

# 2024 03

## май-июнь

# JOURNAL OF RUSSIAN PLASTICS

# ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

входит в базу данных RSCI

В 1929 году в Ленинграде была создана первая в СССР и первая в мире кафедра технологии пластмасс. Старейшая научная школа по технологии пластмасс в 2024 году отмечает свое 95-летие.

Поздравляем коллег!

В этом номере журнала публикуется подборка научных работ, выполненных на кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

К юбилею первой кафедры пластмасс

- |   |    |   |    |
|---|----|---|----|
| ◇ Сохраняя память о научной школе.<br><i>Н.А. Лавров</i>  | 3  | ◇ Получение материалов для аддитивного производства на основе модифицированных олигомерных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем.<br><i>А.А. Муравский, С.А. Ивановский, И.М. Дворко, Н.А. Лавров</i> | 36 |
| ◇ Структурно-морфологические и функциональные свойства пленок полимераналогов (со)поливинилсукцинатов. <i>Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров</i>  | 11 | ◇ Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием продуктов сольволиза вторичного полиэтилентерефталата.<br><i>Г.О. Сторожек, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров, И. М. Дворко</i>                                      | 39 |
| ◇ Модификация эпоксидно-новолачных композиций с помощью стеклянных микросфер и изучение свойств материалов на их основе.<br><i>Я.В. Старшова, Д.А. Панфилов</i>   | 15 | ◇ Разработка модифицирующих добавок для эпоксидных олигомеров на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата.<br><i>А.Д. Кулешова, М.Б. Аликин, Д.А. Панфилов, И.М. Дворко</i>   | 42 |
| ◇ Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных пентаэритритатами магния и цинка.<br><i>Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев, В.Е. Ситникова, В.Г. Ксенофонтов, М. С. Самсонова</i> | 19 | Экономика   |    |
| ◇ Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида.<br><i>А.П. Миронова, Г.Э. Литосов, Д.А. Панфилов</i>  | 23 | ◇ Патенты как показатель устойчивости отечественной продукции на российском рынке на примере редиспергируемых полимерных порошков.<br><i>С.Ю. Тузова, А.А. Полякова, Е.О. Клочкова</i>  | 45 |
| ◇ Влияние реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации. <i>Н.А. Лавров</i>   | 26 | Анализ и методы расчёта   |    |
| ◇ Использование талька и пирогенных диоксидов кремния в качестве диспергаторов при получении жестких поливинилхлоридных пленок, наполненных карбонатом кальция.<br><i>Н.А. Лавров, В.Ю. Курдесов, Е.В. Белухичев</i>    | 29 | ◇ Учет влияния давления на проницаемость газов через полимерные мембраны<br><i>А.А. Аскадский, А.В. Мацеевич</i>  | 50 |
| ◇ Пластификация полиакриламида.<br><i>А.С. Родин, Н.Д. Бурмистров, И.М. Дворко, Н.А. Лавров</i>   | 32 | Памяти товарища   |    |
|   |    | ◇ Андрей Александрович Аскадский.<br>10.04.1937 - 02.06.2024  | 52 |

## УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

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

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

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: [www.plastics-news.ru](http://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

#### ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

#### 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. Горюловский

д.т.н., проф. Т.Р. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

д.т.н., проф. В.П. Луконин

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. С.Ю. Хаширова

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

#### РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 26.06.2024 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](mailto: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 625

## Сохраняя память о научной школе Preserving the memory of the scientific school

*Н.А. ЛАВРОВ*

*N.A. LAVROV*

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

Рассказ о научной школе химической технологии пластмасс в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), о преподавателях – докторов наук, профессорах. Показаны основные направления их научной деятельности, тематика исследований, указаны книги, написанные учеными.

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

A story about the scientific school of chemical technology of plastics in St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), about teachers – doctors of sciences, professors. The main directions of their scientific activity, research topics are shown, books written by scientists are indicated.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-3-10

В 1929 году в Ленинграде была создана первая в СССР и первая в мире кафедра технологии пластмасс. Старейшая научная школа по технологии пластмасс в 2024 году отмечает свое 95-летие.

В 2024 году наш коллектив отмечает еще одну юбилейную дату – 26 марта исполнилось 90 лет со дня рождения профессора Виктора Константиновича Крыжановского (1934–2017), который с 1991 по март 2010 года был заведующим кафедрой химической технологии пластмасс.

Результаты педагогической и научной деятельности кафедры изложены в предыдущих публикациях [1–9]. Весомый вклад в эту работу внесли доктора наук – преподаватели, которые работали на кафедре в разные годы. О них пойдет речь в данной статье. Материалы располагаются в соответствии с хронологией защиты учеными своих докторских диссертаций.



### **Сергей Николаевич Ушаков**

*член-корреспондент Академии наук СССР,  
доктор технических наук, профессор,  
лауреат Государственных премий СССР,  
заслуженный деятель науки и техники РСФСР,  
заслуженный изобретатель РСФСР  
– основатель кафедры и ее научной школы.*

Научную деятельность С.Н. Ушаков начал в 1920 году, еще до окончания института. Химический факультет Петроградского политехнического института он окончил только в 1921 году, так как учеба прерывалась Первой мировой и гражданской войнами. Инженерная работа С.Н. Ушакова началась еще раньше, с 1918 года, в должности старшего инженера Управления авиации действующих армий. В 1926 году, будучи доцентом Ленинградского политехнического института, Сергей Николаевич начал подготовку специалистов по технологии пластмасс, а в 1929 году создал первую в СССР и первую в мире кафедру технологии пластмасс. С 1930 года организованная им кафедра стала работать в Ленинградском химико-технологическом институте (позже институт стал называться Ленинградский технологический институт им. Ленсовета).

Многогранные интересы и активная творческая работа С.Н. Ушакова все годы были связаны с развитием науки и промышленности полимеров и пластических масс. В 20-х годах на Шосткинском заводе и на Охтинском комбинате (Ленинград) им были развиты работы в области нитроклетчатки и эфиров целлюлозы,

начаты исследования в области пластмасс. В 1928 году созданная С.Н. Ушаковым исследовательская группа была реорганизована в Центральную лабораторию пластмасс.

В 30–40-е годы проявился незаурядный организаторский талант С.Н. Ушакова. Он явился организатором и многолетним руководителем нескольких крупных институтов: Ленинградского научно-исследовательского института пластмасс (1931–1941 гг.), Научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс (1945–1949 гг.) и Института высокомолекулярных соединений Академии наук СССР (1948–1953 гг.).

Под руководством Сергея Николаевича и на основе разработанных им оригинальных технологических процессов в промышленности СССР было организовано около двадцати новых производств, в том числе: получение различных видов фенопластов, эфиров целлюлозы и пластиков на их основе, синтетической камфоры, акриловых полимеров и оргстекла, винилацетата (парофазный метод), поливинилового спирта и поливинилацетата, триплексной и электроизоляционных пленок, фторсодержащих мономеров и полимеров.

За разработку процесса производства винилацетата и заменителей фенола для пластмасс С.Н. Ушаков был удостоен персональной Сталинской премии 3-й степени 1942 года; за разработку и внедрение в промышленность новых химических материалов – Сталинской премии 2-й степени 1950 года.

Только в 1953 году в связи с тяжелой болезнью С.Н. Ушаков прекратил руководящую работу в других организациях и сосредоточил свое внимание на педагогической, научно-исследовательской и литературной деятельности в ЛТИ им. Ленсовета. С момента создания в 1929 году и до 1959 года С.Н. Ушаков был заведующим кафедрой химической технологии пластмасс, он стал основателем научной школы кафедры, инициатором многих выполняемых на кафедре фундаментальных исследований.

Решением Высшей аттестационной комиссии в 1936 г. ему присуждена ученая степень доктора технических наук (по совокупности трудов), и этим же решением он утвержден в ученом звании профессора по кафедре пластмасс.

Уже в конце 20-х годов С.Н. Ушаков начал работать над созданием учебников и монографий по технологии пластмасс. В 1929 году была опубликована монография о получении и применении искусственных смол [10], в 1941 году – учебник по эфирам целлюлозы и пластмассам на их основе [11].

Главными в научной деятельности С.Н. Ушакова стали работы в области синтеза, полимеризации, сополимеризации виниловых соединений и проведения реакций в цепях полученных полимерных продуктов. В научных кругах С.Н. Ушаков особенно известен как автор фундаментальной двухтомной монографии по синтезу поливинилового спирта и его производных [12].

С.Н. Ушаков осуществлял научное руководство и был инициатором многих выполняемых на кафедре фундаментальных исследований. Сергеем Николаевичем с сотрудниками изучены процессы сополимеризации различных сложных виниловых эфиров с ненасыщенными кислотами, а также различных акрилатов со сложными виниловыми эфирами, аллилацетатами, замещенными стиrolами; предложены новые методы расчета констант сополимеризации; установлена возможность одновременного протекания процессов сополимеризации двух мономеров по радикальному и ионному механизму.

Изучались реакции в цепях полученных ими полимерных продуктов, в основном, поливинилового спирта, его производных и многочисленных сополимеров. В результате был заложен фундамент для продолжения исследований, во многом определивший тематику НИР кафедры на многие годы.

Насущные проблемы медицины привели к возникновению в середине XX века новой области науки – химии биомедицинских полимеров, одним из направлений которой является синтез полимерных лекарственных веществ. Основные научные положения нового направления были сформулированы С.Н. Ушаковым [13]. Он исходил из способности биологически активных веществ (БАВ) сохранять фармакологическую активность при их химическом взаимодействии с водорастворимыми полимерами. При этом открывались возможности получения качественно новых более эффективных лекарств, обладающих пролонгированным действием и высоким терапевтическим индексом при более низкой токсичности. По инициативе С.Н. Ушакова на кафедре были начаты научные исследования по получению полимеров-носителей БАВ на основе N-винилсукцинимиды (ВСИ). Эти работы были продолжены и получили развитие в последующие годы.



**Алексей Александрович Ваншейдт**

*доктор химических наук, профессор,  
лауреат Государственной премии СССР,  
заслуженный деятель науки и техники РСФСР*

В 1906 году поступил в Императорский Санкт-Петербургский университет, который окончил в 1910 году. В 1908–09 гг. работал в Страсбургском университете, где провел первые научные исследования. В 1910 г. выполнил под руководством проф. А.Е. Фаворского дипломную работу. С 1910 по 1930 г. работал в Первом Ленинградском медицинском институте в должности ассистента кафедры органической и фармацевтической химии.

А.А. Ваншейдтом с 1908 по 1930 годы выполнены исследования в области синтеза и изучения строения соединений флуоренового и трифенилметанового ряда, которые привели к открытию ряда новых реакций. Была открыта реакция взаимодействия ароматических карбинолов с хлористым оловом, дающая возможность количественно восстанавливать эти карбинолы в соответствующие углеводороды или же отщеплять от них гидроксил с образованием свободных радикалов. За исследования в области флуорена в 1930 г. удостоен премии Комитета по химизации народного хозяйства СССР.

В 1930 г. в связи с закрытием химфармфака в Первом ЛМИ А.А. Ваншейдт перешел на работу в Ленинградский химико-технологический институт, где с 1930 г. работал доцентом кафедры органической химии, а с 1931 г. был принят на должность профессора кафедры пластмасс, стал читать курсы химии высокомолекулярных соединений и руководить работой дипломников и аспирантов.

Решением Высшей аттестационной комиссии от 17 декабря 1936 г. ему присуждена ученая степень доктора химических наук (без защиты диссертации), и этим же решением он утвержден в ученом звании профессора по кафедре пластмасс. В 1941–1944 г. был в эвакуации с институтом в г. Казани, где продолжал педагогическую и научно-исследовательскую деятельность. В 1944 г. вернулся

в Ленинград и продолжил педагогическую и научную работу. Одновременно с работой в ЛТИ работал в Институте высоких давлений и в Институте пластических масс (до 1941 г.), Институте полимеризационных пластмасс (после 1944 г.), Институте высокомолекулярных соединений АН СССР. В 1949 г. утвержден в должности заведующего лабораторией поликонденсационных процессов в ИВСе, поэтому в ЛТИ на кафедре химической технологии пластмасс перешел на работу в должности профессора по совместительству.

В Институте высокомолекулярных соединений АН СССР профессор А.А. Ваншейдт большое внимание уделил изучению процессов поликонденсации и получения поликонденсационных смол на основе фенола и альдегидов, мочевины, тиомочевины и меламин, а также метилендимочевины с формальдегидом. Эти исследования позволили установить механизм реакции и структуру продуктов новолачной и резольной поликонденсации, создать эффективную технологическую схему получения мочевиноформальдегидных пресспорошков. Также изучались процессы синтеза стирола путем дегидратации метилфенилкарбинола в паровой фазе, эмульсионной полимеризации стирола, полимеризации винилформата, синтеза N-винилсукцинимиды и реакции в цепях полимеров N-винилсукцинимиды, был синтезирован ряд новых ионообменных смол, которые были применены для выделения и очистки антибиотиков.

В Институте высоких давлений под его руководством был разработан и реализован в промышленном масштабе оригинальный каталитический процесс получения этилового спирта прямой гидратацией этилена, за что группа сотрудников, включая А.А. Ваншейдта, в 1952 году удостоена Сталинской премии первой степени.

С 5 января 1954 г., в связи с тем, что С.Н. Ушакову был предоставлен творческий отпуск для работы над монографией «Химия и технология поливинилового спирта и его производных» (двухтомная монография вышла в свет в 1960 году под названием «Поливиниловый спирт и его производные») и С.Н. Ушаков был освобожден от фиксированной учебной нагрузки, профессор А.А. Ваншейдт был назначен сроком на 3 года и.о. заведующего кафедрой технологии пластических масс.

В это же время профессор Ваншейдт А.А. работал по совместительству в Технологическом институте (до 1960 г.).



**Борис Александрович Архангельский**

*доктор технических наук, профессор*

В 1920 г. поступил в Воронежский (Юрьевский) университет, в 1923 г. перевелся в Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина, который окончил в 1926 г. После окончания вуза работал на предприятиях г. Ленинграда в различных должностях: зав. производством, начальника цеха, позже – начальник сектора, начальник отдела научно-исследовательских институтов Министерства судостроительной промышленности. По совместительству вел педагогическую работу в Ленинградском политехническом институте в должности доцента кафедры электроизоляционной техники (1935–1940 гг.), в Ленинградском химико-технологическом институте. (позже – Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета): 1938–1940, 1943–1947 гг. (преподаватель, доцент кафедры технологии пластических масс), с 1956 по 1960 – профессор кафедры технологии пластмасс Ленинградского технологического института им. Ленсовета (по совместительству).

В 1940 г. Б.А. Архангельский защитил диссертацию в Ленинградском кораблестроительном институте, ему присуждена ученая степень кандидата технических наук; в 1954 г. защитил докторскую диссертацию, в 1955 г. утвержден в ученой степени доктора технических наук. Ученое звание профессора по кафедре технологии пластических масс присвоено в 1957 г. По личному заявлению С.Н. Ушакова на время его болезни с 9.02.1959 Б.А. Архангельский был назначен и.о. заведующего кафедрой пластмасс.

Научные труды Б.А. Архангельского в Ленинградском кораблестроительном институте [14–17] посвящены технологии и применению пластмасс в машиностроении и судостроении: исследованию

проблемы использования пластмасс в безрельсовом транспорте, применению пластиков для карбюраторов, для деталей машин, в качестве антифрикционных материалов, получению слоистых пластиков, созданию композиций и материалов специального назначения. Результаты НИР внедрены в судостроительной промышленности.



### **Анатолий Федорович Николаев**

*доктор химических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки и техники РСФСР*

В 1939 г. поступил в Ленинградский химико-технологический институт. Будучи студентом, был призван в армию. Участвовал в Финской военной кампании, Великой Отечественной войне. Защищая полуостров Ханко, был тяжело ранен. В 1948 г. А.Ф. Николаев окончил Ленинградский химико-технологический институт по специальности «Химическая технология пластических масс», с 1948 по 1950 работал в Научно-исследовательском институте полимеризационных пластмасс. В 1950 г. поступил в очную аспирантуру на кафедру химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета, в 1953 защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, затем работал в ЛТИ им. Ленсовета в должности ассистента кафедры химической технологии пластмасс. С 1959 г. – доцент, заведующий кафедрой. Одновременно А.Ф. Николаев был директором Научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс, генеральным директором ОНПО «Пластполимер».

В 1967 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Исследование в области полимеров и сополимеров виниламина и его производных». В 1968 г. присвоено ученое звание профессора, в 1979 – звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». Анатолий Федорович избирался деканом факультета, в 1978–1982 гг. являлся проректором ЛТИ им. Ленсовета по научной работе, заведующим кафедрой работал до 1990 г., с 1990 по 2001 – профессор кафедры химической технологии пластмасс.

Написанные А.Ф. Николаевым фундаментальный труд «Синтетические полимеры и пластические массы на их основе» и учебник для вузов «Технология пластических масс» [18, 19] получили широкое признание. С участием А.Ф. Николаева преподавателями кафедры написано учебное пособие «Технология полимерных материалов» [20], которое используется во многих вузах России, в 2011 оно было переиздано [21]. Под его редакцией был издан лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений [22].

Основные научные интересы А.Ф. Николаева были связаны с изучением процессов полимеризации и сополимеризации N-винильных мономеров, в основном – N-винилимидов дикарбоновых кислот, что получило развитие в его докторской диссертации. С 60-х годов быстро и ритмично развивалась химическая промышленность, поддерживаемая широкомасштабными научными исследованиями. Появилась необходимость расширения научно-исследовательских работ для технических отраслей промышленности и создания полимерных материалов с повышенными специальными свойствами (прочностью, термостойкостью, адгезией, вибростойкостью и т.д.) в виде слоистых стекло- и углепластиков, пенопластов, герметиков, клеев и покрытий, флокулянтов и т.д. Особый интерес А.Ф. Николаев проявлял к водорастворимым полимерам [23]. Значительные исследования были проведены в области синтеза поливинилацетата, поливинилового спирта, поливиниламина и их производных, эпоксидно-новолачных блок-сополимеров, а также композиционных полимерных материалов со специальными свойствами различного назначения.

Профессор А.Ф. Николаев работал на кафедре до 2001 года. Уже находясь на пенсии, Анатолий Федорович продолжал проводить теоретические исследования, связанные со строением воды.

Работы в области пластмасс со специальными свойствами, начатые по инициативе А.Ф. Николаева, продолжают и в настоящее время. В течение многих лет кафедра выступала инициатором и организатором проведения научно-технических семинаров, международных научных конференций по данной тематике [24].



### **Мая Степановна Тризно**

*доктор технических наук, профессор*

В 1955 г. окончила одну из спецкафедр в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета и начала работать на кафедре химической технологии пластмасс. В 1967 окончила аспирантуру и защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук. В 1974 М.С. Тризно окончила докторантуру ЛТИ им. Ленсовета и в том же году защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Эпоксидно-новолачные блоксополимеры, композиции и пластические массы на их основе». С 1975 по 1985 гг. работала заведующей кафедрой физики и механики полимеров, в 1975 году ей присвоено звание профессора по кафедре физики и механики полимеров.

В 1985 году Мая Степановна вернулась на кафедру химической технологии пластмасс, где и проработала в должности профессора до 1997 года.

Основным направлением научных работ М.С. Тризно были исследования в области модификации полимеров и олигомеров с целью придания последним требуемых технологических и эксплуатационных качеств. Так, в результате химической модификации эпоксидных полимеров фенолоформальдегидными смолами в начале 60-х годов на кафедре химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета были впервые получены эпоксидно-новолачные блоксополимеры (ЭНБС). Они представляют собой термоактивные олигомеры, полученные на основе различных эпоксидных (ЭС) и новолачных фенолоформальдегидных смол (НФФС). В зависимости от типа ЭС и НФФС, их соотношения и условий модификации получены ЭНБС с различными техническими характеристиками. Такие ЭНБС обладают различной жизнеспособностью при хранении, а также стабильностью их технологических и эксплуатационных свойств, существенно отличающихся в лучшую сторону от свойств исходных эпоксидных смол, НФФС и отверженных материалов на их основе.

Это позволило создать на основе ЭНБС целый ряд новых технически важных материалов, таких как порошковые пенопласты ПЭН, однокомпонентные связующие для высокопрочных стекло- и углепластиков и других наполненных композиций и лакокрасочных материалов. В 70–90-е годы были проведены исследования в области модификации ЭНБС различными соединениями. В частности, реакционноспособными олигомерами, например, аминциклотрифосфазеновыми, а также полимерами. Так, модификация ЭНБС поливинилбутиралем (ПВБ) позволила получить материалы БЭН, отличающиеся высокой адгезионной способностью, прочностью на изгиб и ударной вязкостью по сравнению с исходными ЭНБС и ПВБ. Это привело к созданию пленочного клея БЭН-П и других технически ценных материалов.

Модификация ЭНБС полиамидами, полиимидами, фторопластиками, полисульфонами и др. также способствовала созданию новых материалов: защитных покрытий, антифрикционных и фрикционных материалов, клеев и пленок с улучшенными эксплуатационными и техническими характеристиками [25].

Исследования, проведенные на кафедре химической технологии пластмасс Технологического института в 60–90-е годы в области модификации олигомеров и полимеров, позволили получить огромное количество новых полимерных материалов различного назначения, нашедших признание и применение в промышленности. Исследования в этом направлении продолжают и в настоящее время.

### **Константин Алексеевич Макаров**

*доктор химических наук, профессор,  
заслуженный работник высшей школы РФ*

В 1964 году окончил ЛТИ им. Ленсовета по специальности «Химическая технология пластических масс», в 1966 году представил к защите диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвященную изучению гомогенной и гетерогенной полимеризации стирола. Продолжил работу на кафедре хими-

ческой технологии пластмасс в должности ассистента, старшего преподавателя. В 1974 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Исследование процессов радикальной (со)полимеризации и методов определения относительных активностей непредельных элементоорганических соединений».

В 1975 году К.А. Макаров перешел на работу в Первый Ленинградский медицинский институт на должность заведующего кафедрой химии [26]. Уже в этом институте ему было присвоено ученое звание профессора и почетное звание заслуженного работника высшей школы РФ.

### **Кира Викторинвна Белгородская**

*доктор химических наук, профессор*

В 1954 году окончила ЛТИ им. Ленсовета по специальности «Химическая технология пластических масс» и была оставлена для работы на кафедре. В 1962 году представила к защите диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвященную разработке методов получения новых эфиров на основе поливинилового спирта. После защиты продолжила работу на кафедре в должности старшего преподавателя, доцента. Участвовала в составлении лабораторного практикума по химии и технологии высокомолекулярных соединений [22].

После окончания докторантуры в 1980 году К.В. Белгородская защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Полимеризация и сополимеризация виниловых соединений в присутствии комплексов солей металлов переменной валентности и карбоновых кислот», в 1983 году ей присвоено ученое звание профессора.

Научные интересы К.В. Белгородской: радикальная и ионная (со)полимеризация, иницирующие системы на основе хелатных комплексов металлов переменной валентности (марганца, никеля, меди, железа, кобальта), эмульсионная полимеризация, кинетика полимеризации, реакции в цепях полимеров, комплексообразование мономеров с хелатами металлов, влияние иницирующих систем на кинетику сополимеризации, состав сополимеров. В 1990 году профессор Белгородская К.В. ушла на пенсию.



### **Виктор Константинович Крыжановский**

*доктор технических наук, профессор  
заслуженный деятель науки РФ,  
почетный химик РФ*

Окончил Ленинградский горный институт им. Г.В. Плеханова в 1958 г. по специальности «горный инженер». Был начальником отряда геологической экспедиции, затем работал инженером-конструктором. В Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета стал работать с 1963 г.: ассистент, затем старший преподаватель кафедры деталей машин. В 1969 году Виктор Константинович защитил кандидатскую диссертацию.

В 1974 году перешел на кафедру химической технологии пластмасс: старший преподаватель, доцент. В 1984 г. окончил докторантуру ЛТИ им. Ленсовета и в том же году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук на тему «Теоретические и прикладные проблемы технологии получения и применение износостойких реактопластов». В 1986 г. избран заведующим кафедрой физики и механики полимеров, на базе которой В.К. Крыжановским была организована первая в нашей стране кафедра оборудования и робототехники переработки пластмасс. В 1987 ему присвоено ученое звание профессор.

В 1991 г. В.К. Крыжановский избран заведующим кафедрой химической технологии пластмасс. Ему присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки РФ, почетного химика РФ. В 2010 перешел на должность профессора кафедры. Виктор Константинович работал на кафедре химической технологии пластмасс до 2016 года. За годы работы на кафедре им написана монография [27], большое количество учебных [20, 21, 28] и учебно-справочных пособий [29–32].

В.К. Крыжановский являлся ведущим специалистом в области получения, переработки и применения полимерных материалов

со специальными свойствами, в том числе высокопрочных, термоусадочных и триботехнического назначения. Им установлены закономерности формирования заданных деформационно-прочностных, электрофизических, акустических характеристик пластмасс путем варьирования их физической организации и впервые предложены зависимости между структурными параметрами и значениями физических свойств пластиков, что позволило создать широкую гамму технологических процессов получения композиционных реактопластов с уникальными свойствами. Разработанные с его участием более шестидесяти разновидностей армированных стекло- и углепластиков, электро-, теплопроводящих, антифрикционных и фрикционных материалов успешно используются на предприятиях нефтегазового комплекса, в атомной энергетике (Ленинградская и Игналинская АЭС), в транспортном и легком машиностроении, в приборостроении, на предприятиях Санкт-Петербурга, Москвы, Волгограда, Ангарска, Сургута и др. Под его руководством созданы процессы утилизации бытовых и промышленных отходов, разработана гамма дорожно-разметочных пластиков, клеевые и ремонтные материалы.



### **Николай Алексеевич Лавров**

*доктор химических наук, профессор,  
почетный работник  
высшего профессионального образования РФ*

В 1974 г. окончил Ленинградский технологический институт им. Ленсовета по специальности «Химическая технология пластических масс». С 1974 г. работает на кафедре химической технологии пластмасс. С 1978 г. после защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Исследование особенностей получения и свойств новых сополимеров на основе N-винилсукцинимиды и 2-оксиэтилметакрилата» Николай Алексеевич на педагогической работе: ассистент, старший преподаватель, доцент. В 2002 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Особенности строения, реакционная способность и кинетические закономерности полимеризации и сополимеризации N-винильных и акриловых мономеров в разных средах». В 2003 Н.А. Лавров избран на должность профессора кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), в 2004 ему присвоено ученое звание профессора. В 2010 году Николай Алексеевич Лавров избран заведующим кафедрой химической технологии пластмасс, в 2012 ему присвоено почетное звание «Почетный работник высшего профессионального образования РФ».

Основные направления научных исследований Н.А. Лаврова связаны с изучением процессов получения, модификации полимеров и сополимеров медико-биологического и специального назначения на основе винильных, N-винильных и акриловых мономеров, в основном N-винилсукцинимиды (ВСИ), N-винил-3(5)метилпиразола (ВМП), 2-гидроксиэтилметакрилата (ГОЭМА), n-бутилакрилата (БА), винилацетата (ВА) и их полимераналогов. Теоретически и экспериментально обоснована возможность целенаправленного регулирования реакционной способности изученных N-винильных и акриловых мономеров в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации, определены основные факторы, оказывающие воздействие на относительную активность мономеров. Показано, что при оценке реакционной способности мономеров необходимо учитывать совокупное влияние растворителя, инициатора, сомономера, полярности среды на возможность образования комплексов, ассоциатов, что приводит к перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров, изменению сопряженности винильной группы с заместителем и является причиной повышения или снижения активности мономеров и образующихся из них радикалов. При проведении сополимеризации в смешесвых растворителях на реакции роста макроцепи могут оказывать влияние гидрофобные эффекты. Работы Н.А. Лаврова расширили теоретические представления о реакционной способности N-винильных и акриловых мономеров в реакциях радикальной (со)полимеризации и ее регулировании с учетом факторов среды, предложен возмож-

ный механизм взаимодействия мономеров с компонентами среды, уточнен механизм действия некоторых иницирующих систем и сопоставлена их эффективность в процессах (со)полимеризации.

В работах также рассматривались особенности получения растворимых (со)полимеров ВСИ, ВМП, ГОЭМА, впервые показана возможность получения растворимых сополимеров ВСИ с ГОЭМА и с ВА радикальной сополимеризацией в водных средах, ВМП с ВА и с другими мономерами в водных и в водно-органических средах, гомополимеров и сополимеров ГОЭМА в водных средах в присутствии различных иницирующих систем. Новизна научных исследований подтверждена авторскими свидетельствами на изобретения и патентами. Ряд работ посвящен проблемам математической обработки результатов кинетических исследований, разработке компьютерных программ; обобщены сведения о методах расчета констант бинарной сополимеризации. Предложен модифицированный метод расчета констант относительной активности мономеров с учетом влияния предконцевого звена растущей макроцепи и выведены уравнения для расчета вероятности внутримолекулярного распределения звеньев в цепях сополимеров с учетом влияния предконцевого звена.

В работах Н.А. Лаврова впервые изучался щелочной гидролиз (со)полимеров ВСИ-ГОЭМА, ВМП-ВА, ГОЭМА-ВА, определены кинетические параметры процессов в разных средах, что позволило экспериментально доказать и теоретически обосновать возможность осуществления направленного гидролиза (со)полимеров.

Совершенство теоретических положений, разработанных в результате проведенных исследований, дает возможность целенаправленного изменения относительной активности мономеров в реакциях бинарной сополимеризации, регулирования реакций роста макроцепи, получения сополимеров с улучшенным чередованием звеньев, проведения реакций в цепях сополимеров с модификацией или сохранением определенных мономерных звеньев.

В работах также проанализированы достоинства и недостатки существующих способов получения (со)полимеров ВСИ, ВМП, ГОЭМА и разработаны новые энергосберегающие способы их получения радикальной (со)полимеризацией мономеров в воде и в водно-органических средах в присутствии эффективных иницирующих систем и новый технологичный способ получения (со)полимеров N-виниламидоантарной кислоты (ВАЯК); выявлены условия получения растворимых полимеров с необходимой молекулярной массой.

В процессе изучения физико-механических, теплофизических и электрических свойств разработанных им новых сополимеров Н.А. Лавров установил влияние состава на прочностные характеристики, термостойкость, водопоглощение и другие свойства сополимеров, определил условия получения водорастворимых нетоксичных (со)полимеров на основе ВАЯК, пригодных для использования в качестве полимеров – носителей лекарственных веществ. Показал возможность использования синтезированных полимеров при получении эластичных пленочных материалов, прозрачных иммерсионных сред, гидрофильных покрытий, гидрогелей, пролонгаторов лекарственных препаратов, дезинтоксикаторов, покрытий готовых лекарственных форм. Проведены работы по оценке собственной биологической активности исходных N-винильных мономеров и полимеров на их основе.

Совместно с аспирантами выполнены работы по совершенствованию технологии переработки термопластов. Проведены исследования по изучению влияния технологических параметров на качество и свойства изделий из полиэтилена, получаемых методом ротационного формования, предложена новая технология получения сосудов высокого давления из композитных материалов. Выполнен комплекс исследований по разработке новых стабилизаторов поливинилхлорида и совершенствованию технологии переработки поливинилхлорида и производства пленок на его основе. Результаты исследований внедрены на предприятиях.

Профессор Лавров Н.А. является автором многочисленных учебных пособий, изданных вузовским издательством, а также вышедших в свет в центральном издательстве [20, 21]. Результаты научных исследований обобщены и изложены в монографиях [33–36].

Профессора К.В. Белгородская, В.К. Крыжановский, К.А. Макаров, М.С. Тризно считали своим учителем Анатолия Федоровича

Николаева. Я (Николай Алексеевич Лавров) тоже учился у Анатолия Федоровича, когда я был студентом, он читал нам лекции по технологии пластмасс. В аспирантуре профессор А.Ф. Николаев совместно с доцентом В.М. Бондаренко (Чудновой) был моим научным руководителем. Когда я писал докторскую диссертацию, Анатолий Федорович был научным консультантом.

В октябре 2006 года во время празднования 85-летия Анатолия Федоровича нам удалось всем собраться и сфотографироваться со своим учителем.



Слева направо: В.К. Крыжановский, М.С. Тризно, Н.А. Лавров, А.Ф. Николаев, К.В. Белгородская, К.А. Макаров.

Краткие биографии профессоров кафедры были опубликованы в многотомном издании «Химики Российской империи, Советского Союза и Российской Федерации». Причем биография профессора С.Н. Ушакова была опубликована в четвертом томе, а биографии профессоров А.А. Ваншейдта, Б.А. Архангельского, А.Ф. Николаева, М.С. Тризно, В.К. Крыжановского и Н.А. Лаврова – в шестом томе. Биографии С.Н. Ушакова и А.А. Ваншейдта также опубликованы в Википедии.

### Евгений Викторович Сивцов

*доктор химических наук, доцент*

Обучался на кафедре химической технологии пластмасс, в 1997 году окончил Санкт-Петербургский технологический институт по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений», затем аспирант кафедры химической технологии пластмасс. После защиты в 2000 г. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Е.В. Сивцов на педагогической работе: ассистент, доцент, соавтор учебных пособий [20, 21]. Проводил научные исследования в области радикальной сополимеризации, влияния электронодонорных и электроноакцепторных растворителей на кинетику радикальной сополимеризации, методов расчета констант сополимеризации [33].

В 2012 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему «Синтез композиционно однородных сополимеров в процессах классической и контролируемой радикальной полимеризации». Разработал общий для всех винильных мономеров подход к синтезу композиционно однородных сополимеров из мономеров, сильно различающихся по активности, заключающийся в проведении контролируемой сополимеризации в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Показал, что применение механизма ОПЦ в системах, склонных к образованию разветвленных и сшитых нерастворимых продуктов, позволяет решать одновременно две проблемы классической радикальной полимеризации: избегать нежелательных процессов передачи цепи на полимер, приводящих к его сшивке, и получать узкодисперсные сополимеры из мономеров, различающихся по активности, лишенные конверсионной неоднородности по составу. Разработана новая методика оценки строения и микроструктуры композиционно однородных сополимеров, синтезируемых ОПЦ полимеризацией, установлена корреляция между электронодонорными и электроноакцепторными свойствами реакционной среды и относительными активностями ВСИ и БА в условиях их растворной и комплексно-радикальной сополимеризации. Показано, что увеличение электронодонорной

способности растворителей способствует незначительному сближению активностей мономеров, а комплексообразователи типа кислот Льюиса, наоборот, увеличивают разрыв.

Е.В. Сивцов работал на кафедре химической технологии пластмасс до 2014 года. В 2014 году был избран заведующим кафедрой коллоидной химии.

В 1988–1991 годах в Охтинском научно-производственном объединении «Пластполимер» был филиал кафедры химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета. Заведующим филиалом кафедры являлся С.С. Иванчев, в те годы он работал первым заместителем генерального директора ОНПО «Пластполимер».

### Сергей Степанович Иванчев

*член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки и техники РФ (1992),  
заслуженный химик РФ (1995),  
лауреат премии Совета Министров СССР (1990)*

В 1954 году окончил Ужгородский госуниверситет. В 1957 году окончил аспирантуру кафедры физической химии Львовского госуниверситета имени И. Франко, после чего работал там ассистентом кафедры физической и коллоидной химии. С 1960 по 1970 годы работал в Одесском государственном университете имени И.И. Мечникова старшим преподавателем кафедры физикохимии полимеров и коллоидов, доцентом, деканом химического факультета; исполнял обязанности заведующего кафедрой физической химии. В 1968 году защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химическое исследование органических перекисных соединений как инициаторов радикальной полимеризации». В 1970 принят по конкурсу в Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер» (Ленинград), где прошел путь от заве-

дующего лабораторией, заведующего отделом, заместителя директора института полимеризационных пластмасс, директора института до первого заместителя генерального директора объединения. С ноября 1998 года назначен директором Санкт-Петербургского филиала Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН.

В 1973 году С.С. Иванчеву присвоено ученое звание профессор. С 1997 – года член-корреспондент РАН от Отделения общей и технической химии (высокомолекулярные соединения).

Области научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, радикальная [37, 38] и каталитическая полимеризация, полимерные композиции. Выполнил фундаментальные исследования в области радикальной олигомеризации и полимеризации различных мономеров в моногенных и гетерогенных системах с использованием радикальных инициаторов и катализаторов; установил основные закономерности и особенности протекания реакции полимеризации с использованием полифункциональных инициаторов; впервые предложил и доказал полимеризационно-рекомбинационный характер формирования макромолекул в таких системах. Удостоен премии имени В.А. Каргина (1993) за цикл работ «Полифункциональные компоненты в синтезе полимеров и полимерных композиций».

Реализован синтез новых классов полифункциональных компонентов полимеризационных систем (инициаторов, инициаторов-наполнителей, инициаторов-эмульгаторов, инициаторов-мономеров, бифункциональных катализаторов), использованных в дальнейшем для получения реакционноспособных олигомеров, полимеров и полимерных композиций. Под руководством С.С. Иванчева разработаны способы получения новых латексов с управляемой морфологией для покрытий с улучшенными свойствами, латексов с полыми частицами для беспигментных покрытий, вибро-

### Преподаватели и выпускники кафедры химической технологии пластмасс Технологического института – доктора наук.

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Учёная степень, звание	Год защиты или присуждения учёной степени
1	Ушаков Сергей Николаевич	Доктор технических наук, профессор, член-корреспондент АН СССР, лауреат Государственных премий СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, заслуженный изобретатель РСФСР. Основатель кафедры химической технологии пластмасс.	1936
2	Ваншейдт Алексей Александрович	Доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР.	1936
3	Архангельский Борис Александрович	Доктор технических наук, профессор	1957
4	Николаев Анатолий Фёдорович	Доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР. Выпускник кафедры 1948 г.	1967
5	Крыжановский Виктор Константинович	Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, почетный химик РФ.	1984
6	Лавров Николай Алексеевич	Доктор химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ. Выпускник кафедры 1974 г.	2002
7	Белгородская Кира Викторовна	Доктор химических наук, профессор. Выпускница кафедры 1954 г.	1980
8	Тризно Мая Степановна	Доктор технических наук, профессор. Выпускница Технологического института 1955 г.	1974
9	Макаров Константин Алексеевич	Доктор химических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ. Выпускник кафедры 1964 г.	1974
10	Сивцов Евгений Викторович	Доктор химических наук, доцент. Выпускник кафедры 1997 г.	2012
11	Альшиц Исаак Моисеевич	Доктор технических наук. Выпускник кафедры 1940 г.	1968
12	Бахарева Виктория Ефимовна	Доктор технических наук, профессор, заслуженный химик РФ. Выпускница кафедры 1959 г.	
13	Бляхман Ефим Моисеевич	Доктор технических наук. Выпускник кафедры 1960 г.	1972
14	Варга Ежов	Доктор химических наук (Венгрия). Выпускник кафедры 1959 г.	
15	Вайнштейн Виктор Абрамович	Доктор фармацевтических наук, профессор. Выпускник кафедры 1967 г.	1996
16	Гойхман Михаил Яковлевич	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1979 г.	2010
17	Зайцев Борис Александрович	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1963 г.	1983
18	Копейкин Виктор Васильевич	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1975 г.	1999
19	Краковяк Марк Григорьевич	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1956 г.	1981
20	Логинава Нина Николаевна	Доктор технических наук. Выпускница кафедры 1964 г.	1978
21	Павлюченко Валерий Николаевич	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1964 г.	1988
22	Панарин Евгений Фёдорович	Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заслуженный изобретатель РФ. Выпускник кафедры 1960 г.	1979
23	Сирота Анатолий Георгиевич	Доктор химических наук, профессор. Выпускник кафедры 1954 г.	1976
24	Соловский Михаил Васильевич	Доктор химических наук. Выпускник кафедры 1964 г.	1996
25	Шалун Григорий Борисович	Доктор технических наук. Лауреат премии Совета Министров СССР. Выпускник кафедры 1955 г.	1989

демпфирующих полимерных композиций, доведенные до внедрения и используемые в различных отраслях промышленности. Проведен большой цикл исследований в области циглеровского катализа. Под руководством С.С. Иванчева разработана технология получения  $\alpha$ -бутена, реализованная на двух заводах России.

Среди выпускников кафедры более 20 докторов наук (таблица). Вспомним некоторых из них, наиболее активно принимавших участие в делах нашей кафедры – Е.Ф. Панарина, Г.Б. Шалуна, М.В. Соловского.

### **Евгений Федорович Панарин**

*член-корреспондент АН СССР, член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук, профессор, заслуженный изобретатель РФ*

В 1960 г. окончил Ленинградский технологический институт им. Ленсовета по специальности «Химическая технология пластических масс». После окончания аспирантуры и защиты кандидатской диссертации (выполнена под руководством профессора С.Н. Ушакова) работает в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР, где прошел путь от младшего научного сотрудника до директора института. В 1979 году защитил докторскую диссертацию на тему «Синтез и исследование водорастворимых реакционноспособных и биологически активных полимеров, действующих на клеточные системы». С 1987 по 2015 годы – директор Института высокомолекулярных соединений. С 2015 года научный руководитель Института высокомолекулярных соединений РАН.

В 1990 году избран членом-корреспондентом АН СССР, в 1991 году стал членом-корреспондентом РАН, и ему присвоено ученое звание профессора. В 2002 году удостоен почетного звания «Заслуженный изобретатель РФ», в 2006 году награжден Премией Правительства Санкт-Петербурга им. Д.И. Менделеева. Выдающийся ученый в области химии высокомолекулярных соединений [35, 39–40].

Свою научную деятельность Е.Ф. Панарин посвятил изучению гидрофильных полимеров и полимеров биомедицинского назначения, а также созданию научных основ получения полимерных лекарственных веществ. Е.Ф. Панарин обосновал пути направленной модификации и коррекции биологической активности лекарственных веществ полимерами. Разработал методы синтеза многоцелевых водорастворимых полимеров-носителей с широким набором функциональных групп, обеспечивающих присоединение биологически активных веществ к макромолекуле заданным типом связи. Эти полимеры предложены в качестве модели некоторых биополимеров, а также использованы как носители для целевой доставки биологически активных веществ (гормонов, антибиотиков, ферментов, антисептиков, ДНК и др.) в заданный орган-мишень. Принципиальное значение имеют работы по изучению механизмов химических реакций синтеза и превращения полимеров, по химическому и ферментативному синтезу винилсахаридов, исследованию закономерностей получения водорастворимых полимеров на основе N-виниламидов и функциональных виниловых и аллиловых мономеров, а также по изучению реакционной способности функциональных групп полимеров. Е.Ф. Панарин впервые установил взаимосвязь между химическим строением и собственной биологической активностью функциональных водорастворимых полимеров. В результате этих исследований обнаружен новый класс полимерных веществ, проявляющих антимикробную, противовирусную, противоопухолевую, иммуномодулирующую, ростстимулирующую и другие виды активности. Сформулировал принципы и разработал методы построения наноструктурированных полимерных систем с полифункциональной биологической активностью и создал лекарственные препараты (Повиаргол и Катапол) на основе биогенных элементов и дифильных ионов биологически активных веществ. Под руководством Е.Ф. Панарина были разработаны технологии производства новых водорастворимых полимеров и полимерных лекарственных препаратов, освоенные отечественной промышленностью. Значительный вклад внесён в создание отечественного кровезаменителя Геленпол с функцией переноса кислорода, не имеющего мировых аналогов.

Евгений Федорович, работая в ИВС РАН, постоянно поддерживает контакты с кафедрой, на протяжении многих лет является членом диссертационного совета, принимает участие в руковод-

стве выпускными работами студентов. Совместно с сотрудниками кафедры написал монографию [35].

Профессора С.С. Иванчев и Е.Ф. Панарин неоднократно принимали участие в научных конференциях, организуемых кафедрой, выступали с пленарными докладами. На одной из таких конференций была сделана совместная фотография.



Слева направо: член-корреспондент РАН, профессор С.С. Иванчев, профессор Н.А. Лавров, член-корреспондент РАН, профессор Е.Ф. Панарин.

Биографии профессоров С.С. Иванчева, Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова опубликованы в энциклопедии «Who is who в России». Биографии С.С. Иванчева и Е.Ф. Панарина также опубликованы в Википедии.

### **Шалун Григорий Борисович**

*доктор технических наук, лауреат премии Совета Министров СССР*

Выпускник кафедры 1955 года. Работал заместителем директора Ленинградского завода слоистых пластиков, заместителем генерального директора Производственного объединения по переработке пластмасс им. «Комсомольской правды». В 1989 году защитил докторскую диссертацию на тему «Технология и промышленное производство листовых слоистых композиционных материалов со специальными свойствами». Автор многочисленных книг по технологии производства слоистых пластиков [41–46]. На протяжении нескольких лет был председателем государственной экзаменационной комиссии на кафедре.

### **Соловский Михаил Васильевич**

*доктор химических наук*

Выпускник кафедры 1964 года. После окончания ЛТИ им. Ленсовета работает в ИВС АН СССР. В 1996 году защитил докторскую диссертацию. Ведущий научный сотрудник ИВС РАН. Принимал участие в руководстве выпускными работами студентов. Совместно с сотрудниками кафедры написал монографию [35].

Среди выпускников кафедры много известных людей. Выпускником кафедры был *Андрей Васильевич Мягков*, народный артист РСФСР, лауреат Государственных премий СССР и РСФСР.

В 1964 году нашу кафедру окончил *Юрий Федорович Яров* – советский, российский государственный деятель. После окончания института работал начальником смены, инженером-конструктором, начальником цеха на Линолеумном заводе в Липае. С 1968 года работал в Гатчине на электромеханическом заводе «Буревестник» заместителем начальника цеха, начальником цеха, начальником планово-производственного отдела, секретарем парткома, а с 1978 по 1985 годы – директором завода «Буревестник». В 1974 году заочно окончил Ленинградский инженерно-экономический институт с квалификацией «Организатор промышленного производства». С 1985 года на партийной и советской работе: первый секретарь Гатчинского горкома КПСС, заместитель председателя, а затем председатель Ленинградского областного совета народных депутатов, заместитель председателя Верховного Совета РСФСР. В 90-е годы заместитель Председателя Правительства Российской Федерации (1992–1996), первый заместитель руководителя администрации Президента Российской Федерации (1996–1997), полномочный представитель Президента в Совете Федерации Федерального Собрания Российской Федерации (1998–1999), исполнительный секретарь Содружества Независимых Государств (1999–2004). Действительный государственный советник Российской Федерации 1 класса (1996).



**Почетный профессор Технологического института Ю.Ф. Яров выступает перед студентами кафедры.**

Ю.Ф. Яров избран почетным профессором Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). В 2021 году Юрий Федорович посетил Технологический институт, нашу кафедру, ознакомился с лабораториями, побеседовал с студентами кафедры.

Более подробно биографии А.В. Мягкова и Ю.Ф. Ярова опубликованы в Википедии.

Завершая рассказ о преподавателях кафедры, докторе наук, вернемся к названию статьи: «Сохраняя память о научной школе». Это название созвучно с фразой «Нам есть что помнить», которой профессор А.Ф. Николаев заканчивает свою статью [1]. К этому я еще добавлю: и кого помнить...

### Литература

1. Николаев А.Ф. Из истории кафедры химической технологии пластмасс СПбГТИ (ТУ) // Пласт. массы. – 2001. – №10. – С. 3–5.
2. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Юбилей старейшей кафедры технологии пластмасс // Полимерные материалы. – 2005. – №1. – С. 30.
3. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра технологии пластмасс // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №5. – С. 2–4.
4. Lavrov N.A., Kryzhanovskii V.K. St. Petersburg State Technological Institute. The Chair of Plastics Technology // Polymer Science. Ser. D. – 2008. – Vol. 1, No.1. – P. 17–18.
5. Лавров Н.А., Крыжановский В.К. Формирование научной школы кафедры химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) // Пласт. массы. – 2011. – №9. – С. 4–6.
6. Лавров Н.А. К 85-летию старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Полимерные материалы. – 2014. – №2. – С. 49–51.
7. Лавров Н.А. К юбилею старейшей кафедры химической технологии пластмасс // Пласт. массы. – 2014. – №1–2. – С. 3–6.
8. Лавров Н.А. Традиции и инновации в химии и технологии полимеров // Пласт. массы. – 2021. – №7–8. – С. 3–7.
9. Лавров Н.А. Сохраняя традиции научной школы. К 130-летию со дня рождения С.Н. Ушакова // Пласт. массы. – 2023. – №5–6. – С. 3–7.
10. Ушаков С.Н. Искусственные смолы и их применение в лаковой промышленности. – Л.: Химтехиздат, 1929. – 158 с.
11. Ушаков С.Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. – Л., М.: Госхимиздат, 1941. – 502 с.
12. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 868 с.
13. Ушаков С.Н. Синтетические полимеры лекарственного назначения. – Л.: Медгиз, 1962. – 42 с.
14. Архангельский Б.А. Прессование изделий из пластических масс. – Л.: ОНТИ. Химтеорет, 1936. – 141 с.
15. Архангельский Б.А. Пластические массы в судостроении. – Л., М.: Оборонгиз, 1940 (Киев). – 188 с.
16. Архангельский Б.А., Вайсгант Б.С. Пластические массы. – Л.: 1950. – 124 с.
17. Архангельский Б.А., Павлов А.И. Клеи и деревянные клесные конструкции в речном судостроении. – Л., М.: Речиздат, 1953. – 216 с.

18. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.–Л.: Химия, 1966. – 708 с.
19. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.
20. Технология полимерных материалов: Учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.
21. Технология полимерных материалов: Учебное пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – СПб.: Профессия, 2011. – 544 с.
22. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
23. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979 – 144 с.
24. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова – СПб.: Профессия, 2011. – 344 с.
25. Тризно М.С., Москалев Е.В. Клеи и склеивание. – Л.: Химия, 1980. – 120 с.
26. Макаров К.А., Штейнгарт М.З. Соплимеры в стоматологии. – М.: Медицина, 1982. – 247 с.
27. Крыжановский В.К. Износостойкие реактопласты. – Л.: Химия, 1984. – 140 с.
28. Производство изделий из полимерных материалов. Учебное пособие. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, М.Л. Кербер, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
29. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
30. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
31. Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс. – СПб.: Научные основы и технологии (НОТ), 2009. – 204 с.
32. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Пластмассовые детали технических устройств (выбор материала, конструирование, расчет). – СПб.: Научные основы и технологии (НОТ), 2013. – 456 с.
33. Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов. – СПб: ИК «Синтез», 2001. – 94 с.
34. Лавров Н.А. Полимеры на основе N-винилсукцинимиды. – СПб.: Профессия, 2011. – 240 с.
35. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры – носители биологически активных веществ / Под редакцией Е.Ф. Панарина и Н.А. Лаврова. – СПб.: Профессия, 2014. – 304 с.
36. Лавров Н.А. Полимеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 176 с.
37. Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В., Елисеева В.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. – 239 с.
38. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
39. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. – СПб.: Гиппократ, 1993. – 264 с.
40. Калниньш К.К., Панарин Е.Ф. Возбужденные состояния в химии полимеров. – СПб.: ИПЦ СПбГУТД, 2007. – 476 с.
41. Козлов Н.Ф., Шалун Г.Б. Декоративный слоистый пластик. – Л.: Госхимиздат, 1961. – 79 с.
42. Плоткин Л.Г., Шалун Г.Б. Декоративные бумажно-слоистые пластики. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 199 с.
43. Леонович А.А., Шалун Г.Б. Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 128 с.
44. Шалун Г.Б. Производство изделий из слоистых пластиков / Под ред. канд. техн. наук В.А. Брагинского. – Л.: Химия, 1975. – 95 с.
45. Шалун Г.Б., Сурженко Е.М. Слоистые пластики. – Л.: Химия, 1978. – 232 с.
46. Плоткин Л.Г., Шалун Г.Б. Декоративные бумажно-слоистые пластики. – 2-е изд., перераб. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 325 с.

## Структурно-морфологические и функциональные свойства пленок полимераналогов (со)поливинилсукцинатов

### Structural, morphological and functional properties of films polymer analogues of (co)polyvinylsuccinates

Л.И. ШАЛЬНОВА, Н.А. ЛАВРОВ

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

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

Представлены результаты исследования особенностей структуры и связанных с ними физико-химических характеристик пленок на основе сополимеров *n*-бутилакрилата с *N*-винилсукцинаминовой кислотой (натриевой солью), в том числе содержащих биоактивные субстанции (БАС), и влияния их на длительность выделения БАС в зависимости от химического строения и состава сополимера, условий формирования пленок, природы введенного БАС, среды контакта и высвобождения БАС.

**Ключевые слова:** сополимеры *n*-бутилакрилата, *N*-винилсукцинаминовой кислоты, пленки, структура, физико-химические характеристики, биоактивные субстанции, длительность выделения

The results of a study of the structural features and associated physicochemical characteristics of films based on copolymers of *n*-butyl acrylate with *N*-vinylsuccinamic acid (sodium salt), including those containing bioactive substances (BAS), and their influence on the duration of BAS release depending on chemical structure and composition of the copolymer, film formation conditions, the nature of the introduced BAS, contact medium and release of BAS are presented.

**Keywords:** copolymers of *n*-butyl acrylate, *N*-vinylsuccinamic acid, films, structure, physicochemical characteristics, bioactive substances, release duration

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-11-14

Пленочные материалы применяют в различных областях. Гидрофильные и гелеобразующие композиции на основе пленкообразующих полимеров используются в фармацевтике в качестве изолирующих и лечебных перевязочных средств, для обеспечения пролонгированного высвобождения и введения биологически активных субстанций (БАС) – лекарственных веществ – трансдермальным, сублингвальным и другим способом [1–7]. Наиболее часто в качестве пленкообразующей основы фармацевтических средств выбирают (со)полимеры поливинилового спирта и полиакрилаты различного состава [3–7].

На функциональные свойства трансдермальных полимерных систем влияет не только химическая природа полимера и введенных биоактивных соединений, но и морфологические особенности структуры пленочной формы в зависимости от условий процесса пленкообразования [7–11].

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей структуры и связанных с ней физико-химических характеристик пленок на основе сополимеров *n*-бутилакрилата и *N*-винилсукцинаминовой кислоты – натриевой соли (БА-ВСАК (Na)), содержащих биологически активные субстанции, а также влияния структурных характеристик пленок на длительность выделения БАС в зависимости от химического строения и состава сополимера, условий формирования пленок, природы введенного БАС, среды контакта пленок и выведения БАС.

#### Экспериментальная часть

Для получения пленок использовали полимераналоги сополимера *n*-бутилакрилата с *N*-винилсукцинимидом – сополимеры *n*-бутилакрилата с *N*-винилсукцинаминовой кислотой в виде соли натрия (БА-ВСАК(Na)), синтезированные по разработанному методу [12]. Пленки изготавливали методом полива из растворов.

Сополимеры БА-ВСАК(Na) растворяли при  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  в бинарных растворителях вода–этанол и вода–ацетон при различных соотношениях объемов соразтворителей в зависимости от состава сополимера, аналогично соотношению мольного содержания

звеньев БА и ВСАК(Na). Для сополимеров с содержанием звеньев ВСАК(Na) 30% мол. использовали растворы с объемным соотношением вода:соразтворитель 3:7. Для сополимеров с содержанием ВСАК(Na) 38 и 45% мол. соотношение компонентов бинарных растворителей составляло 2:3. Концентрация сополимера в водно-спиртовых растворах составляла 1% масс., в водно-ацетоновых – 1,5% масс. Вода является избирательным растворителем ионогенных звеньев ВСАК(Na), ацетон и этанол являются солюбилизаторами для звеньев *n*-бутилакрилата.

Пленки, содержащие БАС, получали из совместных водно-спиртовых растворов БАС и сополимеров. Содержание тримекаина гидрохлорида и анестезина в растворах и пленках соответствовало соотношению 0,1 г анестетика на 1 г сополимера, а для диоксидина – 0,01 г БАС на 1 г сополимера. Предварительно готовили раствор БАС с определенной концентрацией, а затем растворяли в нем сополимер. Перед отливкой пленок раствор фильтровали через безворсовый фильтр.

Пленки формировали при температуре  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ , влажности воздуха 45% и досушивали при  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  / 665 Па до постоянной массы. Толщина исследованных пленок составляла  $(100 \pm 5)$  мкм, площадь –  $(1,5 \pm 0,2)$  см<sup>2</sup>. Каждую экспериментальную пленку взвешивали. При отливке пленок в качестве подложки использовали лавсановую пленку.

Микрофотографии структуры пленок получали со стороны подложки с применением сканирующего электронного микроскопа РЭМП-6 при увеличении 2000. Анализ структуры пленок, содержащих БАС, проводили при одинаковом соотношении масс сополимера и БАС в образцах: 0,01 г БАС на 1 г сополимера.

Влагопоглощение пленок определяли объемным методом с использованием прибора Догадкина [13].

Длительность высвобождения БАС из пленок определяли в дистиллированной воде или в 0,9% растворе NaCl (физиологический раствор). Количество выделившегося в водную среду БАС находили с использованием УФ-спектрофотометра SHIMADZU

UV-1800 (Япония). В воде определяли тримекаин гидрохлорид при длине волны  $\lambda = 240$  нм, анестезин – при  $\lambda = 280$  нм, диоксидин – при  $\lambda = 230$  нм. В физрастворе контроль проводили для тримекаина гидрохлорида при  $\lambda = 245$  нм, анестезина – при  $\lambda = 294$  нм, диоксидина – при  $\lambda = 230$  нм.

В работе использовали: спирт этиловый, ГОСТ 5962-2013, ацетон, ГОСТ 2603-79, вода дистиллированная, ГОСТ Р 58114-2018, хлорид натрия (NaCl), ГОСТ 4233-77. В качестве БАС – местные анестетики тримекаин гидрохлорид, анестезин и антисептик диоксидин – фармацевтические субстанции [14].

#### Результаты и обсуждение

Характер, размер и степень упорядочивания надмолекулярных структур в полимерных пленках зависят от природы растворителя в растворе, в котором они формируются, что обусловлено неодинаковой растворимостью полимера в различных растворителях и разной скоростью формирования пленок вследствие разной скорости испарения растворителя. Эти факторы влияют на ориентацию структурных элементов цепи полимера в растворе и в формируемой пленке. В зависимости от природы полимера, растворителя и концентрации полимера в растворе могут возникать ассоциаты макромолекул, влияющие на характер структурообразования и свойства пленок [9, 11].

Структура пленок, полученных из растворов с использованием бинарных растворителей, зависит от селективной сольватации функциональных групп полимера, взаимодействия составляющих бинарного растворителя и скорости их испарения из бинарной смеси. Существенное влияние на формирование структуры пленок оказывают и вещества, введенные в раствор пленкообразующего полимера, которые могут специфически взаимодействовать с полимером с образованием физико-химических связей (водородная, ионная) [10].

Нами было проведено исследование структуры и свойств пленок, полученных из водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворов сополимеров БА-ВСАК(Na) с содержанием звеньев ВСАК(Na) 30, 38, 45 % мол. На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии пленок.

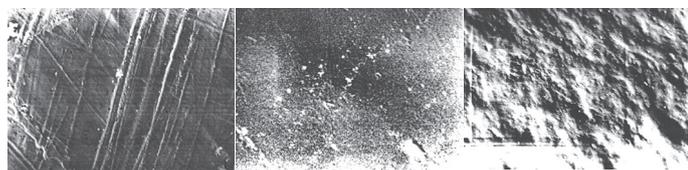


Рис. 1 Микрофотографии пленок, сформированных из водно-спиртовых растворов сополимеров с содержанием звеньев ВСАК(Na), мол. %: а – 30; б – 38; в – 45.



Рис. 2 Микрофотографии пленок, сформированных из водно-ацетоновых растворов сополимеров с содержанием звеньев ВСАК(Na), мол. %: г – 30; д – 38; е – 45.

Анализ полученных микрофотографий показывает, что с увеличением содержания ионогенных звеньев ВСАК(Na) в сополимере в пленках, полученных как из водно-спиртовых, так и из водно-ацетоновых растворов, наблюдается образование более сложных надмолекулярных структур, характеризующих изменения в плотности упаковки макромолекулярных цепей. При содержании в сополимере звеньев ВСАК(Na) 30% мол. морфологическая картина структуры пленки характеризуется наличием глобулярных образований. При увеличении содержания звеньев ВСАК(Na) до 38% мол. наблюдается появление образований, представляющих собой ассоциаты произвольной формы, усложняется морфология пленки. При содержании в сополимере ВСАК(Na) 45% мол. морфологическая картина еще усложняется. По-видимому, в этом случае в результате сильного межмолекулярного взаимодействия сильнополярных ионогенных групп увеличивается степень упо-

рядочивания, структурирования полимера, что способствует повышению плотности упаковки макромолекул на отдельных участках и отражается на усложнении морфологии пленки. Для пленок, полученных из водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворов сополимеров, тенденция зависимости структурных отличий от состава сополимера сохраняется.

С целью исследования влияния на микроструктуру пленок введенных в них низкомолекулярных биоактивных соединений были получены микрофотографии пленок сополимеров с содержанием звеньев ВСАК(Na) 38% мол., сформированных из водно-спиртовых растворов и имеющих в своем составе анестетики – тримекаин гидрохлорид, анестезин, антисептик диоксидин. При анализе микрофотографий пленок, содержащих БАС, наблюдаются области с более плотными структурными образованиями по сравнению с морфологическими особенностями пленок, не содержащих указанные низкомолекулярные соединения (рис. 3).



Рис. 3 Микрофотографии пленок, сформированных из водно-спиртовых растворов сополимеров, с содержанием звеньев ВСАК(Na) 38% мол. в присутствии тримекаина гидрохлорида (ж), анестезина (з), диоксидина (к).

Наблюдаемые отличия в структуре пленок с введенными БАС являются отражением особенностей взаимодействия БАС как активных наполнителей с амфифильной структурой ионогенного сополимера. Следовательно, для исследованных пленкообразующих систем введение БАС, ионогенного тримекаина гидрохлорида и неионогенных анестезина и диоксидина влияет на формирование структуры пленок.

При применении полимерных пленок в качестве основы терапевтических систем, образующих гидрогели при контакте с жидкостями организма, содержащих и постепенно выделяющих БАС в зону контакта, важной характеристикой является абсорбирующая способность пленок, возможность поглощать и удерживать жидкости при набухании. От скорости и степени набухания полимерного пленочного материала зависят условия диффузии и срок выведения БАС, содержащегося в пленке [7].

В работе была исследована способность к набуханию пленок из сополимеров БА-ВСАК(Na) в зависимости от состава сополимера, вида среды набухания и природы введенного БАС. Определено, что предельная степень набухания пленок сополимеров различного состава заметно отличается. При переходе от содержания звеньев ВСАК(Na) в сополимере 30% мол. к содержанию 38 и 45% мол. способность к набуханию возрастает, что обусловлено значительной возможностью гидратации ионогенных групп звеньев ВСАК(Na). Такая тенденция сохраняется для пленок, полученных из растворов сополимеров в водно-спиртовой и в водно-ацетоновой среде (табл. 1).

Способность пленок БА-ВСАК(Na) к набуханию зависит от состава растворителя, использованного для растворения пленкообразующего сополимера. Пленки, полученные из водно-ацетоновых растворов сополимеров, обладают меньшей абсорбирующей способностью, чем полученные из водно-спиртовых. Такие отличия могут быть обусловлены структурно-морфологическими особенностями пленок, сформированных из различных растворителей, по-разному взаимодействующими с амфифильными полимерами и таким образом влияющими на конформацию макромолекулярных цепей в растворе и, в итоге, на формирование пленки. Различия в величинах предельной степени набухания ( $\alpha$ ) и константы скорости набухания ( $K$ ) пленок, сформированных из разных растворителей, наблюдаются наиболее резко у сополимеров с содержанием звеньев ВСАК(Na) 45% мол. (табл. 1).

Установлено, что введение в пленки исследуемых БАС снижает способность полимерной матрицы к набуханию. При этом с увеличением содержания ионогенных звеньев в сополимере уменьшается влияние введенных БАС на величину набухания

полимерной пленки, что определяется высокой ассоциирующей способностью карбоксилатных групп ВСАК(Na). Тенденция снижения способности к водопоглощению у пленок, содержащих тримекаин гидрохлорид, меньше, чем в случае менее гидрофильных анестезина и диоксилина. Ионогенные молекулы тримекаина гидрохлорида являются дополнительными центрами, ассоциирующими воду, взаимодействуют по ионообменному механизму с карбоксилатными группами ВСАК(Na) с образованием групп ВСАК(Tr), сохраняют ионогенную природу полимера, хотя и при понижении ассоциирующей способности по сравнению с ВСАК(Na) (табл. 1).

Снижение способности к набуханию пленок, содержащих анестезин и диоксидин, может быть обусловлено блокирующим взаимным экранированием полярных групп сополимера и неионогенных низкомолекулярных соединений, что приводит к гидрофобизации полимера и, соответственно, к ухудшению его сорбционных возможностей. Такой процесс экранирования влияет на изменения в структуре пленки, что наиболее выражено для пленок с диоксилином (рис. 3 к).

Скорость и степень набухания полимерных пленок являются важными факторами, влияющими на длительность выделения БАС из пленок и определяющими условия диффузии БАС. Влияние состава пленкообразующего сополимера и структуры его пленок на длительность выделения введенных в них БАС было исследовано на примере анестезина, малорастворимого в воде, легко растворимого тримекаина гидрохлорида и трудно растворимого диоксилина при выделении в модельные десорбирующие среды – дистиллированную воду и физиологический раствор (0,9% NaCl).

С целью приближения модельных условий эксперимента к условиям функционирования пленочных терапевтических систем определение количества БАС, выделившегося из пленок, проводили через конкретные промежутки времени при многократной смене порций десорбирующей среды, в которую был помещен исследуемый образец пленки.

Длительность выделения тримекаина из пленок в воду, несмотря на его хорошую растворимость в воде, значительно превосходит сроки выделения плохо растворимого анестезина из пленок сополимеров соответствующих составов, что определяется затруднением диффузии гидратированных в набухшем геле

полимера частиц гидрохлорида тримекаина, его взаимодействия с ионогенными группами полимера и возможностью протекания ионного обмена с ионами натрия. При погружении пленок в физиологический раствор наблюдается обратная зависимость. Выделение анестезина происходит менее интенсивно и дольше, чем выделение тримекаина из пленок сополимеров аналогичных составов (табл. 2). Пленки сополимеров меньше набухают в водном растворе NaCl, и выделение анестезина из гидрогеля набухшей пленки замедляется. Ионогенный тримекаин в виде гидрохлорида выделяется в растворе NaCl быстрее вследствие подавления диссоциации ионогенных групп компонентов раствора и снижения препятствий свободной диффузии БАС.

Выделение диоксилина в обоих десорбирующих средах происходит медленнее, чем для тримекаина и анестезина, даже при значительно меньшем его содержании в пленках. Это, вероятно, определяется малой растворимостью диоксилина в воде и значительным взаимодействием и связью с полимером, последнее согласуется с видимой уплотненной структурой пленок, содержащих диоксидин (рис. 3 к).

Тестирование исследуемых полимерных систем на биологических моделях показало пролонгирование срока действия местных анестетиков в 2–3 раза и продленное антимикробное действие диоксилина.

#### Заключение

Результаты исследований показали, что структурные и функциональные свойства полимерных пленок на основе гелеобразующих ионогенных сополимеров БА-ВСАК(Na), в том числе содержащих биоактивные низкомолекулярные соединения (БАС), зависят от качественного и количественного состава пленкообразующего сополимера, химического строения и физико-химических свойств введенных активных соединений, среды формирования пленок.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание FSEN-2023-0002).

#### Литература

1. Каштанов А.Д., Васильев Ю.Л., Байрашевская А.В. Обзор современных материалов, применяемых для покрытия раневых поверхностей // Оперативная хирургия и клиническая анатомия. 2020. N 4(2). С. 49–56.

Таблица 1. Характеристика набухания пленок сополимеров БА–ВСАК(Na) в воде.

Среда формирования пленки	Состав сополимера, % мол.		Константа набухания ( $K$ , мин <sup>-1</sup> ) и предельная степень набухания ( $\alpha$ , г/г) пленок, не содержащих и содержащих БАС							
	БА	ВСАК(Na)	В отсутствие БАС		Содержит тримекаин гидрохлорид		Содержит анестезин		Содержит диоксидин	
			$K$	$\alpha$	$K$	$\alpha$	$K$	$\alpha$	$K$	$\alpha$
Вода–этанол	70	30	0,387	72,0	0,366	43,5	0,269	17,6	0,329	34,0
	62	38	0,461	180,0	0,384	138,0	0,343	125,0	0,363	132,0
	55	45	0,530	282,0	0,524	276,0	0,419	234,0	0,494	250,0
Вода–ацетон	70	30	0,256	61,0						
	62	38	0,346	130,0						
	55	45	0,415	182,0						

Таблица 2. Длительность выделения БАС из пленок сополимеров БА-ВСАК(Na) в десорбирующую среду.

БАС	Состав сополимера, % мол.		Содержание БАС в пленках (%) после их выдержки в десорбирующей среде в течение указанного срока (ч)					
	БА	ВСАК(Na)	Десорбирующая среда					
			Вода, %/ч			Раствор NaCl, 0,9%, в воде, %/ч		
Тримекаин гидрохлорид	70	30	50/24	48/48	45/72	38/1	28/2	15/4
	62	38	38/24	36/48	32/72	25/1	18/2	10/4
	55	45	10/24	8/48	5/72	15/1	8/2	2/4
Анестезин	70	30	25/1	18/2	15/5	65/1	45/4	35/7
	62	38	20/1	10/2	5/5	38/1	20/4	15/7
	55	45	10/0,5			15/1	8/2	5/3
Диоксидин	70	30	75/24	70/72	65/120			
	62	38	25/24	15/72	5/120			
	55	45	8/24	5/72				

2. Олтаржевская Н.Д., Кириченко И.М., Харьковская Н.А., Фролов С.В. Использование гидрогелевых лечебных композиций для направленной доставки лекарств в рино- и отохирургии. // Вестник оториноларингологии. 2018. №83 (5). С. 68–70.
3. Урьяш В.Ф., Чупрова С.В., Кокурина Н.Ю. Пластификация сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой диметилфталатом для конструирования трансдермальных терапевтических систем. // Высокомолекул. соед. 2022. Сер. А. Т. 64, №4. С. 260–266.
4. Осадченко С.В., Стенькина М.В., Межуев Я.О., Штильман М.И. Новый биосовместимый антиадгезионный материал на основе разветвленного поливинилового спирта. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. №1. С. 34–39.
5. Дмитриев И.Ю., Иванов В.П., Боброва Н.В., Зоолшоев З.Ф., Курьиндин И.Е., Ельяшевич Г.К. Гибридные гидрогели на основе сшитой полиакриловой кислоты и поливинилового спирта как электроуправляемые искусственные мускулы // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, №11. С. 1472–1480.
6. Хрипунов А.К., Смыслов Р.Ю., Афанасьев А.В., Панарин Е.Ф. Композиционные гидрогели на основе полиакриламида и целлюлозы: синтез и функциональные свойства // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89, №5. С. 639–646.
7. Бадькова Л.А., Мударисова Р.Х., Колесов С.В. Транспортные характеристики пленочных композиций на основе пектина и поливинилового спирта с моксифлоксацином // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95, N 6. С. 716–723.
8. Гуль В.Е. Физико-химические основы производства полимерных пленок. – М.: Высшая школа. 1978. 279 с.
9. Тимофеева Г.Н., Аверьянова В.М. Влияние растворителя на процессы структурообразования в растворах ацетатов целлюлозы. // Высокомолекул. соед. 1982. Сер. А. Т. 24, №11. С. 2268–2273.
10. Афанасьева М.А., Шуршина А.Е., Кулиш Е.И. Влияние лекарственных веществ электролитной природы на конформационно-надмолекулярное состояние макромолекул пектина в растворе. // Высокомолекул. соед. 2023. Сер. Б. Т. 65, №1. С. 43–51.
11. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия. 1982. 256 с.
12. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. Биоактивные композиции на основе N-винилсукцинимид, поливинилового спирта и их полимераналогов. // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 44–47.
13. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Под. Ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М.: Химия, 1974. 224 с.
14. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд. М.: Новая волна: Издатель Умеренков, 2021. 1216 с.

# Модификация эпоксидно-новолачных композиций с помощью стеклянных микросфер и изучение свойств материалов на их основе

## Modification of epoxy-novolac compositions using glass microspheres and study of the properties of materials based on them

*Я.В. СТАРШОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ*

*Y.V. STARSHOVA, D.A. PANFILOV*

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

Рассмотрены физико-механические, морфологические и эксплуатационные свойства полимерных конструкционных материалов на основе эпоксидно-новолачных олигомеров, наполненных стеклянными микросферами. Изучена возможность регулирования плотности сферопластиков варьированием количества и размеров частиц стеклосфер, сохраняя при этом хорошие физико-механические свойства материалов.

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, сферопластики, эпоксидно-новолачная матрица, стеклянные микросферы, кажущаяся плотность, физико-механические свойства

The physicomachanical, morphological and operational properties of polymer structural materials based on epoxy-novolac oligomers filled with glass microspheres are considered. The possibility of regulating the density of spheroplastics by varying the number and sizes of glass spheres while maintaining good physical and mechanical properties of the materials has been studied.

**Keywords:** polymer composite materials, spheroplastics, epoxy-novolac matrix, glass microspheres, apparent density, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-15-18

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на данный момент считаются одними из самых перспективных видов пластмасс на промышленном рынке. Уже сейчас они составляют серьезную конкуренцию железобетону, металлу, дереву. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области ПКМ, связанные с применением различных наполнителей с целью модификации свойств композитов. Например, введение в полимеры такого наполнителя, как микросферы различного состава, позволяет получать композиты, называемые сферопластиками. Сферопластики сочетают в себе низкие плотность и теплопроводность с высокими прочностными характеристиками, что обуславливает их широкое применение в судо- и авиастроении [1].

Так как ПКМ на основе эпоксидной и эпоксидно-новолачной матриц обладают отличными техническими характеристиками: высокой прочностью, химической стойкостью, хорошей адгезией, замечательными диэлектрическими характеристиками, особое внимание было обращено на ПКМ на основе эпоксидно-новолачной матрицы. Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН, разработанные на кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета), являются уникальными высокопрочными жесткими конструкционными пенами, превосходящими по своим физико-механическим характеристикам и эксплуатационным свойствам большинство аналогов [2].

Пеноматериалы марки ПЭН изготавливают на основе эпоксидно-новолачного блок-соолигомера (ЭНБС), полученного сплавлением эпоксидной смолы и новолачной фенолформальдегидной смолы.

Основным порообразователем при производстве пеноматериалов является порофор, но он является достаточно дорогостоящим компонентом, поэтому современные исследования направлены на выявление способов его замены или уменьшения его количества в составе композита.

Микросферы различного происхождения и состава являются самыми популярными представителями сферических наполнителей, при введении в материал они формируют регулярную закрытопористую структуру, а потому в теории они способны пол-

ностью или частично заменить порофоры. Микросферы представляют собой сыпучие мелкодисперсные порошки, состоящие из полых тонкостенных сферических частиц. Образование данного наполнителя происходит путем вспенивания отдельных частиц шихты, основными компонентами которой являются кремнезем, кальцинированная сода, борная кислота, оксид кальция, глинозем и сульфат натрия, или капель распыленного раствора при их термической обработке [3].

Стеклянные микросферы – инертные сферические частицы, сырьем для которых выступают природные минералы, отличаются повышенной твердостью. Они были разработаны для снижения себестоимости пластиков, а также для увеличения объема и снижения массы и плотности готового изделия. Уменьшение плотности состава связано с тем, что, несмотря на большую плотность стекла по сравнению со смолой, микросферы содержат полости, заполненные воздухом, при учете объема которых конечная плотность состава уменьшается [4].

Введение данного наполнителя в полимерные матрицы оказывает существенное влияние на физико-механические свойства получаемого композита. Известно, что стеклосферы обладают невысоким коэффициентом линейного расширения, а материал, полученный на их основе, обладает стойкостью к тепловому удару и повышенными прочностными характеристиками [5].

Стоит отметить, что микросферы с различным средним диаметром частиц по-разному влияют на физико-механические свойства композитов, поэтому в ходе работы были использованы марки микростеклосфер из боросиликатного стекла, отличающиеся показателями насыпной плотности и размером частиц: ПСМ-20, ПСМ-37, ПСМ-6000 (ТУ 23.19.22-001-39520448-2019) [6, 7]. Основными оцениваемыми параметрами выступили кажущаяся плотность, разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, водо- и бензопоглощение. Также было обращено внимание на морфологическую структуру полученного материала.

Для испытаний были изготовлены опытные образцы, процесс происходил в несколько этапов. Первой стадией приготовления композитов является подготовка порошкового полуфабриката на

основе терморезактивного ЭНБС, аминного катализатора отверждения и пенорегулятора на основе олигоэфирсилоксана путем перемешивания ингредиентов в шаровой мельнице.

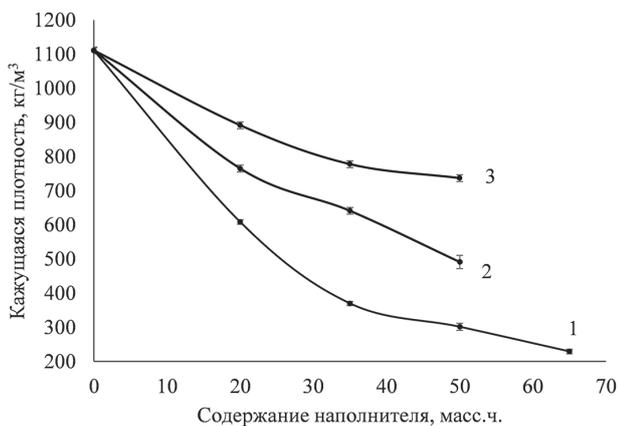
Далее при помощи перемешивания в мельнице с резиновыми шарами были введены стеклянные микросферы трех марок в различных количествах.

Так как материалы, в которых в качестве наполнителей были использованы стеклосферы марки ПСМ-20, по структуре и свойствам были больше похожи на пеноматериалы, было принято решение сочетать их с порофором марки ЧЗХ-57 (ТУ 113-03-365-85), который вводился одновременно со стеклосферами.

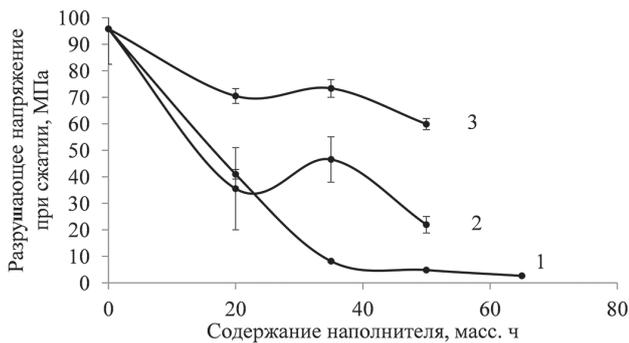
Финальная стадия представляет собой отверждение в течение шести часов при 110°C в закрытых металлических формах и изготовление механической обработкой образцов необходимых размеров (прямоугольные параллелепипеды с разным соотношением длин сторон) для испытаний на сжатие, изгиб и определения водо- и бензопоглощения.

*Изучение свойств ПКМ,  
не содержащих химический порообразователь*

Кажущаяся плотность материалов была определена по методике, описанной в ГОСТ 409-2017. В ходе работы было выяснено, что данный показатель уменьшается с увеличением содержания наполнителя (рис. 1). Стоит отметить, что стеклосферы с меньшей насыпной плотностью и большим диаметром частиц (они представлены маркой ПСМ-20) снижают плотность гораздо существеннее.



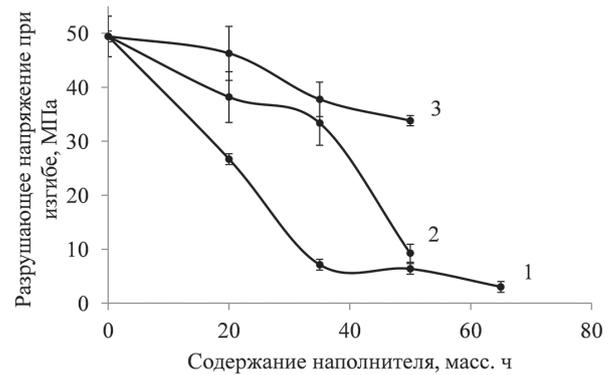
**Рис. 1.** Зависимость кажущейся плотности образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания стеклосфер марки: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.



**Рис. 2.** Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания стеклосфер марок: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.

Также исследования показали, что при увеличении содержания наполнителя снижается разрушающее напряжение при сжатии (испытания по ГОСТ 23206-2017), которое способны выдержать материалы (рис. 2), однако такие значения все еще считаются достаточно высокими для ПКМ и превышают значения, характерные для пенопластов ПЭН-И. Интересно заметить, что зависимости для образцов, в которые вводили стеклосферы с большей насыпной плотностью, имеют экстремумы в точке оптимального наполнения – 35 масс.ч., в то время как прочность образцов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20, уменьшается более равномерно. Это можно связать с тем, что при увеличении диаметра микросфер уменьшается толщина стенок ячеек испытываемых образцов, и, как следствие, снижается их механическая прочность.

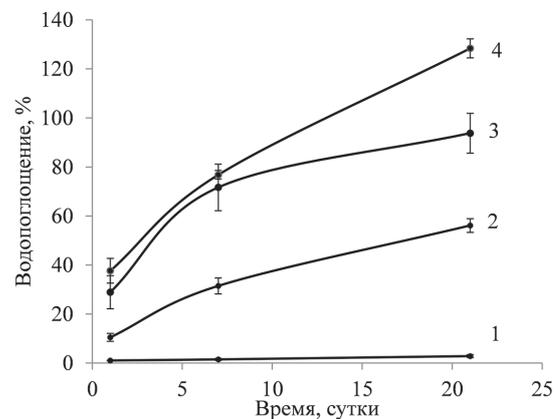
Аналогично было выявлено, что при увеличении содержания наполнителя в ПКМ разрушающее напряжение при изгибе (испытания по ГОСТ 18564-2017) уменьшается (рис. 3).



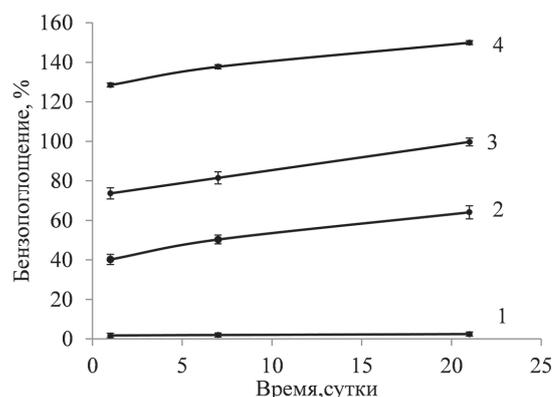
**Рис. 3.** Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания наполнителя стеклосфер марок: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.

Водо- и бензопоглощение являются важными показателями композитных материалов. Было принято решение проводить данное исследование на образцах материала, для получения которого были использованы стеклосферы марки ПСМ-20. Это решение было принято на основании того, что такой материал по своей структуре был наиболее приближен к стандартному пеноматериалу марки ПЭН-И-150.

Из графиков, представленных на рисунках 4 и 5, можно сделать вывод, что увеличение содержания стеклосфер приводит к повышению водо- и бензопоглощения. Предположительно, объяснить это можно тем, что с повышением количества микросфер в составе композита повышается количество микродефектов макроструктуры, приводящее к образованию дополнительных пор и полостей, и снижается плотность, следовательно, и способность поглощать жидкости увеличивается.



**Рис. 4.** Изменение водопоглощения во времени для образцов эпоксидно-новолачных материалов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20 с содержанием: 1 – 20 масс.ч.; 2 – 35 масс.ч.; 3 – 50 масс.ч., 4 – 65 масс.ч.



**Рис. 5.** Изменение бензопоглощения во времени для образцов эпоксидно-новолачных материалов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20 с содержанием: 1 – 20 масс.ч.; 2 – 35 масс.ч.; 3 – 50 масс.ч.; 4 – 65 масс.ч.

Также был проведен анализ морфологической структуры. С использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы образцы сферопластиков, наполненных разным количеством стеклосфер, отличающихся друг от друга по размеру. В методе СЭМ могут быть использованы детекторы, дающие разнообразную информацию о поверхности изучаемого образца. Так, детектор вторичных электронов SE позволяет определить морфологию поверхности, а детектор обратно отраженных электронов BSE дает возможность точнее увидеть разницу между компонентами образца и распределение наполнителя в матрице.

На рисунках 6–9 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что распределение наполнителя достаточно равномерное, крупных агломератов не наблюдается. При сравнении микрофотографий можно заметить, что использование микросфер меньшего диаметра (PCM-6000) обеспечивает лучшее распределение наполнителя в объеме матрицы, чем и объясняется большая плотность и прочность соответствующего материала.

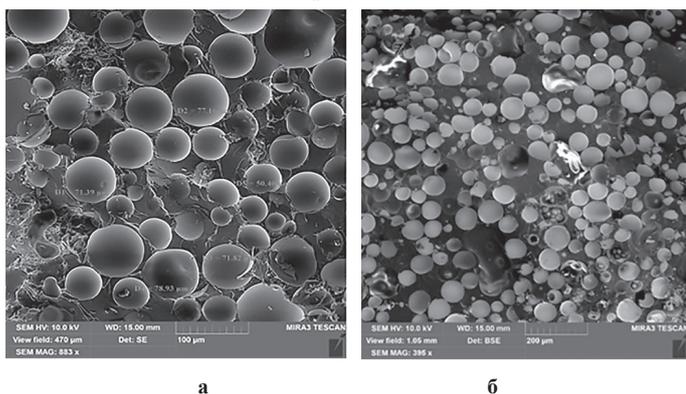


Рис. 6. Микрофотографии сферопластика, наполненного 20 масс.ч. стеклосфер марки PCM-20: а – детектор SE; б – детектор BSE.

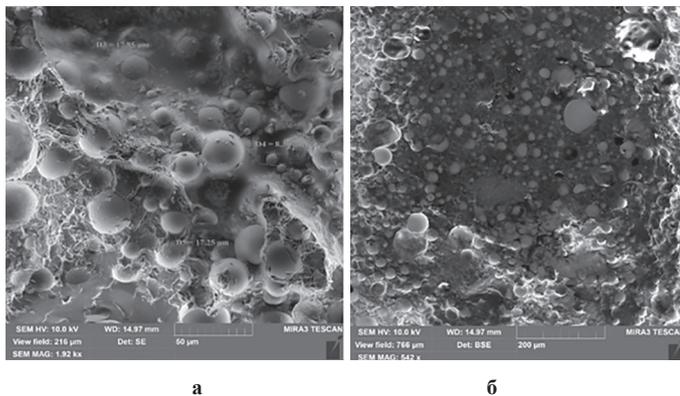


Рис. 7. Микрофотографии сферопластика, наполненного 50 масс.ч. стеклосфер марки PCM-6000: а – детектор SE; б – детектор BSE.

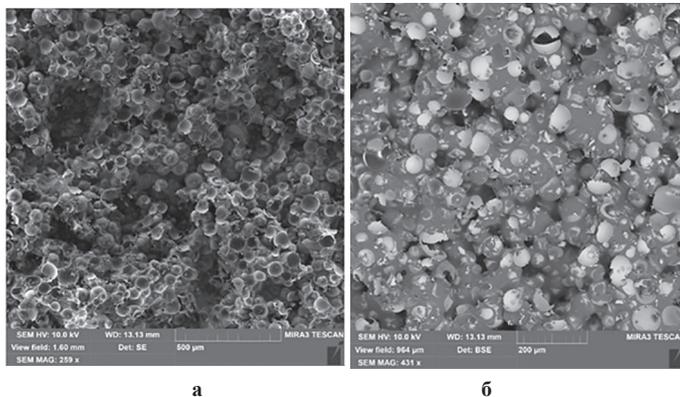


Рис. 8. Микрофотографии сферопластика, наполненного 50 масс.ч. стеклосфер марки PCM-20: а – детектор SE; б – детектор BSE.

#### Изучение свойств ПКМ,

содержащих микростеклосферы и химический порообразователь

По результатам проведенных экспериментов было выявлено, что наименее плотный материал получается при введении стеклосфер с меньшей насыпной плотностью. Поэтому было принято решение

одновременно использовать порофор марки ЧХЗ-57 и микросферы марки PCM-20, при этом сокращая содержание порофора в 2 и 4 раза относительно его количества в рецептуре пеноматериала ПЭН-И-150, что составляет 1,37 масс. ч. и 0,69 масс. ч.

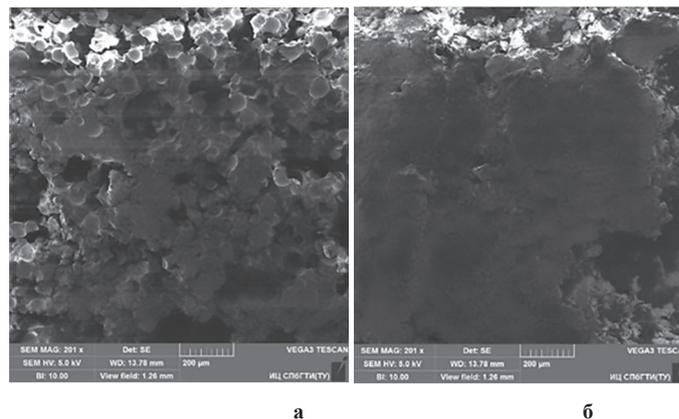


Рис. 9. Микрофотографии сферопластика, полученные с использованием детектора SE: а – наполнение 35 масс.ч. PCM-20; б – наполнение 50 масс.ч. PCM-37.

На рис. 10 представлена зависимость кажущейся плотности эпоксидно-новолачных материалов, имеющих в своем составе порофор, от содержания стеклосфер. Видно, что, если плотность образцов, содержащих 0,69 масс.ч. порообразователя, снижается плавно и изменяется несущественно при содержании микросфер от 35 до 50 масс.ч., то зависимость плотности образцов, содержащих 1,37 масс.ч. порообразователя, носит экстремальный характер. Таким образом, при введении 35 масс.ч. микросфер достигается оптимальное соотношение плотности и физико-механических характеристик материала.

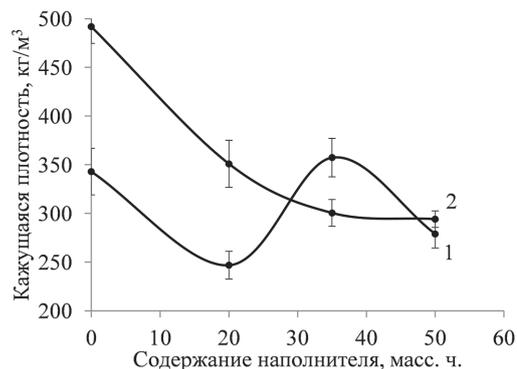


Рис. 10. Зависимость кажущейся плотности образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки PCM-20.

Комбинирование порофора со стеклосферами ожидаемо позволяет сильнее снизить плотность композита.

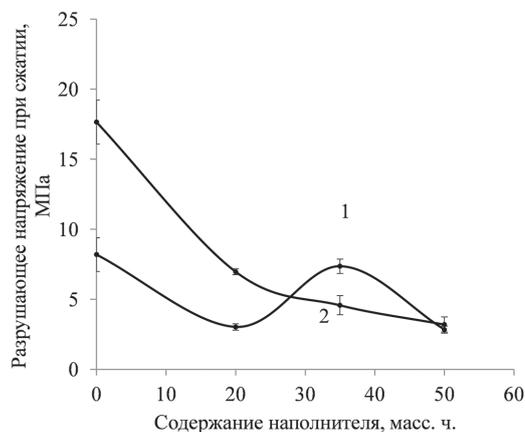


Рис. 11. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки PCM-20.

Анализ зависимости разрушающего напряжения при сжатии образцов композиции от содержания стеклосфер PCM-20 (рис. 11)

показывает, что введение порофора в количестве 1,37 масс.ч. приводит к появлению экстремальной зависимости с точкой оптимального наполнения 35 масс.ч.

Анализ данных, полученных для зависимости разрушающего напряжения при изгибе от содержания стеклосфер, позволил сделать вывод, что ввод порофора в композицию в малых количествах позволяет получить более линейную зависимость, а при увеличении его количества наблюдается экстремальная зависимость (рис. 12). Точкой оптимального наполнения является содержание наполнителя 35 масс.ч. Учитывая результаты, приведенные выше, можно утверждать, что материал с содержанием порофора 1,37 масс.ч. и стеклосфер 35 масс.ч. на 100 масс.ч. порошкового полуфабриката является оптимальным по прочностным характеристикам.

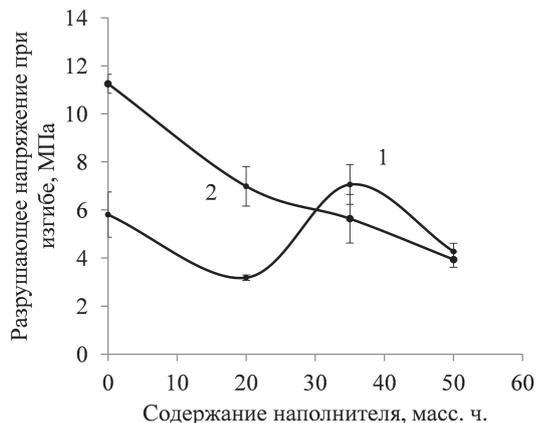


Рис. 12. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки ПСМ-20.

При сравнении данных в точке оптимального наполнения для образцов композиций, полученных с использованием порофора и без него (рис. 2 и 3), можно заметить, что прочностные характеристики у них примерно одинаковы, хотя плотность у первых все же немного ниже.

На рисунках 13 и 14 представлены графики, анализируя которые, можно прийти к выводу, что введение небольшого количества порофора ожидаемо повышает водо- и бензопоглощение, однако с увеличением его содержания водопоглощение практически не меняется, а бензопоглощение даже снижается, что, предположительно, можно связать со следующим фактом: введение достаточного количества порофора позволяет обеспечить более равномерное распределение микросфер в объеме материала, снижение внутренних напряжений и уменьшение количества структурных микродефектов.

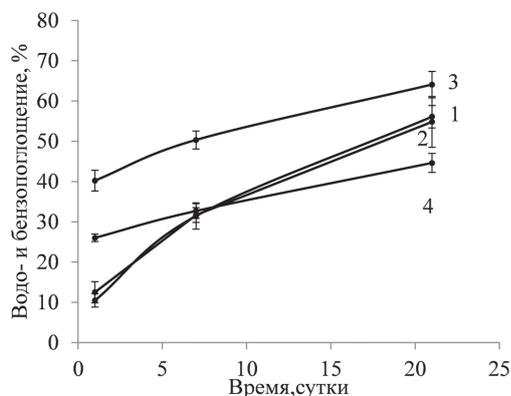


Рис. 13. Зависимость водопоглощения (1 и 2) и бензопоглощения (3 и 4) образцов композиций, содержащих 35 масс. ч. ПСМ-20 (1–4) и 1,37 масс. ч. порофора (2 и 4), от времени экспозиции.

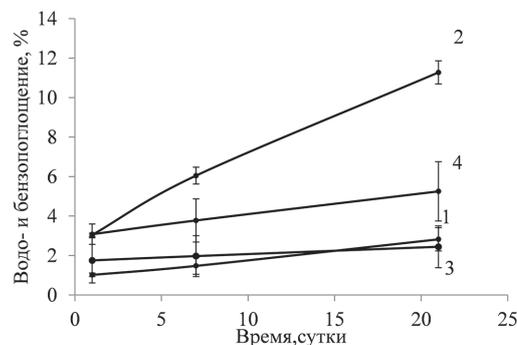


Рис. 14. Зависимость водопоглощения (1 и 2) и бензопоглощения (3 и 4) образцов композиций, содержащих 20 масс. ч. ПСМ-20 (1–4) и 0,69 масс. ч. порофора (2 и 4), от времени экспозиции.

Таким образом, стеклянные микросферы являются хорошим наполнителем для улучшения прочностных характеристик ПКМ. Исследования в этой области будут продолжаться, но уже сейчас можно сказать, что такие добавки востребованы для модификации физико-механических свойств полимерных композиционных материалов, а также являются достойной заменой порофорам.

### Литература

1. Яковенко Т.В., Ярулина Г.К., Гарустович И.В., Шишилов О.Н., Мельников Н.О. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №8. С. 71–73.
2. Дворко И.М. Эпоксидные одноупаковочные композиции и пенопласты на их основе (обзор) // Пластические массы. 2004. №3. С. 36 – 39.
3. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 52–57.
4. Старшова Я.В., Панфилов Д.А. Применение микросфер для регулирования свойств полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2023. №5–6. С. 37–40.
5. Серик В.О., Черенков Е.Д., Головина Е.А. Дисперсно-наполненные материалы в промышленности // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 90-летию юбилею академика Саковича Г.В., Бийск, 19–21 мая 2021 г. / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. Бийск. 2021. С. 162–165.
6. Стеклянная микросфера: описание. URL: <https://microsphere.info/product/psm-20/#tab-description> (дата обращения 20.09.2023).
7. Стеклянная микросфера: описание. URL: <https://microsphere.info/product/psm-37/#tab-description> (дата обращения 20.09.2023).

# Изучение влияния дибензоилметана на термическую стабильность ПВХ пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка

## Study of effect of dibenzoylmethane on thermal stability of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates

Н.А. ЛАВРОВ, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ, В.Е. СИТНИКОВА, В.Г. КСЕНОФОНТОВ, М.С. САМСОНОВА

N.A. LAVROV, E.V. BELUKHICHEV, V.E. SITNIKOVA, V.G. KSENOFONTOV, M.S. SAMSONOVA

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

lna@lti-gti.ru

Проведен статический и динамический термический анализ деструкции ПВХ-пленок, а также изотермический и неизотермический термогравиметрический анализ (ТГА) ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами магния и цинка с добавлением дибензоилметана в качестве синергетической добавки.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, деструкция, стабилизация, дибензоилметан, пентаэритритат цинка, пентаэритритат магния

Static and dynamic thermal analysis of the destruction of PVC films, as well as isothermal and non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) of PVC films stabilized with magnesium and zinc pentaerythritates with the addition of dibenzoylmethane as a synergistic additive were carried out.

**Keywords:** polyvinyl chloride, destruction, stabilization, dibenzoylmethane, zinc pentaerythritate, magnesium pentaerythritate

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-19-22

### Введение

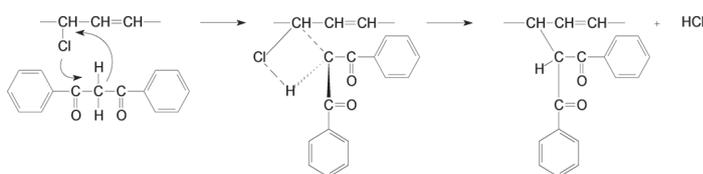
Одной из проблем, тесно связанных с деструкцией поливинилхлорида (ПВХ) при его переработке, является пожелтение получаемого изделия. Этот процесс связан с образованием полиеновых последовательностей, которые являются хромофорными группами. Полиеновые последовательности малого и среднего размера приводят к появлению желтизны, тогда как длинные полиеновые последовательности приводят к появлению красных и коричневых оттенков [1].

Внешний вид ряда изделий из поливинилхлорида является очень важным параметром, который напрямую зависит от состава используемого стабилизатора. Оловоорганические стабилизаторы чаще всего не требуют специальных добавок для получения удовлетворительного цвета, но данный класс стабилизаторов имеет высокую стоимость, что чаще всего затрудняет их использование в широком диапазоне применения. Также стоит заметить, что при смешении оловоорганических стабилизаторов с другими типами стабилизаторов в процессе вторичной переработки ПВХ возникает ряд сложностей: ускоряется деструкция полимера, резко ухудшается цвет и появляются дефекты поверхности.

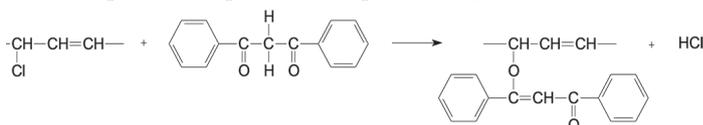
Смешанные металлические стабилизаторы показывают значительно более низкий уровень стабильности, но обладают лучшей совместимостью с другими стабилизаторами в процессе вторичной переработки.

Для снижения уровня желтизны готового изделия в смешанные металлические стабилизаторы вводят различные синергетические добавки, такие как эпоксириновое соевое масло, многоатомные спирты, β-аминокротоновые эфиры и β-дикетоны. Последние наиболее часто используются в промышленных рецептурах кальций-цинковых стабилизаторов по причине своей высокой эффективности в качестве первичного стабилизатора ПВХ при небольших дозировках.

Гюйо обнаружил, что β-дикетоны замещают аллильные хлориды посредством реакции С-алкилирования. Однако существует конкуренция с реакцией дегидрохлорирования, которая ограничивает предыдущую реакцию. Присутствие хлорида цинка катализирует реакцию С-алкилирования, потому что комплексобразование с цинком улучшает процесс присоединения к полимеру [2]:



Вероятно также, что реакция стабилизации ПВХ β-дикетонами может протекать через О-алкилирование [3]:



В ряде публикаций [2, 4] отмечается, что благодаря своей высокой эффективности в качестве первичного стабилизатора ПВХ, β-дикетоны снижают индукционный период начала деструкции и уменьшают время стабильности ПВХ, поэтому в реакционной среде должен быть высокоэффективный поглотитель соляной кислоты.

Целью данной работы является определение влияния дибензоилметана на статическую и динамическую термическую стабильность ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритами цинка и магния.

### Условия проведения эксперимента

**Материалы.** Поливинилхлорид (ПВХ) суспензионный марки ПВХ-С-5868-ПЖ с константой Фикентчера  $58 \pm 1$  был поставлен компанией БСК. Стеарат кальция (CaSt<sub>2</sub>) и стеарат цинка (ZnSt<sub>2</sub>) были получены от компании Akdeniz Khemia. Пентаэритритат цинка (PenZn), пентаэритритат магния (PenMg) и дибензоилметан предоставлены компанией International Plastic Guide (IPG). Окисленный полиэтиленовый воск ПЛВО-272 был получен от компании «Инхимтек».

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

**Получение образцов ПВХ-пленок.** Порошковая ПВХ-композиция смешивалась в лопастном миксере при скорости 1000 об/мин в

течение двух минут в соответствии с рецептурой, представленной в таблице 1. Затем 50 грамм полученной смеси загружались между валов лабораторных вальцов Polymix 250, пластицировались и вальцевались при температуре  $170 \pm 2^\circ\text{C}$  и скорости вращения валков 20 об/мин в течение 2 минут.

Толщина полученных пленок равна  $350 \pm 10$  мкм.

Таблица 1. Рецептурный состав тестируемых образцов.

	Дозировка, м.ч.				
	ПВХ	PenZn	PenMg	DBM	ПЛВО-272
Образец 1.1	200,0	6,00	0,00	0,00	0,40
Образец 1.2	200,0	6,00	0,00	1,00	0,40
Образец 1.3	200,0	6,00	0,00	2,00	0,40
Образец 2.1	200,0	0,00	6,00	0,00	0,40
Образец 2.2	200,0	0,00	6,00	1,00	0,40
Образец 2.3	200,0	0,00	6,00	2,00	0,40

#### Методы тестирования

Первоначальный цвет полученных пленок определяли в системе цветовых координат CIE Lab при помощи прибора DataColor Color Reader Pro. Полученные координаты цвета использовались для расчета индекса пожелтения (YI, %), наиболее удобного для оценки желтизны ПВХ-пленок [5].

Коэффициент светопропускания (LTR) был получен при помощи прибора HAZE-meter.

Статическая термическая стабильность полученных образцов ПВХ-пленок определялась в термостате в диапазоне температур от 170 до  $210^\circ\text{C}$ . Каждый образец ПВХ-пленки размером  $40 \times 40$  мм был завернут в фольгу и уложен в термостат. Через каждые пять минут один из образцов вынимался из термостата. Общее время термостатирования было равно тридцати минутам. Для каждого образца были получены цветовые координаты  $L$ ,  $a$  и  $b$ , после чего рассчитывался индекс пожелтения.

Динамическая термическая стабильность определялась на вальцах при температуре  $170 \pm 2^\circ\text{C}$  и скорости вращения валков 20 об/мин. Образец порошковой композиции пластицировался на вальцах, и через каждые пять минут снимался образец пленки размером  $40 \times 40$  мм. Толщина полученных пленок равна  $350 \pm 10$  мкм. У каждого образца замерялись цветовые координаты  $L$ ,  $a$  и  $b$ , после чего рассчитывался индекс пожелтения. Тест проводился до момента полного прилипания образца к поверхности валов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием неизоэнтальпиметрического метода, при котором изменение массы определялось при постепенном нагреве образца с шагом  $10^\circ\text{C}$  в минуту до  $900^\circ\text{C}$ .

#### Результаты и обсуждение

##### Первоначальный цвет и внешний вид образцов

При анализе внешнего вида полученных образцов ПВХ-пленок можно сразу же сделать вывод, что введение дибензоилметана положительно сказывается на первоначальном цвете образцов, что, в свою очередь, говорит о растущей термической стабильности испытанных рецептур (таблица 2).

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

	L	a	b	YI	LTR
Образец 1.1	85,18	-2,96	23,28	44,89	54,60
Образец 1.2	87,51	-2,28	6,69	18,08	57,96
Образец 1.3	88,22	-2,63	7,75	19,59	54,17
Образец 2.1	84,06	-1,20	16,23	35,78	82,53
Образец 2.2	84,54	-1,16	11,17	27,25	82,67
Образец 2.3	87,15	-1,07	9,53	24,05	84,53

Наилучшее влияние дибензоилметан оказывает на желтизну рецептуры, стабилизированной с использованием пентаэритрита цинка (PenZn), что связано с каталитическим влиянием хлорида цинка на реакцию С-алкилирования.

##### Динамическая термическая стабильность

На рис. 1 и 2 представлены графики динамики деструкции образцов ПВХ-пленок при их переработке на лабораторных вальцах при  $170 \pm 2^\circ\text{C}$ .

При добавлении дибензоилметана в рецептуру ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом цинка, наблюдается заметное снижение индекса пожелтения на протяжении почти всего теста, но при увеличении в два раза дозировки  $\beta$ -дикетона наблюдается резкое ускорение термической деструкции, что на двадцатой минуте теста приводит к образованию черной неплавкой массы. Это может быть связано как с каталитическим воздействием соляной кислоты, активно выделяющейся в процессе реакции С-алкилирования, так и с возможным образованием кетала при взаимодействии пентаэритрита с дибензоилметаном.

При динамической деструкции второй серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритом магния, мы видим сравнительно более высокие значения индекса пожелтения, так как в отсутствие хлорида цинка реакции первичной стабилизации протекают медленно, и стабилизация ПВХ идет по пути замедления деструкции за счет поглощения соляной кислоты. Дибензоилметан оказывает положительное воздействие на цвет в течение первых пятнадцати минут, после чего образцы пленок становятся оранжево-коричневого цвета, и анализ цвета становится очень затруднительным.

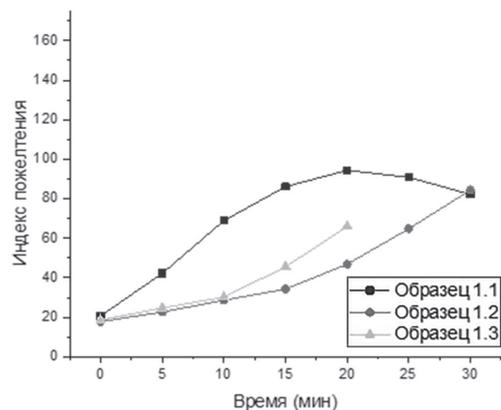


Рис. 1. Динамика деструкции первой серии образцов ПВХ-пленок в ходе термодинамического теста.

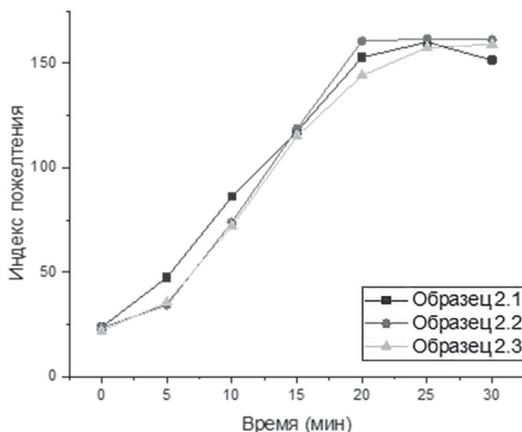


Рис. 2. Динамика деструкции второй серии образцов ПВХ-пленок в ходе термодинамического теста.

##### Статическая термическая стабильность

На рис. 3 представлена динамика деструкции образцов ПВХ-пленок при их статическом прогреве в термостате в диапазоне от 170 до  $210^\circ\text{C}$ .

В отсутствие сдвигового воздействия наилучший результат удается достичь с ПВХ-пленкой, стабилизированной пентаэритритом цинка с 0,5% дибензоилметана (образец 1.2). Этот образец обладает наименьшими показателями индекса пожелтения в широком диапазоне температур его прогрева, что говорит о наиболее широком окне переработки в диапазоне температур от 170 до  $190^\circ\text{C}$  в течение 20 минут. Такой диапазон позволит без затруднений переработать данную рецептуру стандартными методами, такими как экструзия или каландрование.

Вторая серия образцов практически не показывает улучшения индекса пожелтения при добавлении дибензоилметана. Все образцы второй серии обладают крайне узким окном переработки в диапазоне температур от 170 до  $180^\circ\text{C}$  в течение 10 минут.

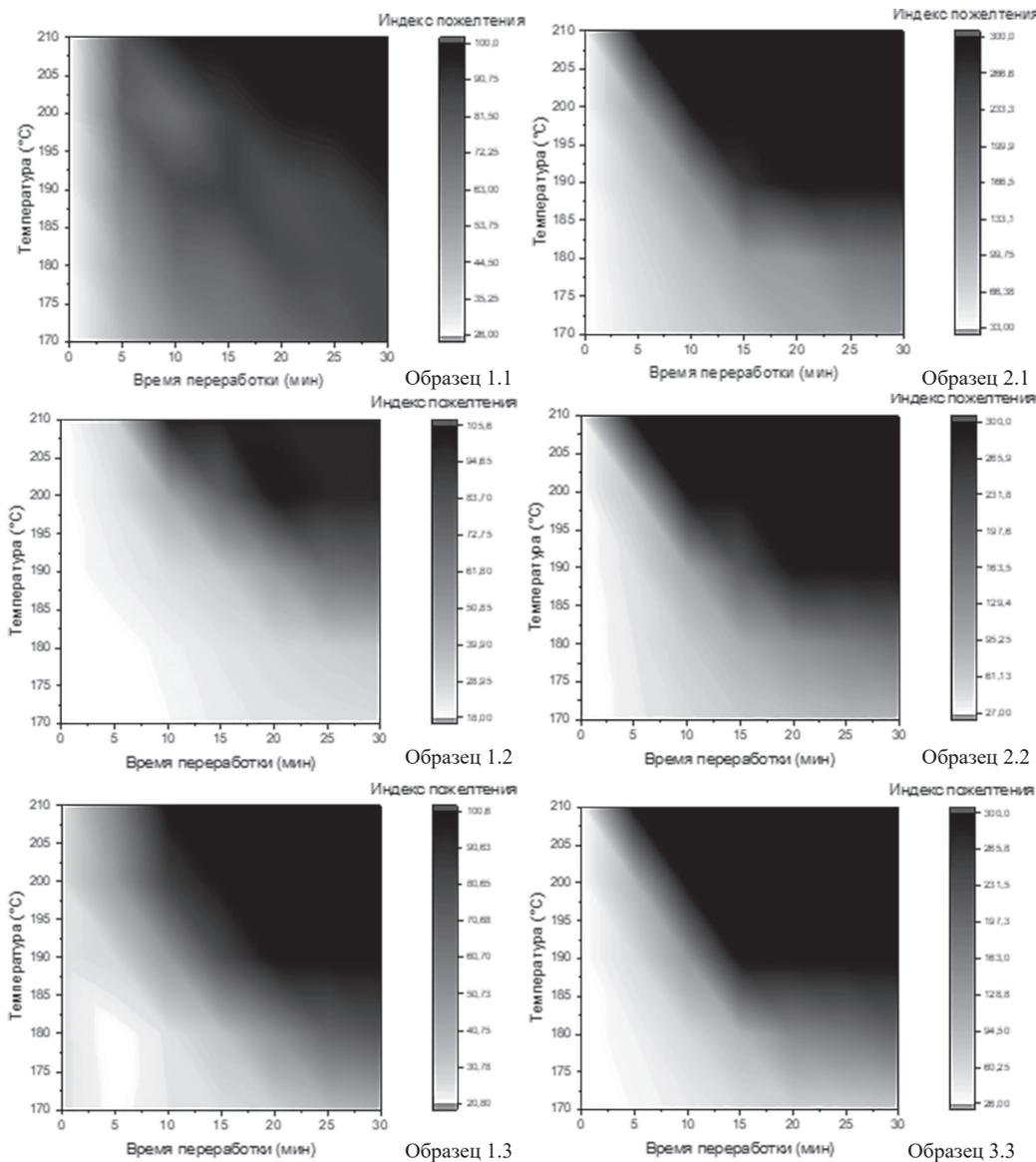


Рис. 3. Динамика разрушения испытанных образцов ПВХ-пленок в ходе статического термического теста.

**Термогравиметрический анализ**

На рисунках 4–7 изображены графики динамики потери массы тестируемых образцов в ходе неизотермического термогравиметрического анализа. Анализируя данные графики, можно сделать вывод, что значительного влияния на динамику потери массы введение дибензоилметана не оказывает.

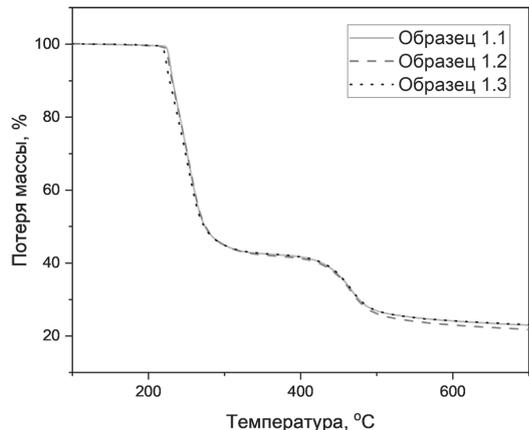


Рис. 4. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом цинка: кривая ТГА.

На графике первой производной кривой ТГА первой серии образцов видно, что температура максимальной скорости разрушения (табл. 3) снижается с увеличением содержания β-дикетона, что подтверждает негативное влияние синергетической добавки на скорость разрушения. Данная температура для второй серии образцов увеличивается на 2°C при введении β-дикетона и не меняется при увеличении его дозировки, что говорит о том, что без

каталитического влияния ZnCl<sub>2</sub> дибензоилметан вступает в реакцию замещения по мере отщепления Cl в процессе разрушения.

Таблица 3. Результаты неизотермического термогравиметрического анализа.

Образец	Температура начала разрушения, °C	Температура максимальной скорости разрушения на первой ступени, °C
Образец 1.1	221,5	229,5
Образец 1.2	220,8	227,8
Образец 1.3	217,3	224,6
Образец 2.1	237,1	300,8
Образец 2.2	235,2	302,7
Образец 2.3	236,4	302,1

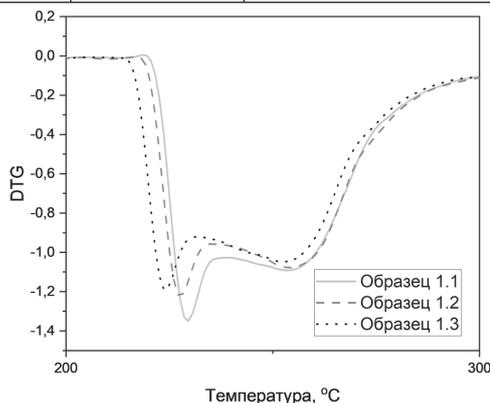


Рис. 5. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом цинка: первая производная кривой ТГА.

Небольшая разница между температурой начала деструкции и температурой максимальной скорости деструкции для образца, стабилизированного пентаэритритатом цинка, связана с каталитическим воздействием хлорида цинка на деструкцию ПВХ, но в то же время стоит отметить, что введение дибензоилметана закономерно сокращает эту разницу.

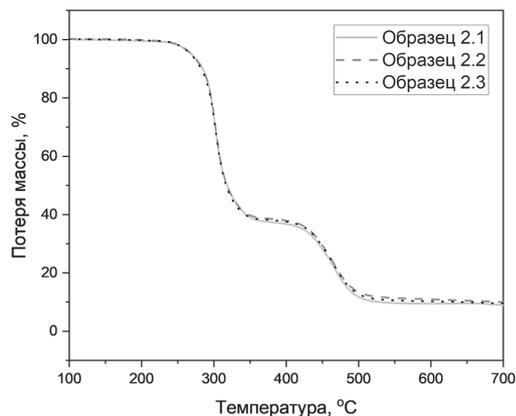


Рис. 6. Динамика потери массы образцов второй серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния: кривая ТГА.

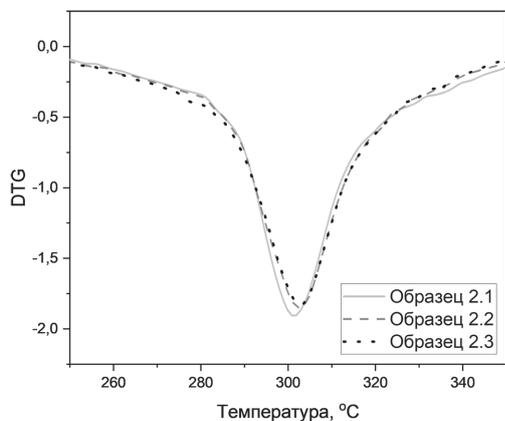


Рис. 7. Динамика потери массы образцов первой серии ПВХ-пленок, стабилизированных пентаэритритатом магния: первая производная кривой ТГА.

### Заключение

Подводя итоги, можно сделать вывод, что введение дибензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом цинка, приводит к заметному улучшению цвета на начальной стадии переработки (первые 10–15 минут) за счет реакции С-алкилирования, катализируемой хлоридом цинка (кислотой Льюиса), которая позволяет замещать лабильные атомы хлора без образования хромофорных групп. Однако протекание данной реакции генерирует большое количество свободного хлора, который ускоряет образование хлорида цинка и, соответственно, ускоряет деструкцию ПВХ.

При введении дибензоилметана в рецептуру, стабилизированную пентаэритритатом магния, без каталитического воздействия хлорида цинка  $\beta$ -дикетон в реакцию С-алкилирования активно не вступает, но продолжает показывать свойства первичного стабилизатора, вступающего в реакцию замещения, что отражается на цвете образцов при динамическом термическом тесте.

Для промышленной переработки наибольшим потенциалом обладает первая серия образцов ПВХ-пленок, но только при введении в нее поглотителей соляной кислоты.

### Литература

1. Gupta, S. Synergistic combination of metal stearates and  $\beta$ -diketones with hydrotalcites in poly(vinyl chloride) stabilization / Gupta S., Agarwal D.D., Banerjee S. // Journal of Applied Polymer Science. 2009. №112. P. 1056–1062.
2. Benavides, R. Stabilization of poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. I. Use of a  $\beta$ -diketones / Benavides R., Edge M., Allen N.S., Tellez M.M. // Journal of Applied Polymer Science. 1998. №68. P. 1–10.
3. Tong, M. The effect of Zn-Al-Hydrotalcites Compositd with Calcium and  $\beta$ -diketone on the thermal stability of PVC / Tong M., Chen H., Yang Z., Wen R. // International Journal of Molecular Science. 2011. №12. P. 1756–1766.
4. Li, D. Synergism of pentaerythritol-zinc with  $\beta$ -diketone and calcium stearate in poly(vinyl chloride) thermal stability/ Li D., Zhou M., Xie L. // Polymer Journal. 2013. №45. P. 775–782.
5. Wypych, G. PVC Degradation & Stabilization /G. Wypych. Toronto: ChemTech Publishing, 2015. – 488 p.

## Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида

### Production of film compositions modified with carboxyl- and hydroxyl-containing compounds based on polyacrylamide

*А.П. МИРОНОВА, Г.Э. ЛИТОСОВ, Д.А. ПАНФИЛОВ*

*A.P. MIRONOVA, G.E. LITOSOV, D.A. PANFILOV*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia  
alexandra.mironova.pavl@gmail.com

Изучено влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида. Установлено, что введение в состав композиции сорбита, триметилолпропана и ПЭГ 400 снижает разрушающее напряжение при растяжении пленочных материалов. Применение пластификаторов также оказывает влияние на относительное удлинение при разрыве и адгезию пленок.

*Ключевые слова:* полиакриламид, пленочные материалы, пластификаторы, физико-механические свойства

The effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of film materials based on polyacrylamide has been studied. It has been established that the introduction of sorbitol, trimethylolpropane and PEG 400 into the composition reduces the tensile strength of film materials. It is shown that the use of plasticizers affects the relative elongation at break and film adhesion.

*Keywords:* polyacrylamide, film materials, plasticizers, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-23-25

#### Введение

Полиакриламид (ПАА) находит применение в различных областях. Он используется в качестве флокулянтов, загустителей, структурообразователей и стабилизаторов [1]. Сополимеры акриламида широко применяются в нефте- и горнодобывающей промышленности, а также в сельском хозяйстве для осветления соков и виноматериалов [2–4]. ПАА является водорастворимым полимером, что позволяет ему эффективно разлагаться в окружающей среде. Несмотря на это, пленки на основе ПАА непригодны для упаковочных целей из-за своей хрупкости и жесткости. Для устранения этого недостатка в состав пленочного материала вводятся пластификаторы, что придает пленкам на основе ПАА эластичность и улучшает их обработку, расширяет область применения. Например, путем введения биологически активных веществ в пленочные композиции можно создать материал, заменяющий существующие для определенных медицинских процедур. Основной целью данного исследования было изучение физико-механических свойств пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями.

#### Синтез

Полиакриламид был получен окислительно-восстановительной полимеризацией акриламида (ТУ 6-09-4-1576-73, Россия) в водном растворе. В качестве инициаторной системы использовали персульфат аммония (ГОСТ 20478-75, Россия) и сульфит натрия (ГОСТ 5644-75, Россия). Синтез ПАА проводили при температуре 25°C в течение 24 часов, о завершении процесса полимеризации судили по величине выхода полимера, который составлял 94–96%. Рецептуры составов представлены в таблице 1 [5].

Молекулярную массу полученного полиакриламида определяли на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex компании ООО «Фотокор», Россия. Результаты измерений приведены в таблице 2 [5].

На основании полученных данных для дальнейшего получения пленочных композиций были выбраны образцы 1X и 1L с молекулярными массами 99000 и 77000 соответственно. Выбранные растворы не обладают высокой вязкостью, что благоприятно влияет на формирование пленок.

В качестве пластификаторов были использованы: сорбит (ТУ 9197-021-05800314-08), триметилолпропан (ТМП) и ПЭГ (поли-

Таблица 1. Рецептуры составов для синтеза ПАА.

Раствор №	Содержание компонентов	Компонент			
		Акриламид	Персульфат аммония	Сульфит натрия	Вода
1X	Масс. ч.	100	0,2	0,1375	950
	Мольная доля, X	–	0,000779	0,000775	37,514
	Масса, г	16	0,04	0,022	152
1L	Масс. ч.	100	0,5	0,275	950
	Мольная доля, X	–	0,00156	0,00310	74,95
	Масса, г	16	0,08	0,044	152
2Y	Масс. ч.	100	0,25	0,1375	1900
	Мольная доля, X	–	0,000779	0,00310	75,029
	Масса, г	4	0,01	0,0055	76
2Z	Масс. ч.	100	1	0,55	100
	Мольная доля, X	–	0,00312	0,00310	75,029
	Масса, г	4	0,04	0,022	76

этиленгликоль). Выбор соединений обусловлен результатами анализа литературных данных [6, 7].

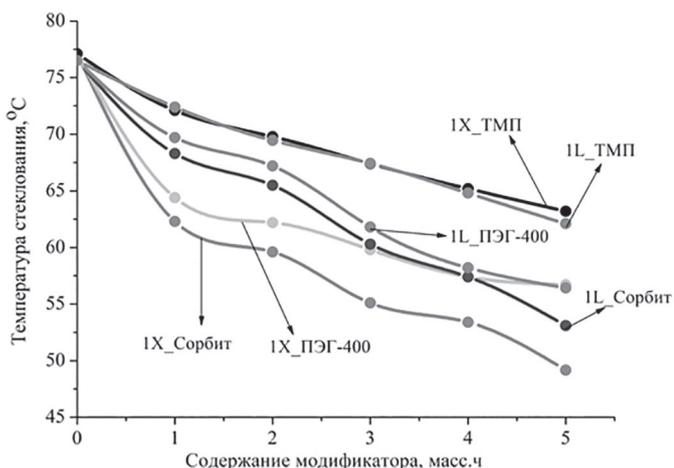
Для приготовления пластифицированных композиций была использована магнитная мешалка типа ММ-5 (Россия) с подогревом, которая обеспечивала эффективное растворение сорбита и триметилпропана в водном растворе полиакриламида. Формование пленок проводили на стекле. Сушка пластифицированных композиций осуществлялась в термостате при температуре 45°C в течение 10–12 часов. Цель сушки – удаление воды и формирование пленки на стеклянной подложке.

**Таблица 2. Значения молекулярных масс образцов полиакриламида.**

Образец	Молекулярная масса, Mw
1X	99000
1L	77000
2Y	50000
2Z	22000

*Испытания*

Исследования пленочных композиций на основе полиакриламида с целью установления температуры стеклования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) согласно ГОСТ Р 56724-2015 (ISO 11357-3:2011). Нагрев образцов производили от температуры минус 60°C до плюс 150°C со скоростью 20 градусов в минуту на приборе Shimadzu DSC-60 Plus (Япония) в среде азота. Масса навески составляла 5 мг. Результаты испытаний представлены на рис. 1.



**Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от содержания модификаторов в композициях 1L и 1X.**

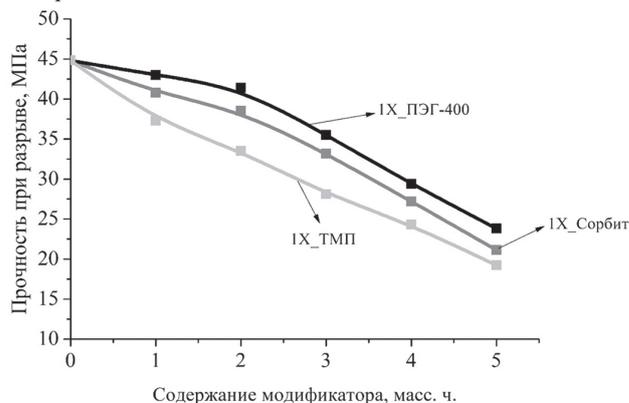
В качестве критерия эффективности пластифицирующего действия наиболее широко используется снижение температуры стеклования полимера при введении в него пластификатора [8]. Эффективность тем выше, чем сильнее понижение температуры стеклования. Согласно полученным нами данным, при добавлении пластификаторов от 2 до 5 массовых частей температура стеклования ( $T_g$ ) пленок заметно снижается. Рисунок 1 демонстрирует, что увеличение количества пластификаторов, вводимых в материал, в большей степени приводит к понижению температуры стеклования.

Введение сорбита и ПЭГ-400 в пленочные композиции привело к положительным результатам. Разница в снижении температуры стеклования пленок с использованием этих веществ была заметнее, чем при добавлении триметилпропана.

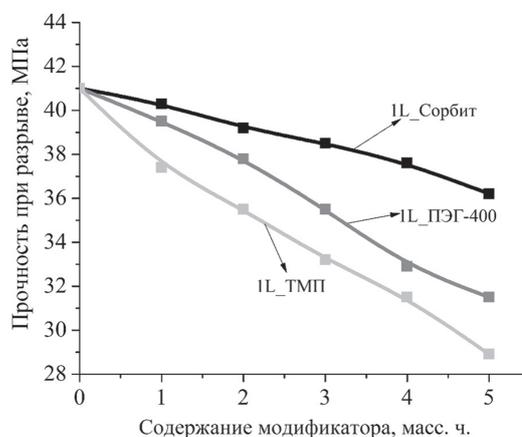
Для оценки физико-механических свойств пленок были проведены испытания на определение прочности при разрыве в условиях растяжения. Исследования проводили на машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) со скоростью 10 мм/мин. Образцы из пленок размерами 15×150 мм, соответствующими ГОСТ 14236-81, изготавливали на ручном прессе с вырубной оснасткой. На рисунках 2 и 3 показаны зависимости прочности при разрыве от количества вводимого пластификатора.

Из рисунков 1 и 2 видно, что во всех случаях введение пластификатора влияет на прочность при растяжении. Лучшие результаты показало введение сорбита и ПЭГ 400. При добавлении

пластификатора в полимер происходит существенное изменение его механических свойств. Ранее было распространено мнение о постоянном снижении прочности полимера при увеличении содержания модификатора. Однако некоторые исследования показали, что введение небольшого количества пластификатора повышает механическую прочность полимера [8]. При дальнейшем увеличении концентрации вещества происходит снижение прочности полимера.

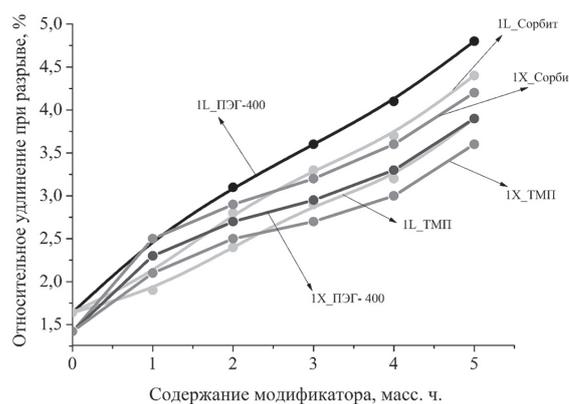


**Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве от содержания вводимого модификатора для композиции 1X.**



**Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве от содержания вводимого модификатора для композиции 1L.**

Введение пластификаторов уменьшает прочность пленок, однако повышает относительное удлинение при разрыве (рис. 4).



**Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов от содержания вводимого модификатора для композиций 1X и 1L.**

*Выводы*

Установлено, что лучшими пластификаторами для пленок на основе полиакриламида являются сорбит и ПЭГ-400. Пленки с сорбитом получаются жесткими, легко отделяются от стеклянной подложки, а модификатор не выпотевает. Пленочные композиции с триметилпропаном после сушки мутнеют, что говорит о его малой совместимости с раствором полиакриламида и делает его непригодным в качестве пластификатора. Пленки с ПЭГ-400 частично выпотевают, легко режутся и хорошо отделяются от стеклянной подложки.

**Литература**

1. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. №5. С. 48–53.
  2. Yao C., Enhanced oil recovery using micron-size polyacrylamide elastic microspheres: underlying mechanisms and displacement experiments // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54, N 43. P. 10925–10934.
  3. Ahmad H.M., Kamal M.S., Al-Harhi M.A. High molecular weight copolymers as rheology modifier and fluid loss additive for water-based drilling fluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 252. P. 133–143.
  4. Sikes C.S., Hochwalt M.A., Sikes T.D. Amino acid, carbohydrate and acrylamide polymers useful as flocculants in agricultural and industrial settings: Pat. 9994767 USA. 2018.
  5. Миронова, А.П. Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида / А.П. Миронова, Г.Э. Литосов, Д.А. Панфилов // *Научный альманах*. 2023. №5. С. 87–92.
  6. Литосов, Г.Э. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями. / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский // *Пластические массы*, 2020, №5–6. С. 25–28.
  7. Зимагулова, Л.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида / Л.А. Зимагулова, Ю.Д. Сидоров, С.В. Василенко, М.А. Поливанов // *Вестник технологического университета*. 2015. №23. С. 67–71.
  8. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. М.: Химия, 1982. 200 с.
  9. Бристон, Дж.Х. Полимерные пленки / Дж.Х. Бристон, Л.Л. Катан. Под редакцией Э.П. Донцовой. М.: Химия. 1993. 200 с.
- 
-

## Влияние реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации

### The effect of chain transfer reactions on the relative activity of monomers in radical copolymerization

Н.А. ЛАВРОВ

N.A. LAVROV

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

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Теоретически обоснована научная гипотеза о влиянии реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации. Сделано заключение о том, что при проведении бинарной сополимеризации мономеров в присутствии активных переносчиков цепи будет ухудшаться композиционная однородность получаемых сополимеров.

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, радикальная сополимеризация, реакции передачи цепи, переносчики цепи, относительная активность мономеров, константы сополимеризации, чередование звеньев в сополимерах, композиционная однородность сополимеров

A scientific hypothesis on the effect of chain transfer reactions on the relative activity of monomers in radical copolymerization is theoretically substantiated. It is concluded that when binary copolymerization of monomers is carried out in the presence of active chain carriers, the compositional homogeneity of the obtained copolymers will deteriorate.

**Keywords:** radical polymerization, radical copolymerization, chain transfer reactions, chain carriers, relative activity of monomers, reactivity ratios, alternation of links in copolymers, compositional uniformity of copolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-26-28

Классическая теория радикальной сополимеризации разрабатывалась, исходя из постулата, что значения констант сополимеризации не зависят от природы растворителя. Этот вывод был сделан на основе результатов изучения сополимеризации стирола с метилметакрилатом в бензоле, ацетоне, метаноле [1]. Положение о том, что реакционная способность радикалов не зависит от природы реакционной среды, использовалось при разработке теории Алфрея и Прайса [2].

При составлении справочных таблиц авторы часто не указывали, в каких условиях изучалась кинетика сополимеризации. Даже в известной монографии, составленной Хэмом и изданной в русском переводе [3], в справочных таблицах очень редко указываются условия проведения реакции. Этим же отличаются и последующие публикации, направленные, в основном, на уточнение значений констант сополимеризации и их перерасчет с использованием более современных методов обработки информации [4, 5].

В более поздние годы стали больше обращать внимание на условия проведения реакций. Например, таблицы, приводимые в монографии Спирина Ю.Л. [6], уже содержат информацию об используемых растворителях.

В 1970–1990 годах в различных организациях в разных странах стали активно проводить исследования по влиянию растворителей на кинетику сополимеризации, в журналах публикуются многочисленные статьи [7–26]. При этом наблюдаемые эффекты по влиянию растворителей на значения констант сополимеризации чаще всего объясняют различными видами взаимодействий молекул мономеров с молекулами растворителей, приводящими, в частности, к перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению относительной активности мономеров. Результаты исследований за период до 2000 года подробно рассмотрены в монографии [27], при ее написании использовано более 400 литературных источников.

В последние годы опубликованы результаты работ, в которых более глубоко анализируется влияние растворителей на кинетику сополимеризации, рассматриваются межмолекулярные взаимодействия и комплексообразование в системах мономер–растворитель с

учетом перераспределения зарядов на атомах в молекулах мономеров и растворителей. Получены новые количественные данные, позволяющие охарактеризовать перераспределение зарядов на атомах. Помимо растворителей, изучено влияние других компонентов реакционной среды – мономеров, инициаторов – на кинетику протекающих реакций. Опубликованы работы по проблемам межмолекулярных взаимодействий и комплексообразования в системах мономер–мономер [28–31], мономер–растворитель [31–34], мономер–инициатор [35, 36], приводящим к изменению электронного строения мономеров, перераспределению электронной плотности в молекулах мономеров и изменению их реакционной способности. Эти процессы оказывают сильное влияние на кинетику полимеризационных процессов и структуру получаемых полимеров, позволяют регулировать чередование звеньев в сополимерах.

В монографиях [37, 38] рассмотрены другие факторы, влияющие на процессы сополимеризации и осложняющие их кинетику. Мною в работе [39] на основании обобщения различных литературных источников был выделен 21 фактор:

- наличие динамического равновесия между прямым (полимеризация) и обратным (деполимеризация) процессом;
- образование мономерами гомоассоциатов и влияние полярности среды на возможность нахождения мономеров в разных реакционных формах;
- сольватация радикалов молекулами растворителя, приводящая к экранированию реакционного центра;
- зависимость констант скоростей элементарных реакций от состава исходной мономерной смеси;
- избирательная сольватация макрорадикалов мономерами;
- зависимость кинетики сополимеризации и состава сополимера от концентрации инициатора;
- возможность взаимодействия мономеров друг с другом с образованием комплексов;
- присутствие в реакционной системе компонентов (растворители, инициаторы, комплексообразователи и др.), образующих комплексы с мономерами;
- протекание реакций передачи цепи на макромолекулы сополимера;

- влияние на кинетику сополимеризации не только природы концевых звена, но и предконцевого звена растущей макроцепи;
- изменение состава образующегося сополимера с изменением скорости иницирования полимеризации;
- влияние на элементарные реакции гетерофазности процесса;
- влияние на элементарные стадии реакции степени полимеризации;
- полимеризационные системы в вязких средах можно рассматривать как микрогетерофазные;
- влияние рН среды при сополимеризации ионизирующихся мономеров;
- изменение кинетики реакции в условиях гетерогенной сополимеризации на твердой поверхности;
- влияние состава растворителя на конформацию макромолекул;
- гидрофобное взаимодействие, возникающее в растворах полимеров при проведении сополимеризации в водно-органических средах;
- влияние на состав сополимеров избирательной сорбции мономеров;
- взаимная растворимость компонентов реакционной среды;
- возможность регулирования состава сополимера и чередования мономерных звеньев в макроцепях с использованием реакций обратимой передачи цепи.

Причем указано, что возможно одновременное проявление нескольких факторов. Это обусловлено особенностями строения используемых мономеров, растворимостью мономеров и полимеров в используемых растворителях, а также многими другими причинами. В данной статье рассмотрен еще один фактор, который надо учитывать при анализе экспериментальных результатов, теоретически обоснована научная гипотеза о влиянии реакций передачи цепи на относительную активность мономеров в радикальной сополимеризации и чередование звеньев в сополимерах.

Известно, что реакции передачи цепи активно протекают в случае проведения полимеризации в органических растворителях. Опубликовано много работ по изучению бинарной сополимеризации в растворах органических растворителей, но никто из их авторов ранее не пытался объяснить полученные результаты с учетом возможного протекания реакций передачи цепи на растворитель.

На мой взгляд, необходимо учитывать, что если в сополимеризации участвуют мономеры разной активности, то они по-разному будут участвовать в реакциях передачи цепи. Более активные мономеры образуют менее активные радикалы и наоборот. Мономеры, образующие более активные радикалы, более активно участвуют в реакциях передачи цепи.

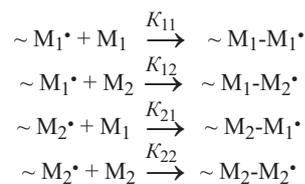
Для подтверждения этого вывода сопоставим, как ведут себя мономеры разной активности при проведении радикальной полимеризации в органических растворителях. В таблице приведены численные значения констант передачи цепи при проведении гомополимеризации стирола и винилацетата в разных растворителях. Причем выбранные растворители различаются по своей активности как переносчики цепи. Если сравнивать значения констант передачи цепи, то можно отметить, что при использовании винилацетата, существенно менее активного мономера, значение констант передачи цепи будут выше (таблица).

**Таблица. Константы передачи цепи на растворитель [40].**

Растворитель	C <sub>s</sub> 10 <sup>4</sup> при 60°C	
	Стирол	Винилацетат
Бензол	0,023	1,2
Толуол	0,125	21,6
Этилбензол	0,67	55,2
Ацетон	0,40	11,7
Хлороформ	0,5	150
н-Дибутилсульфид	24	10000
Четыреххлористый углерод	90	9600
Четырехбромистый углерод	22000	28700
н-Бутилмеркаптан	210000	480000

Распространим эти рассуждения на реакции радикальной сополимеризации. Если менее активный мономер образует более активный радикал, то растущий макрорадикал с концевым звеном менее активного мономера будет с большей вероятностью участвовать в реакциях передачи цепи, чем макрорадикал с концевым звеном более активного мономера.

Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>. Примем, что мономер M<sub>1</sub> является более активным, а мономер M<sub>2</sub> – менее активным. Исходя из классической теории радикальной сополимеризации на стадии роста цепи будут протекать следующие четыре реакции:



где K<sub>11</sub>, K<sub>21</sub>, K<sub>12</sub>, K<sub>22</sub> – константы скоростей соответствующих реакций.

Представленные реакции описывают процесс, учитывающий влияние только концевых звена макроцепи, т.е. мы в данном случае не рассматриваем влияние строения предконцевого, предпредконцевого и других более удаленных звеньев.

Так как мономер M<sub>1</sub> более активен, чем M<sub>2</sub>, макрорадикал с концевым звеном M<sub>1</sub> будет обладать меньшей активностью, чем макрорадикал с концевым звеном M<sub>2</sub>.

Если сополимеризация проводится в среде органического растворителя или в присутствии какого-либо другого переносчика цепи, помимо приведенных четырех реакций роста цепи будут также протекать реакции передачи цепи:

- макрорадикал с концевым звеном M<sub>1</sub> будет участвовать в реакции передачи цепи с молекулой растворителя или иного переносчика цепи;

- макрорадикал с концевым звеном M<sub>2</sub> будет участвовать в аналогичной реакции передачи цепи с молекулой растворителя или иного переносчика цепи.

Так как макрорадикал с концевым звеном M<sub>2</sub> будет более активным, вероятность его взаимодействия с переносчиком цепи будет более высокой, чем с участием макрорадикала с концевым звеном M<sub>1</sub>. Участие макрорадикала с концевым звеном M<sub>2</sub> в реакции передачи цепи будет снижать вероятность участия этого же макрорадикала в реакциях роста цепи, так как из общего количества макрорадикалов с концевым звеном M<sub>2</sub> какая-то часть будет участвовать в реакциях роста цепи, а какая-то – в реакциях передачи цепи. Чем активнее переносчик цепи, тем доля реакций, участвующих в передаче цепи будет выше, а в реакциях роста – ниже.

Макрорадикал с концевым звеном M<sub>1</sub> тоже может участвовать в реакциях передачи цепи, но так как он менее активен, вероятность протекания таких реакций будет ниже.

Все это приводит к тому, что за счет участия какой-то доли макрорадикалов с концевым звеном M<sub>2</sub> в реакциях передачи цепи значение K<sub>22</sub> будет снижаться относительно значений других констант, в частности, относительно K<sub>11</sub>. Рассмотрим, как это скажется на значениях констант сополимеризации.

Напомним, что константы сополимеризации показывают отношение константы скорости взаимодействия макрорадикала со своим мономером к константе скорости реакции взаимодействия макрорадикала с чужим мономером. То есть r<sub>1</sub> – это отношение константы скорости взаимодействия макрорадикала с концевым звеном M<sub>1</sub> с мономером M<sub>1</sub> к константе скорости реакции взаимодействия макрорадикала с концевым звеном M<sub>1</sub> с мономером M<sub>2</sub>:

$$r_1 = K_{11}/K_{12}, \text{ и, соответственно, } r_2 = K_{21}/K_{22}$$

Сохраняя допущения, сделанные Майо, Льюисом и Уоллом при выводе уравнения состава сополимера [41], в соответствии с которыми достаточно быстро достигается стационарное состояние и наблюдается равенство скоростей двух реакций:

$$K_{12}[M_1 \cdot] \cdot [M_2] = K_{21}[M_2 \cdot] \cdot [M_1],$$

можно сделать вывод о том, что отношение констант сополимеризации r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> будет пропорционально отношению K<sub>11</sub>/K<sub>22</sub>, и в случае снижения величины K<sub>22</sub> отношение констант сополимеризации r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> будет возрастать.

Величина r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> может служить показателем композиционной однородности получаемых сополимеров. При величине r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub> = 1 образуется композиционно однородный, с регулярным чередованием звеньев, сополимер, а при росте этой величины возрастает неоднородность по составу макроцепи сополимера. Поэтому с возрастанием

танием величины  $r_1/r_2$  за счет протекания реакций передачи цепи будет проходить ухудшение однородности по составу синтезируемых сополимеров. Причем чем более активным переносчиком цепи будет используемый растворитель, тем в большей степени будет возрастать композиционная неоднородность. Эти же эффекты будут проявляться и в том случае, если в реакционную среду будут специально вводиться переносчики цепи.

Таким образом, с увеличением активности растворителя как переносчика цепи снижается относительная активность менее активного мономера и ухудшается эффект чередования звеньев в макроцепи получаемого сополимера.

### Литература

- Lewis F.M., Walling C., Cummings W. a.o. Copolymerization. Effects of temperature and solvents on monomer reactivity ratios // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70, №4. P. 1519–1523.
- Alfrey T., Price C.C. Relative reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci. 1947. №2. P. 101–106.
- Хэм Д. Сополимеризация / Пер. с англ. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971. 616 с.
- Greenley R.Z. Recalculation of some reactivity ratios // J. Macromol. Sci. A, Chem. 1980. V. 14, №4. P. 445–515.
- Greenley R.Z. An expanded listing of revised Q and e values // J. Macromol. Sci. A, Chem. 1980. V. 14, №4. P. 427–443.
- Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 132 с.
- Zedwith A., Galli G., Chiellin E., Solaro R. Solvent effect in radical copolymerization of N-vinylcarbazole and methylmethacrylate // Polym. Bull. 1979. Vol. 1, №7. P. 491–499.
- Madruga E.L., San Roman J., Guzman J. Radical copolymerization of acrylic monomers. I. Effect of solvent on the copolymerization of methyl methacrylate and 1-naphthyl methacrylate // J. Macromol. Sci. 1979. Vol. A13, №8. P. 1089–1104.
- Madruga E.L., San Roman J., Del Puerto M.A. Radical copolymerization of acrylic monomers. II. Effect of solvent on radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene // J. Macromol. Sci. 1979. Vol. A13, №8. P. 1105–1115.
- Лавров Н.А., Бондаренко С.Г., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. О влияния способов получения на внутримолекулярное распределение звеньев в сополимерах N-винилсукцинимида с винилацетатом // Журнал прикладной химии. 1984. Т. 57, №3. С. 618–621.
- Лавров Н.А., Николаев А.Ф. О влиянии растворителя на сополимеризацию N-винилсукцинимида с 2-гидроксиэтилметакрилатом // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, №7. – С. 1648–1650.
- Лавров Н.А. К вопросу о кинетике получения (со)полимеров N-винилсукцинимида и их полимераналогов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, №6. – С. 1415–1419.
- Лавров Н.А. Кинетические закономерности (со)полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в массе и в органических растворителях // Пласт. массы. 1995. №3. С. 24–26.
- Лавров Н.А. Влияние среды на кинетику (со)полимеризации и свойства (со)полимеров N-винил-3(5) метилпиразола // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74, №5. С. 781–788.
- Лавров Н.А. Влияние реакционной среды на кинетику сополимеризации N-винилсукцинимида с винилацетатом // Пласт. массы. 2001. №12. С. 28–32.
- Лавров Н.А. Сополимеризация N-винилсукцинимида с 2-гидроксиэтилметакрилатом. // Пласт. массы. 2002. №9. С. 20–26.
- Лавров Н.А. Кинетические особенности сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата. // Пласт. массы. 2003. №3. С. 26–33.
- Lavrov N.A. Reaction medium and kinetics of N-vinylsuccinimide copolymerization // Russian Journal of Applied Chemistry. 2003. Vol. 76, №9. P. 1369–1374.
- Лавров Н.А. Реакционная среда и кинетика (со)полимеризации N-винил-3(5)метилпиразола // Пласт. массы. – 2006 – №9. – С. 31–37.
- Иванов В.И., Фрейман А.Е. Влияние растворителя на радикальную сополимеризацию этилена с винилацетатом // Высокомолекул. соединения Сер. А. 1985. Т. 27, №5. С. 993–999.
- Perec L. Solvent effect on the Radiochemical Copolymerization of acrylamide with acrylonitrile // J. Polymer Sci., Polym. Letters Ed. 1973. Vol. 11. P. 267–270.
- Minsk L.M., Kotlarchik C., Darlak R.S. Effect of solvents upon the copolymerization of acrylamide and styrene // J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11, №2. P. 353–365.
- Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. I. Acrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 144. P. 235–244.
- Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. II. N,N-dimethylacrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 146. S. 165–171.
- Saini G., Leoni A., Franco S. Solvent effects in radical copolymerization. III. Methacrylamide // Makromol. Chem. 1971. Bd. 147. S. 213–218.
- Chapiro A., Dulieu J., Mankowski Z., Schmitt N. Influence des solvents sur la copolymerisation de l'acide acrylique avec l'acrylonitrile et l'acrylamide // Eur. Polym. J. 1989. Vol. 25, №9. P. 879–884.
- Лавров Н.А., Сивцов Е.В., Николаев А.Ф. Реакционная среда и кинетика полимеризационных процессов. СПб: Синтез, 2001. 94 с.
- Лавров Н.А. О комплексообразовании N-винильных соединений с малеиновым ангидридом // Известия СПбГТИ (ТУ). 2013. №18 (44). С. 30–31.
- Lavrov N.A. Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Carboxylic Monomers // Polymer Science. Ser. D. – 2019. Vol. 12, №1. P. 64–68.
- Lavrov N.A. Complexation in a Monomer–Monomer System upon Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Acrylic Acid // Polymer Science. Ser. D. 2021. Vol. 14, №1. P. 77–79.
- Lavrov N.A. Complexation Features of N-Vinylsuccinimide in Monomer–Solvent and Monomer–Monomer Systems // Polymer Science. Ser. D. 2020. Vol. 13, №1. P. 101–105.
- Lavrov N.A. Change in the Reactivity of N-Vinylsuccinimide after Complexation with Dimethyl Sulfoxide // Polymer Science. Ser. D. 2017. Vol. 10, №2. P. 173–178.
- Lavrov N.A. Complexation of N-vinylsuccinimide with an Electron-Acceptor Solvent // Polymer Science. Ser. D. 2018. Vol. 11, №4. P. 443–447.
- Lavrov N.A. Complexation in the Monomer–Solvent System under Copolymerization of N-Vinyl Succinimide with Styrene // Polymer Science. Ser. D. 2020. Vol. 13, №4. P. 439–442.
- Rzhekhina E K; Lavrov N A. Investigation of the emulsion polymerization of vinyl acetate, initiated by Mn(III) trisacetyl acetate // International Polymer Science and Technology. 2012. Vol. 39, №11. P. 29–32.
- Lavrov N.A. Copolymerization of Vinyl Acetate Initiated by Manganese Tris(Acetylacetonate) // Polymer Science. Ser. D. 2017. Vol. 10, №3. P. 274–278.
- Кабанов В.А., Zubov В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
- Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. – Л.: Химия, 1988. 248 с.
- Лавров Н.А. Теоретические основы синтеза полимерных производных N-винилсукцинимида – носителей биологически активных веществ // Пласт. массы. 2013. №7. С. 12–26.
- Дувакина Н.И., Чуднова В.М., Белгородская К.В., Шульгина Э.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. 1984. 284 с.
- Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е., Хартман К. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. 1986. 72 с.

# Использование талька и пирогенных диоксидов кремния в качестве диспергаторов при получении жестких поливинилхлоридных пленок, наполненных карбонатом кальция

## Use of talc and pyrogenic silicon dioxides as dispersants in production of rigid polyvinyl chloride films filled with calcium carbonate

Н.А. ЛАВРОВ<sup>1</sup>, В.Ю. КУРДЕСОВ<sup>1</sup>, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ<sup>2</sup>

N.A. LAVROV<sup>1</sup>, V.Y. KURDESOV<sup>1</sup>, E.V. BELUKHICHEV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Клекнер Пентапласт Рус», Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup> LLC «Klökner Pentaplast Rus», Saint Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Рассмотрено влияние диспергирующих агентов (талька и гидрофильных диоксидов кремния) на физико-механические свойства жестких пленок из поливинилхлорида (ПВХ), наполненных карбонатом кальция. Проанализированы результаты испытаний на прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость для образцов пленок, содержащих различные соотношения диспергатора и наполнителя.

*Ключевые слова:* поливинилхлорид, карбонат кальция, тальк, диоксид кремния, диспергатор, прочность при растяжении, ударная вязкость

The influence of dispersing agents (talc and hydrophilic silicon dioxides) on the physical and mechanical properties of rigid polyvinyl chloride (PVC) films filled with calcium carbonate is considered. Test results for tensile strength, elongation at break and impact strength were analyzed for film samples containing different ratios of dispersant and filler.

*Keywords:* polyvinyl chloride, calcium carbonate, talc, silicon dioxide, dispersant, tensile strength, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-29-31

### Введение

В смесях на основе поливинилхлорида (ПВХ) наполнители традиционно используются для снижения стоимости готовых изделий, однако со временем их применение все чаще стали связывать с улучшением свойств. Наполнители – это преимущественно твердые вещества, способные изменять физические и химические свойства материалов благодаря поверхностному взаимодействию с полимерной матрицей или его отсутствию и за счет собственных физических характеристик [1].

Самым распространенным наполнителем для смесей поливинилхлорида является карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (мел). Он отличается невысокой стоимостью и умеренным влиянием на свойства материалов, однако при определенном сочетании различных его параметров, в частности, размера частиц и наличия у них поверхностной обработки, он может использоваться в качестве многофункционального наполнителя, оказывающего специфические воздействия на реологию, прочностные свойства и переработку ПВХ-компаундов.

Оптимальным размером частиц мела для ПВХ-пленок считается 1 мкм. Частицы  $\text{CaCO}_3$  имеют низкое соотношение геометрических размеров (1:1 для сферических и кубических, до 1:5 для блоковых). Введение мела в рецептуру в количестве до 20 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ при определенных условиях способно незначительно повысить физико-механические свойства: прочность при растяжении, ударную вязкость и прочность при раздире [2].

Несмотря на некоторые положительные эффекты, мел имеет два существенных недостатка. Во-первых, его химическая структура не содержит функциональных групп, которые могли бы взаимодействовать с ПВХ. Вследствие слабой межфазной адгезии между мелом и матрицей ПВХ на границе полимер-наполнитель возникают напряжения, способствующие появлению трещин в матрице, что приводит к закономерному ухудшению свойств [3]. Во-вторых, гидрофильная полярная природа частиц мела является причиной образования крупных скоплений наполнителя,

называемых агломератами, которые представляют собой непрочные структуры, выступающие источниками роста трещин при деформировании материала [2].

Для повышения однородности композиции используют добавки, улучшающие распределение дисперсных компонентов в системе. Применение этих добавок, выполняющих функции диспергаторов, может в определенной степени компенсировать оба недостатка карбоната кальция. В настоящей работе рассматриваются два типа диспергаторов – тальк и пирогенные диоксиды кремния.

Тальк представляет собой гидросиликат магния  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Будучи самым мягким минералом по шкале твердости Мооса, он часто используется в рецептурах для снижения абразивного износа оборудования при переработке. За счет своей пластинчатой структуры тальк придает материалам жесткость, высокое удельное сопротивление и низкую газопроницаемость [1]. Недостатками применения талька в качестве наполнителя для ПВХ являются снижение относительного удлинения при разрыве, прочности при растяжении, ударной вязкости и стойкости к УФ-излучению. Поэтому тальк не часто используется в композициях на основе жесткого ПВХ, в основном его добавляют в относительно малых количествах для улучшения перерабатываемости или в качестве опудривающего средства.

Тем не менее, для придания сбалансированных свойств материалу тальк может добавляться в смеси вместе с карбонатом кальция. Авторы [4, 5] исследовали влияние соотношения этих наполнителей на физико-механические и термические характеристики ПВХ-композитов. С преобладанием в их составе  $\text{CaCO}_3$  материалы имели повышенную ударную вязкость, в то время как увеличенное содержание талька способствовало росту прочности при изгибе и растяжении. А температура тепловой деформации немного снижалась по мере постепенной замены талька на карбонат кальция.

Диспергирующая функция талька основана на распределении его пластинчатых частиц между частицами мела при перемешивании

и переработке, при этом образуется меньше агломератов карбоната кальция. Кроме того, наличие у талька гидроксильных групп обуславливает более сильную межфазную адгезию к матрице ПВХ и, следовательно, лучшее перераспределение напряжений при приложении нагрузки на материал.

Пирогенный диоксид кремния, или кремнезем – продукт парофазного гидролиза четыреххлористого кремния в пламени  $H_2/O_2$ . Его часто применяют в качестве антиблокирующей добавки, которая облегчает разделение слоев пленки друг от друга путем создания на их поверхностях микрошероховатостей. Кремнезем используют для улучшения текучести порошков, их защиты от слеживания, скольжения, в качестве тиксотропной добавки и загустителя. Для диоксида кремния характерны сферическая форма, средний размер первичных частиц 5–40 нм и большая удельная поверхность [1].

Высокодисперсный пирогенный диоксид кремния при перемешивании не распределяется равномерно в матрице ПВХ, а образует при определенной концентрации пространственную сетчатую структуру [6]. Причем сеть цепочек создают не первичные частицы, а их агрегаты за счет гидроксильных групп на поверхности частиц диоксида кремния. Благодаря наличию ОН-групп улучшается однородность системы – образующиеся водородные связи между кремнеземом и матрицей полимера способствуют повышению межфазной адгезии и упрочнению материала, а также увеличивается совместимость наполнителя и ПВХ [7].

Цель работы заключается в изучении влияния соотношения наполнителя и диспергирующих добавок в системе на физико-механические показатели ПВХ-пленок: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость. На основании полученных результатов необходимо сделать вывод об эффективности действия каждого диспергатора.

#### Материалы

Объектом исследования являлись жесткие пленки на основе поливинилхлорида, полученные методом вальцевания. Основной компонент смеси – суспензионный ПВХ с константой Фикентчера  $K_F = 56-60$ , температура плавления 165–170°C. В качестве наполнителя использовался молотый карбонат кальция ЮКАЛИТ А (Греция) с частицами сферической формы и средним размером около 1 мкм. Тальк марки Талькон Т-15 (производство ООО «Байкальские минералы», РФ; ТУ 5727-001-49439345-2004) играл роль диспергатора, максимальный размер частиц составлял 15 мкм, форма – пластинчатая. Гидрофильные диоксиды кремния марок HCSIL 300 и HCSIL 380 (производство Shandong Haochuang Material Co., Китай) характеризуются сферической формой со средним размером первичных частиц 7 нм и значениями удельной поверхности 300 м<sup>2</sup>/г и 380 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

Рецептурный состав исследуемых ПВХ-пленок представлен в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры смесей для получения пленок, % (масс.).

Компонент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Поливинилхлорид	77,9	77,9	77,9	77,9	77,9
Стабилизатор	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Смазки	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Модификаторы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Наполнитель	16,0	14,0	13,0	11,0	10,0
Диспергатор	–	2,0	3,0	5,0	6,0

Далее образцы будут обозначаться двумя цифрами, где первая отражает соотношение наполнителя и диспергатора в соответствии с таблицей 1, вторая – тип диспергатора: 1 – тальк; 2 – HCSIL 300; 3 – HCSIL 380.

#### Эксперимент

Полимерная композиция перемешивалась в лабораторном лопастном смесителе Henschel до 60°C в течение 4–5 минут. Скорость вращения мешалки равнялась 3800 об/мин. Пластикация приготовленных смесей осуществлялась в одношнековом осциллирующем экструдере BUSS при температуре 180°C и скорости вращения шнека 140 об/мин. Далее расплав подавался на вальцы Polymix 150 U, и при скорости вращения валков 20 об/мин и температуре 170–175 °C получали ПВХ-пленки. Переработка на вальцах длилась 5 минут.

Испытания образцов пленок прямоугольной формы (длина 150 мм, ширина 10 мм, толщина 450±20 мкм) на прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве проводились на разрывной машине РТ-250М-2 (по ГОСТ 14236-81). Ударная вязкость определялась на маятниковом копре Zwick (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) на образцах с двумя V-образными надрезами по центру (по методу ASTM D1822). Длина образцов составляла 80 мм, ширина – 15 мм, расстояние между вершинами надрезов (место наиболее вероятного разрыва при ударе) – 10 мм. За результат каждого испытания принималось среднее значение для десяти образцов.

#### Результаты и их обсуждение

**Прочность при растяжении.** Результаты испытаний представлены на рис. 1.

Композиты с тальком демонстрируют устойчивый рост прочности при растяжении по мере увеличения доли диспергатора в смеси. Полученные результаты схожи с данными работы [4] и свидетельствуют о повышении однородности системы, а также о разрушении агломератов мела. Наибольшую прочность показал образец 5.1.

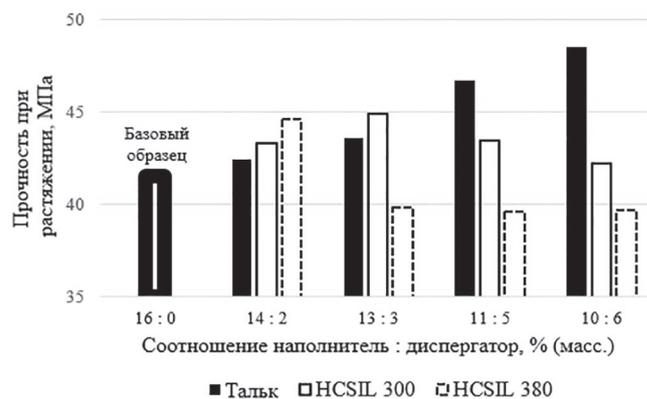


Рис. 1. Показатели прочности при растяжении образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы.

Изменение прочности материалов с диоксидами кремния носит другой характер. Максимальные показатели достигаются при небольших содержаниях кремнезема: 2 масс.% (для HCSIL 380, образец 2.3) и 3 масс.% (HCSIL 300, образец 3.2). Затем прочность снижается при повышении количества диоксидов кремния, что объясняется резким ростом числа гидроксильных групп, имеющих тенденцию снижать эффективность смешения, образуя множество агломератов в матрице из-за наличия водородных связей [8]. Причем для образца с кремнеземом с большей удельной поверхностью процесс снижения прочности проходит более резко. Гидрофильность кремнезема является главным отрицательным фактором при высоких содержаниях диспергатора, поэтому для повышения однородности и усиления межфазной адгезии оптимально использовать малые количества этих добавок – тем меньше, чем больше их удельная поверхность.

**Относительное удлинение при разрыве.** Результаты испытаний представлены на рис. 2.

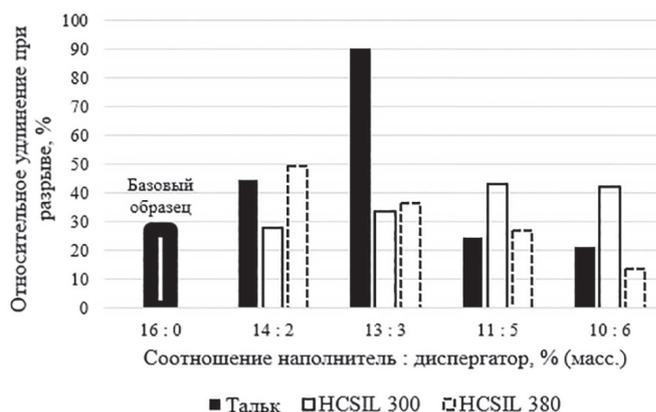


Рис. 2. Показатели относительного удлинения при разрыве образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы.

Первоначальный рост удлинения содержащих тальк пленок также объясняется усиленной адгезией. При высоких концентрациях тальк значительно повышает жесткость материала, что приводит к потере деформируемости [9].

У образцов с HCSIL 300 практически во всем диапазоне концентраций наблюдается рост относительного удлинения. Вероятно, образующиеся агломераты данной марки диоксида кремния не оказывают отрицательного влияния на этот показатель при рассматриваемых дозировках. Марка HCSIL 380, напротив, демонстрирует устойчивое падение из-за ухудшения однородности системы [10].

*Ударная вязкость.* Результаты испытаний представлены на рис. 3.

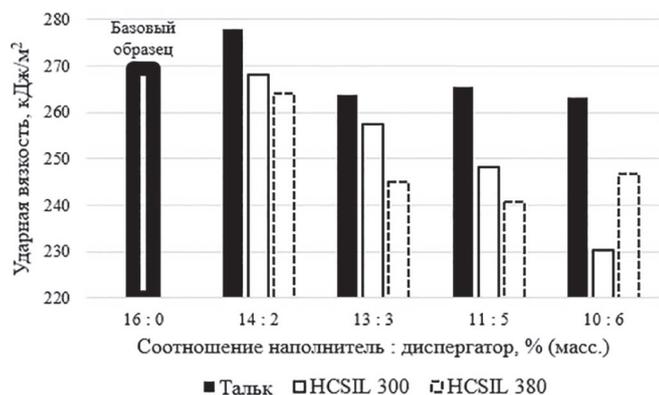


Рис. 3. Показатели ударной вязкости образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы

В первую очередь необходимо отметить, что лишь образец 2.1 оказался более ударопрочным, чем базовый образец без диспергаторов. Это связано с тем, что частицы правильной формы, близкой к сферической, частично способны действовать как модификаторы ударной прочности, отсекая растущую трещину и превращая ее в несколько радиальных микротрещин или крейзов [2]. В исследовании [4] авторы подчеркивают, что частицы  $\text{CaCO}_3$  из-за их изометрической формы приводят к увеличению энергии разрушения связи между частицами и матрицей на границе раздела. Вероятно, обширная область пластической деформации, возникающая в результате отслоения полимерной матрицы от наполнителя и образования в ней трещин, является основным энергопоглощающим фактором при ударе.

Применение пластинчатых наполнителей во многих случаях отрицательно влияет на ударную вязкость, возможно, из-за эффекта значительной концентрации напряжений, связанного с неправильной формой и острыми углами пластинок. К тому же тальк повышает жесткость пленок, что негативно сказывается на их ударопрочности.

Диоксиды кремния, хотя и обладают сферической формой, по повышению ударостойкости уступают даже соответствующим талькосодеждающим образцам. Их склонность к образованию агломератов при высоких содержаниях, как уже было отмечено, приводит к ухудшению прочностных свойств.

#### Выводы

На основании проведенных испытаний можно заключить следующее: наибольшую прочность при растяжении показал образец с 6 масс.% талька, диоксиды кремния же эффективно выполняли функцию диспергатора лишь при дозировках 2 и 3 масс.%.

Относительное удлинение при разрыве у образца с 3 масс.% талька оказалось довольно высоким в сравнении с остальными, а для пленок с кремнеземами более высокие показатели были у образцов, содержащих в составе 5 масс.% HCSIL 300 и 2 масс.% HCSIL 380. Ударная вязкость ПВХ-пленок ухудшалась (кроме образца с 2 масс.% талька) по мере уменьшения содержания мела в системе, поэтому наиболее ударопрочными, не считая базового, оказались образцы с самой малой долей диспергатора.

Таким образом, несмотря на общую способность талька и гидрофильных пирогенных диоксидов кремния к улучшению однородности системы и повышению межфазной адгезии на границе полимер-наполнитель, рассмотренные диспергаторы по-разному влияют на характеристики материала. Важную роль играют их специфические свойства, которые могут как ухудшать, так и улучшать физико-механические параметры одного и того же материала, но при различных дозировках. Этот факт необходимо учитывать при разработках рецептур полимерных композиционных материалов.

#### Литература

1. Wypych G. Handbook of fillers. Fourth Edition. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2016. 938 p. ISBN 978-1-927885-10-9.
2. Grossman R.F. Handbook of vinyl formulating. Second Edition. Hoboken, USA: Wiley-Interscience, 2008. 531 p. – ISBN 978-0-471-71046-2.
3. Wypych G. PVC formulary. Third Edition. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2020. 410 p. – ISBN 978-1-927885-64-2.
4. Tuen B.S., Hassan A., Abu Bakar A. Mechanical properties of talc- and (calcium carbonate)-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2012. Vol.18. P. 76–86. <http://doi.org/10.1002/vnl.20280>.
5. Tuen B.S., Hassan A., Abu Bakar A. Thermal properties and processability of talc- and calcium carbonate-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2012. Vol.18. P. 87–94. <https://doi.org/10.1002/vnl.20312>.
6. Гузев В.В., Мартынова Л.М., Шкаленко Ж.И., Уртминцева Н.П. Структурно-термодинамические аспекты усиления поливинилхлорида наполнителями // Высокомолекулярные соединения. 1982. №6. С. 411–414.
7. Исламов А.М., Габбасов Д.А., Хантимиров А.Г., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, модифицированные аэросилом // Известия КГАСУ. 2016. №4 (38). С. 359–364.
8. Fellahi S., Boukobbal S., Boudjenana F. Study of the effect of fumed silica on rigid PVC properties // Journal of Vinyl Technology. 1993. Vol.15. №1. P. 17–21. <https://doi.org/10.1002/vnl.730150106>.
9. Wiebking H.E. The performance of ultrafine talc in rigid PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 1996. Vol.2. №3. P. 187–189. <https://doi.org/10.1002/vnl.10121>.
10. Selvaraj D.E., Vijayaraj R., Satheeshwaran U., Nancy J., Sugumaran C.P., Kumar M.R., Ganesan J., Geethadevi S., Kumar S.D. Experimental investigation on electrical and mechanical characteristics of PVC cable insulation with silica nano filler // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol.749. P. 159–163. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.749.159>

## Пластификация полиакриламида Plasticization of polyacrylamide

*А.С. РОДИН, Н.Д. БУРМИСТРОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ*

*A.S. RODIN, N.D. BURMISTROV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV*

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

На основе литературных данных проведен анализ влияния различных пластифицирующих и модифицирующих веществ на температуру стеклования полиакриламида. Рассмотрена возможность применения пластифицирующих добавок для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик полиакриламида и композиций на его основе.

*Ключевые слова:* полиакриламид, пластификация, температура стеклования, многоатомные спирты, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ

Based on literature data, the influence of various plasticizing and modifying substances on the glass transition temperature of polyacrylamide was analyzed. The possibility of using plasticizing additives to improve the technological and operational characteristics of polyacrylamide and compositions based on it is considered.

*Keywords:* polyacrylamide, plasticization, glass transition temperature, polyhydric alcohols, differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-32-35

Полиакриламид широко используется в промышленности в процессах очистки воды [1, 2], в производстве полимерных композиционных материалов [3–5]. Введение пластификаторов позволяет оптимизировать свойства получаемых композиций, способствует разработке новых конструкционных материалов с такими улучшенными характеристиками, как гибкость, прочность, стойкость к внешним воздействиям. Степень проработанности данной тематики недостаточно высока, процесс пластификации полиакриламида остается малоизученным. Целью данной работы является анализ влияния различных пластифицирующих и модифицирующих веществ на степень изменения температуры стеклования полиакриламида.

Пластификаторы – это добавки, обычно представляющие собой небольшие органические молекулы, которые при введении в полимеры обеспечивают снижение межмолекулярного взаимодействия. Это ведет к снижению температуры стеклования полимеров, повышению их деформируемости и улучшению технологичности при переработке [6].

Для обеспечения снижения межмолекулярного взаимодействия и повышения подвижности сегментов полимерной цепи используют либо введение таких добавок непосредственно в объем полимера – внешняя пластификация, либо за счет изменения химической структуры элементарных звеньев полимера в процессе его синтеза (прививка, сополимеризация) – внутренняя пластификация.

При внешней пластификации обеспечивается большая гибкость при корректировке конечных свойств полимера, учитывая, что пластификатор добавляется после полимеризации [7]. Количество и тип пластификатора можно подобрать для получения широкого спектра рецептур и свойств продукта, а также для придания различных уровней температуры стеклования и эластичности в зависимости от желаемого применения.

При введении пластификатора в объем полимера химических связей не образуется, пластификатор при ограниченной совместимости с полимером с течением времени может мигрировать (выпотевать) из объема на поверхность. В этом случае не только повышается температура стеклования, снижается эластичность материала, но вероятно и загрязнение окружающей среды, и негативное воздействие на человека [7]. В случае химической модификации структуры полимера эффект выпотевания отсутствует и пластифицирующий эффект сохраняется, как при переработке

материала, так и эксплуатации изделий из него [8]. Однако для создания пластифицирующего эффекта сополимеризацию используют реже, часто для конкретных целей, поскольку фиксированные химические связи обеспечивают ограниченный диапазон свойств по сравнению с внешними пластификаторами [7].

Любые пластификаторы снижают межмолекулярное взаимодействие, увеличивают свободный объем, снижают температуру стеклования. Межмолекулярные пластификаторы – это термин, относящийся к «внешним» пластификаторам, то есть тем, которые вводятся в объем полимера и не образуют с ним химических связей. Межструктурные пластификаторы ограниченно совместимы с полимером, поэтому они не диффундируют в надмолекулярные образования, а располагаются между ними, экранируя полярные группы, находящиеся на поверхности надмолекулярных образований. Этим они отличаются от межмолекулярных, которые встраиваются между полярными группами макромолекул и экранируют их. Межструктурные пластификаторы обеспечивают снижение температуры стеклования и вязкости расплавов при гораздо меньших концентрациях, чем межмолекулярные, но ограниченная совместимость с полимером снижает устойчивость системы к выпотеванию [7].

Температура стеклования полимера ( $T_c$ ) – это температура, при которой свободный объем снижается до 2,5% от объема полимера, и материал переходит при охлаждении из высокоэластического состояния в стеклообразное, теряя свою способность к деформируемости. Наиболее стандартными термическими методами определения температуры перехода являются термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ (ДМА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

ТМА используется для измерения коэффициента термического расширения полимеров. ТМА использует механический подход для измерения  $T_c$ . Чувствительный зонд измеряет расширение испытуемого образца при нагревании. Полимеры обычно расширяются при повышении температуры, по кривой расширения можно рассчитать КТР (коэффициент теплового расширения) в диапазоне температур. Если материал проходит через  $T_c$  во время испытания ТМА, форма кривой значительно меняется, и  $T_c$  можно рассчитать [9].

Большая часть научных работ по анализу пластификации полиакриламида, опубликованных в России, была проведена с помощью метода ТМА на консистометре Хепплера. Консистометр

метр Хепплера – это прибор для исследования свойств полимеров и их концентрированных растворов. Данный прибор позволяет изучать деформацию полимеров в широком диапазоне температур и при приложении постоянной нагрузки разной величины и в разное время. С помощью данного прибора можно изучать вязкость как чистых полимеров, так и их растворов разной концентрации, особенно высокой, при различных скоростях и напряжениях сдвига [10]. В работах, представленных ниже, консистометр Хепплера применялся для получения термомеханических кривых композиций на основе полиакриламида и нахождения по ним  $T_c$  полимера.

ДСК использует метод теплового потока и сравнивает количество тепла, подаваемого к испытываемому образцу и аналогично нагретому «эталонному» образцу. Определение точки перехода ( $T_c$ ) рассчитывается с использованием метода половинной высоты в переходной области. Скорость нагрева и история нагрева образца – это несколько факторов, которые могут повлиять на результат теста. Для материалов с широким температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние ДСК может оказаться недостаточно чувствительным, чтобы показать весь переход для целей расчета [11].

ДМА является наиболее чувствительным методом (из обсуждаемых методов) для анализа  $T_c$ , поскольку напрямую измеряет молекулярные изменения внутри материала. ДМА измеряет реакцию материала на приложенную колебательную деформацию (или напряжение), а также то, как эта реакция меняется в зависимости от температуры, частоты или того и другого параметра. ДМА позволяет разделять и измерять упругие и вязкие компоненты деформации полимеров. При использовании ДМА  $T_c$  можно оценить с помощью трех отдельных методов: начала снижения модуля упругости, локализованного максимума в пределах модуля потерь или локализованного максимума в пределах  $\tan \Delta$  [12].

Полиакриламид (ПАА) – общее название группы полимеров и сополимеров на основе акриламида, содержащих амидные группы [13] и используемых в качестве сырья для производства различных материалов. На основе ПАА получают композиционные полимерные материалы, но высокая температура стеклования ПАА усложняет его переработку. Совмещение некоторых органических соединений и порошкообразного ПАА приводит к существенному снижению температуры стеклования в результате пластификации композиций и возможности формования изделий и материалов из них [14]. Это представляет большой практический интерес.

В литературных источниках указаны разные значения температуры стеклования полиакриламида, что обусловлено многими факторами: молекулярная масса, остаточная влага, давление на образец при снятии ТМК, химическая структура, полярные группы, химическая сшивка, термическое разложение и пластификаторы.

**Молекулярная масса.** Соединения с более высокой молекулярной массой имеют более высокие значения  $T_c$ , поскольку их суммарное межмолекулярное взаимодействие сильнее и для разрушения требуется больше энергии.  $T_c$  ПАА может колебаться от 175 до 179°C в зависимости от молекулярной массы полимера [15].

В исследовании [16] приводится экспериментальная зависимость  $T_c$  ПАА от его молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы ПАА увеличивается и его  $T_c$ , что подтверждает теоретические данные.

**Остаточная вода.** ПАА проявляет гигроскопические свойства за счет гидрофильных функциональных групп ( $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})$ ,  $-\text{NH}_2$ ), что приводит к наличию остаточной влаги в полимере. Содержание влаги может влиять на значение  $T_c$  материала, поскольку она может пластифицировать полимер. Молекулы воды снижают межмолекулярное взаимодействие и увеличивают объем между полимерными цепями, что приводит к снижению значения  $T_c$ .

Английскими учёными [17] было исследовано влияние воды на температуру стеклования полиакриламида. Указывается интервал температур стеклования полиакриламида 153–188°C в зависимости от содержания остаточной воды в полимере ( $T_c$  для ПАА около 200°C). В ходе эксперимента было выявлено, что полиакриламид прочно связывает 2–9% воды, несмотря на интенсивную сушку. Были проведены дополнительные исследова-

ния и установлено, что вода при содержании 45% и более от общей массы композиции способна снижать  $T_c$  до минус 10°C, что делает воду чрезвычайно эффективным пластификатором для полиакриламида.

В другом источнике [18] подтверждается высокая пластифицирующая способность воды: при содержании воды 8 масс.% наблюдается снижение  $T_c$  гомополимера ПАА приблизительно на 70 градусов.

**Давление.** Высокое давление на образец полимера может повысить значение  $T_c$  материала за счет сжатия полимерных цепей и увеличения их жесткости. Но в случае, если в полимер введены жидкие пластификаторы или газообразователи, которые при нагревании могут улетучиваться, увеличение давления на образец может дать некорректную  $T_c$  [19].

**Химическая структура.** Значение  $T_c$  полимерного материала может варьироваться в зависимости от его состава. Поскольку полимеры с гибкой основной цепью имеют больше свободного объема и менее плотно упакованы, они имеют более низкие значения  $T_c$ . Например, материал представляет собой смесь двух разных гомополимеров или сополимер с плохо совместимыми блоками. В этом случае могут проявляться две температуры стеклования. Диапазон значений  $T_c$  для всей структуры может быть шире, чем у материала, изготовленного только из гомополимера А или гомополимера В. Так, при сополимеризации ПАА и полиметакриловой кислоты (ПМАК) с помощью метода ДСК можно определить две температуры стеклования: 119°C (ПАА) и 154°C (ПМАК) [20].

**Полярные группы.** Межмолекулярные взаимодействия между полимерными цепями можно существенно изменить, если модифицировать мономер полярными группами. В частности, для изменения значения  $T_c$  можно изменить тип и количество полярных групп, включенных в полимер. К примеру, введение в полиакриламид звеньев акриловой кислоты может снизить температуру стеклования полимера со 188 до 126°C [21].

**Химическая сшивка и термическое разложение.** Увеличение плотности сшивки может повысить значение  $T_c$  полимера, поскольку наличие поперечных связей между цепями ограничивает вращательное движение. В случае с ПАА, который при нагревании деструктурирует [22] и образует трехмерную структуру, усложняется процесс определения температуры стеклования полимера.

Добавление металлокомплексов (специальный комплекс  $\text{Co}(\text{II})$  и винилферроцен  $\text{VFc}$ ) в ПАА приводит к увеличению значений  $T_c$  на 60°C по сравнению с чистым полиакриламидом, что указывает на снижение макропористости композиции и повышение стабильности основной цепи полимера [23]. Вполне возможно, что металлокомплексы действуют как сшивающие агенты и, следовательно, увеличивают степень сшивки цепи, повышая температуру стеклования полимера.

**Пластификаторы.** Пластификаторы увеличивают свободный объем между полимерными цепями и уменьшают межмолекулярные силы, что приводит к снижению значения  $T_c$ .

В работах [24–29] представлены данные по пластификации полиакриламида серии АК-631, марка Н-150 (температура стеклования 190,8°C [24]), полученные методом ТМА на консистометре Хепплера. В качестве пластификаторов использовались малеиновый ангидрид и многоатомные спирты: сорбит, ксилит, изомальт, эритрит, ПЭГ-6000, триметилпропан (ТМП). Высокой пластифицирующей способностью, обусловленной их низкой температурой плавления, обладают ПЭГ-6000 и ТМП, что значительно снижает  $T_c$  смеси. Температура плавления ТМП варьируется от 56 до 61°C, ПЭГ-6000 – варьируется в интервале от 55 до 65°C. Данные вещества имеют близкую температуру плавления, что объясняет схожесть  $T_c$  пластифицированных смесей ПАА.

В публикациях [24, 27, 30–32] приводятся данные по пластификации полиакриламида серии АК-631, марка Н-150 (таблица 2), полученные методом ДСК.

Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют о возможности снижения  $T_c$  ПАА на 60–70°C. Сравнивая таблицы 1 и 2, можно сделать вывод, что, оценивая  $T_c$  ПАА разными методами, можно получить разные экспериментальные данные, что усложняет процесс сбора данных. Особенно сильно разница видна для композиций, содержащих в качестве пластификатора сорбит.

Различие в экспериментальных данных указывает на то, что для корректного определения  $T_c$  ПАА нужно использовать разные методы определения  $T_c$  и сравнивать получаемые результаты.

**Таблица 1. Влияние пластификатора на температуру стеклования полиакриламида [25, 29].**

Пластификатор	$T_c$ образцов при содержании пластификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА					
	10	15	20	25	30	50
Сорбит	163	149	114	108	107	104
Малеиновый ангидрид	136	132	131	126	120	135
Ксилит	128	119	112	109	106	97
Изомальт	163	132	110	104	99	97
Эритрит	160	141	136	132	120	111
ПЭГ-6000	77	74	67	–	–	–
ТМП	87	73	67	–	–	–

В качестве веществ, снижающих  $T_c$  ПАА, могут быть использованы амидосодержащие соединения: карбамид, ацетамид, азодикарбонамид [33, 34]. Исследование температуры стеклования авторы проводили с помощью метода ТМА. Полученные данные вызывают некоторые сомнения. Предположительно, низкие значения  $T_c$  ПАА могли быть получены из-за остаточной влаги в полимере (так как авторы не просушивали ПАА, а только просеяли). Возможно, что при нагревании амидосодержащие соединения начали реагировать с ПАА и разлагаться с образованием низкомолекулярных летучих соединений, тем самым теряя массу, что могло вызвать ускорение деформации образцов под нагрузкой. В публикации [35] авторы исследуют  $T_c$  ПАА с помощью метода ДСК и получают более высокие значения  $T_c$  ПАА, что также вызывает подозрения в корректности данных, описанных в таблице 3.

К пластификаторам, используемым для пленочных материалов на основе ПАА, предъявляются особые требования [37]:

- пластификатор должен быть устойчивым к миграции в сторону поверхности пленки, чтобы не вызывать липкость;
- он должен иметь низкое давление пара, чтобы не испаряться из пленки, и иметь хорошую совместимость с ПАА;
- пластификатор не должен иметь запаха, не быть токсичным и способствовать сохранению или улучшению свойств пленки при низких температурах;
- он не должен оказывать влияния на оптические свойства пленочного материала, а также иметь низкий температурный градиент вязкости, чтобы не влиять на формирование пленки из раствора.

В качестве пластификаторов для пленочных материалов на основе ПАА можно использовать ортофосфорную кислоту, глицерин и сорбит [37, 38]. Пленки на основе данных пластификаторов имеют хорошую совместимость с полимером, не «мутнеют», не выцветают и увеличивают предел прочности пленочных материалов.

Для пленочных материалов специального назначения в качестве пластификатора можно использовать дисперсию поливинилацетата [37]. Пленки на его основе нерастворимы, предположительно, за счет образования трехмерной структуры. Также дисперсия поливинилацетата повышает эластичность пленок на основе ПАА и даёт невысокую липкость пленки к подложке.

В публикации [36] российские ученые используют в качестве пластификаторов для композиций на основе ПАА ацетамид и малеиновый ангидрид (таблица 4). Анализ температуры стеклования ПАА привели с помощью метода ТМА.

Данные по  $T_c$  ПАА, представленные в таблице 4, отличаются от данных в таблицах 1 и 3, что представляет особый интерес. Предположительно  $T_c$  ПАА, пластифицированного ацетамидом, должна быть в интервале 75–90 градусов, так как температура

**Таблица 2. Результаты ДСК композиций пластифицированного полиакриламида [27].**

Показатель	Малеиновый ангидрид		Сорбит		Ксилит		ПАА
	5 масс.ч.	10 масс.ч.	5 масс.ч.	10 масс.ч.	5 масс.ч.	10 масс.ч.	
Начало перехода, °С	119,5	116,8	184,6	120,0	188,9	117,0	187,9
Температура стеклования ( $T_c$ , °С)	124,2	120,0	187,4	123,7	190,7	122,8	190,8
Конец перехода, °С	129,2	123,2	190,6	127,7	192,9	129,7	193,4

плавления ацетамида колеблется в районе от 79 до 83°С. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что результаты, полученные с использованием ацетамида, приведенные в таблице 4, более корректные, чем данные в таблице 3. Расхождение данных по композициям ПАА, содержащих малеиновый ангидрид в качестве пластификатора, можно объяснить тем, что авторы [36] использовали нагрузку на консистометре Хепплера в 10 Н, что ускорило деформацию образцов и привело к более низким показателям  $T_c$  ПАА.

**Таблица 3. Влияние амидосодержащих соединений на температуру стеклования ПАА [33].**

Пластификатор	$T_c$ образцов при содержании пластификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА		
	5	10	15
Карбамид	46–48	56–59	46–49
Ацетамид	35–38	51–54	53–56
Азодикарбонамид	60–70	–	75–80

**Таблица 4. Влияние типа и содержания пластификатора на температуру стеклования ПАА [36].**

Пластификатор	$T_c$ образцов при содержании пластификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА				
	10	15	25	30	50
Малеиновый ангидрид	98–100	67–69	83–84	–	98–99
Ацетамид	81–82	74–76	81–83	83–88	–

*Выводы*

В статье рассмотрены факторы, влияющие на температуру стеклования полиакриламида, а также описаны требования, предъявляемые к пластификаторам для пленочных композиций полиакриламида. Знание этих факторов позволит лучше понимать природу пластификации полиакриламида.

В ходе работы были исследованы вещества, которые можно вводить в полиакриламид для снижения температуры стеклования и улучшения физико-механических характеристик получаемых материалов. Хорошей совместимостью с пленочными материалами на основе полиакриламида обладают сорбит, глицерин и ортофосфорная кислота. Данные пластификаторы рекомендуется вводить в пленочные материалы на основе полиакриламида.

Для снижения температуры стеклования композиционных материалов на основе полиакриламида можно использовать многоатомные спирты: ПЭГ-6000, ТМП, ксилит. Введение данных пластификаторов в композиции полиакриламида облегчит переработку композиций и улучшит диспергируемость ингредиентов смеси, а также повысит некоторые физико-механические характеристики.

Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке новых пластифицирующих добавок, способных значительно улучшить технические характеристики композиций на основе полиакриламида Эта работа может быть использована в различных промышленных сферах, включая производство пленочных и газонаполненных материалов на основе полиакриламида.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019)

**Литература**

1. Беляев И.И. Опыт использования полиакриламида при очистке питьевой воды // Гигиена и санитария. 1964. N 3. С. 66–68.
2. Катаева С.Е. Питьевая вода: полиакриламид и акриламид / Е.А. Катаева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2013. N7. С. 54–57.
3. Умерзакова М. Б., Кравцова В. Д., Сариева Р. Б. Композиционные материалы на основе ациклического сополимида и полиакриламида // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, N11. С. 1576–1581.

4. Родин А.С., Литосов Г.Э., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Исследование влияния полых корундовых микросфер на физико-механические характеристики пенополиимидов // Пластические массы. 2023. N5–6. С. 34–36.
5. Литосов Г.Э., Родин А.С., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Исследование влияния газообразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №4. С. 28–34.
6. Braun D., Cherdron H., Ritter H. Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments. // Heidelberg, Germany: Springer, 2001. С. 105–110.
7. Jamarani R., Erythropel H.C., Nicell J.A., Leask R. L., Maric, M. How green is your plasticizer? // Polymers. 2018. V. 10, N8. P. 834.
8. Sears J.K., Darby J.R. The technology of plasticizers // Wiley-Interscience. New York. 1982.
9. A Closer Look: Techniques for Obtaining Glass Transition Temperature of Polymeric Materials // Intertec Group. URL: <https://www.intertec.com/blog/2013/04-15-glass-transition-temperature/> (дата обращения: 25.12.2023).
10. Козлов Н.А. Лабораторные работы по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»: методические указания. В 2 ч. Ч. 2. / сост. Н.А. Козлов; Владим. гос. ун-т. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006. 66 с.
11. Differential Scanning Calorimetry (DSC) to Measure Heat Flow // InnovatechLabs. URL: <https://www.innovatechlabs.com/materials-analysis-dsc>. (дата обращения: 24.12.2023).
12. Determining Glass Transition Temperature Using DMA // The madison group. URL: <https://madisongroup.com/determining-glass-transition-temperature-using-dma/> (дата обращения: 24.12.2023).
13. Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида / Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская. – Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», 2004. 67 с.
14. Юленков Н.С., Муравский А.А., Литосов Г.Э., Дворко И.М. Свойства композиций полиакриламида и пентапентаола // Наука сегодня: задачи и пути их решения: Материалы Международной научно-практической конференции. 2019. Т. 29. С. 52–53.
15. Chiantore O., Costa L., Guaita M. Glass temperatures of acrylamide polymers // Makromol. Chem., Rapid Commun; (Switzerland). 1982. T. 3, N5.
16. Shatat R.S., Niazi S.K., Ariffin A. Synthesis and Characterization of Different Molecular Weights Polyacrylamide / R.S. Shatat, S.K. Niazi, A. Ariffin // IOSR Journal of Applied Chemistry. 2017. T. 10, N 04. С. 67–73.
17. Maurer J.J., Schulz D.N., Siano D.B., Bock J. Thermal analysis of acrylamide-based polymers // Analytical Calorimetry: Volume 5. Boston, MA : Springer US, 1984. С. 43–55.
18. Yuen H.K., Tam E.P., Bulock J. W. On the glass transition of polyacrylamide // Analytical Calorimetry: Volume 5. Boston, MA : Springer US, 1984. С. 13–24.
19. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс. СПб.: Профессия, 2014. 230 с.
20. Адамова Л.В., Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Шабрадров П.А., Клюкина А.В. Термодинамика набухания в воде лиофилизированных ксерогелей полиакриламида и полиметакриловой кислоты // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2018. Т. 60, N2. С. 146–153.
21. Klein, J. Preparation and characterization of poly (acrylamide-co-acrylic acid) / J. Klein, R. Heitzmann // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. 1978. T. 179, N8. С. 1895–1904.
22. El-Sharif H. F., Yapati H., Kalluru S., Reddy S. M. Highly selective BSA imprinted polyacrylamide hydrogels facilitated by a metal-coding MIP approach // Acta biomaterialia. 2015. T. 28. С. 121–127.
23. Doble M., Kumar A. Biotreatment of industrial effluents – Elsevier, 2005.
24. Литосов Г.Э., Газонаполненные материалы на основе полиакриламида: дисс. канд. тех. наук. – Санкт-Петербург, СПбГТИ(ТУ), 2022. – 129 с.
25. Родин А.С., Муравский А.А. Исследование влияния модифицирующих добавок на температуру стеклования полиакриламида / Сборник материалов XI научной конференции «Традиции и Инновации», СПбГТИ(ТУ) СПб.: изд-во СПбГТИ(ТУ), 2020. С. 69.
26. Родин А.С., Муравский А.А. Анализ влияния пластификаторов на температуру стеклования полиакриламида // Физическая химия – основа новых технологий и материалов. 2020. С. 135–136.
27. Муравский А.А., Дворко И.М. Исследование свойств пластифицированного полиакриламида // Молодежь в науке: Новые аргументы : Сборник научных работ X Международного молодежного конкурса, Липецк, 01 марта 2019 года / Ответственный редактор А.В. Горбенко. – Липецк: Научное партнерство «Аргумент», 2019. С. 104–109.
28. Чистяков Н.А., Муравский А.А., Дворко И.М. Исследование пластифицирующего действия различных веществ в композициях полиакриламида // Научные технологии функциональных материалов. 2019. С. 10–11.
29. Тульский Г.В., Литосов Г.Э. Исследование пластификации полиакриламида гидроксилсодержащими соединениями // Неделя науки-2022 : Сборник тезисов XII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Санкт-Петербург, 20–22 апреля 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2022. С. 166.
30. Литосов Г.Э., Дворко И.М., Лавров Н.А., Чистяков А.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями // Пластические массы. 2020. N 5–6. С. 25–28.
31. Чистяков Н.А., Муравский А.А., Дворко И.М. Влияние пластификаторов на свойства полиакриламидных композиций // Вестник научных конференций. 2019. № 4–2(44). С. 119–121.
32. Юленков Н.С., Чистяков Н.А., Литосов Г.Э., Дворко И.М. Исследование влияния пентапентаола на температуру стеклования полиакриламида // Неделя науки – 2019: Сборник тезисов IX научно-технической конференции (с международным участием) студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым, Санкт-Петербург, 01–03 апреля 2019 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2019. С. 206.
33. Ширгалеева Э.Р. Определение температур стеклования композиций полиакриламида, модифицированного аминокислотными соединениями // Российская наука в современном мире: сборник статей LV международной научно-практической конференции, Москва, 15 июля 2023 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Актуальность.РФ», 2023. С. 64. – EDN GYFH1Q.
34. Ширгалеева Э.Р., Якупов А.М. Исследование свойств композиций полиакриламида, модифицированного карбамидом термомеханическим методом // EurasiaScience : сборник статей LIV международной научно-практической конференции, Москва, 30 июня 2023 года / Научно-издательский центр «Актуальность.РФ». – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Актуальность.РФ», 2023. С. 28–29.
35. Ширгалеева Э.Р., Якупов А.М. Исследование свойств композиций полиакриламида методом дифференциально сканирующей калориметрии // EurasiaScience : сборник статей LIV международной научно-практической конференции, Москва, 30 июня 2023 года / Научно-издательский центр «Актуальность.РФ». – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «Актуальность.РФ», 2023. С. 30–31.
36. Тараканова Л.В., Дворко И.М. Термомеханические исследования модифицированного полиакриламида // Неделя науки-2018: Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием). СПб: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2018. С. 172.
37. Зимагулова Л.А., Сидоров Ю.Д., Василенко С.В., Поливанов М.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, N23. С. 67–71.
38. Миронова А.П., Литосов Г.Э., Панфилов Д.А. Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида // Научный альманах. 2023. N5. С. 87–92.

**Получение материалов для аддитивного производства  
на основе модифицированных олигомерных продуктов гликолиза  
вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем**

**Obtaining materials for additive manufacturing based on modified oligomeric  
products of glycolysis of recycled polyethylene terephthalate with diethylene glycol**

*А.А. МУРАВСКИЙ, С.А. ИВАНОВСКИЙ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ*

*A.A. MURAVSKY, S.A. IVANOVSKY, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV*

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

Разработана технология получения фотополимеризующейся композиции на основе модифицированных продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем. Проанализировано влияние диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3), используемого в качестве активного мономера-разбавителя, на физико-механические характеристики готовых изделий.

*Ключевые слова:* вторичный полиэтилентерефталат, продукт гликолиза, переэтерификация, ненасыщенная полиэфирная смола, фотоотверждение, трёхмерная печать, аддитивные технологии

A technology has been developed for producing a photopolymerizing composition based on modified glycolysis products of recycled polyethylene terephthalate with diethylene glycol. The effect of dimethacrylic ether of triethylene glycol (TGM-3), used as an active diluent monomer, on the physical and mechanical characteristics of finished products is analyzed.

*Keywords:* secondary polyethylene terephthalate, glycolysis product, transesterification, unsaturated polyester resin, photocuring, three-dimensional printing, additive technologies

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-36-38

*Введение*

За последние 70 лет было произведено более восьми миллиардов тонн пластика по всему миру, из которых только 11% переработано. Каждый год производство полимерных отходов возрастает. В 2021 году во всем мире было произведено 390,7 миллионов тонн полимеров, что на 8% больше, чем в предыдущем году. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) составляет 8% от этого общего объема [1]. ПЭТ – это популярный полимер, который используется для производства различных упаковок пищевых продуктов, текстиля, медицинских приборов и электротехники. Одним из его основных применений являются одноразовые емкости для воды, различных напитков, технических жидкостей, которые каждый день производятся и используются в огромных объемах по всему миру. Именно поэтому вопросы, связанные с повторным использованием ПЭТ-пластика становятся все более актуальными. На данный момент большая часть ПЭТ-отходов перерабатывается механически, хотя химическая переработка, при должном к ней внимании, может оказаться более перспективной [2, 3].

Одним из методов химической переработки ПЭТ является гликолиз. Этот процесс включает молекулярную деструкцию ПЭТ с помощью спиртов. В результате реакции образуются олигоэфирполиолы, которые могут быть использованы для создания разнообразных композиционных материалов и связующих, включая ненасыщенные полиэферы.

Использование ПЭТ-отходов положительно скажется на окружающей среде. Получаемые из продуктов гликолиза ПЭТ ненасыщенные полиэферы могут применяться во многих областях жизни, в том числе для трехмерной печати. 3D-печать – это технология производства полимерных изделий настоящего и будущего, уже сейчас во многих странах 3D-принтеры и аддитивные технологии стали повседневностью и неотъемлемой частью процесса проектирования и изготовления изделий [4]. В России также наблюдается большой интерес к аддитивным технологиям.

Таким образом, использование ПЭТ отходов для производства материалов для 3D-печати может быть эффективным способом утилизации и снижения негативного влияния на окружающую среду. Это также открывает новые возможности для создания инновационных и экологически устойчивых изделий в различных отраслях промышленности.

*Экспериментальная часть*

Для проведения реакции гликолиза к хлопьям вторичного ПЭТ, полученным механическим измельчением бутылок из бытовых отходов, добавляли диэтиленгликоль (ДЭГ). Мольное соотношение ПЭТ к ДЭГ составляло 1:6 (за молярную массу полиэтилентерефталата принималась масса одного элементарного повторяющегося звена). Смесь загружали в трёхгорлую круглодонную колбу объёмом 1 литр, снабжённую перемешивающим устройством и обратным холодильником. В масляную баню погружали колбу и ртутный термометр, по которому определяли температуру бани. Во время процесса температура составляла 210–230°C.

Процесс гликолиза осуществляли в течение четырех часов после полного растворения в ДЭГ хлопьев вторичного ПЭТ в присутствии ацетата цинка, который брали в количестве 0,5% от общей массы [5, 6]. После завершения гликолиза проводилась фильтрация для удаления из полученной смеси остатков катализатора и твердых загрязнений ПЭТ хлопьев.

Для удаления остатков низкомолекулярных полиолов, в данном случае диэтиленгликоля и этиленгликоля, проводили вакуум-перегонку с использованием водоструйного насоса. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения предполагаемых побочных продуктов и непрореагировавшего спирта. Процесс проходил при температуре 230–250°C на масляной бане. Масса отгоняемого дистиллята составляет 55–60 масс.% от массы изначально загрязненной смеси.

Важнейшими характеристиками продукта на данном этапе являются его гидроксильное и кислотное числа, которые определялись по ГОСТ 25261–82 и ГОСТ 25210–82 соответственно.

Для получения олигоэфира, содержащего в цепи ненасыщенные связи, проводили реакцию переэтерификации продуктов гликолиза с малеиновым ангидридом (МА). Количество МА рассчитывали, исходя из гидроксильного числа полиола, таким образом, чтобы на одну молекулу МА приходилась одна гидроксильная группа. Гидроксильное число полученного полиола после перегонки составляло  $141,2 \pm 12,7$  мг КОН/г, кислотное число –  $5,7 \pm 2,1$  мг КОН/г.

Полученную смесь постепенно нагревали до  $60^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании. После полного растворения МА, что считали за начало реакции, температуру поднимали до  $120^\circ\text{C}$ . Синтез продолжался до тех пор, пока полное кислотное число олигоэфира не выйдет на плато [7]. Для этого в ходе синтеза каждые 30 мин. отбирались пробы массой по  $1,5 \pm 0,1$  г. Исследование проводилось в соответствии с ГОСТ 22304-2015. Полученные данные представлены на рис. 1.

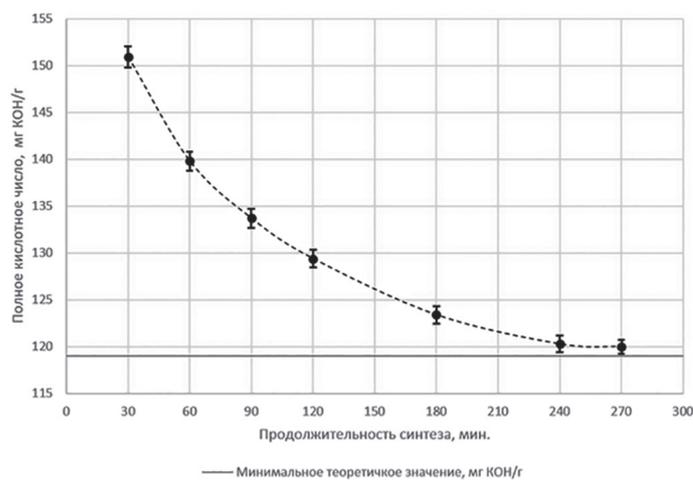


Рис. 1. Зависимость кислотного числа от продолжительности синтеза.

Как видно из рис. 1, за 4 часа синтеза удаётся достичь конверсии в  $98,9 \pm 0,6\%$ . Увеличение времени приводит лишь к незначительному увеличению этого параметра и приближает экспериментальное полное кислотное число к минимальному теоретическому, равному в данном случае  $119,0$  мг КОН/г, рассчитанному исходя из гидроксильного и кислотного числа полиола и его мольного соотношения с малеиновым ангидридом.

Помимо основного олигомера, в фотополимеризующей композиции необходим фотоинициатор и мономер-разбавитель [8]. В качестве фотоинициатора был выбран дифенил (2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид в количестве 2 масс.%, так как его диапазон поглощения УФ-излучения подходил под имеющийся принтер, работающий на длине волны  $405$  нм. В качестве активного мономера-разбавителя использовали ТГМ-3, который вводили в соотношении от 1:1 до 1:2 по массе с шагом  $0,25$ .

Для печати использовался фотополимерный принтер Elegoo Mars 2 PRO. Основные характеристики принтера соответствовали рекомендованным для стандартных смол общего назначения. Количество слоев основания – 6, время отверждения обычных слоев и слоев основания –  $2,5$  с и  $25$  с соответственно.

После печати каждый образец промывался в изопропиловом спирте в течение 30 мин в специализированной промывочной машине (Anycubic Wash&Cure 2.0) для удаления неотверждённых остатков фотополимеризующей композиции. Затем промывочный модуль заменялся на модуль доотверждения, и образцы находились под воздействием УФ-излучения с длиной волны  $395$  и  $405$  нм в течение 15 мин при постоянном вращении.

Таким образом были напечатаны образцы для определения твердости по ГОСТ 4670-2015 «Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика» в форме диска диаметром  $20$  мм и толщиной  $5$  мм, разрушающего напряжения при сжатии по ГОСТ 4651-2014 в форме прямого цилиндра диаметром  $10$  мм и высотой  $10$  мм, а также изгибающего напряжения при разрушении по ГОСТ 4648-2014 в форме параллелепипеда длиной  $80$  мм, шириной  $10$  мм, толщиной  $4$  мм. Скорость испытаний при сжатии и изгибе составляла  $10$  мм/мин. Расстояние между опорами при статическом изгибе составляло  $60$  мм. Полученные данные представлены на рис. 2–4.

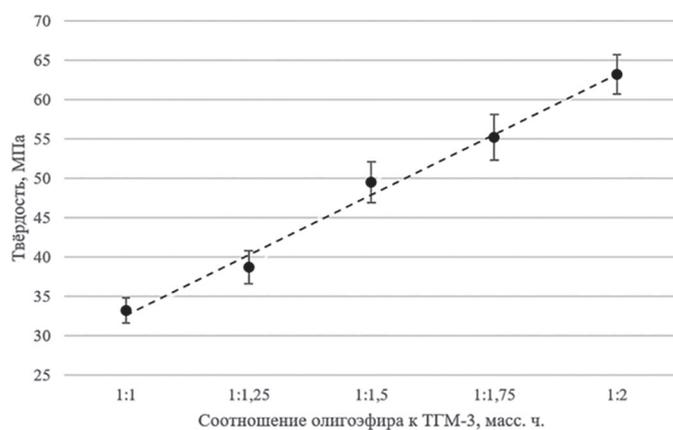


Рис. 2. Зависимость твердости напечатанных образцов от соотношения компонентов.

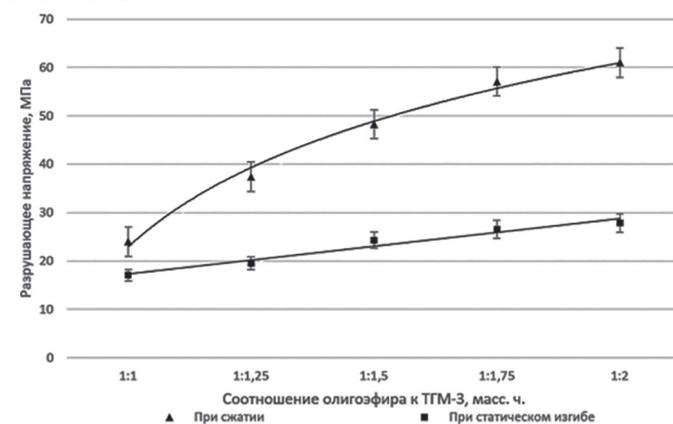


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения напечатанных образцов от соотношения компонентов.

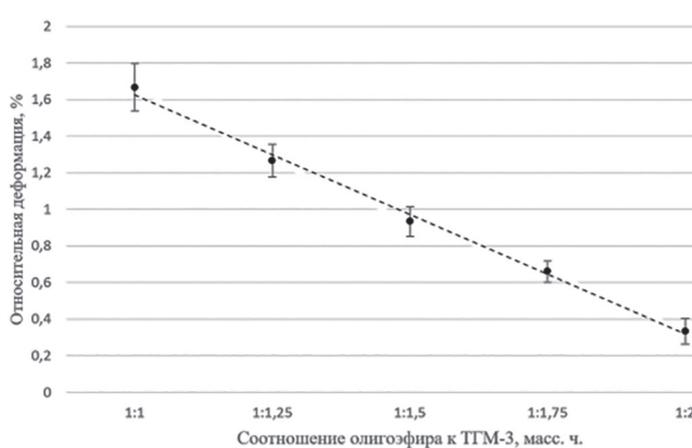


Рис. 4. Зависимость относительной деформации изгиба при разрушении от соотношения компонентов.

Как видно из представленных данных, увеличение доли олигоэфира, полученного путём модификации продуктов гликолиза вторичного полиэтилентерэфалата, приводит к увеличению эластичности образцов, но вместе с тем к снижению их прочностных характеристик. Следует отметить, что образцы с соотношением полиэфир:ТГМ-3 от 1:1,25 до 1:1,75 масс.ч. демонстрируют удовлетворительные физико-механические характеристики и могут быть применены, например, в области быстрого прототипирования.

Как было отмечено выше, в процессе гликолиза остается большое количество низкомолекулярных полиолов (до  $60\%$ ), которые требуют удаления из реакционной смеси. Однако они являются ценными веществами, которые можно и нужно использовать. Была проведена ИК-Фурье спектроскопия для определения основных компонентов дистиллята. Полученный спектр был сопоставлен со спектрами этиленгликоля и диэтиленгликоля. Результаты представлены на рис. 5.

Диэтиленгликоль имеет в своём спектре пики при  $1722$  и  $1126$   $\text{cm}^{-1}$ , этиленгликоль – дуплеты ( $860$ ;  $881$ )  $\text{cm}^{-1}$  и ( $1033$ ;  $1083$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Как легко заметить, в продукте присутствуют как одни, так и другие пики. Из спектра можно сделать вывод, что дистиллят является смесью этиленгликоля и диэтиленгликоля. Значит, он может быть использован для гликолиза. Следует заметить, что введение дистиллята в изначальный гликолиз в малых объёмах не решит проблему с необходимостью его переработки ввиду большого мольного избытка диэтиленгликоля. Введение в больших объёмах приведёт к значительному ухудшению свойств получаемых олигоэфирполиолов. Поэтому было принято решение использовать его в синтезе, менее требовательном к чистоте исходных продуктов.

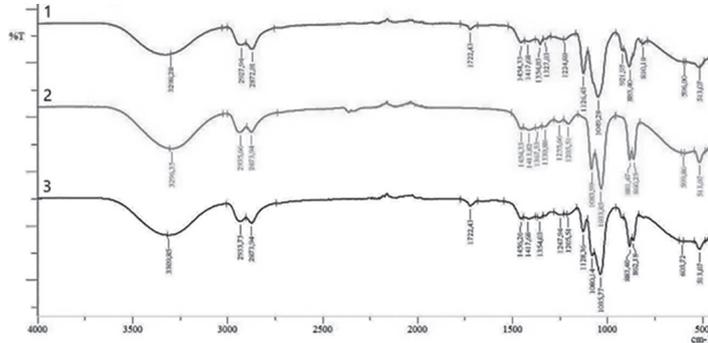


Рис. 5. ИК-Фурье спектрограмма продукта вакуумной отгонки гликолиза ПЭТ (3) в сравнении с диэтиленгликолем (1) и этиленгликолем (2).

Полученный дистиллят смешивали с ПЭТ в массовом соотношении от 1:2 до 1:8 (ПЭТ взят в избытке). К данной смеси в качестве катализатора добавлялся ацетат цинка в количестве 0,5 масс.%. Синтез проводили в трёхгорлой колбе объёмом 1 литр на протяжении 6–8 часов до полного растворения ПЭТ при температуре 250–260°C.

Полученные продукты переходят в твёрдое состояние при охлаждении. Предполагается что данный материал может быть использован в качестве филамента, имеющего сравнительно низкую температуру плавления, при трёхмерной печати методом FDM (послойное наплавление) для быстрого прототипирования. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Shimadzu DSC-60 Plus в атмосфере аргона в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 были установлены температуры плавления синтезируемых продуктов. Каждый образец нагревался до 300°C, после чего остывал до 30°C и повторно нагревался до 300°C. Скорость повышения температуры в обоих случаях составляла 10 град/мин. Результаты повторного исследования отбирались для дальнейших анализов. Полученная зависимость температуры плавления от соотношения компонентов представлена на рис. 6.

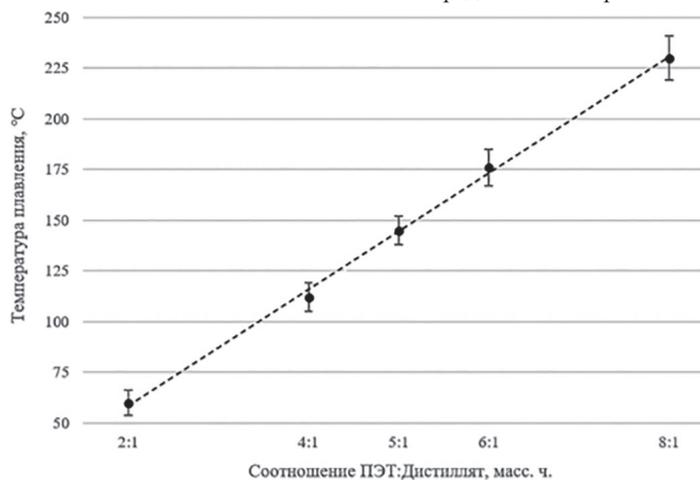


Рис. 6. Зависимость температуры плавления от соотношения ПЭТ и дистиллята (продукт вакуумной отгонки при гликолизе ПЭТ).

Как видно из рисунка 6, зависимость близка к линейной и изменяется в широких пределах (от 58 до 227°C). Это даёт возможность получать продукт с необходимым значением температуры плавления.

Разрушающее напряжение при сжатии в зависимости от состава варьируется от 3,6 до 9 МПа, изгибающее напряжение при раз-

рушении – от 2,7 до 4,5 МПа. Прочность увеличивается при увеличении доли ПЭТ.

Данные физико-механические характеристики позволяют использовать синтезированные материалы для быстрого прототипирования.

#### Заключение

Результаты исследования демонстрируют принципиальную возможность создания фотополимеризующейся композиции для трёхмерной печати методом LCD на основе продуктов гликолиза полиэтилентерефталата диэтиленгликолем, модифицированных малеиновым ангидридом. При использовании ТГМ-3 в качестве активного мономера-разбавителя, а дифенил (2,4,6-триметилбензол) фосфиноксид в качестве фотоинициатора удалось получить фотоотверждаемую систему, которая показывает удовлетворительные физико-механические характеристики и может быть использована, например, для быстрого прототипирования.

В дальнейшем для улучшения свойств получаемых продуктов необходимо более основательно подойти к выбору активного мономера-разбавителя и попробовать заменить модифицирующий агент (малеиновый ангидрид) на более реакционноспособный, например, содержащий (мет)акриловую группу.

Использование дистиллята полиола, полученного на первом этапе синтеза, в качестве основного компонента для гликолиза ПЭТ позволяет не только снизить затраты на производственный процесс за счёт отсутствия необходимости в утилизации побочных продуктов, но и создать новый материал, который из-за своей экономической доступности и возможности выбора в широком интервале температуры переработки сможет найти потребителя.

#### Благодарность

Данное исследование выполнено в рамках договора N 18917ГУ/2023 с федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

#### Литература

- Jia Z., Gao L., Qin L., Yin J. Chemical Recycling of PET to value added products// RSC Sustainability. 2023. N1. P. 2135–2147. DOI 10.1039/D3SU00311F.
- Адырхаева Э.А. Российский рынок пластиковых отходов. [Электронный ресурс] // Международное научно-практическое периодическое сетевое издание «Форум молодых ученых». 2019. №2 (30). С. 62–68. URL: <https://sciup.org/140276374> (дата обращения 10.11.2023).
- Данюшина Г.А., Стрельников В.В., Шишка Н.В. Способ химической переработки полиэтилентерефталата //Инженерный вестник Дона. 2017. Т. 45, №2 (45). С. 164.
- Чабаненко А.В., Казадио Д.Ф. Цифровизация и индустрия 4.0 в рамках развития аддитивного производства // В сборнике: Волновая электроника и инфокоммуникационные системы. Материалы XXV Международной научной конференции. Санкт-Петербург, 2022. С. 205–208.
- V. Shukla, M. Bajpai, D.K. Singh, M. Singh, R. Shukla. Review of basic chemistry of UV-curing technology// Pigment & Resin Technology. 2004. №33. P. 272–279. DOI 10.1108/03699420410560461.
- Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А. Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. №6. С. 32–38. DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38.
- Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // Пластические массы. 2019. №9–10. С. 20–22. DOI 10.35164/0554-2901-2019-9-10-20-22.
- Муравский А.А., Нефедова Ю.Б., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Лавров Н.А. Материалы, применяемые в фотополимеризующихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 17–21. DOI 10.35164/0554-2901-2023-5-6-17-21.

## Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием продуктов сольволиза вторичного полиэтилентерефталата

### Obtaining unsaturated polyester resins using products of recycled polyethylene terephthalate solvolysis

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

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

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

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

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

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

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-39-41

#### Введение

Полиэфирные смолы имеют самые разнообразные свойства и невысокую стоимость, поэтому они находят широкое применение в строительстве, дизайне, машиностроении, электро- и радиотехнике, лакокрасочной промышленности и даже в искусстве, но больше всего – в производстве стеклопластиков.

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

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

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

быть совмещены с ангидридами и многоосновными кислотами, с целью получения непредельной полиэфирной смолы (НПС).

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

#### Объекты и методы исследования

Основой для получения олигоэфирполиола выступала флекса вторичного ПЭТ (температура плавления 260°C). В качестве гликоля использовался диэтиленгликоль (ДЭГ) – прозрачная вязкая жидкость без механических включений с молярной массой 106 кг/кмоль и температурой кипения 244°C (ООО ПКФ «Химавангард», ГОСТ 10136-77). Для получения ненасыщенного олигоэфира использовался малеиновый ангидрид – бесцветное или белое твердое вещество с температурой плавления 52,8°C и молярной массой 98,06 кг/кмоль (ПАО «СИБУР-холдинг») ТУ 20.14.33-022-81060768-2021). В качестве ускорителя отверждения использовали диметиланилин – маслянистая прозрачная жидкость от светло-желтого до желтого цвета с молярной массой 121 кг/кмоль и температурой кипения 194°C (ПО «Промет», ГОСТ 5855-78). Основной катализатор – 6% раствор стеарата кобальта в стироле, вязкая фиолетовая жидкость (ООО «С и С», ТУ 2494-003-539044859-02).

Измерение изменения динамической вязкости осуществлялось в соответствии с ISO 6721-10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 (Австрия) с измерительной ячейкой типа плоскость–плоскость, скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 50 с<sup>-1</sup>. Образцы представляли собой вязкие жидкости и не проходили специальную обработку.

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

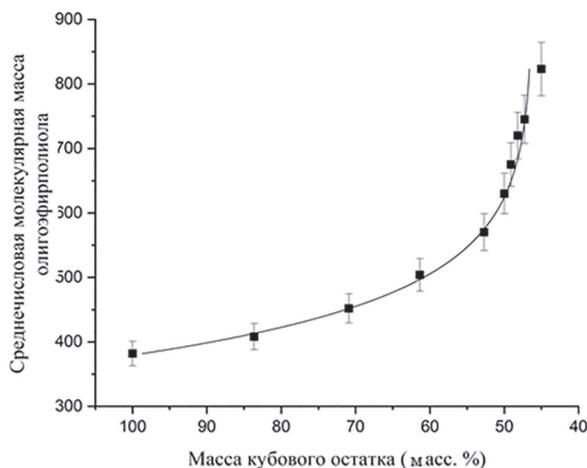
Определение прочности при изгибе образцов отвержденных полиэфирных смол проводили по ГОСТ 4648 «Пластмассы. Метод испытания на изгиб» 2014 (ISO 178:2010). Испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) при скорости нагружения 10 мм/мин, использовали не менее трех образцов в форме брусков размером: ширина  $12 \pm 0,2$  мм, толщина  $6 \pm 0,2$  мм, длина  $75 \pm 0,2$  мм, изготовленных методом заливки в подготовленные силиконовые формы с ровной поверхностью.

Определение твердости полимерного материала проводилось в соответствии с ГОСТ 4670–2015.

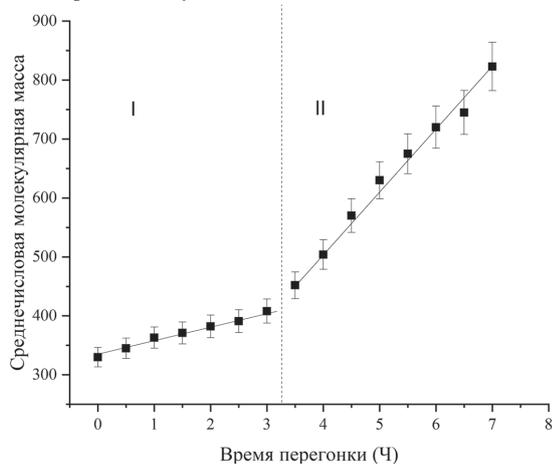
*Результаты и обсуждение*

Получение полиэфирных смол из измельченного вторичного ПЭТ проводили в соответствии с методом, представленным в статье [8].

Были проведены исследования среднечисловой молекулярной массы кубового остатка олигоэфирполиола с содержанием ПЭТ/ДЭГ 1:6 в зависимости от потери массы кубового остатка (рис. 1), и времени перегонки (рис. 2).



**Рис. 1.** Зависимость среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола от потери массы кубового остатка



**Рис. 2.** Зависимость молекулярной массы олигоэфирполиола от времени перегонки.

Исходя из полученных графиков можно заметить, что при кубовом остатке менее 55% резко возрастает молекулярная масса, вследствие чего наблюдается сильное возрастание вязкости смолы.

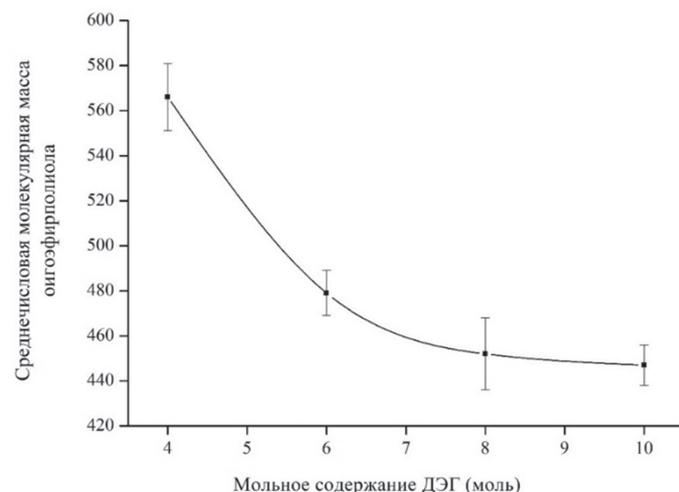
**Таблица 1.** Физико-механические свойства отверждённых полиэфиров.

Наименование показателя	НПС на основе олигоэфирполиола с содержанием ДЭГ на 1 моль ПЭТ, моль			
	4	5	6	7
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	$40,8 \pm 3,3$	$46,1 \pm 3,2$	$62,3 \pm 2,4$	$33,0 \pm 3,8$
Относительное удлинение при разрыве, %	$3,1 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,9$	$6,5 \pm 0,5$
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	$93,0 \pm 4,3$	$103,0 \pm 14,2$	$112,5 \pm 13,7$	$95,1 \pm 2,1$
Относительное удлинение при изгибе, %	$6,5 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,8$
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	$93,0 \pm 5,3$	$109,3 \pm 1,8$	$104,0 \pm 2,9$	$84,5 \pm 4,8$
Относительная деформация при сжатии, %	$10,7 \pm 1,5$	$9,1 \pm 1,6$	$8,8 \pm 1,7$	$9,1 \pm 1,5$
Твердость по Бринеллю, МПа	$67 \pm 5$	$75 \pm 3$	$65 \pm 8$	$92 \pm 15$
Упругость, %	$90 \pm 15$	$86 \pm 13$	$67 \pm 5$	$64 \pm 8$

На рисунке 2 наблюдается заметный перелом линии после трёх часов перегонки. Данный переход также сопровождается ростом температуры паров до  $190^\circ\text{C}$ , что является признаком начала отгонки фракции остаточного диэтиленгликоля.

На основе полученных данных было выбрано оптимальное время перегонки для полиолов, равное 5 ч. При таком времени было достигнуто незначительное остаточное содержание ДЭГ, оптимальная вязкость композиции при  $130^\circ\text{C}$ , равная  $14 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , для дальнейшей работы с олигоэфирполиолом, а его среднечисловая молекулярная масса находилась в пределах от 408 до 504 г/моль.

Как видно из представленных результатов (рис. 3), среднечисловая молекулярная масса олигоэфирполиола напрямую зависит от количества использованного диэтиленгликоля в процессе синтеза. Его увеличение ведёт к снижению среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола. Данный факт объясняется, с одной стороны, увеличением доли остаточного гликоля, имеющего меньшую по сравнению с целевым продуктом молекулярную массу, а с другой – увеличением доли переработки ПЭТ в олигоэфирполиол, что, вероятно, приводит к более узкому молекулярно-массовому распределению целевого продукта.

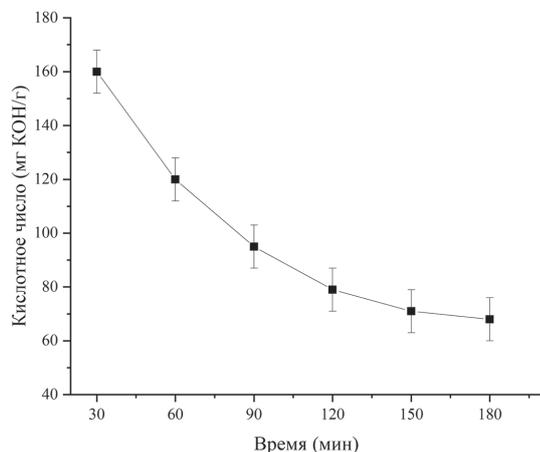


**Рис. 3.** Зависимость среднечисловой молекулярной массы олигоэфирполиола от мольного содержания ДЭГ.

Непредельный олигоэфир получали из кубового остатка олигоэфирполиола с рассчитанным количеством малеинового ангидрида и выбранным оптимальным временем отгонки остаточных продуктов синтеза. Смесь компонентов загружали в реактор, снабженный перемешивающим устройством и обратным холодильником, затем полученную смесь нагревали до  $130^\circ\text{C}$  и выдерживали до полного растворения ангидрида. Время полного растворения считалось временем начала реакции. Затем поднимали температуру до  $200^\circ\text{C}$  и проводили синтез до стабильных значений кислотного числа. Массовую долю малеинового ангидрида рассчитывали, исходя из методики, представленной в статье [8].

Для получения смолы, пригодной для отверждения, разработанной ненасыщенный олигоэфир смешивали с 40 масс.% стирола при  $60^\circ\text{C}$  при периодическом перемешивании в течение 2 ч.

Для получения изделий в остывшую до комнатной температуры смолу вводили каталитическую систему, состоящую из раствора изооктаната кобальта в стироле и Бутанокс М50. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение суток и последующим доотверждением при  $105^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.



**Рис. 4.** Зависимость кислотного числа синтезируемых ненасыщенных полиэфиров от времени синтеза.

Анализ результатов физико-механических испытаний отвержденных образцов НПС показал, что степень отгонки побочных продуктов значительно влияет на свойства полученных НПЭС (таблица 1).

Установлено, что увеличение молекулярной массы и уменьшение остаточных низкомолекулярных продуктов синтеза олигоэфирполиола существенно влияет на изменение механических характеристик отвержденных материалов: разрушающее напряжение при изгибе увеличилось от 93,0 до 112,5 МПа, при растяжении – от 33,0 до 62,3 МПа, при сжатии – от 84,5 до 109,3 МПа, твердость по Бринеллю – от 65 до 92 МПа, упругость – от 64 до 90%.

#### Вывод

Проведено системное исследование особенности процесса синтеза полиэфирных смол из продуктов гликолиза ПЭТ.

Изучены физико-химические свойства полученных олигоэфиров. Продукты гликолиза представляют собой жидкости со среднечисловой молекулярной массой 440–580 кг/кмоль и характеризуются кислотным числом от 2,9 до 3,7 мг КОН/г, гидроксильным числом от 210 до 280 мг КОН/г.

На основе разработанных продуктов гликолиза ПЭТ получены ненасыщенные полиэферы с кислотным числом от 68 до 100 мг КОН/г. Все синтезированные ненасыщенные олигоэферы растворимы в стироле.

Подобраны и оптимизированы рецептуры получения ненасыщенных полиэфирных композиций на основе разработанного олигоэфирполиола и 40 масс.% стирола, которые отверждаются под действием системы из 0,5% изооктаната кобальта и 2% перекиси этилметилкетона.

#### Литература

1. Plohl O. et al. Fragmentation of Disposed Plastic Waste Materials in Different Aquatic Environments // *Chemical Engineering Transactions*. 2022. V. 94. P. 1249–1254.
2. Аликин М.Б., Муравский А.А., Панфилов Д.А., Дворко И.М., Лавров Н.А. Получение олигоэфирполиолов из вторичного полиэтилентерефталата // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. №6. С. 32–38. DOI 10.31044/1994-6260-2022-0-6-32-38. – EDN NQHNNKC.
3. Mahdi, F. Flexural, shear and bond strength of polymer concrete utilizing recycled resin obtained from post-consumer PET bottles / F. Mahdi // *Construction and Building Materials*. 2013. N44. P. 798–811.
4. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия // пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова СПб.: Профессия. 2006. 400 с.
5. Al-Sabagh, A.M., Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate / A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. N25(1). P. 53–64.
6. Chaudhary, S. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols / S. Chaudhary, P. Surekha // *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. N129(5). P. 2779–2788.
7. Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол и материалов на их основе с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пластические массы*. 2019. №9–10. С. 20–22.
8. Сторожек Г.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А., Лавров Н.А., Дворко И.М. Получение ненасыщенных полиэфирных смол с использованием вторичного полиэтилентерефталата // *Пластические массы*. 2023. №5–6. С. 41–43.

## Разработка модифицирующих добавок для эпоксидных олигомеров на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата

### Development of modifying additives for epoxy oligomers based on household waste polyethylene terephthalate

*А.Д. КУЛЕШОВА, М.Б. АЛИКИН, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО*

*A.D. KULESHOVA, M.B. ALIKIN, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO*

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

Представлена методика синтеза олигоэфирполиолов (ОЭП) и модифицированных смол, изучено влияние содержания ОЭП на динамическую вязкость, реакционную способность смол, физико-химические и механические свойства конструкционных материалов. Получены материалы на основе эпоксидно-диановой смолы, модифицированной гликолизированными продуктами. Установлено, что использование разработанных олигомеров с оптимальным содержанием в композиции в качестве модификаторов эпоксидно-диановой смолы приводит к увеличению некоторых характеристик получаемых материалов: эластичности, предела прочности и модуля упругости при статическом изгибе, жизнеспособности композиции. Использование продуктов гликолиза целесообразно, поскольку является перспективным способом переработки бытовых отходов полиэтилентерефталата, характеризующимся простотой синтеза, а также дешевизной и доступностью исходных компонентов, позволяющим повысить физико-механические свойства конструкционных материалов на основе эпоксидных смол, а также способствовать решению экологических проблем.

*Ключевые слова:* полиэтилентерефталат, гликолиз, эпоксидная смола, олигоэфирполиол, пеноэпоксиды

A method for synthesis of oligoester polyols (OEP) and modified resins is presented, the effect of the OEP content on the dynamic viscosity, reactivity of resins, physicochemical and mechanical properties of structural materials is studied. Materials based on epoxy-diane resin modified with glycolized products were obtained. It was found that the use of the developed oligomers with optimal content of epoxy-diane resin as modifier leads to an increase in some characteristics of the resulting materials: elasticity, tensile strength and elastic modulus at static bending, viability of the composition. The use of glycolysis products is advisable because it is a promising method for recycling of household waste polyethylene terephthalate. It is characterized by ease of synthesis, as well as low cost and availability of initial components, and makes it possible to increase the physical and mechanical properties of structural materials based on epoxy resins, as well as contribute to solving environmental problems.

*Keywords:* polyethylene terephthalate, glycolysis, epoxy resin, oligoesterpolyols, epoxy foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-42-44

Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТ) создают значительные экологические проблемы во всем мире, количество образующихся из-за длительного разложения пластика отходов с каждым годом только увеличивается. ПЭТ широко используется в производстве изделий бытового потребления: пластиковых бутылок, упаковки, текстиля. В связи с этим в России ежегодно генерируется порядка 800 тысяч тонн отходов [1]. В 2018 году был утвержден паспорт национального проекта «Экология», что позволило активно исследовать и разрабатывать новые технологии переработки полимерных отходов [2]. Простая технология переработки ПЭТ является существенным его преимуществом по сравнению с другими видами полимерной упаковки. Она может быть осуществлена термическим, механическим и химическим методами.

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных смол широко применяются в качестве конструкционных материалов, герметизирующих составов, заливочных композиций. Основное их преимущество заключается в сочетании свойств: высокая адгезия, незначительная усадка, низкая тепло- и электропроводность, коррозионная и химическая стойкость, высокие физико-механические характеристики. К главным минусам относятся относительно высокая стоимость эпоксидной смолы и ее вязкость, которая обуславливает сложность работы с ней.

Для решения проблемы высокой вязкости эпоксидной смолы применяют специальные разбавители. В настоящее время на российском рынке представлены активные разбавители марок ЭФГ, УП-624, модифицированные смолы марок КДА, К-153А. Дина-

мическая вязкость этих смол в 4,5–5 раз ниже, чем у эпоксидной смолы ЭД-20. Низковязкие смолы применяются для изготовления покрытий, стеклопластиковых и углепластиковых изделий, в качестве заливочных композиций для герметизации и изоляции в электротехнике.

Использование отходов вторичного ПЭТ для получения различных олигоэфирполиолов, которые далее можно совмещать с реакционноспособными полимерами для создания новых композиционных материалов, позволит в значительной мере как уменьшить количество отходов ПЭТ, так и создать новые дешёвые конкурентоспособные материалы.

Процесс получения гидроксилсодержащих продуктов деструкции проводили в реакторе с мешалкой объёмом 1 л. Температурный режим выбирали, исходя из температуры кипения многоатомного спирта, при этом температура синтеза не превышала 250°C. Процесс проходил при непрерывном перемешивании в инертной среде в течение 4 ч после растворения ПЭТ. В качестве гидроксилсодержащих органических соединений были выбраны диэтиленгликоль (ДЭГ, ГОСТ 10136–2019, Россия), триэтиленгликоль (ТЭГ, ТУ 2422-075-05766801-2006, Россия). Мольное соотношение ПЭТ к гликолю составило 1:6. В качестве катализатора использовали ацетат цинка (ГОСТ 5823–78, Россия) в количестве 0,5% от суммарной массы загружаемых компонентов.

Были получены олигоэфирполиолы на основе диэтиленгликоля, триэтиленгликоля. В основном это жидкие продукты темнокоричневого цвета. После синтеза продукты фильтровали от

нерастворившегося ПЭТ и остаточного катализатора. Непрореагировавшую часть гликоля удаляли путем вакуумной перегонки.

Процесс модификации эпоксидной смолы ЭД-20 продуктами гликолиза вторичной переработки ПЭТ проводили в круглодонной колбе объемом 0,25 л, снабженной мешалкой, с непрерывным смешением компонентов в течение 1 часа при температуре 60–80°C. Разработанные модификаторы добавляли в количестве от 2 до 12 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы.

При определении динамической вязкости приготовленных композиций было установлено ее снижение при увеличении содержания разработанных олигоэфирполиолов (рис. 1). Малые дозировки позволяют уменьшать вязкость системы, не ухудшая при этом механических свойств материалов. Отсюда следует, что разработанный модификатор можно использовать в качестве разбавителя для эпоксидной смолы.

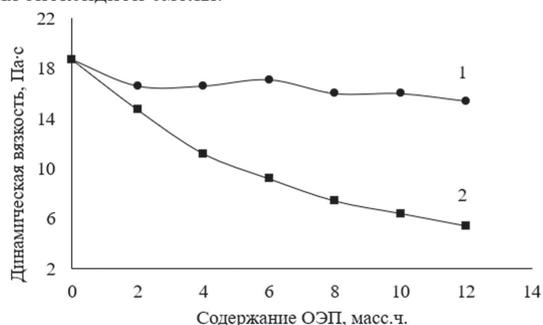


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной смолы от содержания ОЭП. 1 – на основе вторичного ПЭТ и диэтиленгликоля (ЩД), 2 – на основе вторичного ПЭТ и триэтиленгликоля (ПТ).

Дополнительно были приготовлены композиции, составы которых указаны в таблице 1, и определены значения их динамической вязкости. Измерение динамической вязкости осуществляли не менее трех раз с каждой пробой в соответствии с ISO 6721–10:2015 на реометре Anton Paar PHYSICA MCR 302 с измерительной ячейкой типа плоскость-плоскость, скорость вращения которой при исследованиях изменялась от 1 до 50 с<sup>-1</sup>. Образцы представляли собой вязкие жидкости и не проходили специальную обработку.

Таблица 1. Динамическая вязкость композиций.

Состав композиций, масс.ч.		Динамическая вязкость, Па·с
ЭД-20	Добавка	
100	0	18,7
	2,0 ТЭГ без нагрева	12,9
	2,0 ТЭГ с нагревом	11,7
	2,0 ОЭП без нагрева	15,1
	2,0 ОЭП с нагревом	14,7

Таким образом было определено, что именно звено триэтиленгликоля снижает динамическую вязкость всей композиции. Составы, приготовленные с использованием диэтиленгликоля, не показали значительного уменьшения вязкости системы, поэтому дальнейшие характеристики отвержденных и вспененных материалов в основном определяли на материалах, полученных на основе вторичного ПЭТ и триэтиленгликоля.

На основе композиций ЭД-20, модифицированных ОЭП с использованием триэтиленгликоля, получены и исследованы образцы пеноматериалов.

Микрофотографии поверхностей изготовленных пеноматериалов на основе модифицированных смол были сделаны с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Поры, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической. Анализ микрофотографий показал, что с увеличением содержания ОЭП в композиции увеличивается средний диаметр ячейки. Это можно объяснить явлением коалесценции, которая в первую очередь зависит от вязкости среды. Была определена зависимость динамической вязкости системы от содержания ОЭП.

Так как динамическая вязкость системы понижается при увеличении содержания ОЭП, происходит закономерное снижение плотности пеноматериалов. При добавлении свыше 8 масс.ч. ОЭП наблюдается повышение температуры, выделяемой в процессе реакции отверждения, что приводит к сокращению времени подъема пены, а кажущаяся плотность образцов увеличивается (рис. 3).

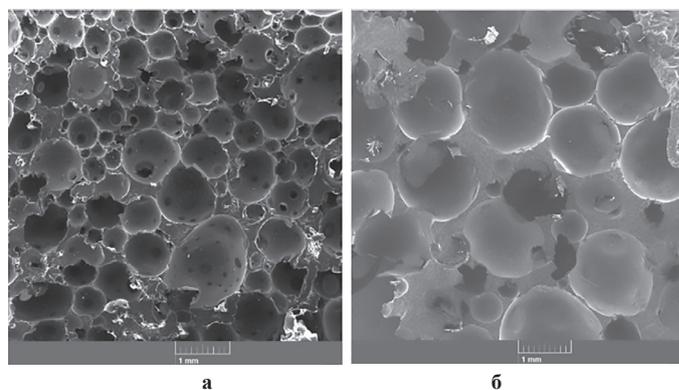


Рис. 2. Микрофотографии срезов образцов пеноматериала на основе смол с количеством модифицирующего ОЭП, масс.ч: а – 2; б – 8.

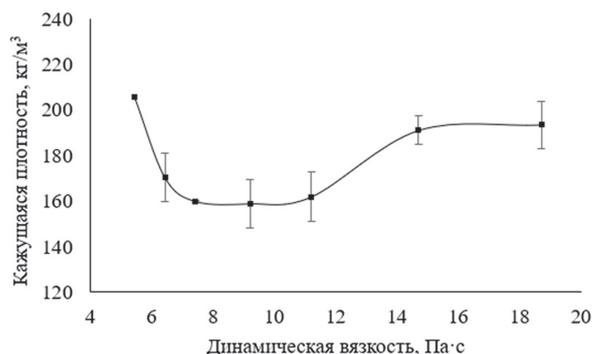


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности пенопласта от динамической вязкости композиции.

Встраивание в структуру смолы звеньев олигоэфирполиола приводит к увеличению межзвенового пространства, что сказывается на поведении пенопласта при сжатии, материал не разрушается во время испытаний при достижении 10%-ной деформации. На зависимости напряжение–деформация при сжатии у модифицированных образцов проявляется плато, характерное для эластичных материалов [3] (рис. 4).

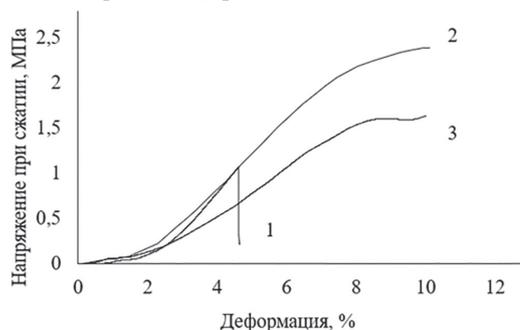


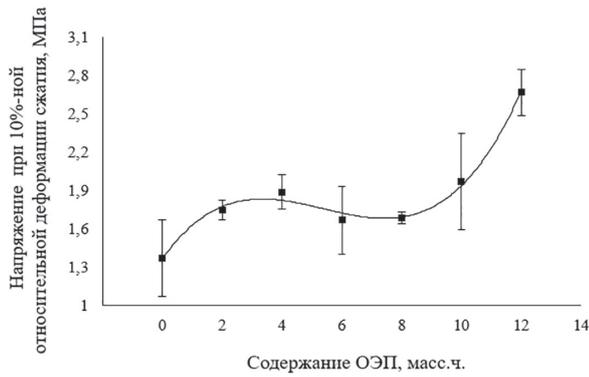
Рис. 4. Зависимость напряжение – деформация при сжатии пеноматериала на основе композиций ЭД-20:

1 – без модификатора; 2 – с 2 масс. ч. ПТ; 3 – с 8 масс. ч. ПТ.

При введении в эпоксидную смолу двух массовых частей ОЭП наблюдается рост прочности на сжатие, последующее его уменьшение связано с увеличением эластичности. На участке, соответствующем введению 8–12 масс.ч. модификатора, увеличение кажущейся плотности приводит к повышению устойчивости материала при сжатии (рис. 5). Для испытаний использовали не менее пяти образцов кубической формы с длиной ребра 30±0,3 мм. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.

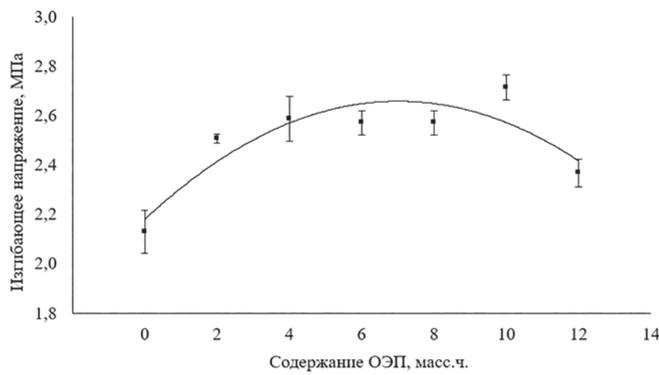
На рис. 6 видно увеличение изгибающего напряжения при максимальной нагрузке, это может быть обусловлено образованием минимального количества микродефектов в макроструктуре пеноматериалов, что привело к снижению внутренних напряжений в материалах и обеспечило повышение их прочности в процессе вспенивания и формирования модифицированных образцов. При добавлении свыше 10 масс.ч. модификатора происходит увеличение плотности, что непосредственно влияет на поведение материала при нагружении, он становится более жестким, и изгибающее напряжение при максимальной нагрузке

уменьшается. Что согласуется с выводами, сделанными ранее при рассмотрении характеристик процесса сжатия.



**Рис. 5.** Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия от содержания модифицирующего ОЭП на основе ТЭГ.

Для испытания использовали не менее пяти образцов в форме параллелепипеда шириной  $25 \pm 0,25$  мм, толщиной  $20 \pm 0,20$  мм, длиной  $120 \pm 1,2$  мм. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин.



**Рис. 6.** Зависимость изгибающего напряжения при максимальной нагрузке от содержания ОЭП на основе ТЭГ в композиции.

### Выводы

1. Методом сольволиза синтезированы и исследованы новые олигоэфирполиолы, полученные на основе взаимодействия вторичного полиэтилентерефталата и многоатомных спиртов. Полученные олигоэфирполиолы представляют собой жидкие продукты.
2. Разработанные олигоэфирполиолы использованы в качестве модификаторов эпоксидной смолы ЭД-20. Введение олигоэфирполиола на основе ПЭТ и ТЭГ в состав композиции в количестве 8 масс.ч. позволяет понизить динамическую вязкость системы с 18,7 до 7,4 Па·с.
3. Показана возможность использования разработанных модифицированных смол для получения эпоксидных пенопластов холодного отверждения. Такие пеноматериалы характеризуются кажущейся плотностью от 160 до 250 кг/м<sup>3</sup>, разрушающими напряжениями при сжатии от 1,4 до 2,7 МПа, при изгибе – от 2,0 до 2,7 МПа.

### Литература

1. Потребление вторичного полиэтилентерефталата в России выросло на 7%. URL: [https://plastinfo.ru/information/news/49456\\_05.05.2022/](https://plastinfo.ru/information/news/49456_05.05.2022/) (дата обращения 31.09.2023).
2. Паспорт национального проекта «Экология». URL: [https://www.mnr.gov.ru/upload/medialibrary/0bd/NP\\_EkologiyaPasport.pdf](https://www.mnr.gov.ru/upload/medialibrary/0bd/NP_EkologiyaPasport.pdf) (дата обращения 31.09.2023).
3. Чухланов, В.Ю. Газонаполненные пластмассы: Учебное пособие / В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. – Владимир: ВлГУ. 2008. 152 с.

## Патенты как показатель устойчивости отечественной продукции на российском рынке на примере редиспергируемых полимерных порошков

### Patents as an indicator of sustainability of domestic products in the Russian market on the example of redispersible polymer powders

С.Ю. ТУЗОВА, А.А. ПОЛЯКОВА, Е.О. КЛОЧКОВА

S.YU. TUZOVA, A.A. POLYAKOVA, E.O. KLOCHKOVA

ФГБУ Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС), Москва, Россия

FSBI «Federal Institute of Industrial Property» (FIPS), Moscow, Russia

touzova2000@mail.ru

В статье приводятся сведения в отношении статистики патентования в сфере составов и способов производства редиспергируемых полимерных порошков, демонстрируется, что патент – это прежде всего инструмент для извлечения прибыли, а патентные исследования являются механизмом для построения долгосрочных прогнозов в технологической нише. Обсуждаются основные ошибки российских патентообладателей при охране своих разработок и предлагаются пути их предупреждения. Предлагаются сравнительные примеры написания формулы изобретения, а также рассматриваются вопросы комплексной патентной охраны.

**Ключевые слова:** редиспергируемый полимерный порошок, изобретение, полезная модель, патент, патентование, внедрение, инновация, исследования и разработки, коммерциализация продукта

The article provides information regarding patenting statistics in the field of compositions and methods of production of redispersible polymer powders. It is demonstrated that a patent is primarily a profit-making tool, and patent research is a mechanism for making long-term forecasts in a technological niche. The main mistakes of Russian patent holders when protecting their developments are discussed and ways to prevent them are proposed. Comparative examples of claim writing are offered, and issues of comprehensive patent protection are also discussed.

**Keywords:** redispersible polymer powder, invention, utility model, patent, patenting, implementation, innovation, research and development, product commercialization

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-45-49

#### Введение

В настоящее время Россия оказалась в сложной экономической ситуации в связи с уходом с рынка иностранных компаний, санкционными запретами на продажу критически важных технологий и продуктов, разрывом технологических и логистических цепочек производства. В условиях жестких экономических санкций необходимость импортозамещения обуславливает крайнюю востребованность современных высокотехнологичных отечественных продуктов.

Создание нового продукта, как и усовершенствование уже существующего, требует тщательного исследования имеющейся на настоящий момент технической информации по лидирующим на рынке продуктам. Исследования могут проводиться в сфере информации как из научно-технических журналов, так и по национальным и международным патентным базам данных. Если публикациям в научных журналах уделяется традиционно большое внимание, то патентная информация является недооцененным активом. В статьях научных журналов преимущественно излагаются теоретические принципы получения того или иного продукта, а также описывается влияние ряда факторов на его характеристики, в то же время в патентных документах фиксируются практические аспекты получения продукта и оцениваются фактические величины внешних параметров, обуславливающих те или иные характеристики продукта. Известно [1], что до 80% технической информации может быть обнаружено только в патентах и не упомянуто в других информационных источниках. К такой информации в патентных документах прежде всего относятся данные по практическим аспектам технического исполнения патентуемой разработки (составы, технологии получения, конструкторские особенности и т.д.).

Следует отметить, что столь подробное описание различных вариантов исполнения разработки, с множеством технических де-

талей и аспектов, их взаимосвязи с конечными характеристиками продукта раскрывается только в патентных документах. Иностранные компании, имея длинную историю становления и ведения патентного дела, хорошо осознают ценность патентов, с одной стороны, для их изучения при планировании новой разработки, а с другой – в качестве механизма регулирования рыночных отношений при получении патентных документов на собственные разработки для извлечения из них максимальной прибыли. Таким образом, вывод на рынок новых продуктов, как правило, сопровождается публикацией охраняющих их патентных документов, что обеспечивает возможность использования патентного исследования в качестве сильного аналитического инструмента для выявления тенденций как на уровне отдельных компаний (выявление их технических достижений, научно-технических возможностей и коммерческих интересов), так и на уровне стран в целом (анализ наличия технологического национального суверенитета) [2]. Патентные исследования позволяют выявить основные закономерности развития определенной отрасли в конкретной стране и установить как области технологического преимущества национальных разработчиков, так и наличие скрытых проблем отрасли.

#### Материалы и методы

В работе использовали общенаучные методы исследования. Информационный поиск осуществляли в базе Роспатента (выборка за 20 лет для изобретений и 10 лет для полезных моделей). Итоговая выборка патентных документов проводилась методом экспертной оценки сотрудниками отраслевых экспертных отделов ФИПС.

*Патентование новых разработок в области составов и технологий получения редиспергируемых полимерных порошков*

Редиспергируемые в воде полимеры представляют собой полимерные порошки, не растворимые в воде, но способные при комнатной температуре образовывать стабильные водные дисперсии.

Редиспергируемые в воде полимерные порошки (далее – РПП) обладают рядом несомненных достоинств: простотой применения (для получения дисперсии требуется только механическое перемешивание полимерного порошка в воде), нетоксичностью, пожаро- и взрывобезопасностью, стабильностью состава при хранении в условиях повышенных и пониженных температур. Ряд таких несомненных достоинств указанных полимеров обуславливает их широкое применение в строительстве, а также в некоторых других отраслях (материалы для полиграфии, удобрения, бытовая химия, фармацевтика и пр.). В строительной отрасли РПП используются для получения сухих строительных смесей на основе неорганических вяжущих (цементов, шпатлевок, клеев, кладочных и штукатурных смесей, наливных полов, редиспергируемых красок и т.д.). Введение РПП в состав сухих строительных смесей значительно улучшает устойчивость материалов к сползанию, эластичность покрытия, адгезию, стойкость к истиранию, водостойкость, морозостойкость, а также снижает водопоглощение.

Несмотря на то, что содержание РПП в сухих строительных смесях 3–15%, затраты на РПП зачастую составляют до 80% от всех затрат на сырье в таких смесях [3]. Учитывая объем производства сухих строительных смесей в России, например, в 2022 г. – 15,4 млн тонн [4], потребность в РПП огромна. Мировыми лидерами в области РПП и материалов на их основе являются такие компании, как Wacker Chemie, BASF, DOW Global Technologies, ROHM & HAAS, Wacker Polymers, Henkel, Sika Technology (рис. 1). Показательно распределение коммерческих интересов (стран производства и рынков сбыта) лидеров-патентообладателей, определенных по действующим патентам на изобретения и полезные модели – в основном это европейские страны, США, Китай и Индия (рис. 2).

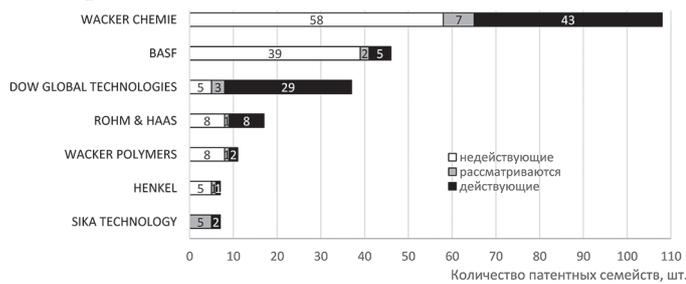


Рис. 1. Мировые лидеры в области РПП и материалов на их основе.

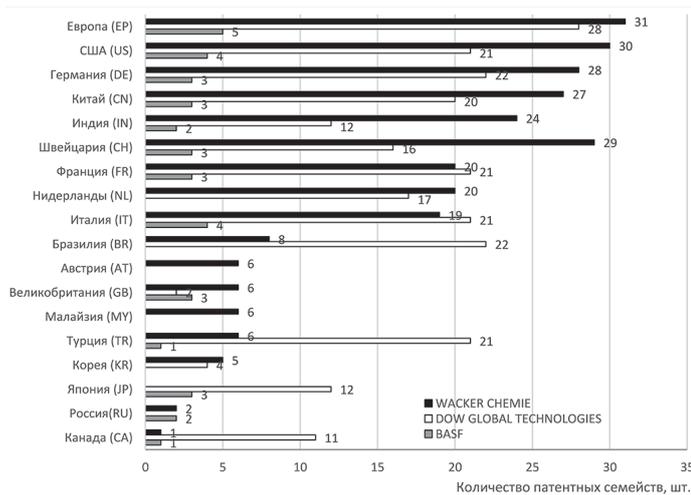


Рис. 2. Основные рынки коммерческих интересов лидеров-патентообладателей, определенные по действующим патентам, в области РПП и материалов на их основе.

Не секрет, что подавляющее большинство РПП на российский рынок поставляется иностранными компаниями. Та же тенденция наблюдается и при патентовании в Российской Федерации составов и технологий получения РПП – большинство патентов принадлежит зарубежным патентообладателям. В течение длительного времени иностранные компании планомерно выходили на наш рынок со своими продуктами, что сопровождалось и практически ежегодным получением охранных документов на них (рис. 3), в то время как российские разработчики патентовались эпизодически

– к настоящему моменту 82% патентных документов в области составов и технологий получения РПП принадлежат иностранным компаниям. Таким образом, иностранные компании планомерно реализовывали стратегию захвата большого сегмента российского рынка в области РПП.

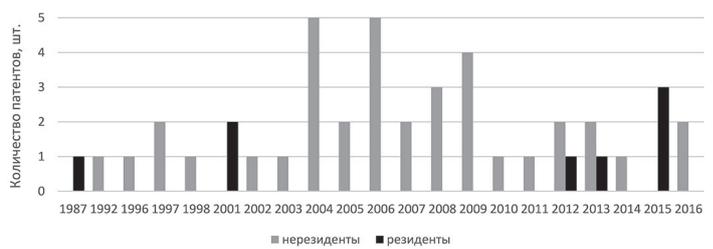


Рис. 3. Динамика патентования\* в РФ в области составов и технологий получения РПП (здесь и далее под резидентами подразумеваются российские патентообладатели патентов Российской Федерации на изобретения и полезные модели, под нерезидентами – иностранные патентообладатели патентов Российской Федерации).

\* После 2016 г. составы и технологии получения РПП в РФ не патентовались, однако патентовались составы и технологии получения строительных материалов, включающих РПП, что выходит за рамки анализа данной статьи.

Большая часть патентов на составы и технологии получения РПП резидентов принадлежит ВУЗам и НИИ, а иностранными патентообладателями, в основном, являются коммерческие компании (рис. 4). Не секрет, что в ряде случаев исследователями из отечественных вузов и НИИ получают патенты на свои разработки вследствие требуемой отчетности при получении грантов или субсидий, а также в качестве доказательства новизны и практической значимости результатов исследований при защите кандидатских и докторских диссертаций. В результате разработчики не придают большого значения тому, что и как патентовать, поскольку подобные запатентованные разработки практически никогда не коммерциализуются, что подтверждается отсутствием совместного патентования вузов/НИИ с производственными предприятиями, имеющими финансы и опыт для производства и вывода продукта на рынок, и отсутствием зарегистрированных договоров о передаче права на объекты интеллектуальной собственности, что отражает слабо налаженный механизм трансфера технологий. В то же время иностранные разработчики, получая патент на свой коммерчески успешный продукт, выходят с ним на российский рынок и налаживают каналы сбыта товара. Как демонстрирует рис. 5, в основном на российский рынок с РПП и материалами на их основе вышли такие известные компании, как Wacker, Akzo Nobel, Basf, Henkel и др., уже давно и хорошо зарекомендовавшие себя качеством своих продуктов во всем мире (следует отметить, что данные компании являются также и лидерами рынка РПП во всем мире, рис. 1). Конкурировать с подобными компаниями достаточно трудно, в особенности не имея сильной правовой охраны своего продукта. Так, например, немецкая компания Wacker Chemie при выводе своих продуктов на российский рынок с 1998 г. по 2006 г. получила 14 российских патентов для их всесторонней охраны (рис. 5).



Рис. 4. Патентование различных групп патентообладателей в Российской Федерации за 30 лет.

Следует отметить, что наиболее активно на российском рынке представлены РПП, производимые немецкими компаниями, что подтверждается и преимущественным занятием целевых рыночных ниш патентами немецких разработчиков и производителей (рис. 6).

Однако, несмотря на активное занятие российских рыночных ниш зарубежными патентообладателями, практически 71% патентов является недействующими, что позволяет беспрепятственно копировать описанные в неподдерживаемых патентах продукты и

технологии с целью их воспроизводства на российской территории. Однако на этом пути присутствуют определенные опасности. Так, в то время как российские компании будут заниматься копированием имеющихся незащищенных зарубежных продуктов (РПП, добавок к ним, оборудования для их получения и т.д.), иностранные компании продолжают совершенствовать свои разработки и выводить их на рынок, что может сделать неконкурентоспособными (технически устаревшими) скопированные из неподдерживаемых патентов продукты. Таким образом, прямое копирование может быть лишь экстренной мерой восполнения освободившихся продуктовых ниш.

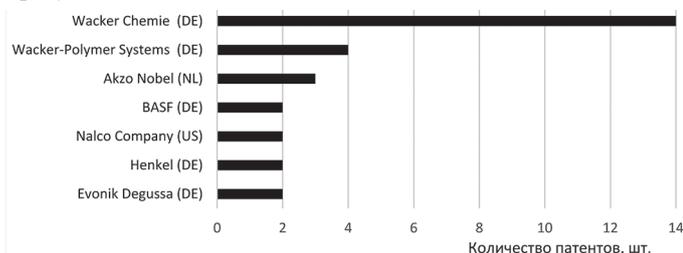


Рис. 5. Патентная активность лидеров-нерезидентов на территории Российской Федерации за 30 лет.

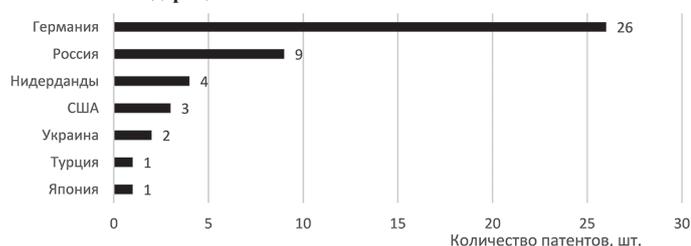


Рис. 6. Патентообладатели в РФ по странам происхождения за 30 лет.

Другим перспективным до недавнего времени путем для российских компаний являлось производство РПП по лицензии иностранных правообладателей. Но в связи с санкционным давлением на российскую промышленность у российских компаний, выпускающих РПП по лицензии, появляется значительный риск прекращения деловых взаимоотношений со стороны западных партнеров и отзыва лицензий на использование запатентованных иностранных технологий.

В связи с вышеизложенным вызывает опасение, что четыре основных российских производителя РПП (ООО «Кубань-Полимер», АО «Пигмент», АО «ГК Полипласт» и ООО «Велкомс+») не имеют собственных патентов в РФ, касающихся составов и технологий получения РПП. В случае, если указанные компании выпускают собственные незапатентованные продукты, секрет производства которых поддерживается в режиме «ноу-хау», велик шанс на копирование коммерчески успешного продукта конкурентами, поскольку охрана технического решения в режиме «ноу-хау» является более уязвимой по сравнению с патентной охраной. Как в российской, так и в мировой юридической практике нередки случаи утечки конфиденциальной технической информации ввиду промышленного шпионажа, разрыва отношений с партнерами-учредителями производства, перехода сотрудников на работу к конкурентам или просто изучения конкурентами интересующего их незапатентованного продукта, купленного на рынке, с привлечением высокоточных научных методов анализа или путем его разбора по частям (если дело касается оборудования). Закономерным результатом подобной утечки информации будет являться несанкционированное воспроизведение успешного продукта конкурентами. В случае разглашения конфиденциальных сведений о «ноу-хау» или независимого открытия сведений благодаря параллельным разработкам конкурентов уже невозможно будет запретить использование своего технического решения третьим лицам. Во всех вышеописанных ситуациях заимствования чужого изобретения периодически случаются и прецеденты, когда при воспроизведении чужого продукта конкуренты успевают еще и запатентовать эту разработку и в дальнейшем запрещают первоначальным авторам использовать их собственное изобретение. К такому развитию событий разработчикам, не запатентовавшим свой продукт, необходимо быть готовым и понимать финансовые риски подобной ситуации.

С другой стороны, если российские разработчики и запатентовали свой продукт, то это делается не всегда с целью создания при помощи патента механизма по извлечению прибыли при коммерциализации: как показывает опыт, в большинстве случаев для российских разработчиков при патентовании собственных продуктов важен сам факт патентования (т.е. получение патента), а не уровень патентной охраны продукта, которая по сути и обуславливает создание инструмента управления финансовыми потоками при реализации продукта. При такой стратегии патентования своих разработок продукты становятся коммерчески непривлекательны для производителей, поскольку российские патенты резидентов достаточно легко «обойти», и наличие собственно патента как такового не играет какой-либо значительной роли в рыночных отношениях между производителями конкурентных продуктов.

У зарубежных компаний стратегия вывода продукта на рынок другая – для них важно именно качество патентной охраны своих продуктов. Данная разница в целях получения патента обуславливается большим опытом использования патента и большей судебной практикой зарубежных компаний в правовой охране своих разработок. В качестве доказательства верности данного тезиса можно привести пример выбора объекта охраны российскими и зарубежными патентообладателями. Так, иностранные разработчики, выходя на рынок со своими продуктами, предпочитают выбирать в качестве объекта патентной охраны «продукт» (т.е. состав/материал, конструкцию какого-либо устройства/детали и т.д.) как наиболее легко отслеживаемый с целью выявления несанкционированного использования. Объект «способ» (т.е. технологии получения/изготовления/извлечения, способы эксплуатации/диагностики оборудования и т.д.) иностранные компании предпочитают охранять в виде «ноу-хау», поскольку использование запатентованных технологий получения/изготовления на чужом предприятии достаточно сложно установить (рис. 7). В то же время российские разработчики выбирают в качестве объекта патентной охраны в равной мере как «продукт», так и «способ» (рис. 7).

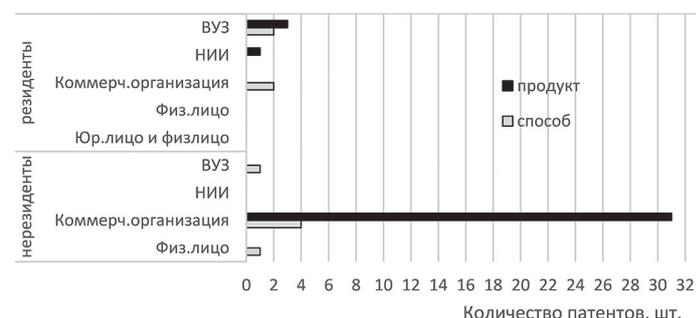


Рис. 7. Объекты патентования российских и иностранных разработчиков за 30 лет.

Следует обратить внимание и на построение верной стратегии патентования разработок, которая обуславливает получение максимальной прибыли от технологических и коммерческих преимуществ продукта, что позволит компании долго сохранять свои позиции на рынке. Так, запатентовав свой основной продукт, не следует забывать о патентовании второстепенных (поддерживающих его) технологий и продуктов, а также, в дальнейшем, при разработке модификаций или технологическом развитии этих продуктов также своевременно их патентовать.

Рассмотрим стратегию патентования на примере фирмы Wacker-Chemie GmbH, являющейся одним из лидеров в области релаксируемых полимерных материалов. Патентный портфель фирмы в области составов и технологий получения РПП составляет порядка 95 патентов.

Релаксируемые полимерные порошки были впервые получены в лабораториях WACKER в 1957 году и практически сразу, в конце 50-х годов, фирма начинает патентовать составы и технологии их получения. В настоящее время фирма продолжает разрабатывать релаксируемые полимерные порошки под узкие прикладные задачи, и способы получения релаксируемых полимеров патентуются с учетом передовых технологических методов. Так, например порядка двадцати патентов Wacker-Chemie относятся к химическим модификациям полимеров, состав которых был запатентован ранее.

Основное количество патентов можно отнести к композициям редиспергируемых полимеров и способам получения композиций (порядка 30 патентов), а также к применению редиспергируемых полимеров и их композиций в различных областях (порядка 35 патентов).

Стратегия патентования выстроена следующим образом.

На первом этапе патентуются составы РПП и способы их получения. На следующем этапе, по мере разработки новых модификаций РПП, происходит их патентование, причем, судя по тому, что большинство РПП модифицировано соединениями кремния, такая модификация явилась наиболее удачной с точки зрения коммерциализуемости.

Следует отметить, что патентование композиций на основе указанных полимеров происходит постоянно в течение всего анализируемого периода.

Параллельно новым составам способы получения РПП также продолжают патентоваться по мере совершенствования технологий, и, вероятно, с учетом окончания срока действия патентов на продукт – на эту мысль наводит возобновление активного патентования способов получения РПП после 2006 года.

Так, например, на территории Российской Федерации:

1996 – подается заявка на состав полимера с гидрофобизирующей добавкой (патент RU 2141983 C1);

1997–1998 – заявка на состав защитных коллоидов и состав композиций РПП с этими коллоидами (патенты RU 2171813 C2 и RU 98118234 A);

2005 – заявка на состав РПП с защитным коллоидом и гидрофобизирующей добавкой (патент RU 2371450 C2) и заявка на применение РПП в строительных материалах (патент RU 2368583 C2);

2006–2007 – патентуются различные составы РПП с модификаторами, вводимыми для увеличения адгезии (патент RU 2417234 C2), редиспергируемости, текучести, стойкости к слеживанию (патенты RU 2339592 C2, RU 2434894 C2), гидрофобности (патент RU 2425001 C2), снижению дефектности поверхности у сухих строительных смесей (патент RU 2411261 C2);

2008 и 2012 – заявки на улучшение технологического процесса получения РПП (патенты RU 2471810 C2, RU 2459833 C2, RU 2573024 C2, RU 2570660 C2).

Необходимо подчеркнуть, что применение указанных полимеров также патентуется равномерно по времени, но с учетом приоритетов времени: если в 1990-х и 2000-х годах патентовались варианты применения в виде различных связующих и модификаторов сухих строительных смесей, то позже стали защищаться патентами способы применения в смесях для получения биоразлагаемых изделий, для очистки воды, для порошковых красок.

Однако и при верной стратегии патентования основополагающим является качество составления формулы изобретения, поскольку именно она определяет объем прав при судебных процессах о несанкционированном использовании чужих разработок. При составлении формулы изобретения необходимо обратить особое внимание на следующие моменты [5]:

- необходимо описать новый продукт с учетом возможных вариантов выполнения (составов, отдельных деталей, частей, конструкций и т.д.), со всеми возможными модификациями и предположительными усовершенствованиями в перспективе (и не забывать, что ключевые трудно выявляемые компоненты предпочтительно оставлять в режиме «ноу-хау»!);

- необходимо описать новую технологию со всеми возможными диапазонами режимов/стадий/процессов/форм производства и т.д., с учетом всех потенциально допустимых ее модификаций в перспективе (и не забывать, что ключевые трудно выявляемые режимы технологии предпочтительно оставлять в режиме «ноу-хау»!);

- необходимо использовать характеристики продукта/индикаторы технологии, которые легко выявить при отслеживании нарушения прав, и которые не будут зависеть от типа прибора, на котором получены;

- при использовании в составе разработки реагентов/продуктов определенной торговой марки стараться не указывать марку, а раскрывать состав такого продукта широким классом соединений;

- предпочтительно защищать разными патентами варианты состава продукта, варианты технологий его получения и варианты приме-

нения продукта, поскольку комплексное патентование в виде пула патентов в отношении одной технологии позволяет существенно усилить правовую охрану, так как оспорить пул патентов конкурентам будет крайне затруднительно;

- необходимо получить патентную охрану на все содержащиеся в разработке потенциально охраноспособные компоненты/части/объекты разработки, которые могут быть воспроизведены третьими лицами при ознакомлении с новой разработкой;

- патент действует на территории того государства, в котором выдан, таким образом, если предполагается продвижение разработки в другие страны, целесообразно задуматься о зарубежном патентовании (обычно получают патенты стран-рынков сбыта продукта, стран, где производится продукт (части продукта), стран, где находятся основные конкуренты и стран, где закупается основное сырье/комплектующие).

Как уже указано выше, вопрос об использовании чужого изобретения (полезной модели) решается в рамках сопоставительного анализа формулы изобретения и признаков спорного продукта (Ст. 1358 ГК РФ п. 3 [6]), и учету подлежат все признаки, приведенные в независимом пункте формулы изобретения. Таким образом, очевидно, что чем меньше признаков в независимом пункте и шире степень их обобщения, тем эффективнее охрана запатентованного технического решения (безусловно, при этом важно учитывать и предшествующий уровень знаний). Пример излишне детализированного описания устройства можно продемонстрировать на одной из следующих формул изобретения: «Способ получения редиспергируемого полимерного порошка, состоящий в том, что в исходный компонент – каучук – добавляют стабилизатор и перемешивают, отличающийся тем, что в качестве каучука используют каучук СКИ-3, модифицированный винилхлоридом в присутствии 70%-ного водного раствора гидропероксида трет-бутила при массовом отношении каучука к винилхлориду 95:5, а в качестве стабилизатора – неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-10, которое берут в количестве 2 мас.% в расчете на каучук. Полученную смесь выдерживают 1–2 часа при температуре 18–20°C, после чего высушивают распылительной сушкой». Техническим результатом данного изобретения являлось повышение редиспергируемости полимера.

В данной формуле изобретения выявлены следующие уязвимые формулировки:

1. В формулу включены конкретные марки каучука и поверхностно-активного вещества (СКИ-3 и ОП-10). Очевидно, что для технологии производства полимера торговые марки каучука и поверхностно-активного вещества не имеют значения. Для усиления патентной охраны можно предложить заменить марку каучука и поверхностно-активного вещества указанием их химической природы (класса соединений, которые могут быть использованы в данной технологии).

2. В формуле указано конкретное соединение класса пероксидов – гидропероксида трет-бутила. Исходя из технологии процесса получения, можно предположить, что в данном случае для достижения результата могут быть использованы и иные пероксиды, а гидропероксид трет-бутила является лишь частным случаем. Таким образом, при использовании другого пероксида, патент может быть обойден конкурентами. В связи с этим в формуле изобретения предпочтительно указывать признак «пероксид» вместо «гидропероксид трет-бутила» с указанием нескольких возможных пероксидов.

3. В формуле изобретения используются точечное соотношение компонентов:

- каучука к винилхлориду 95:5. Данное соотношение предпочтительно заменить диапазонами соотношений, поскольку при массовом отношении каучука к винилхлориду 94:6 требуемый результат, вероятно, тоже может быть достигнут. Таким образом, в случае использования диапазона, близкого к указанному, третьи лица, используя соотношение 94:6, не будут нарушать патент;

- 2% неионогенного ПАВ. Как и в предыдущем случае введение ПАВ в количестве, близком к указанному (например, 2,1%), не нарушает патент. Предпочтительно указывать диапазон количества вводимого ПАВ;

- 70% водного раствора. Как и в предыдущем случае, использование гидропероксида трет-бутила с концентрацией, выходящей за

указанную в меньшую или большую сторону, не нарушает патент. Предпочтительно указывать диапазон концентраций.

4. В формуле изобретения указан узкий температурный диапазон получения продукта (18–20°C). Представляется целесообразным расширить температурный диапазон, как в меньшую, так и в большую стороны (что, в свою очередь, может повлечь и необходимость расширения временного диапазона) для усиления патентной охраны технологии.

5. В формуле изобретения указывается процесс высушивания полимера методом распылительной сушки. В то же время, в описании отмечено, что для получения продукта может использоваться как распылительная сушка, так и сублимационная сушка, сушка в псевдооживленном слое или термическая сушка с последующим измельчением. Таким образом, в формуле изобретения предпочтительно указать признак «сушка» вместо «распылительная сушка».

6. В формуле изобретения отсутствует комплексная охрана разработки с использованием объектов разного вида:

- рассматриваемая формула изобретения защищает исключительно процесс производства, что целесообразно только в том случае, если патентуют новый способ получения известного коммерческого продукта. В случае, если получен новый по составу продукт (например, иная химическая структура, состав компонентов, состав/толщина/количество слоев многослойной частицы порошка и т.д.), представляется целесообразным запатентовать также и состав продукта;

- в описании патента охарактеризована новая модификация устройства для сушки продукта распылением, но она не получила правовую охрану. В случае, если устройство имеет какие-либо конструктивные особенности для реализации процесса сушки, это можно было бы подробнее раскрыть в описании и получить также патент на объект – устройство для осуществления способа сушки распылением.

В качестве примера надежной охраны можно продемонстрировать формулу изобретения патента другого производителя:

«1. Редиспергируемый водорастворимый полимерный порошок, содержащий

- до 95 вес.% по меньшей мере одного модифицированного натурального латекса,

- от 0 до 50 вес.% по меньшей мере одного защитного коллоида,

- от 2 до 70 вес.% по меньшей мере одного наполнителя и/или агента, предотвращающего спекание, а также

- необязательно дополнительные добавки;

с характеристикой в вес.% на основе общей массы композиции полимерного порошка и в каждом случае с добавлением до 100 вес.%, где модифицированный натуральный латекс получают:

- путем смешивания натурального латекса с по меньшей мере одним радикальным инициатором и/или окисляющим агентом или  
- путем смешивания и взаимодействия натурального латекса с по меньшей мере одним мономером ненасыщенного олефина и с по меньшей мере одним радикальным инициатором.

2. Способ получения полимерного порошка по п. 1, отличающийся тем, что модифицированный натуральный латекс получают путем смешивания натурального латекса с по меньшей мере одним радикальным инициатором и/или окисляющим агентом и последующей сушки:

- где сушка представляет собой распылительную сушку, сублимационную сушку, сушку псевдооживленного слоя или термическую сушку и

- где смешивание выполняют в присутствии по меньшей мере одного водорастворимого органического полимерного защитного коллоида, одного ионного коллоида, который является частично растворимым или не растворимым в воде и/или одним полимером, растворимым в щелочи.

3. Применение полимерного порошка по п. 1 в качестве добавки в композициях строительного материала, предпочтительно в композициях строительного материала в порошковой форме.

4. Композиция строительного материала, содержащая полимерный порошок по п.1 и по меньшей мере одно минеральное связующее вещество».

Очевидно, что охраняемый объем формулы изобретения данного производителя гораздо шире, так как защищен не только способ получения продукта, но и сам продукт, а также его применение и композиция строительного материала с его использованием. Шире охарактеризованы и компоненты композиции – не марками, которые могут быть различными в разных странах и даже у разных производителей при одинаковой химической природе. Количества компонентов указаны в виде диапазонов. Некоторые компоненты приведены с указанием содержания компонента «по меньшей мере одного», что подразумевает также использование различных смесей компонентов. Описание ингредиентов на уровне функции, например, «защитный коллоид», «наполнитель и/или агент, предотвращающий спекание», также позволяет существенно увеличить объем правовой охраны.

Как следует из вышеизложенного, получение качественной патентной охраны на отечественные коммерциализируемые разработки позволит не только обезопасить успешные разработки от копирования и создать высокоэффективный инструмент по извлечению из них максимальной финансовой прибыли, но и, в свою очередь, сформировать национальный технологический суверенитет, что позволит обеспечить рынок отечественными продуктами, независимыми от импортных поставок.

#### Выводы

Вывод нового продукта на рынок всегда связан с большим количеством рисков, и надежная патентная охрана позволяет как нивелировать часть рисков, так и сделать продукт более привлекательным для рынка и инвесторов, что позволит извлечь из него максимальную прибыль.

Анализ патентной активности показал, что для насыщения рынка отечественными РПП предпочтительна коллаборация между крупнейшими научными центрами, имеющими научно-техническую базу для разработки качественного продукта, и производственными предприятиями, имеющими финансы и компетенции в его производстве и выводе на рынок.

Продуманная стратегия управления правовой охраной создаваемых отечественных РПП должна сопровождать разработки на протяжении всего срока их существования, что позволит своевременно и успешно занимать целевые рыночные ниши и насыщать экономику отечественными продуктами.

#### Литература

1. Why researchers should care about patents// European Commission (DG Research) and the European Patent Office. 2007. p. 2. URL: [https://ec.europa.eu/invest-in-research/pdf/download\\_en/patents\\_for\\_researchers.pdf](https://ec.europa.eu/invest-in-research/pdf/download_en/patents_for_researchers.pdf)
2. Тузова С.Ю., Эриванцева Т.Н., Скудро М.И., Лысков Н.Б., Сальников М.Ю., Никитина И.Б., Терешкина Е.В., Блохина Ю.В., Рентеева А.Н. Прорывные технологии и их влияние на общество // Патенты и лицензии. Интеллектуальные права. 2023. №9. С. 1–18
3. Карабут Л. А. Редиспергируемый порошкообразный минерально-полимерный материал для модификации минеральных вяжущих систем//Диссертация на соискание уч. степени к.т.н., Сиб. гос. автомобильно-дорожная акад. Челябинск. 2003. 148 с.
4. За 2018–2022 гг производство сухих строительных смесей в России увеличилось на 62%: с 9,6 до 15,4 млн т. Электронный ресурс URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/14039/>
5. Эриванцева Т.Н. Патентная стратегия или Как сделать так, чтобы интеллектуальная собственность работала. Москва: ПЛАНЕТА, 2021. 136 с.
6. Гражданский кодекс Российской Федерации – часть четвертая (с изм. на 5 декабря 2022 года, редакция, действующая с 29 июня 2023 года). М.: АБАК, 2023. 768 с.

## Учет влияния давления на проницаемость газов через полимерные мембраны

Accounting for the effect of pressure  
on the permeability of gases through polymer membranesА.А. АСКАДСКИЙ<sup>1,2</sup>, А.В. МАЦЕЕВИЧ<sup>1</sup>A.A. ASKADSKY<sup>1,2</sup>, A.V. MATSEEVICH<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup> Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия<sup>1</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia<sup>2</sup> National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

andrey@ineos.ac.ru

Предложена расчетная схема для анализа влияния давления на проницаемость различных газов через полимерные мембраны. Расчетная схема основана на предложенном уравнении, в котором энергия активации процесса проницаемости снижается при действии давления по степенной зависимости. Адекватность расчетной схемы проверена на примере проницаемости CO<sub>2</sub> через мембраны на основе полиимидов. Найдено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по увеличению проницаемости с ростом давления. Работоспособность схемы также проверена на примере трех полиимидов для двух случаев – роста и немонотонного изменения проницаемости. Проанализировано снижение проницаемости и отсутствие зависимости от давления.

**Ключевые слова:** проницаемость газов через мембраны, влияние давления на проницаемость, энергия активации процесса, полиимиды, полиамидоимиды, межмолекулярные взаимодействия

The calculation scheme is proposed for analyzing the effect of pressure on the permeability of various gases through polymeric membranes. The calculation scheme is based on the proposed equation, in which the activation energy of the permeability process decreases under the action of pressure according to a power law. The adequacy of the calculation scheme was verified on the example of CO<sub>2</sub> permeability through polyimide-based membranes. A good agreement was found between the calculated and experimental data on the increase in permeability with increasing pressure. The performance of the scheme was also tested using the example of three polyimides for two cases – growth and non-monotonic change in permeability. The decrease in permeability and the absence of dependence on pressure are analyzed.

**Keywords:** permeability of gas through membranes, effect of pressure on permeability, process activation energy, polyimides, polyamidoimides, intermolecular interactions

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-50-52

Полимерные мембраны активно используются для решения различных задач газоразделения. Различными авторами предложено несколько расчетных схем, с помощью которых возможно прогнозирование газопроницаемости полимеров [1–5]. Например, схемы Robeson с соавт. [2], Park и Paul [3], Рыжих с соавт. [4] предназначены для предсказания транспортных свойств полимеров различных классов. Для прогнозирования транспортных свойств полиимидов предназначены лишь две схемы – Velioğlu с соавт. [1] и Алентьева с соавт. [5]. Эти схемы разрабатывались с использованием различных наборов данных и метрик для оценки ошибок, что затрудняет сравнительный анализ их точности.

В работе [6] была предложена расчетная схема для анализа влияния химического строения полимерных мембран на проницаемость. В этой расчетной схеме учитывалось не только химическое строение полиимидов и полиамидоимидов, но и температура. Уравнение для расчета проницаемости в [6] выглядело следующим образом:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $P_0$  – константа,  $\Delta E$  – энергия активации процесса проницаемости,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Величину  $\Delta E$  описывали соотношением

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,

$\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента сетчатого полимера,

$\sum_i \Delta E_i^{**}$  – энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергий взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп, которые вызывают диполь-дипольные взаимодействия или водородные связи.

Поскольку в литературе в основном имеются данные по проницаемости полиимидов для CO<sub>2</sub>, нами было проведено решение избыточной системы уравнений, построенных на основе (2) для системы полиимид/CO<sub>2</sub>. Всего было использовано 210 уравнений, решение которых привело к значениям атомных констант и параметров, описывающих специфические межмолекулярные взаимодействия, показанным в таблице 1.

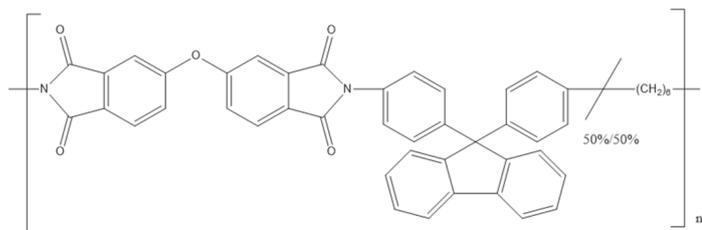
В данной работе сделана попытка учесть влияние давления на проницаемость газов. На основании большого количества проведенных различными авторами экспериментов общее уравнение (1) преобразовано к виду

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E - \gamma P_*^n}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $\gamma$  – константа,  $P_*$  – давление,  $n$  – показатель степени.

Таким образом, энергия активации процесса проницаемости снижается по степенной зависимости от давления. Это приводит к увеличению проницаемости с ростом давления. Приведем примеры расчета влияния давления на проницаемость. Один из таких примеров основан на работе [7], в которой получена зависимость

проницаемости углекислого газа CO<sub>2</sub> от давления для полиимида следующего химического строения

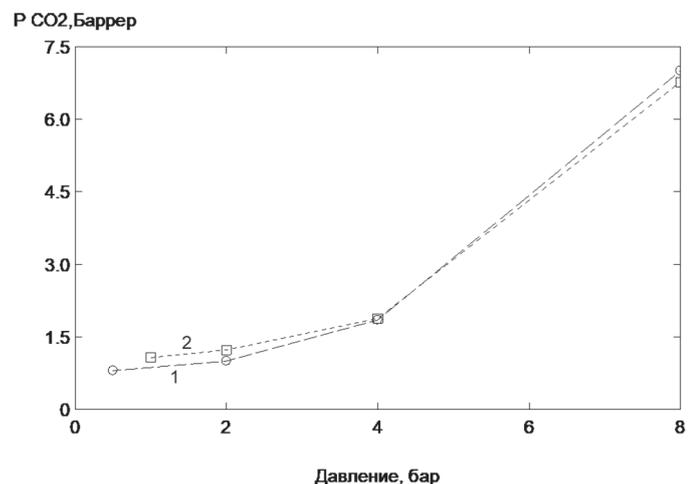


Для этого полиимида величина  $\ln P_0$  в уравнении (3) равняется 6,4, а величины  $n = 1,6$  и  $\gamma = -0,261$ .

Эта зависимость показана на рис. 1. Хорошо видно согласие расчетных данных с экспериментальными.

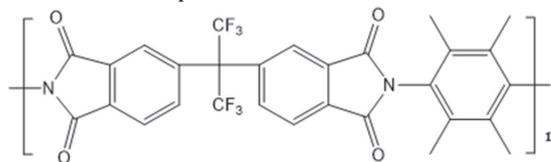
**Таблица 1. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия.**

Углерод	1	$\Delta E_C^{**}$	-297,77
Водород	2	$\Delta E_H^{**}$	224,80
Кислород	3	$\Delta E_O^{**}$	45,22
Азот	4	$\Delta E_N^{**}$	-418,19
Сера	5	$\Delta E_S^{**}$	107,72
Фтор	6	$\Delta E_F^{**}$	-59,82
Хлор	7	$\Delta E_{Cl}^{**}$	-423,28
Диполь-дипольное взаимодействие SO <sub>2</sub> -группы	8	$\Delta E_d^{**}$	47,19
Ароматический цикл (скелет) в основной цепи	9	$\Delta E_{ar.c,b}^{**}$	1605,28
Ароматический цикл (скелет) в боковой цепи	10	$\Delta E_{ar.c,s}^{**}$	892,94
Пара-замещение	11	$\Delta E_{p-s}^{**}$	-42,31
Мета-замещение	12	$\Delta E_{m-s}^{**}$	294,11
Орто-замещение	13	$\Delta E_{o-s}^{**}$	-753,20
Диполь-дипольное взаимодействие за счет имидной группы	14	$\Delta E_{d-i,gr}^{**}$	1551,57
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CH <sub>3</sub> -группы	15	$\Delta E_{d,CH_3}^{**}$	-325,76
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CF <sub>3</sub> -группы	16	$\Delta E_{d,CF_3}^{**}$	183,79
Диполь-дипольное взаимодействие за счет CO-группы	17	$\Delta E_{d,CO}^{**}$	699,85
Диполь-дипольное взаимодействие за счет Cl-группы	18	$\Delta E_{d,Cl}^{**}$	870,48
Диполь-дипольное взаимодействие за счет F-группы	19	$\Delta E_{d,F}^{**}$	0
Водородная связь за счет NHCO группы	20	$\Delta E_{h-nhco}^{**}$	667,60
Предэкспоненциальный сомножитель	21	$\ln P_0$	6,3757

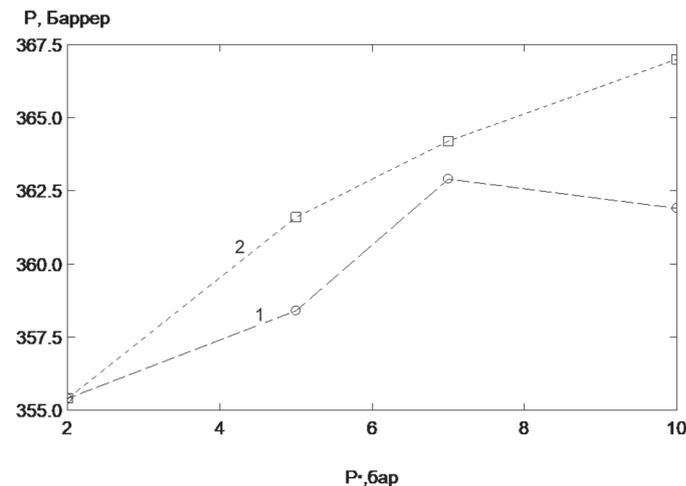


**Рис. 1. Зависимость проницаемости полиимида по CO<sub>2</sub> от давления:** 1 – экспериментальная зависимость, полученная в работе [7]; 2 – расчетная зависимость, полученная по уравнению (3).

Другой пример зависимости проницаемости от давления, показывающий увеличение проницаемости гелия с ростом давления, имеется в работе [8]. Измерение проведено для полиимида следующего химического строения:

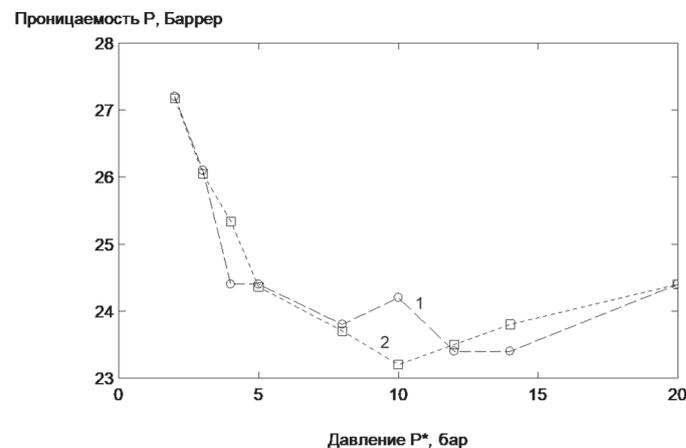


Для этого полиимида величина  $\ln P_0$  в уравнении (3) равняется 7,4, а величины  $n = 0,091$  и  $\gamma = 0,482$ . Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия, имеются в работе [6]. Расчеты показывают, что проницаемость по гелию увеличивается с ростом давления, как это изображено на рис. 2, причем расхождение расчетных величин с экспериментальными лежит в интервале 0–1,4%.



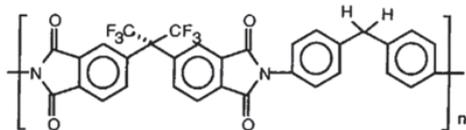
**Рис. 2. Зависимость проницаемости полиимида по гелию от давления:** 1 – экспериментальная зависимость, полученная в работе [8]; 2 – расчетная зависимость, полученная по уравнению (3).

Таким образом, предложенная расчетная схема позволяет оценивать барьерные свойства мембран на основе химического строения полимера, причем оценивается газопроницаемость с учетом как температуры, так и давления. Следует заметить, что на практике зависимости проницаемости от давления могут носить не только возрастающий характер, но и убывающий с образованием минимума. Это объясняется тем, что при действии давления, с одной стороны, проницаемость усиливается, а с другой стороны – происходит схлопывание микропор, в результате чего проницаемость снижается.



**Рис. 3. Зависимости проницаемости CO<sub>2</sub> от давления для полиимида 6FDA-MDA:** 1 – экспериментальная зависимость, 2 – расчетная зависимость.

Приведем пример зависимости проницаемости от давления, который характеризует образование минимума на зависимости проницаемости  $P$  от давления  $P^*$  [9]. В работе [9] исследовали проницаемость по диоксиду углерода для полиимида 6FDA-MDA:



В случае, когда зависимость проницаемости от давления имеет убывающую и возрастающую части, следует для каждой части воспользоваться аналогичным уравнением (3), но содержащим разные параметры  $\gamma$  и  $n$ . Проведенный нами анализ показал, что для убывающей части зависимости  $P$  от  $P^*$  действуют следующие параметры:  $\gamma = 2,346$ ;  $n = -0,128$ . Для возрастающей части –  $\gamma = 1,393$ ;  $n = 0,098$ . Зависимости, полученные в эксперименте и в расчете, показаны на рис. 3. Видно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

#### Благодарности

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00066, <https://rscf.ru/project/22-13-00066>.

Авторы благодарят Игоря Вадимовича Волгина за исправления и дополнения в статью.

#### Литература

1. Velioğlu, S.; Tantekin-Ersolmaz, S.B.; Chew, J.W. Towards the generalization of membrane structure-property relationship of polyimides and copolyimides: A group contribution study. // J. Memb. Sci. 2017, V. 543. pp. 233–254, doi:10.1016/j.memsci. 2017.08.042.
2. Robeson, L. A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers. // J. Memb. Sci. 1997. V. 132. pp. 33–54, doi:10.1016/S0376-7388(97)00031-8.
3. Park, J.Y., Paul, D.R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. // J. Memb. Sci. 1997. V. 125, pp. 23–39. doi:10.1016/S0376-7388(96)00061-0.
4. Ryzhikh, V., Tsarev, D.; Alentiev, A.; Yampolskii, Y.. A novel method for predictions of the gas permeation parameters of polymers on the basis of their chemical structure. // J. Memb. Sci. 2015. V. 487, pp. 189–198. doi:10.1016/j.memsci.2015.03.055.
5. Alentiev, A.Y.; Loza, K.A.; Yampolskii, Y.P. Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: Polyimides as alternating co-polymers. // J. Memb. Sci. 2000. V. 167. pp. 91–106. doi:10.1016/S0376-7388(99)00271-9.
6. Askadskii A.A., Matseevich A.V., Volgin I.V., and Lyulin S.V. Permeability of polyimide-based polymeric membranes with respect to helium. // Polym. Sci., Ser. 2023. A 65 (2), pp. 117–137.
7. Fateev N.N., Solomakhin V.I., Baiminov B.A., Chuchalov A.V., Sapozhnikov D.A., and Vygodskii Y.S.. Gas-Transport properties of Polyimides with Various Side Groups. // Polym. Sci., 2020. Ser. C 62 (2), pp. 274–280.
8. Wen-Hui Lin, Tai-Shung Chung. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes // Journal of Membrane Science. 2001. V. 186. pp. 183–193.



## Андрей Александрович Аскадский

10.04.1937 – 02.06.2024

заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор

заведующий лабораторией полимерных материалов

Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

консультант Научно-исследовательского института строительных материалов и технологий  
НИУ МГСУ

многолетний постоянный автор журнала "ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ"

После окончания в 1959 году строительного факультета МИИТ и в 1962 году РХТУ им. Д.И. Менделеева по специальности «Технология пластических масс» Андрей Александрович пришел на работу в ИНЭОС РАН, где и остался до самого последнего дня.

Область научных интересов Андрея Александровича была неохватна, перечислим только часть:

- разработка физического подхода для количественной оценки физических свойств линейных и сетчатых полимеров на основе их химического строения;
- экспериментальное исследование структуры и свойств теплостойких ароматических полимеров разных классов;
- разработка новых методов экспериментального и теоретического анализа релаксационных свойств полимерных материалов, получение полимеров нового типа – интерполимеров;
- получение и исследование электропроводящих полимерных материалов на основе теплостойких полимеров и элементоорганических соединений;
- создание градиентных композиционных полимерных материалов, обладающих переменным модулем упругости в пределах одного и того же материала и сохраняющих упругие (а не вязкоупругие) свойства в любой точке градиента;
- исследование структуры и свойств полиакриламидных гидрогелей медицинского назначения.

Андрей Александрович Аскадский был автором более 450 публикаций, включая 27 монографий (из них 8 монографий опубликованы за рубежом).

Вся жизнь Андрея Александровича – это бесконечная преданность науке и своему делу. Он воспитал не одно поколение целеустремлённых, квалифицированных молодых ученых. Под его руководством были подготовлены к защите 32 кандидатских и 5 докторских диссертаций.

Андрей Александрович был человеком разносторонних интересов, неиссякаемой творческой энергии, жизнелюбья, чуткости, отзывчивости и твердых принципов, прекрасным музыкантом, надёжным другом. *Светлая ему память...*