить поверхностную плотность σ , которая равна поляризованности P_i :

$$P_i = \frac{Na \cdot \rho \cdot E}{\langle M \rangle 3kT} \langle \overline{P^2} \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \overline{P^2} \rangle = \nu$ – средний квадрат дипольного момента, откуда:

$$\langle \overline{P^2} \rangle = \frac{3kT \langle M \rangle P}{Na \cdot \rho \cdot E} \quad (5)$$

Поскольку интенсивность пропорциональна изменению квадрата дипольного момента, необходимо знать, как изменяются все физические величины НКЦ, входящие в формулу (5). Из работы [17] следует, что в состоянии термодинамического равновесия, напряженность электрического поля определяется выражением:

$$E = \eta \cdot \gamma \frac{\Delta T}{(\epsilon - 1) \cdot \epsilon_0}, \quad (6)$$

где: $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/М – электрическая постоянная; γ – пироэлектрический коэффициент; η – степень кристалличности; ΔT – разность температур.

Подставляя (6) в (5), получаем:

$$\langle \overline{P^2} \rangle = \frac{3kT(\epsilon - 1)\epsilon_0 P}{Na \rho \eta \gamma E \Delta T} \quad (7)$$

Полагая, что в эксперименте не изменяются T , ΔT , $\langle M \rangle$, η и γ , получаем выражение

$$\langle \overline{P^2} \rangle \sim P(\epsilon - 1)\epsilon_0. \quad (8)$$

С учетом того, что интенсивность $I \sim \langle \overline{P^2} \rangle$, выражение (8) может экспериментально подтвердить механизм наблюдаемого эффекта изменения интенсивности в ИК-спектре НКЦ в области волновых чисел 4250–5500 см⁻¹ в зависимости от времени после воздействия ИМП, что представлено на рис. 3. Аномалии на зависимости $\epsilon = \epsilon(t)$ связаны с определением в этот же интервал времени ИК-спектра В этот момент времени температура НКЦ

увеличивалась, поэтому, вследствие хаотического движения диполей O–H, поверхностная плотность гетерозарядов уменьшалась, что приводило к уменьшению диэлектрической проницаемости.

На основании полученных экспериментальных результатов можно с большой степенью достоверности полагать, что в НКЦ, подвергнутой воздействию слабого импульсного магнитного поля, происходит изменение структуры, связанное с упорядочиванием диполей O–H, которое носит необратимый характер при неизменной температуре.

Финансирование: исследование проведено в рамках работы по теме 1 «Влияние условий произрастания древесной растительности на термодинамические характеристики древесостоев», поддержанной локальным грантом ФГБОУ ВО ВГЛУ;

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации No 1023013000020-6-4.1.2 «Подбор хозяйственно ценных и климатоустойчивых древесных культур, характеризующихся высокой биологической продуктивностью и углерододепонирующим потенциалом, с учетом региональных почвенно-климатических особенностей, для реализации лесоклиматических проектов (FZUR-2023-0002)».

Литература

1. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник. *Forestry Bulletin*. 2019. Т. 23, №5. С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125.
2. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly and Applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 3479–3500. DOI: 10.1021/cr900339w.
3. Golmohammadi H., Morales-Narvaez E., Naghdi T., Merkoci A. Nanocellulose in sensing and biosensing // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29. P. 5426–5446. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01170.
4. Безбородов В.С. Нанокристаллическая целлюлоза в современном материаловедении // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. №2 (235). С. 119–125. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanokristallicheska-ya-tsellyuloza-v-sovremennom-materialovedenii> (дата обращения: 04.11.2025).
5. Kaboorani A., Auclair N., Riedl B., Landry V. Physical and morphological properties of UV-cured cellulose nanocrystal (CNC) based nanocomposite coatings for wood furniture // *Prog. Org. Coat.* 2016. Vol. 93. P. 17–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.009>.
6. Воронова М.И., Сузов О.В., Рублева Н. В., Кочкина Н.Е., Захаров А.Г. Диспергирование нанокристаллической целлюлозы в органических растворителях // *Химия растительного сырья*. 2019. №1. С. 39–50. DOI: 10.14258/jcprm.2019014240. EDN: XYGJWA.
7. Нгуен Х.Т., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Рогозинская О.В. Диэлектрические свойства композитов на основе нанокристаллической целлюлозы с триглицидсульфатом // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, №3. С. 491–494. EDN: UJMFHL.
8. Воронова М.И., Лебедев Т.Н., Сузов О.В., Захаров А.Г. Свойства пленок нанокристаллической целлюлозы с различным содержанием сульфатных групп // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 49–57. EDN: RUNDND.
9. Левин М.Н., Иванков Ю.В., Иванкова Е.Ю., Иванова О.И. Влияние слабых магнитных полей на реакции радикальных пар // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2009. Т. 73, №2. С. 249–252. EDN: JVYIWZ.
10. Волошина Т.В., Левин М.Н., Дронов М.А., Кавецкая Т.В. Воздействие импульсных магнитных полей на люминесцентные свойства монокристаллов хлорида серебра // *Письма в Журнал технической физики*. 2006. Т. 32, №2. С. 84–89. EDN: RDBSQJ.
11. Постников В.В., Левин М.Н., Матвеев Н.Н. Воздействие импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации полиэтиленоксида // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2002. №1–11. С. 36–39. EDN: XQQVNL.
12. Левин М.Н., Матвеев Н.Н. Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление кремнийорганических полимерных материалов // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75, №10. С. 1886–1890. EDN: LOZWLR.
13. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Шукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений. СПб.: СПбГЛТА. 2007. 54 с. URL: https://spbftu.ru/uploads/chairs/chairs-khimii/PosobIRshort_ompressPdf.pdf. (дата обращения: 04.11.2025).
14. Larkin P.J. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 2011. 230 p. ISBN: 978-0-12-396974-5.
15. Камалова Н.С., Постников В.В., Саушкин В.В. Моделирование релаксационных процессов в древесине березы после обработки импульсным магнитным полем // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2020. Т. 84, №12. С. 1816–1818. DOI: 10.31857/S0367676520120169. EDN: ZADEYJ.
16. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*. 2021. №1–2. С. 44–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45. EDN: DQMCZP.
17. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Внукова С.В. Конформационный подход к механизмам кристаллизации кремнийорганических жидкостей марки ПМС в неоднородном температурном поле // *Пластические массы*. 2023. №3–4. С. 36–38. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-36-38.
18. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Внукова С.В. Аналитическая форма усреднения операторов по конформациям отдельной мономерной единицы макромолекулы // *Пластические массы*. 2022. №5–6. С. 45–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-45-46. EDN: TPCFZF.

Изучение условий образования олигоэфирполиолов глицеролизом вторичного полиэтилентерефталата

Investigation of the conditions for the formation of oligoether polyols ia glycolysis of waste PET

А.И. ХУДОЙБЕРДИЕВ, М.И. ТОХИРОВ, А.Б. ЖУРАЕВ, Р.И. АДИЛОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ

A.I. KHUDOYBERDIEV, M.I. TOKHIROV, A.B. JURAEV, R.I. ADILOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Республика Узбекистан

Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Republic of Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Целью работы является оптимизация условий синтеза полиэфирполиолов на основе вторичного полиэтилентерефталата и глицерина. Изучено влияние концентрации глицерина, температуры и продолжительности процесса алкоголиза в присутствии катализатора (ацетата цинка) на физико-химические свойства конечного продукта.

Концентрацию глицерина варьировали от 0,4 до 4,0 моль глицерина на 1 моль элементарного звена вторичного ПЭТ, обеспечивая частичный или полный алкоголиз, соответственно. Рост концентрации глицерина до порогового значения приводит к образованию плавких олигомеров. При более высокой концентрации конечный продукт является жидкостью. Наблюдается снижение молекулярной массы, эфирного и кислотного чисел, происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп, что указывает на углубление химической деструкции ВПЭТ.

Температуру глицеролиза изменяли от 180°C до 250°C, время – от 6 до 30 час. Характеристики продукта с ростом температуры изменяются нелинейно: молекулярная масса, эфирное число и динамическая вязкость снижаются, а содержание гидроксильных групп и кислотное число возрастают. Степень изменения всех характеристик продуктов становится менее чувствительной к повышению температуры.

Выявлено, что в течение первых шести часов алкоголиз при 220°C приводит к уменьшению молекулярной массы ВПЭТ, а затем происходит поликонденсация с образованием ароматических сложных полиэфирполиолов, повышением молекулярной массы, кислотного числа и динамической вязкости продуктов. ИК-, ПМР- и ЯМР¹³C-спектроскопией изучено строение продуктов алкоголиза. Показано, что вследствие замены в макроцепи остаточного этиленгликоля глицерином в её составе присутствуют остатки глицерина.

Ключевые слова: отходы полиэтилентерефталата, глицерин, алкоголиз, ароматический сложный полиэфирполиол, структура, свойства, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия

The aim of this work is to optimize the synthesis conditions for polyether polyols based on recycled polyethylene terephthalate and glycerol. The effect of glycerol concentration, temperature, and duration of the alcoholysis process in the presence of a catalyst (zinc acetate) on the physical and chemical properties of the final product was studied.

The concentration of glycerol was varied from 0.4 to 4.0 mol of glycerol per 1 mol of the elementary unit of secondary PET, providing partial or complete alcoholysis, respectively. Increasing the glycerol concentration to a threshold value leads to the formation of fusible oligomers, while a higher concentration results in a liquid final product. As the concentration of glycerol increases, there is a decrease in molecular weight, ether, and acid numbers, as well as an increase in hydroxyl group concentration, indicating a deeper chemical degradation of secondary PET.

The glycerolysis temperature was increased from 180°C to 250°C, and the reaction time was increased from 6 to 30 hours. The product characteristics change non-linearly with increasing temperature: molecular weight, ether number and dynamic viscosity decrease, while the content of hydroxyl groups and acid number increase. The degree of change in all product characteristics becomes less sensitive to temperature increases.

It was found that during the first six hours, alcoholysis at 220°C leads to a decrease in the molecular weight of secondary PET, and then polycondensation occurs with the formation of aromatic polyester polyols, leading to an increase in the molecular weight, acid number and dynamic viscosity of the products. The structure of alcoholism products has been studied by IR, PMR, and NMR¹³C spectroscopy. It has been shown that due to the replacement of residual ethylene glycol with glycerol in the macrochain, glycerol residues are present in its composition.

Keywords: polyethylene terephthalate waste, glycerin, alcoholism, aromatic polyether polyol, structure, properties, IR spectroscopy, NMR spectroscopy

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-40-47

Введение

Актуальной задачей сегодняшнего дня является рациональная утилизация полимерсодержащих отходов. В 2008 году Евросоюз принял директиву о доведении переработки и использования вторичных материалов к 2035 году до 65%, а до 50% – уже в этом году [1]. Повторное использование отходов полимеров позволяет не только решать проблему защиты окружающей среды, но и экономить нефтяное сырьё. Так, только в РФ к 2030 году предполагается сэкономить 380,6 тысяч тонн нефти [2].

По объёму накопления бытовые отходы, содержащие полиэтилентерефталат, занимают ведущее место после полиолефинов. Это связано с большими объёмами производства первичного полиэтилентерефталата. В 2019 году мировой объём торговли первичным полиэтилентерефталатом составил 70 млн тонн [3]. Такое широкое применение полиэтилентерефталата создаёт экологические и экономические проблемы в связи накоплением его отходов в отвалах.

Переработка отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ-О) является экономически эффективной в соответствии с принципами устойчивого развития. При этом удастся вернуть в производственный цикл определенное количество сырья, используемого для производства ПЭТ.

Алкоголиз ПЭТ-О имеет ряд преимуществ, т.к. процесс происходит в широком диапазоне температур (от 180°C до 300°C) с приемлемой скоростью и за короткое время [4].

Для осуществления алкоголиза используют гликоли – этилен-, диэтилен-, триэтилен-, пропиленгликоли; триолы – глицерин, триметилпропан, триэтанолламин, тетрол- пентаэритрит [5–9].

Гликолиз ПЭТ-О приводит к образованию смеси олигомерных и мономерных диолов [10–14]. Следует отметить, что функциональность деструктирующего агента определяет строение конечного продукта. Функциональность конечного продукта является определяющим фактором при синтезе алкидных олигомеров, а также полиэфирполиолов для получения жестких пенополиуретанов. В этой связи для получения высокофункциональных полиэфирполиолов часто используют глицерин [15–17]. Из отходов полиэтилентерефталатной плёнки синтезирован лак ТЛ-1 [18]. В основе процесса лежит реакция внутрицепной переэтерификации, которая протекает при воздействии глицерина на макромолекулу ПЭТ-О при температуре 260–270°C и в присутствии катализатора – оксида свинца. Реакция протекает по следующей схеме (рис. 1):

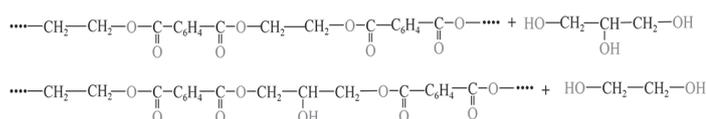


Рис. 1. Схема реакции внутрицепной переэтерификации ПЭТ-О.

При этом выделяющееся вещество идентифицировано как этиленгликоль в количестве, эквивалентном израсходованному глицерину.

По мере протекания реакции уменьшается количество свободного глицерина в реакционной смеси и повышается гидроксильное число полимера. Это свидетельствует о наличии в полимерной цепи звеньев из остатков глицерина. Согласно схеме реакции, процесс переэтерификации сопровождается ростом гидроксильного числа полимера, что и отмечено выше. Однако экспериментальные данные (табл. 1) показывают, что в ходе реакции происходит уменьшение гидроксильного числа и повышение кислотного числа основы лака. Данное противоречие не нашло своего объяснения в статье.

Переэтерификация приводит к изменениям в структуре полимера. Благодаря сильным межмолекулярным водородным связям, температура плавления полиэтилентерефталата составляет 265–270°C. После глицеролиза, вследствие наличия остатков глицерина в макроцепи, расстояние между макромолекулами увеличивается, что приводит к уменьшению температуры плавления замещенных полимеров до 50–60°C. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к возрастанию его вязкости и температуры плавления. Авторы объясняют это возрастанием межмолекулярного взаимодействия и связанным с ним ростом плотности упаковки. В статье не упоминается возможность протекания деструктивных процессов, т.е. уменьшения молекулярной массы полиэтилентерефталата вследствие его глицеролиза. В то же время отмечается уменьшение температуры каплепадения на начальном этапе и повышение этого показателя к концу процесса. Завершающий этап реакции характеризуется ростом вязкости основы лака.

В более поздних работах процесс алкоголиза ПЭТ-О уже трактовался в ином ключе. ПЭТ-О подвергали алкоголизу глицерином [19, 20] при весовом соотношении 1:1 и 230°C в течение 12 часов. Реакция протекает по следующей схеме (рис. 2):

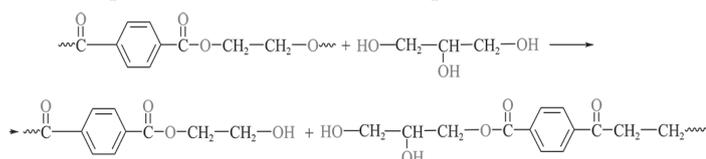


Рис. 2. Схема реакции алкоголиза ПЭТ-О глицерином.

Из схемы реакции видно, что реакция сопровождается разрывом эфирной связи. При этом образуются два осколка макромолекулы. Это сопровождается уменьшением молекулярной массы и образованием гидроксильных групп на концах осколков. Таким образом, происходит повышение содержания гидроксильных групп у продукта алкоголиза. Это подтверждают результаты работы [18], где отмечен рост гидроксильного числа основы лака ТЛ-1. Следует отметить, что в данной работе выделение низкомолекулярного продукта алкоголиза – этиленгликоля – не наблюдается.

Строение продуктов, которые можно получить в результате алкоголиза, определяется типом используемого гликоля и соотношением ПЭТ/гликоль [21]. Если ЭГ используется в большом избытке, конечным продуктом алкоголиза будет бисоксиэтилентерефталат (БОЭТ) с выходом более 90% и высокой степенью чистоты [22].

Для уменьшения продолжительности реакции используют катализаторы. Наиболее эффективным при своей доступности является ацетат цинка [21].

При снижении молярного соотношения ЭГ/ПЭТ получается смесь олигомеров, причем их молекулярная масса тем выше, чем ниже это отношение. В этом случае возникает вопрос: каково пороговое значение содержания деструктирующего агента, после которого олигомеры переходят в БОЭТ.

В работах [23, 24] осуществлен алкоголиз вторичного ПЭТ (ВПЭТ) глицерином, в частности, в количестве, меньшем стехиометрического на 1 моль элементарного звена полимера. Реакцию проводили в интервале от 230°C до 250°C в течение 1 часа в инертной среде (CO₂). Отмечено, что протекает переэтерификация ВПЭТ и глицерина по схеме (рис. 3):

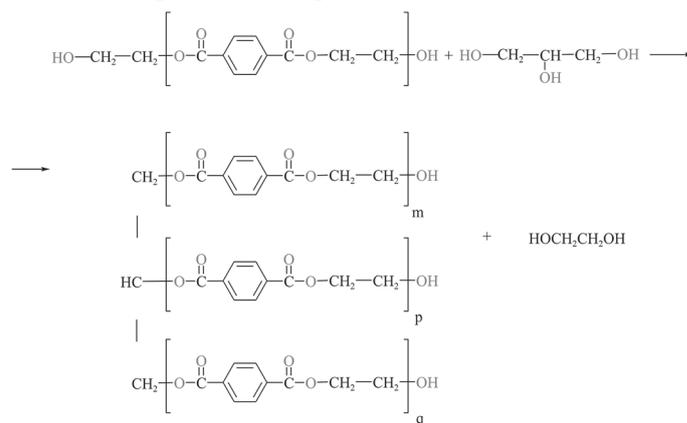


Рис. 3. Схема процесса переэтерификации ВПЭТ и глицерина.

Из приведенной схемы реакции видно, что в системе идёт переэтерификация ВПЭТ глицерином. При этом происходит уменьшение молекулярной массы и выделение ЭГ. В силу того, что количество глицерина меньше стехиометрического, реакция завершается образованием олигомеров.

Таким образом, глицеролиз ВПЭТ протекает при температуре от 210°C до 280°C. При этом определяющим строение и свойства конечных продуктов реакции является мольное соотношение полиол/ВПЭТ. В зависимости от количества триола образуются плавкие олигомеры (количество полиола меньше стехиометрического) или бисгидроксиалкилтерефталат (количество полиола равно или выше стехиометрического). В составе продуктов алкоголиза содержатся концевые первичные и вторичные гидроксильные группы. Побочным продуктом реакции является этиленгликоль. По-видимому, происходит замена фрагментов этиленгликоля в макроцепи ВПЭТ на глицерин в эквивалентном количестве.

Высокое гидроксильное число и твердое агрегатное состояние ПЭТ-О вызывают ряд технологических трудностей при его переработке в изделия. Например, для получения на их основе пенополиуретанов, технология производства которых требует использования жидких полиэфирполиолов [25].

Одним из путей синтеза полиэфирполиолов, отвечающих требованиям для получения пенополиуретанов, является поликонденсация продуктов алкоголиза ВПЭТ с адипиновой кислотой и разветвленным полиолом с функциональностью больше трех [26].

Продукт алкоголиза получали при температуре 230°C, мольном соотношении ВПЭТ/триэтиленгликоль (ТЭГ), равном 1:1,1, и продолжительности реакции 6 часов. Основным продуктом алкоголиза является бис(дитриэтиленгликоль)терефталат (БГТТФ). После пяти часов алкоголиза образуется продукт с молекулярной массой 468 а.е.м. Теоретически вычисленное значение молекулярной массы БГТТФ составляет 466 а.е.м.

Насыщенный полиэфирполиол синтезировали реакцией продукта алкоголиза с адипиновой кислотой и небольшим количеством пентаэритрита при температуре 230°C. Продолжительность реакции 12 часов. Сложный полиэфирполиол имел кислотное число

меньше 1 мгКОН/г, вязкость по Брукфилду 720 Пз при 25°C. Содержание гидроксильных групп составляло 35%. Приведенные результаты показывают, что данный сложный полиэфирполиол характеризуется высокой вязкостью и концентрацией гидроксильных групп. Это вызывает ряд технологических трудностей при получении из него пенополиуретанов. Кроме этого, высокая концентрация концевых гидроксильных групп приводит к большому расходу дорогого изоцианатного компонента.

Для алкоголиза ВПЭТ, кроме глицерина, использовали и другие высокофункциональные полиолы. Так, для этих целей использованы триметилолпропан, триэтанолламин, пентаэритрит [22, 27, 28]. Алкоголиз ВПЭТ с глицерином, триметилолпропаном и пентаэритритом проводили при температуре от 240°C до 270°C (в зависимости от природы полиола), массовом соотношении ВПЭТ/ триол, равном 1:0,1; 1:0,2; 1:0,3; 1:0,4 и 1:0,5 в присутствии 0,3% карбоната натрия (катализатор). Кривые зависимости температур размягчения и каплепадения по Уббелоду от продолжительности процесса проходят через минимум при продолжительности 2–3 часа. Интенсивность нарастания температуры зависит от функциональности полиола. Наиболее заметное нарастание характерно для пентаэритрита. Отмечено определяющее влияние строения полиолов при их одинаковой функциональности на скорость полиэтерификации. Строение и, следовательно, свойства конечного продукта алкоголиза зависят от количества химического деструктурирующего агента – триола. Так, в случае количества триола, меньшего, чем стехиометрическое, реакция протекает по схеме, показанной на рис. 4.

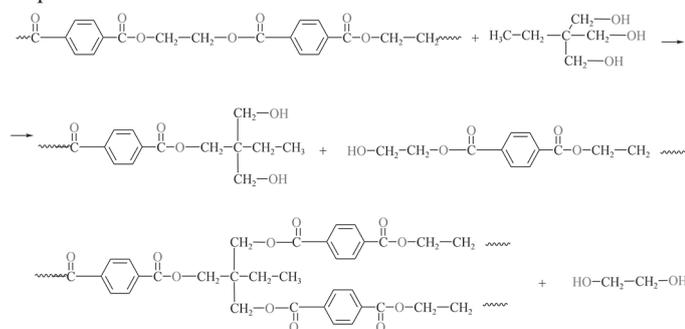


Рис. 4. Схема алкоголиза ВПЭТ с использованием триола в количестве меньше, чем стехиометрическое.

При этом данная реакция (рис. 4) приводит к разветвлению и последующему сшиванию макроцепей. Она сопровождается выделением низкомолекулярного продукта – этиленгликоля [27].

Увеличение количества триолов выше стехиометрического (мольное соотношение ВПЭТ/триол равно 1:2 моль эл.зв./моль) меняет направление реакции в сторону образования низкомолекулярных продуктов (рис. 5).

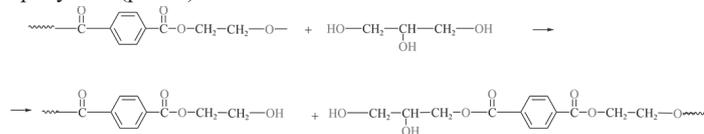


Рис. 5. Схема алкоголиза ВПЭТ с использованием триола в количестве больше, чем стехиометрическое.

Эти данные согласуются с ранее отмеченным определяющим влиянием количества деструктурирующего агента на строение конечного продукта [21].

В качестве деструктурирующего агента для ВПЭТ использованы и олигомерные триолы – оксиалкилированные глицерины различной молекулярной массы: лапрол-373 и лапрол-503 [23, 24]. Количество деструктурирующего агента было меньше стехиометрического, что позволило синтезировать плавкие олигомеры. При необходимости для получения жидких олигомеров их растворяли в простых олигоэфирах. Синтез олигоэфирных продуктов протекал по схеме реакции, показанной на рис. 6.

С точки зрения производства пенополиуретанов, пенополиизоциануратуранетанов, высокая концентрация гидроксильных групп в составе продуктов алкоголиза является не всегда желательным фактором, так как высокая концентрация гидроксильных групп приводит к росту расхода изоцианатного компонента [25]. Одним из направлений уменьшения содержания концевых гидроксильных

групп в продуктах алкоголиза ВПЭТ является их блокирование, например, модификацией растительными маслами, подобно алкидным смолам [29–31].

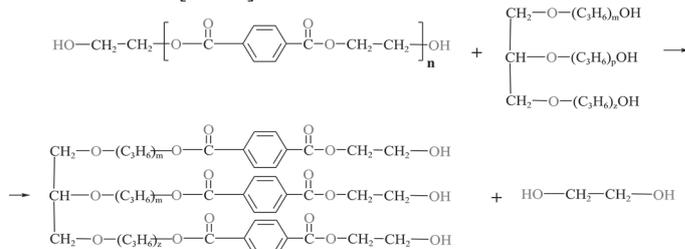


Рис. 6. Схема реакции синтеза олигоэфирных продуктов гликолиза ВПЭТ с использованием оксиалкилированных глицеринов в количестве меньше стехиометрического.

Еще одним положительным моментом модификации является улучшение их совместимости с физическим вспенивающим агентом [30, 31].

Имидазольная ионная жидкость была использована в качестве катализатора для синтеза полиэфирполиола из ВПЭТ и соевого масла [29].

Синтез проводили в два этапа: на первом – получение моно- или диглицеридов жирных кислот соевого масла путём переэтерификации соевого масла с глицерином, на втором – полученные глицериды реагировали с ВПЭТ с образованием полиэфирполиола. Массовое соотношение соевого масла к глицерину 2:1, температура 180°C, продолжительность реакции 8 часов.

Реакция глицеридов жирных кислот соевого масла с ВПЭТ, катализируемая ионной жидкостью, протекает согласно схеме (рис. 7).

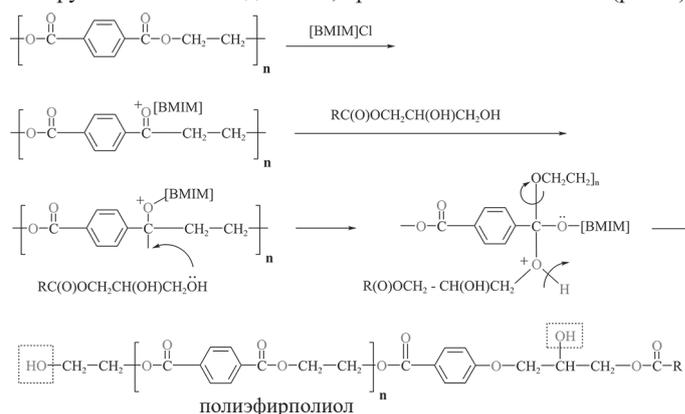


Рис. 7. Схема реакции глицеридов жирных кислот соевого масла с ВПЭТ, катализируемой ионной жидкостью.

Из схемы реакции следует, что первичные гидроксилы расходуются на переэтерификацию, конечный продукт содержит остатки ВПЭТ и жирные кислоты соевого масла. Его функциональность равна 2.

Для синтеза полиэфирполиолов из ВПЭТ использовано и рапсовое масло [30, 31]. Синтез также проводили в две стадии. На первой провели переэтерификацию рапсового масла триэтанолламином по схеме (рис. 8):

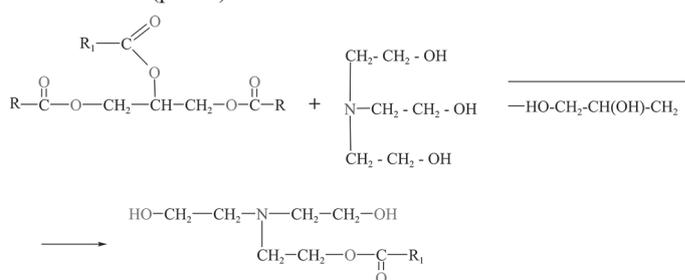


Рис. 8. Схема реакции переэтерификации рапсового масла триэтанолламином.

На втором этапе проводили алкоголиз ВПЭТ диэтиленгликолем по схеме, показанной на рис. 9.

Эта реакция протекает в среде продукта переэтерификации рапсового масла и триэтанолламина, что сопровождается одновременным протеканием взаимодействия продукта алкоголиза с продуктом первой стадии реакции (рис. 10).

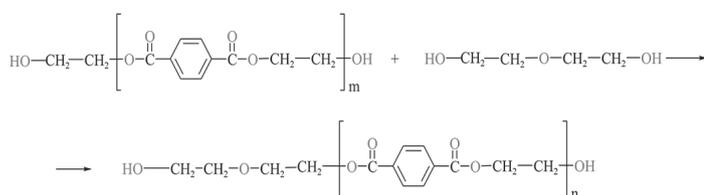


Рис. 9. Схема реакции алкоголиза ВПЭТ диэтиленгликолем.

Как видно из схемы реакции (рис. 10), конечным продуктом является азотсодержащий полиэфирполиол с функциональностью 2. Было исследовано влияние концентрации ВПЭТ и ДЭГ на характеристики полиэфирполиолов. В обоих случаях наблюдается возрастание гидроксильного числа и уменьшение вязкости полиэфирполиолов.

Общим моментом, характерным для синтеза полиэфирполиолов на основе ВПЭТ с использованием триолов и растительных масел, является уменьшение их функциональности до 2, хотя химическая деструкция полиэтилентерефталата проводится с использованием триолов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что две из этих гидроксильных групп участвуют в реакции перэтерификации с растительным маслом и алкоголизу ВПЭТ. При этом свободной остается одна гидроксильная группа триола и ещё одна – на концах осколков макромолекул ВПЭТ.

Таким образом, краткий анализ работ, посвященных алкоголизу ВПЭТ триолами, показал, что химическая утилизация ПЭТ-О является перспективным методом их переработки. Она позволяет решить злободневную экологическую проблему и вернуть в производство ценный вид сырья. Одним из широко распространенных видов химического деструктирующего агента является глицерин. Строение и свойства конечного продукта определяются количеством полиола, взятого для алкоголиза. Совместное использование глицерина и растительных масел и поэтапное проведение процесса позволяют синтезировать полиэфирполиолы с регулируемыми свойствами и расширить области их использования. При этом тип и природа растительного масла позволяют управлять процессом алкоголиза и формировать определенное строение и свойства конечных полиэфирполиолов.

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза полиэфирполиолов на основе вторичного полиэтилентерефталата и глицерина.

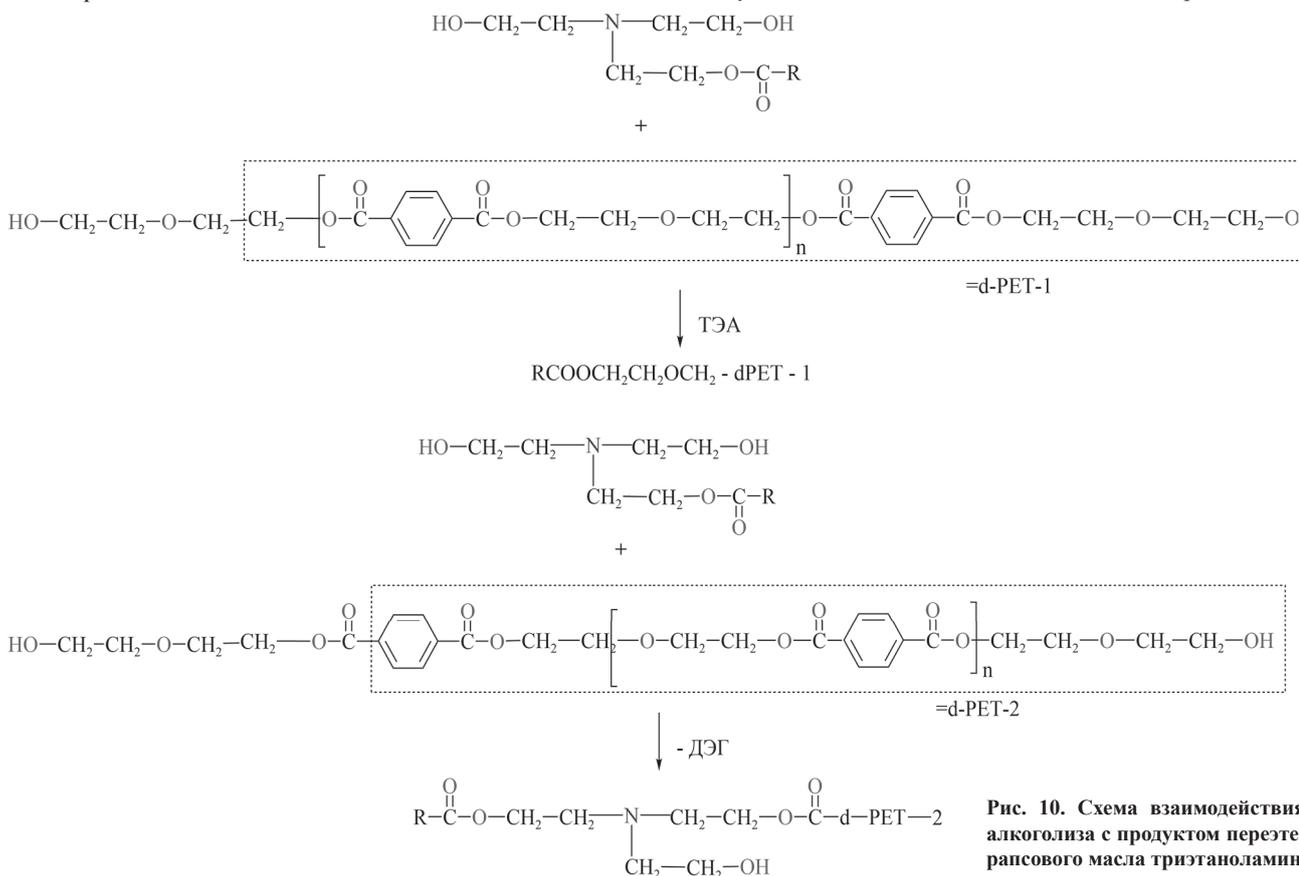


Рис. 10. Схема взаимодействия продукта алкоголиза с продуктом перэтерификации рапсового масла триэтанолмином.

Экспериментальная часть

В работе использован ВПЭТ в виде флексов (чешуек) размером (0,5–1,0)×(0,5–1,0) см. Перед использованием их отмывали в содовом растворе и высушивали до остаточного влагосодержания не более 0,05%. Применяли глицерин (ГОСТ 6824–96) с содержанием основного вещества 99,3%, $\eta_{sp}^{20} = 1,472$.

Алкоголиз ВПЭТ глицерином проводили по методике, описанной в [7]. Алкоголиз ВПЭТ смесью глицерина и диэтиленгликоля проводили по следующей методике: в четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капилляром для подачи инертного газа, загружали компоненты, исходя из соотношения 1 моль э.зв. ВПЭТ на 1,0–2,0 моль глицерина. Подачей инертного газа создавали над поверхностью реакционной массы инертную среду и включали нагрев массы. Когда температура реакционной массы достигала 180°C, включали мешалку, вводили ацетат цинка в количестве 0,8% от массы реакционной смеси и начинали перемешивание массы. За 50–60 минут температуру снижали до 220°C. При этой температуре алкоголиз вели в течение шести часов. По окончании реакции реакционная масса превратилась в вязкий однородный продукт. Фильтрованием отделяли катализатор и непрореагировавший ВПЭТ. Далее готовый продукт охлаждали до комнатной температуры и определяли его физико-химические свойства.

Для определения физико-химических свойств продуктов в ходе синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы. В случаях изучения зависимости физико-химических свойств от температуры и количества глицерина каждая точка соответствовала одному опыту.

ИК-спектры снимали на приборе марки IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) на образцах в виде тонкой пленки, нанесенной на призму спектрофотометра. ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектры снимали на приборе Oxford NMR AS400 MHz (Oxford, Англия).

У синтезированных полиэфирполиолов определяли молекулярную массу по ГОСТ Р 57268.1–2016, эфирное число – по ГОСТ 5478–2014, кислотное число – по ГОСТ 25110–2003, содержание гидроксильных групп – по ГОСТ 25261, вязкость по – по ГОСТ 8420–74, температуру каплепадения по Уббелюде – по ГОСТ 32394–2013.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Гидроксилсодержащие олигоэфиры на основе ВПЭТ получают путем алкоголиза последнего полиолами. При этом одним из ос-

новных технологических параметров управления процессом синтеза является температура [32]. Температурный интервал глицеролиза выбран с учетом литературных данных [33–35]. Температуру глицеролиза варьировали в интервале от 180°C до 250°C (рис. 11).

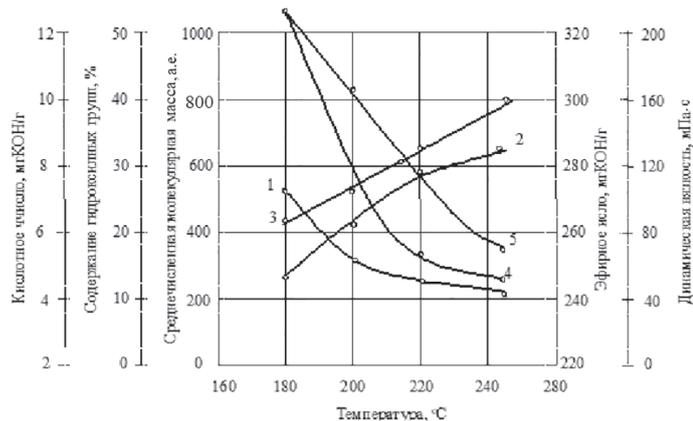


Рис. 11. Влияние температуры на физико-химические свойства продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерфалата глицирином. Условия синтеза: ИПЭТ/глицерин 1/2,2 мол. эл. звено/мол, продолжительность – 6 часов, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с.

Повышение температуры при алкоголизе от 180°C до 250°C приводит к следующим изменениям в реакционной массе, состоящей из ВПЭТ, глицерина и ацетата цинка (катализатор): уменьшаются молекулярная масса (от 530 до 230 а.е.), эфирное число (от 328 до 245 мгКОН/г), динамическая вязкость (от 220 до 73 мПа·с); увеличиваются содержание гидроксильных групп (от 13,5 до 32%), кислотное число (от 6,5 до 10,0 мгКОН/г). Следует отметить, что изученные показатели с возрастанием температуры повышаются или снижаются до некоторых значений, после которых, по-видимому, достигают предельных величин. Эти величины, вероятно, соответствуют определенной структурной единице. При этом изменение характеристик продукта становится менее чувствительным к повышению температуры.

Одним из технологических параметров, определяющих свойства конечных продуктов алкоголиза, является количество химического деструктурирующего агента [36]. Глицеролиз проводили в широком интервале концентраций глицерина: от 0,4 моль (частичный) до 4 моль (полный алкоголиз) глицерина на 1 моль эл. зв. ВПЭТ (рис. 12).

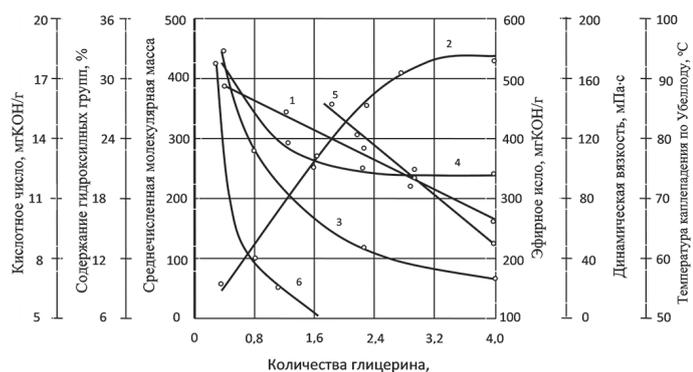


Рис. 12. Влияние соотношения глицерин / ВПЭТ (моль/моль эл. звен.) на физико-химические свойства продуктов алкоголиза. Условия синтеза: температура – 220°C, продолжительность – 6 часов, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с; 6 – температура каплепадения по Уббеллоде, °С.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество глицерина, взятого для алкоголиза, определяет агрегатное состояние продукта реакции: до мольного соотношения ВПЭТ/глицерин, равного 1:1,6 моль экв./моль глицерина, образуются плавкие олигомеры. При этом температура каплепадения по Уббеллоде уменьшается (рис. 12, кривая 6). Увеличение количества глицерина свыше 1,8 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ и более приводит к образованию

жидких продуктов алкоголиза (рис. 12, кривая 5). При этом динамическая вязкость реакционной массы уменьшается со 140 до 50 мПа·с при возрастании количества глицерина от 1,8 до 4,0 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ. Увеличение содержания глицерина от 0,4 до 4,0 моль на 1 моль эл. зв. ВПЭТ ведет к снижению: молекулярной массы с 400 до 150 а.е.м., температуры каплепадения с 93°C до 50°C (1,6 моль глицерина), динамической вязкости от 140 (1,8 моль глицерина) до 50 мПа·с, эфирного числа с 530 до 340 мгКОН/г, кислотного числа с 17,5 до 7 мгКОН/г, а концентрация гидроксильных групп повышается с 9,0 до 32%.

Из изложенного вытекает, что рост количества химического деструктурирующего агента ведет до его определенной концентрации к образованию плавких олигомеров. Выше этой пороговой концентрации конечный продукт является жидкостью, наблюдается снижение молекулярной массы (т.е. увеличивается глубина деструкции ВПЭТ), эфирного и кислотного чисел; при этом происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп. Все это свидетельствует об углублении процесса химической деструкции.

Другим технологическим параметром процесса является его продолжительность (рис. 13). Изменение хода кривых свидетельствует о достаточно сложном характере алкоголиза. Так, за 6 часов алкоголиза молекулярная масса уменьшается от 530 до 200 а.е.м.

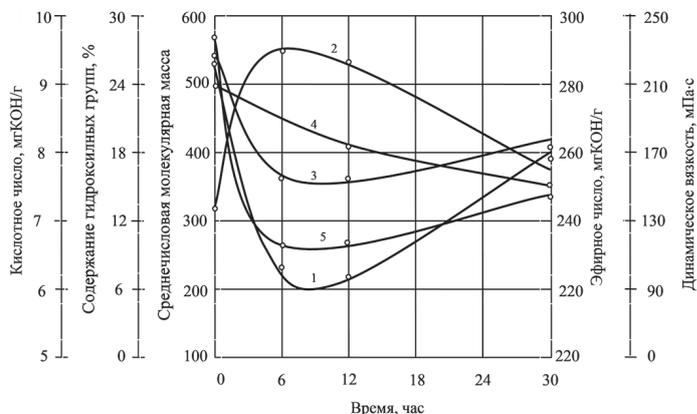


Рис. 13. Влияние продолжительности алкоголиза вторичного полиэтилентерфалата глицирином на физико-химические свойства продукта. Условия синтеза: ВПЭТ/глицерин равно 1/ 2,2 моль. эл. звено/моль; температура – 220°C, катализатор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ – 0,8%. 1 – среднечисленная молекулярная масса; 2 – содержание гидроксильных групп, %; 3 – кислотное число, мгКОН/г; 4 – эфирное число, мгКОН/г; 5 – динамическая вязкость, мПа·с.

Дальнейшее продолжение процесса до 30 часов приводит к возрастанию молекулярной массы до 400 а.е.м. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в системе ВПЭТ–глицерин в начале (до шести часов) протекает химическая деструкция, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы. Затем протекает обратная реакция – поликонденсация, что приводит к росту молекулярной массы. В соответствии с этими изменениями при увеличении продолжительности процесса до шести часов в системе происходят: рост содержания гидроксильных групп (рис. 13, кривая 2) от 13 до 27%, снижение кислотного числа (рис. 13, кривая 3) с 9,4 до 7,5 мгКОН/г, динамической вязкости (рис. 13, кривая 5) с 240 до 110 мПа·с. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса до 30 часов начинается поликонденсация, что выражается в уменьшении содержания гидроксильных групп (рис. 13, кривая 2) до 17%, росте кислотного числа (рис. 13, кривая 3) до 8,2 мгКОН/г, вязкости (рис. 13, кривая 5) до 250 мПа·с. Алкоголиз (до определенной степени превращения) и последующая поликонденсация, по-видимому, являются характерной чертой данного процесса при достаточно большой его продолжительности [27].

Количество и тип катализатора выбрали на основании литературных данных [37–39]: ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

По результатам этих исследований определены оптимальные режимы глицеролиза: мольное соотношение ВПЭТ/глицерин 1,0/2,2, температура 220°C, продолжительность процесса 6 часов, катализатор – ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

Для более детального выяснения закономерностей глицеролиза ВПЭТ привлекли ИК- и ЯМР-спектроскопию (рис. 14–16).

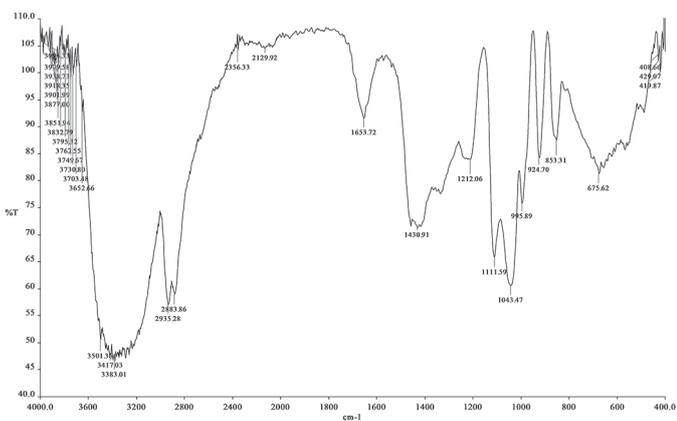


Рис. 14. ИК-спектр глицерина.

На ИК-спектрах глицерина (рис. 14) имеются полосы пропускания ассоциированных первичных гидроксильных групп при 3364, 1044 см^{-1} , вторичных гидроксильных групп при 1112 см^{-1} , метиленовых групп при 2941 и 1454 см^{-1} , метиленовых групп при 2885 и 1334 см^{-1} [40].

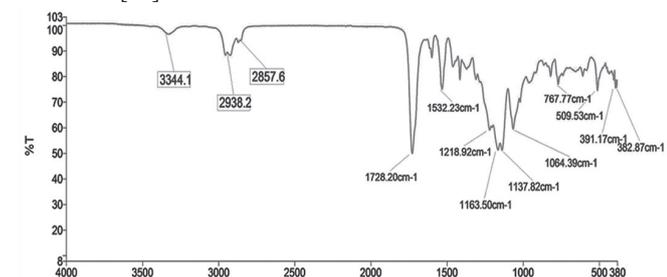


Рис. 15. ИК-спектр вторичного полиэтилентерефталата.

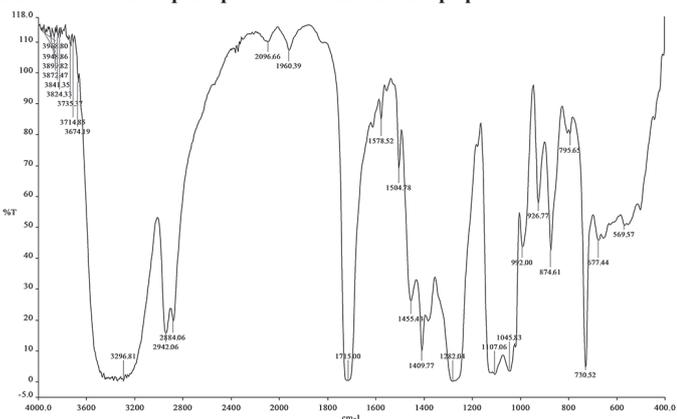


Рис. 16. ИК-спектр продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином. ВПЭТ/глицерин составляет 1: 2,2 моль экв. / моль, $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч, катализатор – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, – 0,8 масс.%.

На ИК-спектрах ВПЭТ (рис. 15) имеются полосы поглощения при 3344 см^{-1} , относящиеся к остаточным гидроксильным группам, 2938, 2857, 1470 и 1450 см^{-1} – к метиленовым группам, 1728 см^{-1} – к карбоксильным группам, 1610 и 1532 см^{-1} – к ароматическому кольцу, 1218, 1163, 1137 и 1064 см^{-1} – к сложноэфирным группам, 768 см^{-1} – к 1,4-замещенному ароматическому кольцу. ИК-спектр ВПЭТ свидетельствует о том, что он в процессе хранения и эксплуатации не подвергся глубоким химическим изменениям. Такой вывод связан с отсутствием пиков пропускания других групп, отличных от характерных для ПЭТФ.

Конформация $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -групп в звене мономера на ИК-спектрах ПЭТФ дает характерные пики пропускания. Так, транс-конформации соответствуют полосам пропускания при 1473, 1343, 1120, 973 и 845 см^{-1} , а гош-конформации – полосам при 1455, 1370, 1100, 1042 и 897 см^{-1} . Полосы при 1473 и 1455 отнесены к колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$, а полосы при 1343 и 1370 см^{-1} – к колебаниям $\gamma(\text{CH}_2)$, соответственно, в гош-конформациях [40].

На ИК-спектрах ВПЭТ имеются полосы пропускания при 1470, 1340, 970 и 840 см^{-1} , характерные для транс-конформации и 1450, 1370, 1040, 890 см^{-1} , характерные для гош-конформации мономерного звена. Изложенное позволяет сделать вывод об аморфно-кристаллической структуре ВПЭТ [41].

На ИК-спектре продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином (рис. 16), взятых в соотношении 1 моль эл. зв. / 2,2 моль глицерина, наблюдали следующие изменения: появились пики пропускания при 3389, 2885, 1270, 1104 и 729 см^{-1} , характерные для $-\text{OH}$, метиленовых, сложноэфирных $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, вторичных $-\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_n$ -групп. Кроме этого, исчезли полосы пропускания, характеризующие конформацию мономерного звена ПЭТФ (1473, 1455, 1343, 1370, 1120, 1100, 1042, 973, 897 и 845 см^{-1}). Это, по-видимому, свидетельствует об изменении строения макромолекул в результате замены в составе макроцепи остаточного этиленгликоля глицерином, сложных эфирных групп при 1276 см^{-1} , вторичных гидроксильных групп при 1131 см^{-1} , $(-\text{CH}_2)_n$ -групп при 720 см^{-1} .

Для уточнения структуры нами проанализированы ПМР-спектры образцов (рис. 17 и 18). На ПМР-спектрах глицерина имеются сигналы протонов $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ -групп при 3,5; 3,6 м.д., $(-\text{CHO}-)$ -групп при 3,6 (дублет); 5,1 м.д. Соотношение протонов равно 2:8 (1:4). Сигналы при 5,1 м.д относятся к сигналам гидроксильных групп.

No-2A
1H_CD3OD+COH_05062021_400 MHz

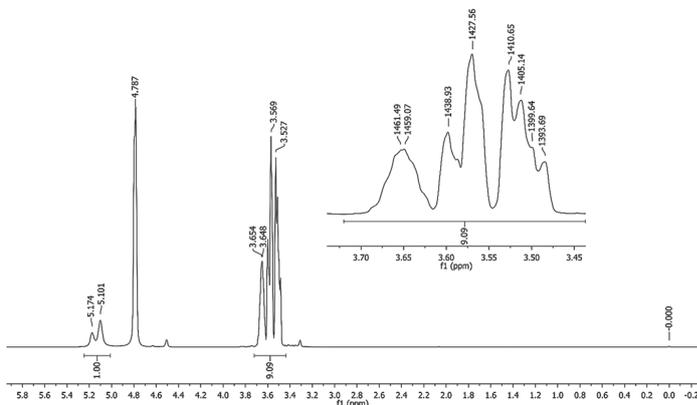


Рис. 17. ПМР – спектр глицерина.

No-2A
13C_CD3OD+COH_05062021_400 MHz

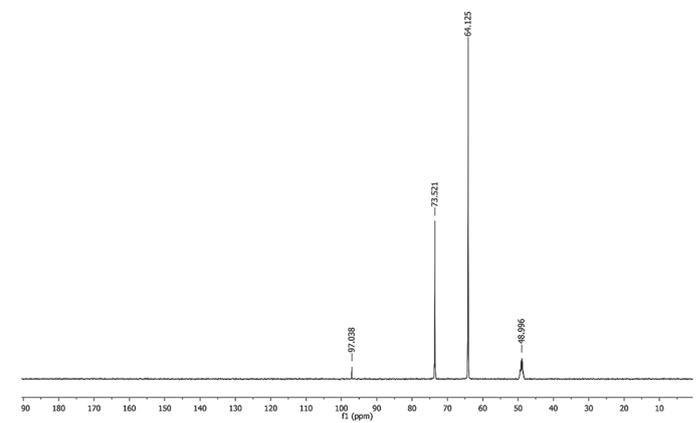


Рис. 18. ЯМР¹³C–спектр глицерина.

На ЯМР¹³C-спектрах глицерина имеются сигналы, характерные для $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ и $(-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -групп, соответственно, при 49,0; 64,1 и 97,0 м.д.; для $(-\text{CH}-\text{O}-)$ -групп – при 73,5 м.д.

На ПМР спектре продукта алкоголиза (рис. 19) присутствуют сигналы протонов $(-\text{CH}_2-)$ -группы при 3,5; 3,6 и 3,67 м.д.; $(-\text{CH}-)$ -групп при 3,87; 3,88; 3,9; 4,35 и 4,42 м.д., $(-\text{OH}-)$ -групп – при 8,1 и 8,14 м.д., $(\text{Ar}-\text{H}-)$ -группы – при 8,1 и 8,14 м.д. Соотношение числа протонов составляет: 4/1/1/4, что свидетельствует о наличии в конечном продукте 1,4-замещенного ароматического кольца, двух метиновых групп и четырёх метиленовых групп.

На ЯМР ¹³C-спектре продукта алкоголиза (рис. 20) имеются сигналы, характерные для алканов $-\text{C}(\text{Ar})$ при 61 м.д., $(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-)$ – при 64,4 м.д., $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ – при 67,5 м. д., $\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ – при 71,1 м.д., $(-\text{C}-\text{O}(\text{CH}_2))$ – при 73,8 м.д., $(\text{Ar}-\text{OH})$ и $(\text{Ar}-\text{C})$, соответственно, при 130,6 и 135,0 м.д., $(\text{Ar}-\text{C}(\text{O}))$ – при 167,0 м.д. В молекуле отсутствуют разветвления. Наличие $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})$ -групп

свидетельствует о присутствии в его составе остатков глицерина [11]. Эти предположения вполне соответствуют выводам, сделанным по результатам интерпретации ИК- и ПМР-спектров.

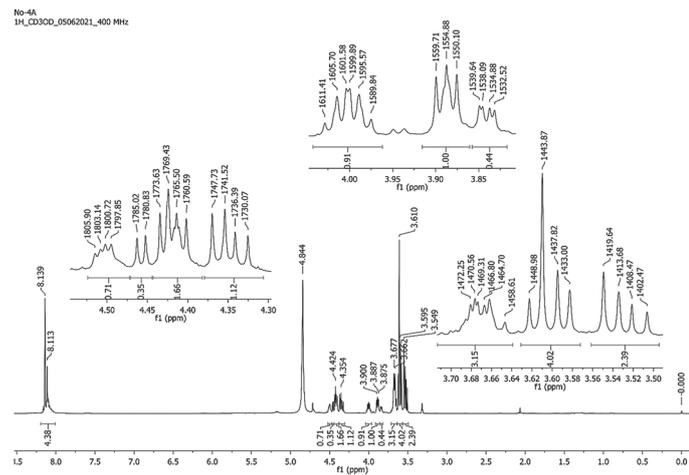


Рис. 19. ПМР-спектры продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином. Соотношение ВПЭТ / глицерин составляло 1,0 : 2,2 моль эл. зв. / моль; $T = 220^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ час; катализатор: 0,8 масс. % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

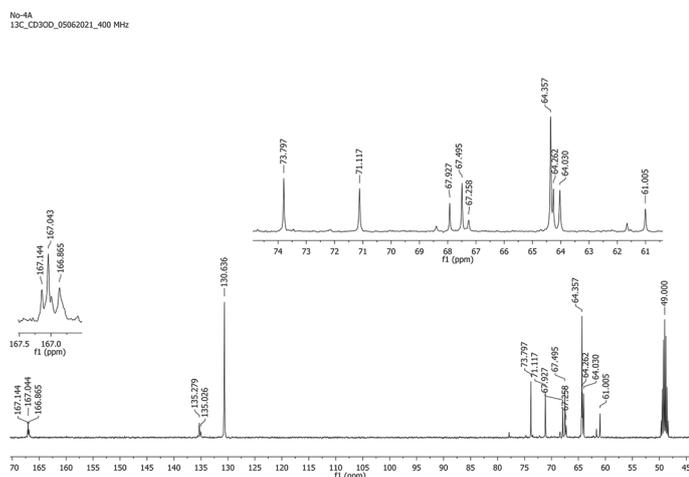


Рис. 20. ЯМР-спектр продукта алкоголиза ВПЭТ глицерином. ВПЭТ / глицерин = 1,0 / 2,2 моль эл. зв. / моль; $T = 220^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ час; катализатор: 0,8 масс. % $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

Заключение

Таким образом, проведены систематические комплексные исследования по синтезу гидроксилсодержащих полиэфирполиолов глицеролизом вторичного полиэтилентерефталата. Выявлено влияние условий проведения алкоголиза на ход реакции, строение и свойства конечных продуктов. Установлено, что с возрастанием температуры физико-химические характеристики системы повышаются или понижаются до некоторых значений, после которых, по-видимому, достигают предельных величин. При этом изменение характеристик процесса становится менее чувствительным к повышению температуры. Рост количества химического деструктирующего агента приводит до определенной концентрации к образованию плавких олигомеров, после этой пороговой концентрации конечный продукт является вязкой жидкостью, что отражает снижение молекулярной массы, т.е. увеличение глубины деструкции ВПЭТ, эфирного и кислотного числа. При этом происходит симбатное повышение концентрации гидроксильных групп. В системе ВПЭТ–глицерин в начале (до 6 час) протекает химическая деструкция, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы, а затем протекает обратная алкоголизу реакция поликонденсации, что приводит к росту молекулярной массы.

Определены оптимальные режимы глицеролиза: мольное соотношение ВПЭТ / глицерин = 1,0 : 2,2; температура – 220°C , продолжительность процесса – 6 час, катализатор ацетат цинка в количестве 0,8% от суммы масс компонентов.

ИК-, ПМР- и ЯМР¹³C-спектроскопией изучено строение продуктов алкоголиза. Показано, что вследствие замещения в составе

ПЭТ-макроцепи остаточного этиленгликоля глицерином в составе продуктов присутствуют остатки глицерина.

Литература

- European Union. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives // Official Journal of the European Union. 2008. L312. P. 3–30. <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
- Панфилов Д.А. Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов // Пластические массы. 2021. №7–8. С. 25–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30>.
- Демидова Е.В. Состояние и перспективы развития российского рынка базовых (крупнотоннажных) полимеров в контексте общемировых тенденций // Вестник экономики, права и социологии. 2025. №3. С. 312–346. DOI: 10.24412/1998-5533-2025-3-342-346.
- Marol A., Irusta R., Martin J.M., Martinez L. Depolymerization of PET bottle wastes to produce high-value BHET monomer using ethylene glycol // Chemical Engineering Transactions. 2007. Vol. 11(6). P. 479–484. <https://www.researchgate.net/publication/266515347>.
- Bui T.T.L., Nguyen D.A., Ho S.V., Uong H.T.N. Using ionic liquid catalyst for conversion of waste polyethylene terephthalate and soybean oil to polyester polyol // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 133. No. 37. DOI: 10.1002/app.43920.
- Zhang J., Wang X., Gong J., Gu Z. A study on the biodegradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 93. No. 3. P. 1089–1096. DOI: 10.1002/app.20556.
- Худойбердиев А.И., Жанаев М.О., Тохиров М.И., Журайев А.Б., Алимухамедов М.Г. Сложные полиэфирполиолы из вторичного полиэтилентерефталата как перспективное сырьё для жёстких пенополиуретанов // Universum: технические науки. 2021. №8-2(89). С. 89–95. DOI: 10.32743/UniTech.2021.89.8.12147.
- Zhou X., Wang C., Fang C., Yu R., Li Y., Lei W. Structure and thermal properties of various alcoholysis products from waste poly(ethylene terephthalate) // Waste Management. 2019. Vol. 85. P. 164–174. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.12.032.
- Ouyang S., Xie Y., Fu W., Ding Y., Shen L. Preparation of autoxidative water-reducible alkyd resins from waste polyethylene terephthalate // Royal Society Open Science. 2021. Vol. 8. No. 6. DOI: 10.1098/rsos.202375.
- Жураев А.Т., Каримов Ю.Х., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Адилор Р.И. Исследование закономерностей гликолиза отходов полиэтилентерефталата и свойств конечного продукта // Пластические массы. 2025. №1. С. 47–51. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-47-52.
- Khudayberdiev A., Sayidov B., Juraev A., Alimukhamedov M. Ik-kilamchi polietilentereftalati ko'p atomli spirtlar aralashmasi bilan alkogolizlash qonuniyatlarini o'rganish [The study of the alcoholysis regularities of secondary polyethylene terephthalate with the mixture of polyhydric alcohols] // Chemistry and Chemical Engineering. 2019. N1. P. 26–30. DOI:10.70189/1992-9498.1094.
- Shalaby S.E., Al-Balakocy N.G., Abo El-Ola S.M. Alkaline treatment of polyethylene glycol modified poly(ethylene terephthalate) fabrics // Journal of the Textile Association. 2007. Vol. 68, No. 1. P. 31–38.
- Peng Y., Yang J., Deng C., Deng J., Shen L., Fu Y. Acetolysis of waste polyethylene terephthalate for upcycling and life-cycle assessment study // Nature Communications. 2023. Vol. 14. No. 1. 3249. DOI: 10.1038/s41467-023-38998-1.
- Абдувохидов И.К., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Худойбердиев А.И. Влияние условий проведения алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на выход бисгидроксиэтилтерефталата // Химия и химическая технология. 2019. №4. С. 54–57. DOI: 10.70189/1992-9498.1132.
- Уроков Х.Б., Жураев А.Б., Низамов Т.А., Алимухамедов М.Г. Изучение процесса синтеза алкидных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата // Узбекский химический журнал. 2022. №1. С. 70–75.
- Sarim M., Alavi Nikje M., Dargahi M. Synthesis and characterization of polyurethane rigid foam by using feedstocks received from renewable and recyclable resources // Journal of Porous Materials. 2023. Vol. 30, N4. P. 1337–1356. DOI: 10.1007/s10934-023-01425-3.

17. Nikje M., Farazfar M. Synthesis and characterization of polyurethane nanocomposites formulated by incorporation of polyols from PET waste // *Cellular Polymers*. 2012. Vol. 31, N2. P. 69–82. DOI: 10.1177/026248931203100201.
18. Курский Р.М., Козлов Н.Н., Шойхет М.Г., Майофис И.М., Антонова Э.Р., Полякова Н.П. Исследование процесса и технологии получения электроизоляционного лака ТЛ-1 из отходов лавсана // *Журнал ЛКМ*. 1963. №6. С. 25–28.
19. Spychaj T. Chemical recycling of PET: methods and products // *Handbook of Thermoplastic Polyesters*. 2005. P. 1252–1290. DOI:10.1002/3527601961.ch27.
20. Chen Jinyang, Li Huangliang, Xing Luyao, Li Zhilian, Ji Yimei, Chen Lei, Lü Jingxiao. Method for preparing alkyd resin coating by glycerol alcoholysis of waste PET: CN201310227828.6. 08.06.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/CN103436145A/en> (1988.12.21).
21. Ла Мантия Ф. (ред.) Вторичная переработка пластмасс: пер. с англ. / ред. Г.Е. Зайкова. СПб.: Профессия, 2006. С. 292–327. ISBN: 5-93913-116-6.
22. Pilati F., Toselli M., Stramigioli C., Baldi G., Capra M., Osella M., Bava Pilone G. Process to prepare bis(2-hydroxyethyl) terephthalate: Pat. EP 0723951 A1 (European patent). ARS ING Srl; publ. 31 Jul 1996. Priority: 24 Jan 1995.
23. Панфилов Д.А., Дворко И.М. Пенополиуретаны на основе олигоэфирных продуктов деструкции вторичного полиэтилентерефталата // *Естественные и технические науки*. М.: Спутник+. 2014. №5 (73). С. 179–183. EDN: SIRKMT.
24. Панфилов Д.А. Химический рециклинг полиэтилентерефталата как метод получения эффективных модификаторов полимерных материалов // *Пластические массы*. 2021. №7–8. С. 25–30. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-7-8-25-30>.
25. Sonnenschein M.F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. Hoboken. NJ: Wiley. 2014. 400 p. ISBN: 978-1118737835.
26. Rossi P., Kosior E., Iovenitti P., Massod S., Sbarski I. Flexible polyurethane foams from recycled PET // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2003. Vol. 19, N1. P. 51–60. doi:10.1177/147776060301900104.
27. Кудюков Ю.П., Маслош В.З., Савицкая А.В., Литвинова У.В. Перэтерификация полиэтилентерефталата полиолами // *ЛКМ и их применение*. 1993. №3. С. 3–4.
28. Paberza A., Fridrihsone-Girone A., Abolins A., Cabulis U. Polyols from recycled poly(ethylene terephthalate) flakes and rapeseed oil for polyurethane foams // *Polimery*. 2015. Vol. 60, N9. P. 572–578. DOI:10.14314/polimery.2015.572.
29. Bui T.T.L., Nguyen D.A., Ho S.V., Uong H.T.N. Using ionic liquid catalyst for conversion of waste polyethylene terephthalate and soybean oil to polyester polyol // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133(37). P. 1–11. DOI:10.1002/app.43920.
30. Ivdre A., Fridrihsone-Girone A., Abolins A., Cabulis U. Effect of different concentration of rapeseed oil and recycled poly(ethylene terephthalate) in polyols for rigid polyurethane foams // *Journal of Cellular Plastics*. 2016. P. 1–17. doi:10.1177/0021955X16670585.
31. Химтраст СП 81/3: Сложный полиэфир; ТУ 20.16.40-105-27903090-2022 // Каталог Химтранст 2022. URL: <https://himtrust.ru/upload/iblock/794/7948b9e1e3227ba92dca4418ce0c87d3.pdf> (дата ознакомления 22.12.2022).
32. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Ишалина О.В. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: учеб. пособие. 2015. 130 с. ISBN: 978-5-905153-79-2.
33. Цейтлин Г.М., Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Титов А.Ю. Алкоголиз полиэтилентерефталата с пентаэритритом // *Химическая промышленность*. 2002. №11. С. 16–20.
34. Nikje M., Farazfar M. Synthesis and characterization of polyurethane nanocomposites formulated by incorporation of polyols from PET waste *Cellular Polymers* 2012. 31(2). 6–82. DOI: 10.1177/026248931203100201.
35. Todorov N., Radenkov M.F. Todorova D.D. Utilization of crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. P. 240–248. <https://www.researchgate.net/publication/281734861>.
36. Абдувохидов И.К., Джураев А.Б., Алимхамедов М.Г., Маргулов Ф.А., Адилов Р.И. Investigation of the conditions for the formation of primary fiber forming polyethylene terephthalate from its waste // *Harvard Educational and Scientific Review*. 2022. Vol. 3, Issue 3. P. 83–94. DOI: <https://journals.company/index.php/hesr/issue/view/32>.
37. Bohre A., Jadhav P.R., Tripathi K., Pant K.K., Likozar B., Saha B. Chemical recycling processes of waste polyethylene terephthalate using solid catalysts // *Chem Sus Chem*. 2023. DOI: 10.1002/cssc.202300142.
38. Barredo A., Asueta A., Amundarain I. Chemical recycling of monolayer PET tray waste by alkaline hydrolysis // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. T. 11, N 3. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109823.
39. Alzuhairi M., Khalil B., Hadi R. Nano ZnO Catalyst for Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate (PET) // *Engineering and Technology Journal*. 2017. T. 35, N8. P. 831–837. DOI: 10.30684/etj.35.8a.7.
40. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные таблицы. М: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. 2012. 52 с.
41. Дехант Й., Данц Р., Киммер В., Шмолько Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / пер. с нем. В.В. Архангельского; под ред. З.О. Олейник. М.: Химия. 1976. 472 с.

Волокнистый сорбент для удаления из воды поверхностно-активного вещества

Fibrous sorbent for removing surfactants from water

И.А. БОРИСОВ¹, А.В. ДЕДОВ², В.Г. НАЗАРОВ²

I.A. BORISOV¹, A.V. DEDOV², V.G. NAZAROV²

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

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

¹ Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

dedovs55@rambler.ru

Исследованы сорбционные свойства нетканых иглопробивных полотен, изготовленных из полиэтилентерефталатных, саженатолненных полиэтилентерефталатных волокон и полиэтилентерефталатных волокон с силиконовой оболочкой при удалении растворенного стирального порошка из воды. Установлено, что максимальную сорбционную емкость имеет полотно из полиэтилентерефталатных волокон с силиконовой оболочкой, которое практически на порядок превосходит по этому показателю сорбционную емкость полотна из полиэтилентерефталатных и саженатолненных полиэтилентерефталатных волокон.

Ключевые слова: волокнистый сорбент, стиральный порошок, сорбционная емкость

The sorption properties of non-woven needle-punched fabrics made of polyethylene terephthalate, carbon-black-filled polyethylene terephthalate fibers and polyethylene terephthalate fibers with a silicone coating were studied when removing dissolved washing powder from water. It has been found that the maximum sorption capacity has a fabric made of polyethylene terephthalate fibers with a silicone coating – almost an order of magnitude greater than the sorption capacity of fabrics made of polyethylene terephthalate and carbon-black-filled polyethylene terephthalate.

Keywords: fibrous sorbent, washing powder, sorption capacity

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-48-50

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащиеся в промышленных и бытовых стоках, представляют опасность для окружающей среды и человека. Пленки ПАВ на поверхности воды подавляют биохимические процессы потребления кислорода и нитрификации. Использование воды с ПАВ, содержание которых не должно превышать 0,5 мг/л, ограничено канцерогенным действием ряда веществ и токсичностью продуктов разложения ПАВ, которые могут накапливаться в организме человека и животных с возникновением патологических изменений [1–3].

Одним из способов очистки воды от ПАВ является применение сорбентов, среди которых наиболее широко используются порошковые неорганические сорбенты [4–12]. Сообщается [3] о разработке синтетического сорбента, сорбционная емкость которого в зависимости от химического состав ПАВ составляет от 0,7 до 1,2 г/г, что превышает сорбционную емкость традиционных неорганических порошковых сорбентов, таких как цеолит и оксид алюминия, сорбционная емкость которых по некоторым ПАВ составляет от 0,1 до 0,4 г/г [4–6, 10–12]. Перспективным направлением считается применение глин в сочетании с различными добавками [7–9].

Основным недостатком синтетического сорбента является относительно высокая стоимость и длительность синтеза, что ставит под сомнение его использование с экономической точки зрения. При применении традиционных порошковых сорбентов очистки воды от ПАВ ниже предельно допустимой концентрации требуются относительно большого времени, которое в ряде случаев достигает нескольких часов [3–12].

Целью работы является исследование сорбционной емкости нетканых иглопробивных полотен, изготовленных на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТ) волокон, при удалении из воды ПАВ бытового назначения за относительно небольшой промежуток времени.

В качестве объектов исследования использовали три вида нетканых иглопробивных полотен. Полотно 1 изготавливали из ПЭТ волокон (линейная плотность 0,33 текс, диаметр 20–25 мкм, производство ОАО «Могилевхимволокно», Республика Беларусь, по ТУ ВУ 700117487.067-2018); полотно 2 – из саженатолненных ПЭТ волокон (линейная плотность 0,33 текс, производство

ОАО «Могилевхимволокно», Республика Беларусь, по ТУ ВУ 700117487.067-2018); полотно 3 – из ПЭТ волокон, покрытых силиконовой оболочкой (линейная плотность 0,33 текс, производство ТД Русхимволокно, Иваново, РФ). Полотна 1, 2 и 3 изготовлены на промышленном оборудовании ОАО «Монтем» - Московский завод нетканых материалов. Полотна применяли для удаления из воды стирального порошка «Tide детский» без фосфатов.

В емкости заливали по 200 мл дистиллированной воды комнатной температуры и вводили 0,5, 1,0, 1,5 и 2,5 г стирального порошка. После отстаивания в течение 0,5 ч, которое выполняли без перемешивания стирального порошка в воде, в раствор помещали образцы полотен размером 5×5 см массой 2,2–2,5 г. Время очистки воды от стирального порошка составляло 0,4 ч.

Остаточное содержание стирального порошка в воде устанавливали сталагмометрическим методом [13] определения поверхностного натяжения растворов стирального порошка при использовании сталагмометра СТ-2 как среднее из пяти измерений. Максимальная относительная ошибка определения остаточного содержания стирального порошка в воде составляла ± 9%.

Сорбционная емкость различных материалов оценивается параметрами [14]:

$$\Delta m/m \text{ и } \Delta m/S, \quad (1)$$

где Δm – количество адсорбата, кг; m – масса сорбента, кг; S – площадь поверхности пор сорбента, м².

Параметр $\Delta m/m$ используется для сравнения эффективности применения порошковых сорбентов, для которых определение площади поверхности пор представляет экспериментальные сложности [15]. Для полотен площадь поверхности пор соответствует площади поверхности волокон, которая рассчитывается по известной величине линейной плотности, представляющей массу в граммах волокна длиной 1000 м, и табулированным показателям плотности волокнообразующего полимера [16].

В работе для определения сорбционной емкости полотен различного состава использовали параметр $\Delta m/m$, что обеспечивает сравнение полученных результатов с результатами применения порошковых сорбентов.

Адсорбентами являлись полотна, изготовленные из волокон линейной плотности 0,33 текс или с равной площадью поверхности, что является основой для использования параметра $\Delta m/m$ для сравнения эффективности применения полотен 1, 2 и 3 для очистки воды от стирального порошка.

Эффективность применения сорбентов оценивается методами, которые отражают процессы формирования моно- и полимолекулярных слоев адсорбата. Для описания мономолекулярной адсорбции используется подход Ленгмюра [17, 18], уравнение изотермы сорбции которого имеет общий вид:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2)$$

где A – сорбционная емкость, кг/кг; A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбционная емкость монослоя адсорбата, кг/кг; K – константа адсорбционного равновесия; C – равновесная концентрация адсорбтива, кг/кг.

Из анализа уравнения (2) вытекает, что сорбционная емкость зависит от величины предельной адсорбции. Преобразование уравнения (1) приводит к уравнению (3):

$$C/A = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}}C \quad (3)$$

Из уравнения (2) следует, что зависимости C/A от C имеют линейный вид. Предельная величина мономолекулярной адсорбции определяется как котангенс угла наклона линейной зависимости C/A от C . Константа адсорбционного равновесия рассчитывается по величине отрезка, который отсекается линейной зависимостью при пересечении с осью ординат (рис. 1).

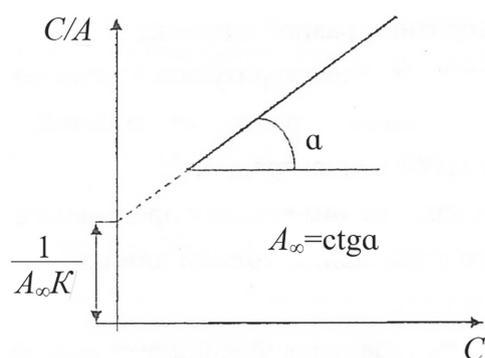


Рис. 1. Схема зависимости C/A от C для определения предельной мономолекулярной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

Зависимости C/A от C для полотен 1, 2 и 3 представлены на рис. 2 и 3.

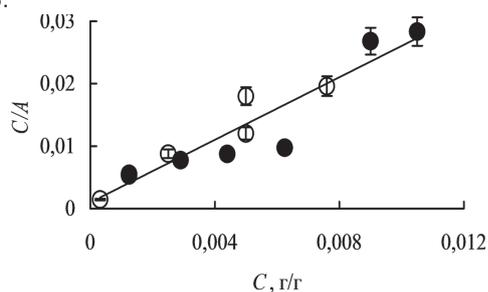


Рис. 2. Зависимость C/A от C при сорбции стирального порошка полотнами из полиэтилентерефталатных (о) и саженаполненных полиэтилентерефталатных (•) волокон.

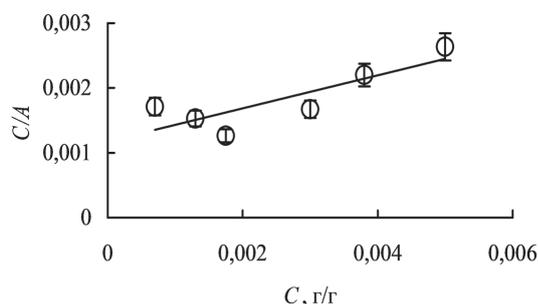


Рис. 3. Зависимость C/A от C при сорбции стирального порошка полотном из силиконизированных полиэтилентерефталатных волокон.

При изменении начальной концентрации стирального порошка в воде от 0 до 0,0125 г/г зависимости C/A от C для полотен различного состава имеют линейный вид, что отражает мономолекулярную адсорбцию и определяет правомерность применения подхода Ленгмюра для определения параметров адсорбции стирального порошка из воды. Кроме того, соотношение между C/A и C для полотен 1 и 2 описывается общей зависимостью. Отсутствие влияния сажи на адсорбцию стирального порошка объясняется тем, что, возможно, частицы сажи находятся в объеме волокон или частицы сажи на поверхности волокон покрыты слоем полимера.

Значения предельной мономолекулярной адсорбции и константы адсорбционного равновесия представлены в таблице.

Таблица 1. Значения предельной мономолекулярной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

Состав полотен	A_{∞} , кг/кг	K
ПЭТ волокна*	0,41	1788,9
ПЭТ волокна силиконизированные	3,20	203,3

* – полотна 1 и 2.

В работе использовали стиральный порошок, который по составу отличается от промышленных ПАВ, использованных для определения сорбционной емкости цеолита, оксида алюминия и синтетического сорбента [4–12], что ограничивает сравнение сорбционной емкости волокнистых сорбентов с сорбционной емкостью порошковых материалов. Однако можно утверждать, что по сравнению с порошковыми сорбентами, при использовании полотен 1, 2 и 3 существенно увеличивается скорость адсорбции. Это является следствием отсутствия в полотнах микропор, заполнение которых раствором ПАВ занимает относительно большой промежуток времени.

Эффективность очистки воды от стирального порошка зависит от соотношения между двумя конкурирующими процессами, такими как адсорбция на поверхности волокон молекул воды и порошка. Сорбционная емкость полотен по стиральному порошку уменьшается при адсорбции воды. Соотношение между скоростями адсорбции воды и стирального порошка определяется гидрофильностью и гидрофобностью поверхности волокон. По сравнению с силиконизированными волокнами, полиэтилентерефталатные волокна имеют повышенную гидрофильность, что снижает предельную мономолекулярную адсорбцию полотен из полиэтилентерефталатных волокон по сравнению с предельной мономолекулярной адсорбцией полотном из силиконизированных волокон (табл. 1).

Для определения влияния концентрации ПАВ в воде на механизм адсорбции стирального порошка получены микрофотографии поперечного среза полотен из силиконизированных волокон после их выдержки в растворах с различной концентрацией ПАВ и термостатирования до постоянной массы.

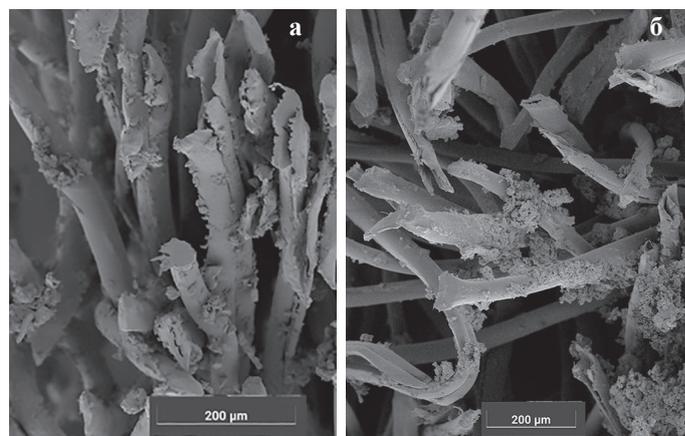


Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза полотен из силиконизированных волокон после выдержки в растворе с концентрацией стирального порошка 0,005 (а) и 0,0125 (б) кг/кг.

При начальной концентрации стирального порошка в воде, равной 0,005 кг/кг, на отдельных участках силиконизированных волокон образуются агломераты различных размеров и формы. Агломераты занимают относительно небольшую поверхность волокон. Обращает на себя внимание то, что на поверхности волокон агломераты концентрируются в местах расположения продольных

трещин. В пространстве между волокнами агломераты не образуются (рис. 4а).

При очистке раствора воды с начальной концентрацией стирального порошка, равной 0,0125 кг/кг, в пространстве между волокнами, расположенными на относительно небольшом расстоянии между собой, которое соизмеримо с диаметром волокон, формируются значительные по размерам частицы. Основная масса сорбированного стирального порошка находится в частицах между волокнами. Кроме того, по сравнению с сорбцией из раствора с концентрацией стирального порошка, равной 0,005 кг/кг, при сорбции из концентрированного раствора на поверхности силиконизированных волокон возрастают размеры агломератов и увеличивается площадь поверхности волокон, занятая агломератами (рис.4б).

Выводы

- при использовании нетканых иглопробивных полотен из полиэтилентерефталатных и силиконизированных полиэтилентерефталатных волокон очистка воды от стирального порошка «Тайд» происходит с относительно большой скоростью;

- сорбционная емкость полотна из силиконизированных полиэтилентерефталатных волокон на порядок выше сорбционной емкости полотен из полиэтилентерефталатных саженатолненных волокон;

- сорбционная емкость полотен из силиконизированных волокон зависит от состояния поверхности волокон.

Литература

1. Dell'Erba A., Falsanisi D., Liberti L., Notarnicola M., Santoro D. Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid // *Desalination*. 2007. V. 215, N1–3. P. 177–186. DOI: 10.1016/j.desal.2006.08.021.
2. Badmus S.O., Amusa H.K., Oyehan T.A., Saleh T.A. Environmental risks and toxicity of surfactants: overview of analysis, assessment, and remediation techniques // *Environmental Sci. Pollution Res.* 2021. V. 28, N44. P. 62085–62104. DOI:10.1007/s11356-021-16483-w.
3. Lu M., Zhang G., Holmberg K. Toxicity and environmental aspects of surfactants // *Tenside Surfact. Det.* 2024. V. 61, N6. P. 505–518. DOI:10.1515/tsd-2024-2624.
4. Bish D.L., Ming D.W. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment // *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. 2001. V. 45, N1. P. 519–550. DOI:10.2138/rmg.2001.45.15.
5. Reemtsma T., Weiss S., Mueller J. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective // *Environmental Sci. Technol.* 2006. V 40, N 17. P. 5451–5458. DOI:10.1021/es060908a.
6. Wang S., Peng Y. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment // *Chem. Engin. J.* 2010. V. 156, N1. P. 11–24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
7. Lakevičs V., Brovkina J., Stepanova V., Dušenkova I., Ozoliņš J., Šulga G., Bērziņa-Cimdiņa L. Solving Environmental Problems with Latvian Clay-Based Sorbents// *Latvian J. Chem.* 2012. V. 51, N4. P. 389–397. DOI: 10.2478/v10161-012-0029-4.
8. Assifaoui A., Huault L., Maissiat C. Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite) // *RSC Adv.* 2014. V. 4, N105. P. 61096–61103. DOI: 10.1039/C4RA11607K.
9. Guégan R., Giovanela M., Warmont F., Motelica-Heino M. Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? / *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015. V. 437, N6. P. 71–79. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.043.
10. Saitoh T., Yamaguchi M., Hiraide M. Surfactant-coated aluminum hydroxide for the rapid removal and biodegradation of hydrophobic organic pollutants in water // *Water Res.* 2011. V. 45, N4. P. 1879–1889. DOI: 10.1016/j.watres.2010.12.009.
11. Ravindhranath K., Ramamoorthy M. Nano aluminum oxides as adsorbents in water remediation methods: A review // *RASAYAN J. Chem.* 2017. V. 10, N3. P. 716–722. DOI:10.7324/RJC.2017.1031762.
12. Sviridov A.V., Iurchenko V.V., Gindulin I.K., Roschina M.S. The use of high-fine modified aluminosilicate adsorbents in the processes of purification of household waste water // *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2021. V. 83, N4. P. 274–279. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-4-232-237.
13. Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2008. С. 22–23.
14. Pyrih M., Znak Z. Increasing the sorption capacity of the native form of clinoptilolite for Mn²⁺ ions to obtain sorbents modified with manganese oxides// *Technology audit and production reserves*. 2025. V. 1. N3. P. 19–23 DOI: 10.15587/2706-5448.2025.323870.
15. Yang H., Feng Y., Shang G., Li P. A Sequence Learning Approach for Real-Time and Ahead-of-Bit Pore Pressure Prediction Utilizing Drilling Data from the Drilled Section// *SPE J.* 2024. V. 30. N6. P. 1–20. DOI:10.2118/223962-PA.
16. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов И.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учебное пособие. М.: Химия. 1996. С. 409–417. ISBN 5-7245-0944-X.
17. Uslu H., Inci I., Bayazit S.S. Adsorption Equilibrium Data for Acetic Acid and Glycolic Acid onto Amberlite IRA-67 // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55, N3. P. 1295–1299. DOI: 10.1021/je900635z.
18. Girado G., Aylo J. A. A Simple Adsorption Experiment // *J. Chem. Educ.* 2011. V. 88, N5. P. 624–628. DOI: 10.1021/ed100324s.

Сравнительный анализ водных суспензий оксида церия и модифицирующих добавок для процесса химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой изоляцией

Comparative analysis of aqueous suspensions of cerium oxide and modifying additives for the process of chemical and mechanical planarization of plates with Shallow Trench Isolation

Д.С. ПЛОТНИКОВ^{1,2}, Е.С. БОКОВА¹, Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ³,
 К.А. БАРАШКОВА¹, Н.В. ЕВСЮКОВА¹, Л.И. ЗОЛИНА¹,
 D.S. PLOTNIKOV^{1,2}, E. S. BOKOVA¹, D.I. TERASHKEVICH³,
 K.A. BARASHKOVA¹, N.V. EVSYUKOVA¹, L.I. ZOLINA¹

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

² АО «Нанотроника», Зеленоград, Россия

¹ Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Moscow, Russia

² NANOTRONIKA JSC, Zelenograd, Russia

karina.malkova.01@mail.ru

В работе проведен сравнительный физико-химический анализ промышленных водных суспензий абразивных частиц оксида церия, применяемых в процессах химико-механической планаризации (ХМП) пластин с мелкощелевой изоляцией (ХМП STI). Методами ИК-спектроскопии и динамического светорассеяния показано, что суспензия оксида церия (образец 1) (pH ≈ 6) со средним размером частиц 120 нм дополнительно содержит полиакриловую кислоту (ПАК) и второй неионогенный полимер, предположительно полиакриламид (ПААМ), что создает условия для электростатической и пространственной стабилизации частиц абразива. Показано, что перевод суспензии (образец 1) в кислую область значений pH 3–1,5 приводит к бимодальному распределению частиц абразива по размерам, где, наряду с агрегатами размером от 1200 до 4000 нм, появляются частицы диаметром 45–30 нм.

Суспензия (образец 2) (pH ≈ 3,5) со средним размером частиц 100–120 нм не содержит поликарбоксилатов, а её стабильность обусловлена присутствием низкомолекулярной глутаминовой кислоты. Исходя из известного поведения рассматриваемых суспензий в процессе ХМП STI кремниевых пластин, сформулирована роль и механизм работы входящих в них модифицирующих добавок.

Ключевые слова: оксид церия, суспензия, микроэлектроника, химико-механическая планаризация, мелкощелевая изоляция, размер частиц, полиакриловая кислота, глутаминовая кислота

A comparative physicochemical analysis of industrial aqueous suspensions of cerium oxide abrasive particles used in the processes of chemical-mechanical planarization (CMP) of plates with shallow trench isolation (CMP STI) was carried out. IR spectroscopy and dynamic light scattering showed that the cerium oxide suspension (pH ≈ 6) with an average particle size of 120 nm additionally contains polyacrylic acid (PAA) and a second non-ionic polymer, presumably polyacrylamide (PAAM), which creates conditions for electrostatic and spatial stabilization of abrasive particles. It has been shown that the transfer of the suspension (sample 1) to the acidic pH range of 3–1.5 leads to a bimodal distribution of abrasive particles by size, where, along with aggregates ranging in size from 1200 to 4000 nm, particles with a diameter of 45–30 nm appear.

The suspension (sample 2) (pH ≈ 3.5) with an average particle size of 100–120 nm does not contain polycarboxylates, and its stability is due to the presence of low molecular weight glutamic acid. Based on the known behavior of the suspensions in question in the process of CMP of STI silicon wafers, the role and mechanism of operation of the modifying additives included in them are formulated.

Keywords: cerium oxide, suspension, microelectronics, chemical-mechanical planarization, shallow trench isolation, particle size, polyacrylic acid, glutamic acid

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-51-56

Введение

Мелкощелевая изоляция с помощью неглубоких траншей (STI – Shallow Trench Isolation) является одной из ключевых технологий в производстве современных интегральных схем (чипов) и используется для электрической изоляции отдельных транзисторов и других компонентов на кремниевой подложке [1–3].

Технология STI представляет собой многоступенчатый процесс последовательного формирования на подложке эпитаксиального кремния слоёв диэлектриков, включая тонкие слои оксида (SiO₂) и нитрида кремния (Si₃N₄), с последующим травлением траншей и их запылением оксидом кремния (SiO₂), который служит изоляцией для разделения активных областей микроэлектронных устройств.

Поскольку для заполнения траншей преимущественно используется метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), полное избирательное попадание диэлектрика исключительно в траншею невозможно, и оксид кремния заполняет не только их, но и всю поверхность пластины, создавая неровную топографию (рис. 1). Исходя из этого, избыточный SiO₂,

аккумулированный на поверхности, подлежит удалению методом химико-механической планаризации (ХМП), который в данном случае носит название ХМП STI.



Рис. 1. Схема процесса химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой траншейной изоляцией (ХМП STI).

Суть метода ХМП заключается в выравнивании поверхности полупроводниковых пластин за счёт сочетания двух механизмов: химического взаимодействия абразивных суспензий с поверхностным слоем полируемой пластины и механического удаления продуктов реакции специальными полировальными материалами [4–7].

Установки для проведения ХМП имеют однотипный принцип действия и обеспечивают механический контакт полируемой пластины и полировального материала через слой непрерывно подаваемой суспензии, представляющей собой водную дисперсию

абразивных частиц и дополнительных химически активных компонентов.

Абразив выполняет механическую функцию, удаляя микронеровности, а химические компоненты взаимодействуют с поверхностью пластины, образуя мягкий реакционный слой, который затем удаляется с помощью полирующего материала [8].

Специфической особенностью процесса ХМП STI является не только необходимость удаления излишков оксида кремния со всей поверхности пластины, но и сохранение целостности активного слоя и траншейной изоляции. Защита активного слоя обеспечивается пленкой Si_3N_4 , играющей роль «маски», которая предотвращает любое повреждение поверхности под ней, а сама подлежит удалению после планаризации оксидного слоя методом мокрого травления.

Учитывая защитную роль нитридного слоя, для минимизации его истончения (эрозии) критически важно высокое соотношение скорости удаления оксида кремния к нитриду (далее – селективность скорости удаления). При этом слишком высокая селективность может привести к эффекту «dishing» – избыточному удалению SiO_2 в траншеях (рис. 2).

Наличие обоих дефектов может вызвать нарушение изоляции транзисторов и транзисторных компонентов друг от друга, что негативно повлияет на работоспособность микроэлектронных устройств [9].

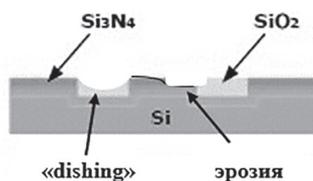


Рис. 2. Схема эрозии и «dishing» в процессе ХМП STI.

Термин «селективность» в процессе ХМП STI применяется к специальным полирующим суспензиям, обладающим высокой скоростью удаления оксидных слоев по отношению к нитридным.

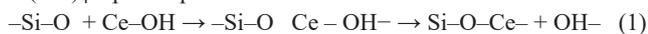
Согласно условной классификации, к суспензиям с низкой и средней селективностью относят суспензии, в которых соотношение скорости лежит в диапазоне от 10 до 50. Суспензии с высокой селективностью имеют коэффициент соотношения скоростей больше 50. При этом механизм действия суспензий разной степени селективности может различаться [10].

Селективные суспензии содержат в качестве абразивных частиц оксид церия (CeO_2) и специальные добавки, которые, помимо влияния на скорости удаления слоев диэлектриков различной химической природы, могут одновременно выполнять роль защитных коллоидов абразива, обеспечивая стабильность суспензий, а также пассиваторов, создающих защитный барьер на нитридной пленке.

Для анализа влияния модифицирующих добавок на свойства суспензий необходимо понимать механизм их химического взаимодействия с пленками оксида и нитрида кремния.

Наиболее распространенным механизмом, описывающим взаимодействие абразивной суспензии с пленкой SiO_2 , является механизм, в основу которого положена модель «химического зуба» (Chemical Tooth model), предложенная Куком [11] для полировки стекла. Под «химическим зубом» Кук предполагал наличие высокой адгезии оксида церия к оксиду кремния, способствующую разрушению связей на поверхности пленки SiO_2 .

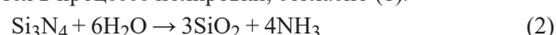
Согласно этой модели, оксид церия, диспергированный в воде, содержит группы Ce-OH , которые реагируют с поверхностными участками Si-O- , образуя Ce-O-Si , и впоследствии «высвобождают» Si(OH)_4 в раствор:



Поскольку связи Ce-O-Si прочнее, чем связи Si-O-Si , во время сдвиговых воздействий связи $-\text{Si-O-Si}-$ разрываются, в результате чего происходит удаление определенного количества пленки SiO_2 как химическим, так и механическим способом.

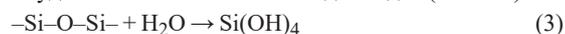
Говоря о взаимодействии суспензии оксида церия с пленкой Si_3N_4 , которое, согласно задачам процесса ХМП STI, должно быть сведено к минимуму, необходимо принять во внимание, что нитрид кремния тверже, чем диоксид кремния или церия. Исходя из этого, считается, что полировка нитрида происходит следующим образом: поверхность пленки Si_3N_4 при воздействии воды легко

гидролизует до оксида кремния и аммиака (2), который затем легко удаляется в процессе полировки, согласно (1).



При этом полагают, что в процессе ХМП STI удаляется не весь нитридный слой, а только его поверхностная часть, состоящая из оксида кремния [12].

Процесс гидролиза, в результате которого поверхность Si_3N_4 преобразуется в $-\text{Si-O-Si-}$ и NH_3 , был подробно изучен в работе [13]. Авторы показали, что во время ХМП химически модифицированный поверхностный слой нитрида может дополнительно гидратироваться в присутствии воды, при этом гидролизованный оксид кремния удаляется механически в виде осадка (схема 3):



Приведенное авторами уравнение не сбалансировано. Это говорит о том, что если преобразование нитрида кремния в оксид будет подавлено, то удаление нитрида может быть предотвращено, поскольку частицы церия мягче, чем нитридная пленка.

Предотвратить окисление нитрида кремния до оксида и препятствовать его удалению можно путем добавления к суспензии различных низкомолекулярных соединений, таких как уксусная, яблочная кислоты, а также аминокислоты – аспарагиновой, глутаминовой, пролина и других. За счет наличия карбоксильных или одновременно карбоксильных и аминогрупп, они способны к адсорбции на поверхности частиц абразива, изменяя их заряд и степень гидратации. Это повышает агрегативную устойчивость суспензии и способствует увеличению селективности процесса, благодаря замедлению взаимодействия с нитридными областями при сохранении высокой активности по отношению к оксиду кремния [14, 15].

Так, в патентах [16, 17] сообщалось, что суспензии на основе оксида церия с добавлением уксусной кислоты обладают умеренной селективностью (28 при $\text{pH} = 4,2$), а повышение pH среды от 4 до 5,8 и выше резко снижает селективность с 28 до 1,35 [18]. В работе [19] отмечено, что селективность суспензии церия (содержание абразива от 0,5 до 2 масс. %) можно повысить введением в ее состав молочной, яблочной или винной кислот, которые в диапазоне pH от 6,2 до 8,2 обеспечивают умеренную или высокую селективность. Такие добавки, как глутаминовая и аспарагиновая кислоты, показали селективность в диапазоне 100 при pH среды 3,3, а лаурилбензолсульфоновая кислота – 61 при pH 7,5.

В работах [20, 21] установлено, что селективность суспензии на основе церия (1 масс.%) с добавлением L-пролина составляет 100 и носит устойчивый характер в широком диапазоне значений pH среды от 6 до 10. Было предположено, что снижение скорости полировки нитридного слоя связано с взаимодействием аминокислот с полируемой поверхностью.

В работе [22] сказано, что некоторые аминокислоты, такие как L-аргинин и L-лизин, снижают скорость полировки как нитрида кремния, так и оксида, что было связано авторами с наличием в этих кислотах дополнительной аминогруппы.

В работе [13] исследовали влияние пролина и других аминокислот на полировку нитрида кремния при pH среды 9,7. Показано, что высокая селективность может быть достигнута с применением добавок, содержащих аминогруппу в альфа-положении.

В работе [10] исследовали суспензию оксида церия, модифицированную глутаминовой кислотой. Было показано, что при pH 3 скорость полировки нитрида кремния практически равна нулю, в то время как скорость полировки оксида кремния составляет около 17 нм/мин.

В патенте [23] показано, что суспензии с глутаминовой кислотой достигают селективности 266 при pH 5. Это отличается от данных, приведенных в патенте [24], где отмечено, что при использовании суспензии на основе церия с 1 масс.% твердых веществ и 1% глутаминовой кислоты при pH 3,3 наблюдалась селективность 91%, что не согласуется с данными работы [10]. Расхождения в результатах могут быть объяснены с позиции разной концентрации абразивных частиц в суспензиях, а также большим разбросом в значениях pKa глутаминовой кислоты, которые составляют 2,19, 4,25 и 9,67 [25].

Приведенные в примерах аминокислоты, являясь хорошими диспергаторами и регуляторами селективности, слабо выполняют функцию пассиваторов, поскольку при длительном механическом воздействии могут подвергаться деструкции [14].

Помимо низкомолекулярных добавок к суспензиям, известно применение полимерных соединений, среди которых наибольшее распространение получила полиакриловая кислота (ПАК), а также её производные, в том числе комплексы с неионогенными полимерами, способные одновременно стабилизировать абразивные частицы суспензии и избирательно взаимодействовать с диэлектриками [4, 5], проявляя симбиоз физической адсорбции и конформационных изменений макромолекул, как на поверхности абразива, так и на поверхности полируемых слоёв.

В работе [26] установлено, что добавление поверхностно-активных веществ на основе полиакриловой кислоты в суспензию оксида церия повышает её селективность примерно до 70%. Это было объяснено с позиций избирательной адсорбции.

В работе [27] показано, что суспензии церия с полиметакриловой кислотой обеспечивают высокую селективность при нейтральном pH, где достигается баланс между протонированной и депротонированной формами ПАК и создаются оптимальные условия для электростатической и пространственной стабилизации частиц. В то время как селективность в щелочной и кислой средах гораздо ниже.

Помимо монопассиваторов, полирующие суспензии могут одновременно содержать несколько полимерных добавок. Например, известно сочетание ПАК с соединениями, содержащими химически активные аминогруппы ($-\text{NH}_2$). Механизм действия таких комплексных пассиваторов основан на способности к избирательной адсорбции. Полиакриловая кислота способна образовывать координационные связи с поверхностными атомами церия, в то время как аминогруппы преимущественно адсорбируются на нитриде кремния с образованием водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Эти взаимодействия приводят к формированию плотного слоя толщиной от 1 до 5 нанометров, который защищает нитридную пленку и существенно замедляет процесс её удаления [28].

Особый интерес представляют пассиваторы, содержащие одновременно ПАК и неионогенные диспергаторы, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВПД), полиакриламид (ПААМ) и др., между которыми в слабых кислых средах, где диссоциация карбоксильных групп поликислоты частично или полностью подавлена, могут образовываться полимер-полимерные комплексы (ППК), стабилизированные кооперативной системой водородных связей [29].

Известно, что ПАК в чистом виде более эффективно повышает селективность скорости удаления, чем пассивирует поверхность Si_3N_4 , что приводит к эрозии нитридного слоя. Полимер-полимерный комплекс, благодаря сетчатой структуре (рис. 1.32 [30]), позволяет не только эффективно стабилизировать суспензию, но и пассивировать поверхность Si_3N_4 , защищая её от избыточной эрозии и оседания на ней частиц абразива.

В целом, если сравнивать низко- и высокомолекулярные добавки между собой, то очевидно, что особенностью вторых является их более высокая адаптационная способность к рельефу поверхности частиц и полируемых плёнок, благодаря гибкости полимерных цепей [29]. Это обеспечивает равномерную пассивацию поверхности и более эффективную защиту по сравнению с низкомолекулярными соединениями [30]. Кроме того, полимерные пассиваторы демонстрируют лучшую стабильность суспензий в рабочих условиях процесса ХМП. Однако введение полимерных модификаторов селективности и пассивации, в отличие от низкомолекулярных, может привести к значительной потере производительности процесса из-за ослабления абразивности частиц церия.

Возвращаясь к описанным выше механизмам химического взаимодействия суспензий церия с пленками оксида и нитрида кремния, очевидно, что модифицирующие добавки можно разделить на три группы: добавки, которые препятствуют только гидролизу поверхности нитрида кремния; добавки, которые блокируют только Ce^{3+} на поверхности абразивной частицы; и добавки, которые одновременно блокируют Ce^{3+} и препятствуют гидролизу поверхности нитрида кремния. При этом общим для них является не только обеспечение высокой селективности, но и сохранение стабильности дисперсий, а также сведение к минимуму поверхностных дефектов на полируемой пластине [29, 31].

Исходя из столь сложных взаимодействий, характерных для процесса ХМП STI, правильный выбор модифицирующих добавок воз-

можен только на основании глубокого анализа состава суспензий. Однако информация о селективных суспензиях является закрытой и содержится, в основном, в патентах и незначительном числе научных статей, доступных в открытых источниках, что позволяет сделать лишь общие выводы об их составе. Это вызывает необходимость проведения физико-химического анализа промышленных образцов с целью идентификации их состава, результаты которого имеют значение не только для понимания механизмов работы конкретных полирующих композиций, но и для оптимизации рецептур новых полировальных суспензий, используемых в микроэлектронных технологиях.

Цель настоящей работы заключалась в сравнительном анализе водных суспензий абразивных частиц оксида церия для определения наличия в них функциональных добавок, обеспечивающих стабильность дисперсных систем и позволяющих прогнозировать результаты планаризации при их применении в процессе ХМП STI.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали водную суспензию оксида церия (CeO_2) марки AGC Seimicron производства Hitachi (Япония) (далее – образец 1), и коммерческую водную суспензию CeO_2 (Китай) (далее – образец 2), предназначенные для процесса ХМП STI и, согласно данным производителей, имеющие селективность скоростей удаления $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ – 16/1 и 40/1, соответственно.

Образец 1 представлял собой непрозрачную жидкость светло-бежевого цвета с pH 6. Для проведения исследований его, согласно рекомендациям производителя, доводили до рабочей концентрации путем разбавления деионизированной водой в пять раз и подвергали интенсивному перемешиванию и ультразвуковой обработке в течение 20–30 минут для разрушения возможных агрегатов и обеспечения равномерности распределения частиц.

Образец 2 представлял собой полупрозрачную опалесцирующую жидкость, характеризовался более выраженной кислотностью (pH \approx 3,5) и отличался, по сравнению с образцом 1, большей седиментационной устойчивостью при хранении.

Предполагая наличие в суспензиях полиэлектролитных добавок, значения pH суспензии варьировали от 1,5 до 9, используя 0,5 М раствор соляной кислоты (HCl) и 1 М раствор КОН. Контроль pH осуществляли ионным pH-метром марки «Эксперт» с точностью $\pm 0,01$.

Для определения наличия в суспензии высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов и уточнения их природы использовали метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Образец готовили путем выпаривания суспензии при температуре 50°C в течение 12–24 часов до постоянной массы сухого остатка, который затем измельчали в порошок и прессовали в таблетки толщиной около 0,5 мм. Такой способ позволил получить качественные спектры без посторонних примесей и влияния влаги. Спектры регистрировали на приборе Фурье-ИК-спектрометр Bruker Vertex 70v, алмазная GladiATR (Bruker Optik GmbH, Германия). Приведенные в работе ИК-спектры суспензий анализировали с применением компьютерного поиска по библиотеке спектральных данных OMNIC Spectra (Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц Photocor Mini (ООО «Фотокор», Россия) с диапазоном измерения от 1 нм до 10 мкм. Прибор позволяет регистрировать флуктуации интенсивности рассеянного света и рассчитывать автокорреляционную функцию, из которой по уравнению Стокса-Эйнштейна вычисляют эффективный диаметр (размер) частиц. Для исключения множественного рассеяния суспензию предварительно разбавляли деионизированной водой в соотношении 1:100 и тщательно перемешивали.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведен инфракрасный спектр (ИК-спектр) образца 1. Наиболее интенсивные пики наблюдаются при 1710 и 1550 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) и асимметричным колебаниям карбоксилатного иона ($-\text{COO}^-$). Одновременное присутствие этих двух полос указывает на частичную диссоциацию карбоксильных групп и существование полимера в смешанной кислотно-солевой форме. Широкая полоса в области 3500–2500 cm^{-1} обусловлена колебаниями $-\text{O}-\text{H}$ групп и указывает на наличие водородных связей, типичных для полиакриловой кислоты (ПАК) и её производных. Дополнительные пики при

2930 см^{-1} связаны с валентными колебаниями связей С–Н в метиленовых фрагментах основной цепи полимера, а в области 1250–1150 см^{-1} и 1100–1000 см^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей С–О и С–О–С, характерным для поликарбоксилатных соединений.

Можно заметить, что в полученном спектре имеет место полоса поглощения 3200–3400 см^{-1} , характерная для амидных групп, что может свидетельствовать о присутствии в суспензии полиакриламида. Так как данные полосы 3200–3400 см^{-1} (ПААМ) и 3500–2500 см^{-1} (ПАК) частично накладываются, требуется проведение дополнительных исследований для уточнения наличия неиногенного полимера в системе.

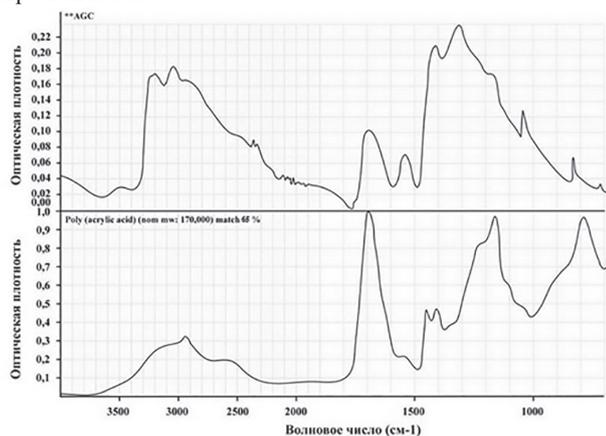


Рис. 3. Инфракрасный спектр суспензии оксида церия – образец 1.

Вероятнее всего, это связано с небольшим (примерно 65%) совпадением характерных полос поглощения по результатам сравнения полученного спектра с эталонным спектром ПАК (ММ около 170000). Такое невысокое значение может быть вызвано расхождениями в молекулярных массах образца и эталона, а также не исключает наличие в суспензии производных ПАК, например, полиакриламида, либо других полимеров, идентификация которых в силу сверхмалой концентрации (порядка 0,01–0,03 масс.%) в суспензии затруднена.

Для подтверждения сформулированных по результатам анализа ИК-спектров предположений в работе определены размеры абразивных частиц исходной суспензии (рН 6), а также подкисленной до рН 1,5 и нейтрализованной до рН 9 (рис. 4).

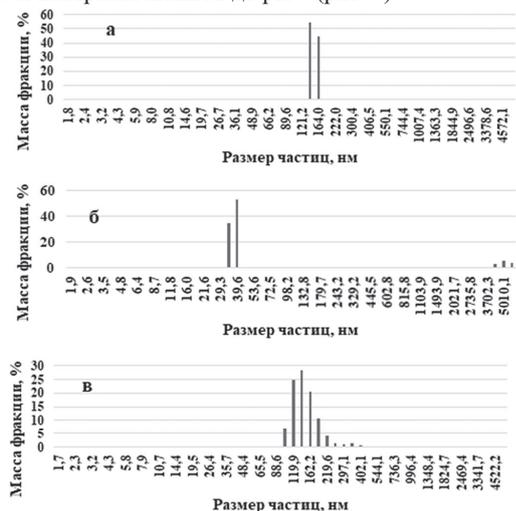


Рис. 4. Распределение частиц по размерам суспензии оксида церия. Образец 1 при: а – рН 6; б – рН 1,5; в – рН 9.

Из диаграммы (рис. 4а) видно, что при исходном рН 6 средний гидродинамический размер частиц составляет примерно 140 нм и кривая распределения носит мономодальный характер. Это указывает на хорошую коллоидную защиту абразивных частиц, предотвращающих их агломерацию. Вероятно, часть сегментов ПАК за счет СОО– групп адсорбируется на поверхности CeO_2 , а часть находится в жидкой фазе суспензии, образуя гидратированный барьер. Это создает не только электростатическое отталкивание за счет отрицательного заряда СОО–, но и стерическую защиту, препятствующую сближению частиц. Однако при таком среднем размере частиц должно быть их самопроизвольное оседание в поле сил тяжести, что и наблюдается при хранении суспензии.

При снижении рН суспензии оксида церия до 1,5 (рис. 4б) наблюдается уменьшение размера частиц до 30–40 нм, что связано либо с частичной десорбцией полимера и изменением конформации его макромолекул из-за протонирования карбоксильных групп, либо с возможным взаимодействием ПАК с неиногенным полимером с образованием интерполимерного комплекса (ИПК), стабилизированного кооперативной системой водородных связей, который в кислой области значений рН представляет собой мелкодисперсный порошок (от 20 до 40 нм). При таком среднем размере частиц система является истинно коллоидной или ультрамикрорегетерогенной и устойчивой к оседанию частиц в поле силы тяжести.

При рН 9 средний диаметр частиц суспензии увеличивается до 150 нм. При этом имеет место более широкое распределение частиц по диаметрам (рис. 4г). Перевод суспензии в щелочную среду приводит к нарушению баланса между силами отталкивания и притяжения и частичному исчезновению электростатической стабилизации, т.е. незначительное увеличение размера частиц может быть обусловлено изменением их поверхностного заряда. Однако отсутствие агрегации в системе при этом рН указывает на сохраняющееся влияние полиакриловой кислоты (ПАК), наличие которой в суспензии подтверждено методом ИК-спектроскопии. Полиакриловая кислота, имея в этой области значений рН отрицательный заряд, сохраняет способность адсорбироваться на поверхности частиц и образовывать плотный полимерный слой – защитный коллоид, обеспечивающий стабилизацию системы за счет пространственного разделения частиц и увеличения барьера при их сближении.

На рис. 5 представлен ИК-спектр суспензии – образец 2. Видно, что на спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в диапазоне от 3200 до 3400 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей О–Н и Н–Н. Это указывает на наличие в составе суспензии аминогрупп или аминокислотных соединений. В области от 2850 до 2960 см^{-1} проявляются слабые полосы валентных колебаний связей С–Н. Наличие интенсивных полос при 1550–1650 см^{-1} и 1380–1450 см^{-1} связано с колебаниями С=О и С–N, характерными для структур α -аминокислот. В области 1000–1100 см^{-1} наблюдаются слабые пики, обусловленные колебаниями С–О и С–N связей.

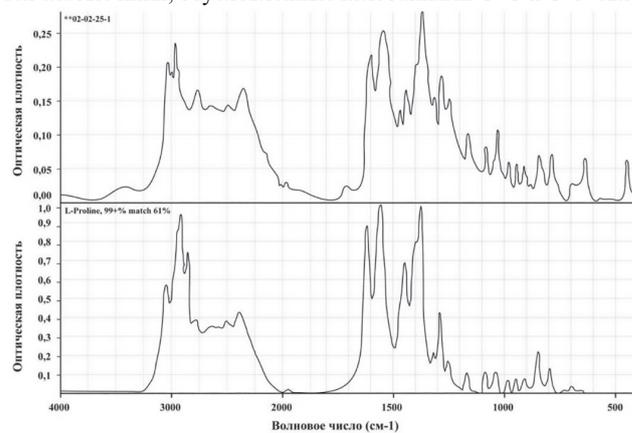


Рис. 5. Инфракрасный спектр суспензии оксида церия.

Первичная идентификация, основанная на сравнении спектров суспензии с библиотечными, дает совпадение основных полос поглощения с L–пролином (около 61%), что не является однозначным и требует критического рассмотрения.

Характер полос, наблюдаемых в диапазонах 3200–3400 см^{-1} , 1550–1650 см^{-1} и 1380–1450 см^{-1} , позволяет предположить наличие соединения с двумя карбоксильными группами, что характерно для глутаминовой кислоты. Известно [11], что для глутаминовой кислоты при рН от 3 до 5 (это соответствует рабочему рН суспензии образец 2 (рН 3,5)) характерна протонизация аминогрупп с образованием положительного заряда, что будет способствовать образованию прочных координационных связей с поверхностью CeO_2 по сравнению с пролином, содержащим вторичный азот (рис. 6).

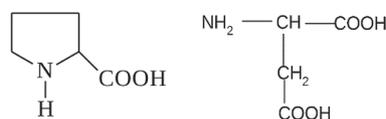


Рис. 6. Структурные формулы пролина и глутаминовой кислоты.

Это косвенно подтверждают результаты работ [13, 31–34], рассматривающих процесс ХМП STI, в которых показано, что суспензии, содержащие L–пролин, эффективно работают при рН от 8 до 9.

препятствующих сближению частиц. Не исключено, что в суспензии (образец 1), помимо основного полимера, присутствует неионогенный полимер, вступающий с ПАК в реакцию комплексообразования. Вероятность подобного взаимодействия также объясняет устойчивость системы в широком диапазоне значений pH.

В отличие от этого, суспензия (образец 2) стабилизируется, главным образом, за счет электростатических и координационных взаимодействий между аминокислотными группами глутаминовой кислоты и ионами церия. При повышении pH среды степень протонирования снижается, электростатическое отталкивание ослабевает, что приводит к быстрой агрегации и укрупнению частиц.

Анализ распределения частиц по размерам при варьировании pH среды также отражает различие в механизмах стабилизации. Образец 1 обладает стабильной монодисперсностью во всем диапазоне pH среды, тогда как образец 2 демонстрирует потерю устойчивости при переходе в нейтральную и щелочную среды. Это подтверждает кардинальные различия в действии низкомолекулярных стабилизаторов и стабилизаторов полимерной природы.

Полученные результаты представляют практический интерес для разработки новых полировальных высокоселективных суспензий на основе оксида церия, предназначенных для тонких технологических операций в микроэлектронном производстве.

Литература

1. Srinivasan R., Dandu P.V., Babu S.V. Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Planarization: A Review // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 164, N11. P. 5029–5039. DOI: 10.1149/2.0071511jss.
2. Steigerwald J.M., Murarka S.P., Gutmann R.J. *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2008. 337 p. ISBN 978-0-471-13827-7. DOI: 10.1002/9780470286404.
3. Oliver M.R. *Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials*. New York: Springer-Verlag, 2004. 428 p. ISBN: 978-3-540-20251-0. DOI: 10.1007/978-3-662-10046-3.
4. Raghavan S., Keswani M., Jia R. Particulate Science and Technology in the Engineering of Slurries for Chemical Mechanical Planarization // *KONA Powder and Particle Journal*. 2008. Vol. 26. P. 94–105. DOI: 10.14356/kona.2008009.
5. Basim G., Vakarelski I., Moudgil B. Role of Interaction Forces in Controlling the Stability and Polishing Performance of CMP Slurries // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 263, N2. P. 506–515. DOI: 10.1016/s0021-9797(03)00273-9.
6. Гольдштейн П.В., Осипенко Н.М. Химико-механическое полирование. Часть 1. Основные закономерности: обзор // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. 2011. С. 26–42. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/himiko-mehnicheskoe-polirovanie-chast-1-osnovnyie-zakonomenosti-obzor> (дата обращения: 03.02.2026).
7. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical Mechanical Planarization for Microelectronics Applications // *Materials Science and Engineering R*. 2004. Vol. 45. P. 89–220. DOI: 10.1016/j.mserr.2004.06.002.
8. Tian Y.B., Zhong Z.W., Ng J.H. Effects of Chemical Slurries on Fixed Abrasive Chemical-mechanical Polishing of Optical Silicon Substrates // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2013. Vol. 14, N11. P. 1447–1454. DOI: 10.1007/s12541-013-0195-7.
9. Liang H., Kaufman F., Sevilla R., Anjur S. Wear phenomena in chemical mechanical polishing // *Wear*. 1997. Vol. 211, N2. P. 271–279. DOI: 10.1016/s0043-1648(97)00124-2.
10. Manivannan R., Ramanathan S. Role of Abrasives in High Selectivity STI CMP Slurries // *Microelectronic Engineering*. 2008. Vol. 85. P. 1748–1753. DOI: 10.1016/j.mee.2008.04.031.
11. Cook L.M., Chemical processes in glass polishing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. Vol. 120. P. 152–171. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90199-9.
12. Hu Y., Gutmann, R. J., Chow, T. P. Silicon Nitride Chemical Mechanical Polishing Mechanisms // *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145, N11. P. 3919–3925. DOI: 10.1149/1.1838883.
13. America W.G., Babu S.V. Slurry Additive Effects on the Suppression of Silicon Nitride Removal during CMP // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004. Vol. 7, N12. P. 327–330. DOI: 10.1149/1.1814491.
14. Kim S.K., Sohn H.M., Paik U., Katoh T., Park J.G. CMP Characteristics of Plasma-Enhanced Tetraethylorthosilicate and Chemically Vapor-Deposited Si₃N₄ Films with Ceria Slurries // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 43. P. 7434–7438. DOI: 10.1143/jjap.43.7434.
15. Dandu P.R.V., Peethala B.C., Amanapu H. P., Babu S.V. Silicon Nitride Film Removal during CMP Using Ceria-Based Dispersions // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, N8. P. 763–769. DOI: 10.1149/1.3596181.
16. Grover G.S., Mueller B.L. Chemical-mechanical polishing slurry for polishing tungsten. Патент US 5759917. Заявл. 27.06.1995. Оpubл. 02.06.1998.
17. Grover G.S., Mueller B.L., Wang S. Chemical mechanical polishing composition and process. Патент US 6689692. Заявл. 21.12.2001. Оpubл. 10.02.2004.
18. Grover G.S., Mueller B.L., Wang S. Chemical mechanical polishing compositions for metal and associated materials and method of using same. Патент US 6984588. Заявл. 28.03.2003. Оpubл. 10.01.2006.
19. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries for copper and associated materials. Патент US 6627107. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 30.09.2003.
20. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries and cleaners containing sarcosine. Патент US 6468910. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 22.10.2002.
21. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries for copper and associated materials. Патент US 6627107. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 08.04.2003.
22. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries and cleaners containing ascorbic acid. Патент US 6491843. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 17.12.2002.
23. Carter P.W., Johns T.P. Slurry Chemistry Effects on Oxide and Tantalum Chemical Mechanical Polishing // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. Vol. 8, N8. P. G218–G220. DOI: 10.1149/1.1945368.
24. Kido T., Ichikawa K. Polishing method and polishing composition. Патент US 6436835. Заявл. 28.09.2000. Оpubл. 20.08.2002.
25. Leininger A.L. *Principles of Biochemistry*. New Delhi: CBS Publishers, 1984. 107 p. ISBN: 978-0471089710.
26. Katoh T., Kang H.G., Paik U., Park J.G. Novel ceria abrasive with polymer core and ceria shell for improved shallow trench isolation chemical mechanical planarization // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, N3. P. 1150–1153. DOI: 10.1143/jjap.42.1150.
27. Kim S.Y., Lee S., Paik U., Katoh T., Park J.G. Effect of ceria abrasives with different shapes and sizes for STI CMP // *Journal of Materials Research*. 2003. Vol. 18, N9. P. 2163–2171. DOI: 10.1557/JMR.2003.0302.
28. Pan G., Kato T., Lee W., Jeon H. Paik Surfactant Effect on Oxide-to-Nitride Removal Selectivity of Nano-abrasive Ceria Slurry for Chemical Mechanical Polishing // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, N8A. P. 5420–5425. DOI: 10.1143/JJAP.42.5420.
29. Kim S., Seo, J., Kim J. H., Paik U. Adsorption behavior of anionic polyelectrolyte for chemical mechanical polishing // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 319, N1. P. 48–52. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.10.052.
30. Seo, J., Moon, J., Moon, S., & Paik, U. (2015). Interpolymer complexes of poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for low dishing in STI CMP // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 353. P. 499–505. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.063.
31. Coutinho C.A., Gupta V. K., Borkar R.V., Santos J.P., Khan S.A., Lu X. Novel ceria-polymer microcomposites for chemical mechanical polishing // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, N5. P. 3090–3096. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.101.
32. Praveen B.V.S., Manivannan R., Umashankar T.D., Cho B.J., Park J.G., Ramanathan S. Abrasive and Additive Interactions in High Selectivity STI CMP Slurries // *Microelectronic Engineering*. 2014. Vol. 114. P. 98–104. DOI: 10.1016/j.mee.2013.10.004.
33. Petterson A., Marino G., Pursiheimo A., Rosenholm J.B. Electrostatic stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 228, N1. P. 73–81. DOI: 10.1006/jcis.2000.6931.
34. Saraf S., Swami A., Singh A., Kumbhar A., Patil K. Understanding the Adsorption Interface of Polyelectrolyte Coating on Redox Active Nanoparticles Using Soft Particle Electrokinetics and Its Biological Activity // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, N8. P. 5472–5482. DOI: 10.1021/am405341j.