

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с сентября 2015 г.

Выходит один раз в квартал, один том в год

ГОМЕЛЬ • ИММС НАН БЕЛАРУСИ • 2025, ТОМ 11, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

Редакционная колонка – личное мнение

Денисова Ю. И., Кудрявцев Я. В. Реакция макромолекулярного кросс-метатезиса — инструмент для создания новых функциональных полимерных материалов	5
Бухаров С. Н., Тулейко А. С., Абед Н. С., Алексиев А. Инновационные экологически безопасные акустические материалы для защиты от шума в машиностроении и строительстве (обзор)	6
Глоба А. И., Егорова А. Л., Прокопчук Н. Р. Влияние состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства	17
Курносое А. С., Ольхов А. А., Маркин В. С., Косенко Р. Ю., Кучеренко Е. Л., Зернова Ю. Н., Тергышная Ю. В., Иорданский А. Л. Нетканые волокнистые материалы на основе полигидроксibuтирата и полилактида для селективной сорбции нефти из водной среды	26
Фомина Е. К., Климовцова И. А., Гринюк Е. В., Кудрявский Д. Л. Получение привитых сополимеров крахмала картофельного с гидрофильными акриловыми мономерами методом радикальной фронтальной полимеризации	37
Адериха В. Н., Дубровский В. В. Структура и механические свойства компатибилизированных композитов на основе полипропилена и стекловолокна	47
Винидиктова Н. С. Технологические аспекты формирования биоразлагаемых композиций на основе возобновляемого сырья	55
Омелюсик А. В., Шмелев А. В. Определение параметров модели деформирования тканевых стеклопластиков при одноосном квазистатическом растяжении	64

Шумская В. Ю., Брель Д. В., Стратанович В. А., Калинин Л. А., Иванов Л. Ф. Регулирование поверхностных свойств фильтрующих материалов с помощью полипараксилиленового покрытия	72
Шилько С. В., Дробьш Т. В., Сазанков А. П., Романович С. И. Оценка стабильности механических свойств конструкционных углекомполитов в условиях воздействия факторов космической среды	80
Научная хроника	
Институту леса Национальной академии наук Беларуси — 95 лет. Наука о полимерах — лесному хозяйству	87
Содержание тома 11 (2025)	91
Авторский указатель к тому 11, № 1–4	94

Подписано в печать 29.12.25. Формат 60×84¹/₈. Бумага DataCopy. Гарнитура Таймс.
Напечатано на ризографе. Усл. печ. л. 10,0. Тираж 99 экз. Заказ 11-25.

ИММС НАНБ, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32а. Регистрация № 1/244 от 25.03.14.

© ИММС НАН Беларуси

© Редакторы составители: Мышкин Н. К., Волнянко Е. Н., 2025

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS
STATE SCIENTIFIC INSTITUTION
V. A. BELYI METAL-POLYMER RESEARCH INSTITUTE
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

POLYMER MATERIALS AND TECHNOLOGIES

SCIENTIFIC-ENGINEERING JOURNAL

Published since September, 2015

Issued quarterly, one volume per year

GOMEL • MPRI NAS OF BELARUS • 2025, Vol. 11, No. 4

CONTENTS

Editorial corner – a personal view

Denisova Yu. I., Kudryavtsev Y. V. Macromolecular cross-metathesis reaction as a tool for creating new functional polymer materials	5
Bukharov S. N., Tuleika A. S., Abed N. S., Alexiev A. Innovative Eco-friendly Acoustic Materials for Noise Protection in Mechanical Engineering and Construction (A review)	6
Hloba N. I., Egorova A. L., Prokopchuk N. R. Effect of the composition of aqueous acrylic dispersions on their technological and operational properties	17
Kurnosov A. S., Olkhov A. A., Markin V. S., Kosenko R. Yu., Kucherenko E. L., Zernova Yu. N., Tertysnaya Yu. V., Iordanskii A. L. Non-woven fibrous materials based on polyhydroxybutyrate and polylactide for selective sorption of oil from aqueous	26
Fomina E. K., Klimovtsova I. A., Grinyuk E. V., Kudryavsky D. L. Synthesis of grafted copolymers of potato starch with hydrophilic acrylic monomers by radical frontal polymerization method	37
Aderikha V. N., Dubrovskii V. V. Structure and mechanical strength of compatibilized composites based on polypropylene and glass fibers	47
Vinidiktova N. S. Technological aspects of forming biodegradable compositions based on renewable raw materials	55
Amialiusik A. V., Shmeliov A. V. Determination of the parameters of the deformation model of fabric fiberglass resists under uniaxial quasi-static tension.....	64
Shumskaya V. Yu., Brel' D. V., Stratanovich V. A., Kalinin L. A., Ivanov L. F. Regulation of surface properties of filter materials using polyparaxylilene coating	72

Shil'ko S. V., Drobysh T. V., Sazankov A. P., Romanovich S. I. Mechanical properties stability of structural carbon composites under action of space environment factors	80
Scientific chronic	
The Institute of Forestry of the National Academy of Sciences of Belarus is 95 years old.	
Polymer science for forestry	87
Contents of volume 11 (2025)	91
Author index of volume 11, No. 1–4	94

Редакционная колонка — личное мнение

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-5-5

РЕАКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КРОСС-МЕТАТЕЗИСА — ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. И. Денисова, Я. В. Кудрявцев⁺

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИХНС РАН), Ленинский пр-т, 29, 119991, г. Москва, Россия

Технологии высокомолекулярных соединений опираются на широкий, но ограниченный круг мономеров, что приводит к поиску новых методов модифицирования уже известных полимеров. Изучение метатезиса олефинов (МО) получило Нобелевское признание и широкое применение при синтезе промышленных полимеров: полинорборнена (*Norsorex*, *Zeonex*), полиоктенамера (*Vestenamer*), полидициклопентадиена (*Telene*, *Metton*).

МО между макромолекулами долгое время рассматривали как побочный процесс полимеризации и подробно не изучали. В ИХНС РАН проведены исследования, расширившие фундаментальные представления о кинетике, механизме и строении продуктов реакции макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) [doi: 10.3762/bjoc.11.195], разработаны новые эффективные подходы к синтезу функциональных гомо- и сополимеров.

МКМ — макромолекулярная реакция обменного типа, которая может протекать в присутствии металлокарбеновых комплексов между практически любыми полимерами, обладающими С=C связями. Помимо полимеров, получаемых МО, круг реагентов включает в себя промышленно синтезируемые ненасыщенные полиуретаны, полиэферы, полиизопрен/полибутадиен, бутадиен-стирольные каучуки [doi: 10.1039/b818014h, doi: 10.1016/j.polymer.2014.10.001, doi: 10.1016/j.polymer.2017.10.008]. Нами впервые вовлечены в МКМ полинорборнены, полиалкенамеры, в том числе кремний- и кислородсодержащие, и полидиены [doi: 10.1134/S1811238219010132, doi: 10.1134/S1560090420060093, doi: 10.3390/polym13111756, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111264]. За счет обмена участками цепей образуются статистические мультиблок-сополимеры (СМБС), длина блоков в которых постепенно уменьшается со временем в процессе реакции.

МКМ является уникальным инструментом дизайна полимерных цепей [doi: 10.3762/bjoc.15.21]. С его помощью синтезируют новые СМБС, когда сополимеризация мономеров затруднена, например, из-за большой разницы в их реакционной способности (норборнен и циклоалкены) или неактивности в метатезисной полимеризации (диены). К достоинствам МКМ относится возможность контроля над строением

получаемого сополимера путем подбора условий проведения реакции, таких как состав исходной системы, концентрация катализатора, время взаимодействия реагентов. Сохраняющиеся С=C связи позволяют далее получать насыщенные аналоги полимеров, сшивать их или вводить дополнительные функциональные группы [doi: 10.3390/polym14030444].

МКМ активно изучают, решая задачи: направленное модифицирование промышленных полимеров и улучшение их свойств, например, совместимость в смесях и стабильность; синтез функциональных СМБС, сочетающих способность к самоорганизации и хорошие механические свойства. Устойчивость современных каталитических систем позволяет функционализировать СМБС на стадии синтеза гомополимеров, вместе с тем полученные гомо- и сополимеры можно направленно модифицировать путем полимераналогичных превращений [doi: 10.1039/D0PY01167C, doi: 10.1002/masr.202500002].

Исследования МКМ открывают широкие возможности для макромолекулярного дизайна функциональных материалов на базе промышленно доступных ненасыщенных полимеров. Контроль над строением цепи в ходе реакции позволяет создавать полимерные материалы с заранее очерченными свойствами, зависящими от заданной структуры и функциональности макромолекул. Перспективы направления: использование новых катализаторов, толерантных к воздуху и воде; проведение реакции в массе, в том числе в режиме одnoreакторного процесса, сочетающего метатезисную полимеризацию и МКМ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН.



Денисова Ю. И. — канд. хим. н., старший научный сотрудник



Кудрявцев Я. В. — член редколлегии, д-р физ.-мат. н., профессор РАН

⁺Автор, с которым вести переписку. E-mail: yar@ips.ac.ru

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-6-16

УДК 678:628.517.2:534.8.081.7

ИННОВАЦИОННЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ШУМА В МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ (ОБЗОР)

С. Н. БУХАРОВ¹⁺, А. С. ТУЛЕЙКО¹, Н. С. АБЕД², А. АЛЕКСИЕВ³

¹Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

²Государственное предприятие «Фан ва таракиёт» Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, ул. Мирзо Голиб, 7А, 100174, г. Ташкент, Узбекистан

³Институт механики Болгарской академии наук, ул. Академика Г. Бончева, бл. 4, 1113, г. София, Болгария

Цель работы — анализ наиболее актуальных направлений в области создания шумопонижающих композиционных материалов, используемых в машиностроении и строительной отрасли.

Общемировые тенденции свидетельствуют о том, что эффективные инновационные материалы для снижения структурной вибрации и шума могут быть созданы на основе компонентов с высоким показателем механических потерь в широком диапазоне температур и частот. К таким веществам относятся натуральные волокна (НВ) и различные биоразлагаемые природные линейные и разветвленные высокомолекулярные соединения (натуральный каучук, целлюлоза, полимеризующиеся смолы, крахмал и др.), имеющие сложный композиционный состав. НВ благодаря своим многочисленным преимуществам все более активно используются в составе полимерных композитов в различных областях применения, вытесняя использование как синтетических (полимерных), так и неорганических волокон. В то же время, несмотря на высокие звукопоглощающие свойства, использование НВ в составе акустических материалов имеет ряд недостатков, связанных с низким уровнем физико-механических свойств и стойкости к воздействию внешних факторов.

В последние десятилетия опубликовано большое количество научно-технических работ, демонстрирующих успешное применение нанотехнологий в самых разных областях, от техники до медицины. Применение нанотехнологий открывает возможности для создания материалов и конструкций с уникальными свойствами, включая вибропоглощающие, звукоизоляционные и звукопоглощающие характеристики. Наименее значимые результаты нанотехнологий достигнуты именно в области акустических материалов. Аддитивные технологии открывают новые возможности получения искусственных структур — акустических метаматериалов, обеспечивающих ранее недостижимые характеристики звукопоглощения в среднечастотном (250–1000 Гц) и низкочастотном (ниже 200 Гц) диапазоне при относительно небольшой толщине конструкции. В научной и технической литературе имеются примеры звукопоглощающих метаматериалов, реализованных по принципу резонаторов Гельмгольца, Фабри – Перо, мембранных поглотителей, резонаторов с разрезными трубками, метаповерхностных

⁺Автор для переписки. E-mail: sbuharov@tut.by

Для цитирования:

Бухаров С. Н., Тулейко А. С., Абед Н. С., Алексиев А. Инновационные экологически безопасные акустические материалы для защиты от шума в машиностроении и строительстве (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 6–16. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-6-16>

⁺Author for correspondence. E-mail: sbuharov@tut.by

For citation:

Bukharov S. N., Tuleika A. S., Abed N. S., Alexiev A. Innovatsionnye ekologicheski bezopasnye akusticheskie materialy dlya zashchity ot shuma v mashinostroenii i stroitel'stve (obzor) [Innovative Eco-friendly Acoustic Materials for Noise Protection in Mechanical Engineering and Construction (A review)]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 6–16. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-6-16>

структур, когерентных поглотителей и др. Рассмотрены преимущества и перспективы использования принципиально новых искусственных мета- и ауксетичных акустических материалов.

Ключевые слова: звукопоглощение, звукоизоляция, композиты, натуральные компоненты, нанонаполнители, ауксетики, метаматериалы.

INNOVATIVE ECO-FRIENDLY ACOUSTIC MATERIALS FOR NOISE PROTECTION IN MECHANICAL ENGINEERING AND CONSTRUCTION (A REVIEW)

S. N. BUKHAROV¹⁺, A. S. TULEIKA¹, N. S. ABED², A. R. ALEXIEV³

¹V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

²State Enterprise “Fan wa tarakkief” of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Mirzo Golib St., 7A, 100174, Tashkent, Uzbekistan

³Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., block 4, 1113, Sofia, Bulgaria

The aim of this work is to analyze the most current trends in the field of creating noise-reducing composite materials used in mechanical engineering and the construction industry.

Global trends indicate that effective innovative materials for reducing structural vibration and noise can be created based on components with high vibration damping ratio over a wide range of temperatures and frequencies. These components include natural fibers (NF) and various biodegradable natural linear and branched high-molecular compounds (natural rubber, cellulose, polymerizing resins, starch, etc.) with a complex composition. NF, due to their numerous advantages, are increasingly used in polymer composites in various fields of application, replacing the use of both synthetic (polymer) and inorganic fibers. At the same time, despite its high sound-absorbing properties, the use of NF in acoustic materials has a number of disadvantages associated with an insufficient level of physical and mechanical properties and resistance to external factors.

In recent decades, a large number of scientific and technical papers have been published demonstrating the successful application of nanotechnology in a wide range of fields, from engineering to medicine. The use of nanotechnology opens up opportunities for creating materials and structures with unique properties, including vibration-absorbing, sound-insulating and sound-absorbing characteristics. However, the least significant advances in nanotechnology have been achieved in the field of acoustic materials. Additive manufacturing opens up new possibilities for producing artificial structures—acoustic metamaterials—that provide previously unattainable sound absorption characteristics in the mid-frequency (250–1000 Hz) and low-frequency (below 200 Hz) ranges within a relatively thin structure. The scientific and technical literature describes successful examples of acoustic metamaterials implemented according to the principles of Helmholtz resonators, Fabry-Perot resonators, membrane absorbers, resonators with split tubes, metasurface structures, coherent absorbers, etc. The advantages and prospects of using fundamentally new artificial meta- and auxetic acoustic materials are considered.

Keywords: sound absorption, sound insulation, composites, natural components, nanofillers, auxetics, metamaterials.

Введение

Анализ наиболее актуальных тенденций в области создания материалов, предназначенных для снижения шума в машиностроении и строительной отрасли, показывает, что интерес к научным исследованиям и практическому использованию новых экологически безопасных акустических композитов непрерывно возрастает. Это связано с острейшей актуальностью стоящих перед современным обществом экологических проблем, в частности таких, как поиск новых источников возобновляемого сырья и материалов, управление ресурсами или защита окружающей среды от загрязняющих веществ и вредных физических факторов.

Одним из важнейших направлений при создании новых акустических материалов (АМ) является решение комплекса взаимосвязанных задач по разработке звукоизолирующих и звукопоглощающих композитов, эффективных в заданном диапазоне звуковых частот [1]. Различают АМ со звукопоглощающими и со звукоизоляционными свойствами [2, 3]. Звукопоглощающие АМ, как правило, обладают малой объемной плотностью. Их звукопоглощающая способность обусловлена пористой структурой и наличием большого числа сообщающихся между собой (открытых) пор. Звукопоглощающие АМ поглощают энергию звуковых волн, которые распространяются в них. Механизм поглощения звука заключается в преобразовании энергии звуко-

вых колебаний в тепловую энергию вследствие потерь на вязкое трение в капиллярах пор или необратимых потерь на деформацию волокнистой структуры материала. Основное отличие звукоизолирующих АМ от звукопоглощающих заключается в том, что они преимущественно отражают звук, и тем самым, препятствуют прохождению звука. Как правило, это материалы с относительно высокой плотностью 200–400 кг/м³. В определенном смысле к АМ можно отнести вибропоглощающие и виброизоляционные материалы [4]. В автомобильной и строительной промышленности общей задачей при создании вибро- и шумопоглощающих материалов является улучшение динамических механических свойств, связанных с диссипацией колебательной энергии волн за счет вязкого трения или необратимых потерь упругой деформации в компонентах структуры композиционного материала. Кроме того, для снижения интенсивности передачи колебательной энергии виброактивных источников от мест возникновения к местам звукоизлучения, т. е. для исключения так называемых «звуковых мостиков» или обеспечения «акустической развязки» используют материалы с соответствующими виброизоляционными свойствами. Таким образом, в соответствии с механизмом снижения звуковой энергии все АМ можно разделить на четыре основных класса, включающих звукопоглощающие, звукоизолирующие, вибропоглощающие и виброизолирующие АМ (рис. 1).



Рисунок 1 — Классификация акустических материалов, применяемых в машиностроении и строительстве, для снижения шума в звуковом диапазоне частот [1]

Fig. 1 — Classification of acoustic materials used in mechanical engineering and the construction industry to reduce noise in the audio frequency range [1]

Цель работы — анализ наиболее актуальных тенденций в области создания шумопоглощающих композиционных материалов, используемых в машиностроении и строительной отрасли.

Звукопоглощающие АМ на основе растительного сырья

Анализ общемировых тенденций и накопленный практический опыт, прежде всего в автомобильной промышленности, свидетельствует, что эффективные АМ для снижения вибраций и шума

могут быть созданы на основе компонентов (веществ) с высоким показателем механических потерь в широком температурном и частотном диапазоне. К числу таких веществ относятся растительные волокна и различные биodeградируемые натуральные линейные и разветвленные высокомолекулярные соединения (натуральный каучук, целлюлоза, полимеризующиеся смолы, крахмал, жидкость скорлупы орехов кешью и т. д.). За счет сложного композиционного состава возможно обеспечить комплекс акустических и эксплуатационных характеристик композитов на основе высокомолекулярных соединений природного происхождения и растительных волокон. Основными преимуществами композитов на основе природных компонентов являются экологичность, относительно низкая плотность и, как следствие, малый вес готовых изделий, простота использования и утилизации, а также возможность вторичной переработки.

Натуральные волокна благодаря своим многочисленным преимуществам все более активно используются в составе композиционных материалов в различных областях применения, вытесняя как синтетические (полимерные), так и неорганические волокна. При этом подавляющее большинство исследований в этом направлении посвящены механическим и технологическим свойствам композитов, и лишь немногие из них касаются оценке их акустических характеристик. Например, в работе [5] исследованы звукопоглощающие свойства эпоксидных композитов, армированных льняными волокнами и обнаружено, что они превосходят свойства композитов стеклоармированных композитов. Показано, что льняные волокна благодаря сочетанию достаточных высоких механических и звукопоглощающих свойств потенциально могут заменить композиты из стекловолокна из-за их минимального воздействия на здоровье человека и окружающую среду. В качестве важнейшего результата в работе [5] отмечается достижение коэффициента звукопоглощения 0,095–0,110 для однонаправленного льняного композита на основе эпоксидной смолы и 0,100 для поперечно-слоистой системы лен–эпоксидная смола.

Композиты, содержащие натуральные волокна, могут быть менее дорогими, обеспечивая требуемые эксплуатационные показатели, при этом экологически более совершенными заменителями композитов на основе неорганических волокон, особенно в тех областях, где важно звукопоглощение. Другими важнейшими преимуществами композитов на основе природных компонент являются относительно невысокая плотность и, как следствие, малый вес готовых изделий, простота утилизации и возможность рециклинга. К числу традиционно используемых природных компонентов, получивших наибольшее распространение при создании акустических композитов, относятся волокна льна, конопли, джута, кенафа, кокосовое волокно, камыш, солома и др. [6–10]. Конкретный тип используемого натурального волокна зависит как от требуемых фи-

зических, механических и акустических свойств конечных изделий, так и от наличия местного сырья.

В ряде случаев, композиты на основе натуральных волокон обеспечивают лучший баланс физико-механических и акустических характеристик по сравнению с аналогичными материалами на основе химически синтезированных (искусственных) полимеров и волокон. Так, например, в работах [11–14] показано, что звукопоглощающие свойства композитов на основе волокон бамбука, кенафа, люфы, финиковой пальмы, кокоса, чайного листа, конопли и тростника выше чем у аналогичных композитов на основе полипропиленовых и полиэфирных волокон.

Тем не менее, АМ на основе натуральных волокон имеют ряд недостатков и критических моментов, связанных, прежде всего, с высоким влагопоглощением (гидрофильностью), низкой огне- и биостойкостью. Натуральные волокна состоят из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, которые активно впитывают влагу из воздуха, что приводит к изменению размеров (разбуханию) изделий из этих материалов. При намокании связь между натуральными волокнами и полимерной матрицей ослабевает, что ведет к расслоению и резкому падению механических характеристик. Постоянное присутствие влаги внутри композита создает среду для развития грибков и бактерий. Растительное сырье легко воспламеняется. Композиты на его основе требуют введения большого количества антипиренов (добавок, препятствующих горению), что приводит к нежелательному увеличению плотности, снижает звукопоглощение и существенно повышает себестоимость.

В технологическом плане для достижения достаточного уровня физико-механических свойств конечных изделий отмечаются такие недостатки, как необходимость в дополнительной химической обработке волокна (силанизация, мерсеризация), применение дорогостоящих связующих агентов (компатибилизаторов). Технологические сложности включают также факторы сезонности и географии [6]. Свойства хлопка, льна или конопли зависят от условий выращивания, качества почвы, климата и времени сбора. В отличие от химических и минеральных волокон свойства композитов на основе природного сырья могут варьироваться от партии к партии.

Среди недостатков АМ на основе натуральных волокон можно также указать тот факт, что повышенный спрос на композиты из натурального волокна в промышленном секторе может нести определенные риски для безопасности окружающей среды за счет чрезмерно высоких объемов культивирования и потребления ценного растительного сырья, традиционно востребованного в текстильной отрасли промышленности. Таким образом, рациональным можно считать сбалансированный подход к выбору компонентов, основанный на использовании малоценных природных материалов и сельскохозяйственных отходов, например, непрямого короткого льняного волокна (костры), лозги риса, лозги гречихи и т. п. в сочетании с малым относи-

тельным содержанием связующего полимера, модифицированного высокоэффективными функциональными добавками и нанонаполнителями (наночастицы, нановолокна и нанотрубки различной химической природы).

Анализ доступных литературных источников и собственный опыт использования фиброгранулярного сырья растительного происхождения, а также биомассы в качестве базовых компонентов для акустических композитов показывает, что шелуха риса [15–17] и гречихи [18–21] позволяют формировать открыто-пористую структуру композита низкой плотности, обладающего малым сопротивлением потоку воздуха. Это, в свою очередь, является необходимым условием высоких звукопоглощающих свойств и, следовательно, может рассматриваться в качестве перспективного сырья для АМ. В работе [20] предложены акустические композиционные материалы на основе модифицированной эпоксидной смолы, наполненной гречневой шелухой. Результаты акустических измерений в импедансной трубе показали, что коэффициент звукопоглощения композитов зависит от плотности материала и демонстрирует локальный максимум, величина которого смещается в область низких частот с ростом плотности. Образцы с плотностью 400 кг/м^3 и 500 кг/м^3 показали максимальное значение коэффициента звукопоглощения (рис. 2). По результатам исследований [21] авторами предложен способ получения градиентной структуры композита (рис. 3), сочетающего одновременно высокие характеристики звукопоглощения и звукоизоляции. Разработанный градиентный материал характеризуется нормальным коэффициентом звукопоглощения 0,6–1,0 и абсолютным значением звукоизоляции более 60 дБ в диапазоне частот 50–6400 Гц (рис. 4).

Применение нанотехнологий для создания АМ

В машиностроении и строительстве серьезные научные усилия в последние годы сосредоточены на разработке принципиально новых АМ на основе нанотехнологий и принципов конструирования акустических метаматериалов. В работе [22] изучено влияние слоистого силикатного наномодификатора (монтмориллонит) на динамомеханические, механические и звукоизоляционные свойства нанокompозитов на основе эпоксидной смолы, используемой в составе многослойных шумопоглощающих структур. Показано, что введение в эпоксидную смолу 5 мас.% нанонаполнителя в качестве функционального наполнителя позволяет повысить показатель потерь при прохождении (величину звукоизоляции) до 58 дБ, что на 36 дБ больше по сравнению с исходным образцом такой же толщины. Позже к практически аналогичным результатам пришли авторы работы [23], изучавшие влияние синтезированных золь-гель методом полых нанотрубок диоксида кремния на механические и акустические свойства эпоксидных нанокompозитов. В работе [24] исследованы акустические характеристики копористых

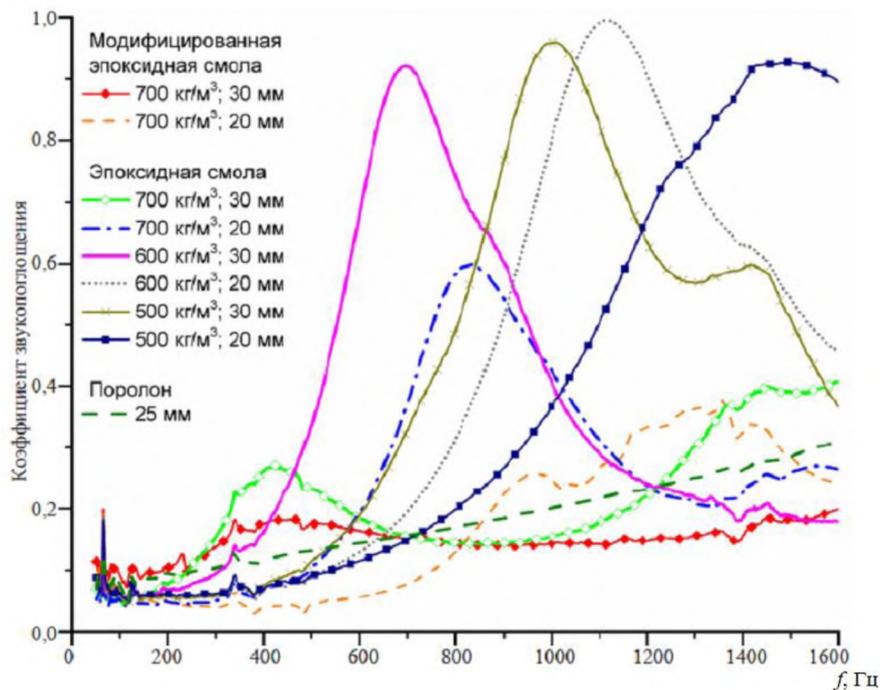


Рисунок 2 — Нормальный коэффициент звукопоглощения композитов на основе эпоксидной смолы, наполненной гречневой лузгой различной плотности и толщины [20]

Fig. 2 — Sound absorption coefficient of composites based on buckwheat husk and epoxy resin of different density and thickness [20]



Рисунок 3 — Градиентная структура композита на основе гречневой лузги и модифицированной эпоксидной смолы, обеспечивающего комбинированные акустические свойства звукопоглощения и звукоизоляции [21]

Fig. 3 — Gradient structure of the composite based on buckwheat husk and modified epoxy resin, providing combined acoustic properties of sound absorption and sound insulation [21]

композитов из ячеистого материала толщиной 1,6 мм, содержащего наполнители (графен, нанотрубки полидиметилсилоксана), улучшающие поглощение низкочастотных звуковых волн.

Максимальные значения коэффициента звукопоглощения составляют более 0,7 на частотах от 100 Гц до 200 Гц, что значительно превосходит звукопоглощение композитов, изготовленных из обычных используемых углеродных пен и микроперфорированных панелей. В работах [25–31] исследуются акустические свойства композитов, модифициро-

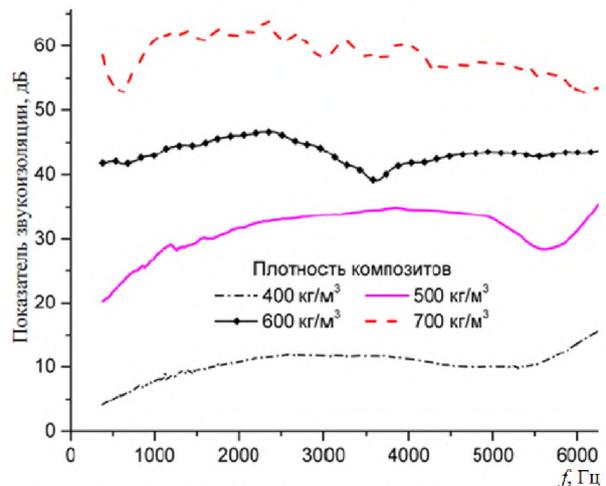


Рисунок 4 — Показатель звукоизоляции композитов на основе эпоксидной смолы, наполненной гречневой лузгой различной плотности и толщины [20, 21]

Fig. 4 — Transmission loss of composites based on buckwheat husk and epoxy resin of different density and thickness [20, 21]

ванных нановолокон, нанозерен и наномембран. Композиты, изготовленные на основе смеси полиуретана и полиметилметакрилата, образующие взаимопроницающие полимерные сетки, и поверхностно-модифицированные наноглиной, предложены в работе [32]. Известны также материалы, содержащие наноглину в композитах на основе пьезокерамики и силиконовой смолы [33, 34]. Во всех перечисленных исследованиях отмечается положительная роль введения наномодифицирующих наполнителей как эффективного способа улучшения акустических характе-

ристик композитов, как в части звукопоглощения, так и в звукоизоляции.

Нанотехнологии открывают принципиально новые возможности для создания широкого спектра новых композитов и структур с уникальными и нетрадиционными свойствами, в том числе звукоизолирующими и звукопоглощающими. Однако, несмотря на то, что за последние два десятилетия в мире издано большое количество научно-технической литературы, посвященной нанотехнологиям, и имеются примеры их успешного применения в различных областях от инженерии до медицины, наименее значимые результаты в применении нанотехнологий достигнуты именно в области АМ [35, 36].

Акустические метаматериалы (АММ)

Современный этап развития АМ, в первую очередь, благодаря развитию и внедрению аддитивных технологий (методов 3D-печати), характеризуется появлением принципиально нового подхода к формированию искусственных метаструктур, обеспечивающего ранее не достижимые показатели звукопоглощения в области средних (250–1000 Гц) и низких (ниже 200 Гц) частот при относительно малой толщине материалов [37–38]. В отличие от традиционных акустических материалов, для которых характеристики физических свойств могут принимать только положительные значения, метаструктура может обеспечить физико-механические характеристики среды не только положительных, но и отрицательных значений. Именно эта особенность позволяет АММ проявлять различные физические эффекты, которые можно использовать для управления распространением звука необычными способами. Существует большое разнообразие АММ, реализующих в зависимости от решаемых задач и назначения (звукопоглощение, отражение, акустическая визуализация и т.д.) принципиально различные физические механизмы управления акустическими свойствами. Предложено множество применений АММ, включая идеальные поглотители, акустические диоды, топологические системы, акустические черные дыры, линзы для субдифракционной визуализации и акустической фокусировки и другие. В научно-технической литературе описаны образцы звукопоглощающих метаматериалов, реализованные на принципах резонаторов Гельмгольца [39–42], Фабри – Перо [43, 44], мембранных поглотителей [45, 46], расщепленной трубы (*split-tube resonators*) [47], метаповерхностных структур [48–51] когерентных поглотителей [52, 53] и др. Общим характерным недостатком всех перечисленных резонансных подходов является узкая полоса рабочих частот, в которой эффективны такие искусственные поглотители. Для преодоления этого недостатка предложено несколько способов, например, за счет:

- объединения элементарных ячеек с разными пиками поглощения в многослойные акустические системы с набором вложенных микрошелевых поглотителей [54, 55];

- объединения набора элементарных ячеек с разными структурными параметрами в одном слое [50, 56–60];

- использования спирально-пространственных резонаторов со слоем сверхтонкого губчатого покрытия [61];

- использования резонаторов со слабым резонансом и когерентной связью [62];

- использования резонаторов с нелокальными характеристиками [48, 58];

- использования двойных разрезных кольцевых резонаторов [63].

В разрабатываемых нами АММ применены лабиринтные спирально-пространственные резонаторы (рис. 5), позволяющие достичь предельно высоких значений коэффициента звукопоглощения, близких к 1,0, в наиболее востребованном диапазоне рабочих частот 500–2000 Гц. Важнейшее преимущество разрабатываемых АММ состоит в том, что предложенные решения позволяют реализовать предельно высокую акустическую эффективность при недостижимых для традиционных материалов (вспененные полиуретаны, ячеистые резины, нетканые материалы и др.) соотношениях толщины к длине поглощаемых звуковых волн.

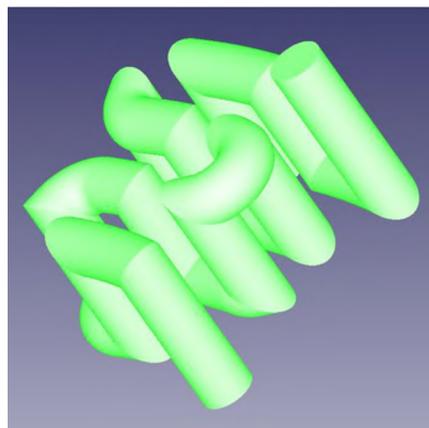


Рисунок 5 — Элементарная структура спирально-пространственного резонатора [43, 44]

Fig. 5 — Elementary structure of a spiral-spatial resonator [43, 44]

Ауксетичные АММ

Разновидностью АММ являются так называемые ауксетичные материалы (ауксетитики), имеющие отрицательные значения коэффициента Пуассона и, как следствие, обладающие особыми деформационными свойствами, реализующие целесообразные, адаптивные реакции на эксплуатационные воздействия (силовые, температурные, вибрационные, акустические и др.) [64–66]. Отличительными свойствами ауксетитиков являются высокая объемная сжимаемость и сдвиговая жесткость, чем объясняется тот факт, что в ауксетичных пористых материалах коэффициент звукопоглощения и модуль потерь значительно выше, по сравнению с традиционными пеноматериалами, при равных значениях пористости и плотности [67]. Сравнение характеристик

звукопоглощения пористых материалов на основе обычного пенополиуретана и пористых ауксетиков с вогнутой формой ячеек показало, что ауксетичный материал обладает повышенными звукопоглощающими свойствами в низкочастотном диапазоне до 1500 Гц, однако при более высоких частотах коэффициент звукопоглощения ауксетика не превышает 0,7 [68, 69].

Таким образом, различные комбинации метаструктур, в том числе реализующие ауксетичные свойства, имеют значительный потенциал для улучшения звукопоглощающих характеристик разрабатываемых акустических композитов. В настоящее время известно, что подобные решения уже запатентованы и используются корпорацией «Rolls-Royce» для улучшения акустической эффективности деталей интерьера автомобилей премиум класса [70]. В то же время сложность конструкции и связанная с этим низкая технологичность вышеперечисленных мета- и ауксетичных материалов в значительной мере сдерживает их дальнейшее практическое применение [71]. Поэтому создание высокоэффективных широкополосных акустических и метаматериалов с относительно простой структурой, удовлетворяющих требованиям к таким показателям как, в первую очередь, толщина; кажущаяся плотность; механическая прочность и технологичность, остается важной нерешенной задачей и представляет интерес для дальнейших исследований.

Выводы

Анализ общемировых тенденций в области композиционных полимерных АМ, применяемых, в первую очередь, в автомобилестроении и строительной отрасли, показывает сохранение устойчивого спроса на создание и расширение ассортимента акустических (вибро- и шумопонижающих) композитов. Наиболее востребованные АМ — это композиты, эффективные в низкочастотной области звукового диапазона; многослойные и с градиентной плотностью; с увеличенным температурным диапазоном эксплуатации как в низкой, так и в высокотемпературной области; с улучшенными показателями теплоизоляции; обладающие повышенной прочностью, атмосферостойкостью и эстетическими показателями. Актуальной научной исследовательской задачей является изучение и систематизация механических и динамических характеристик различных натуральных, прежде всего, растительных волокон, определение адгезии волокна к различным высокомолекулярным матрицам, установление влияния параметров производственного процесса на свойства изделий. В рамках единой концепции изучаются свойства природных компонентов, содержащихся в растениях, произрастающих в различных климатических районах, с учетом воздействий факторов окружающей среды, имитирующих условия использования на открытом воздухе. Полученные научные результаты создадут хорошие предпосылки для расширения сферы использования

растительного сырья, в том числе отходов сельскохозяйственных и пищевых производств, для создания биокompозитов со специальными свойствами, что в совокупности позволит существенно увеличить роль и воздействие возобновляемых ресурсов на устойчивое производство материалов и улучшение экологической обстановки. Значительные успехи в улучшении акустических и эксплуатационных характеристик таких материалов можно ожидать в результате сочетания с известными нанотехнологиями, а также передовыми методами проектирования материалов, такими как создание искусственных акустических и метаструктур.

Фундаментальные исследования и инженерные разработки в области АММ открывают широкие перспективы их применения для управления параметрами звукового поля; акустического неразрушающего контроля в промышленности; акустической маскировки и безопасности; медицинской ультразвуковой визуализации и создания нового поколения слуховых аппаратов; решения задач психоакустики и шумового комфорта. При создании АММ могут использоваться практически все известные традиционные материалы — металлы, сплавы, композиты, полимеры. Изучение влияния состава и структуры базовых материалов на акустическую эффективность является одним из фундаментальных направлений в акустике метаматериалов, а сами АММ — перспективным направлением дальнейшего научного поиска в полимерном материаловедении.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке БРФФИ-МИРРУ, проект T23UZB-031.

Обозначения

АМ — акустический материал; АММ — акустический метаматериал; НВ — натуральное волокно; f , Гц — частота звука.

Литература

1. Бухаров С. Н., Сергиенко В. П., Кожушко В. В., Кудина Е. Ф., Тулейко А. С., Янков Р., Датчева М., Алексиев А. Акустические композиты и шумопонижающие конструкции. Часть I. Экологически безопасные компоненты и нанонаполнители (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 1. С. 6–22.
2. Hopkins C. Sound Insulation. Butterworth ; Heinemann : Elsevier, 2007. 622 p.
3. Звукопоглощающие и звукоизоляционные материалы / под ред. Е. Я. Юдина. М. : Стройиздат, 1966. 248 с.
4. Борисов Л. П., Гужас Д. Р. Звукоизоляция в машиностроении. Москва : Машиностроение, 1990. 256 с.
5. Prömpfer E. Natural Fibre-Reinforced Polymers in Automotive Interior Applications // Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications / Edited by Jörg Müssig. UK : John Wiley & Sons, 2010, pp. 423–436.
6. Патент 2147054 РФ, МПК D 04 H 1/54, 13/00. Нетканый комбинированный материал, содержащий двухкомпонентные волокна, способ его получения / Дирк Франк, Франц Теннесен, Андреас Циммерман; заявитель и патентообладатель «Кэбот Корпорейшн» (US). N 97112468/12;

- заявл. 21.12.95; опубл. 27.03.2000.
7. Патент 22760 РФ, МПК D 04H 5/00, B60R 13/08, E04F 13/075. Звукопоглощающий композиционный материал / Сергиенко В. П., Циркунов С. В., Бухаров С. Н., Богачук А. В., Якимович Н. В.; заявитель и патентообладатель Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, ОАО «БЕЛФА» (BY). N a20140459; заявл. 25.08.2014; опубл. 30.12.2019.
 8. Патент 2074914 РФ, МПК D04H 1/54, B29B 15/10, B32B 1/00, B32B 5/06, B32B 5/26, D04H 1/00, D04H 1/42, D04H 1/58, D04H 1/60. Волокнистый материал, способ изготовления волокнистого материала, способ изготовления формованного изделия (варианты) и формованное изделие / Вернер-Хельмут Кинкель, Норберт Финзель; заявитель и патентообладатель «Киха Текстилен ГмбХ» (DE), «Карузо ГмбХ» (DE); Норберт Финзель (DE). N 5001071/12; заявл. 05.07.91; опубл. 10.03.97.
 9. Патент 2386734 РФ, МПК D04H 1/54, B29C 35/00. Композитные листы на основе термопласта, включающие натуральные волокна / Вудман Д. С., Рагавендран В., МакХью Д. Д.; заявитель и патентообладатель «Эздель, инк» (US). N 2007121393/12; заявл. 08.11.2005; опубл. 20.04.2010, Бюл. N 11.
 10. Патент 2404048 РФ, МПК B27K 9/00, C08L 97/00, C08L 97/02. Способ получения плитного композитного материала из лигноцеллюлозного сырья / Аникеев Г. Н., Бенюх Д. Н.; заявители и патентообладатели Аникеев Г. Н., Бенюх Д. Н. N 2008120446/04; заявл. 22.05.2008; опубл. 20.11.2010, Бюл. N 32.
 11. Koizumi T., Tsujimichi N., Adachi A. The development of sound absorbing materials using natural bamboo fibers // High Performance Structures and Composites / eds. Brebbia C. A., DeWilde W. P. USA : WIT Press, 2002, pp. 157–166.
 12. Chen Y., Sun L. F., Chiparus O., Negulescu I., Yachmenev V., Warnock M. Kenaf/rampie composite for automotive headliner // Journal of Polymers and the Environment, 2005, vol. 13, no. 2, pp. 107–114. doi: 10.1007/s10924-005-2942-z
 13. Ersoy S., Kütük H. Investigation of industrial tea-leaf-fibre waste material for its sound absorption properties. Applied Acoustics, 2009, vol. 70, is. 1, pp. 215–220. doi: 10.1016/j.apacoust.2007.12.005
 14. Fouladi M. H., Ayub M., Nor M. J. M. Analysis of coir fiber acoustical characteristics // Applied Acoustics, 2011, vol. 72, is. 1, pp. 35–42. doi: 10.1016/j.apacoust.2010.09.007
 15. Samaei S. E., Berardi U., Taban E., Parham Soltani P., Mousavi S. M. Natural fibro-granular composite as a novel sustainable sound-absorbing material // Applied Acoustics, 2021, vol. 181. doi: 10.1016/j.apacoust.2021.108157
 16. Marques B., Almeida J., Tadeu A., António J., Santos M. I., Brito J., Oliveira M. Rice husk cement-based composites for acoustic barriers and thermal insulating layers // Journal of Building Engineering, 2021, vol. 39. doi: 10.1016/j.job.2021.102297
 17. Pachla E. C., Silva D. B., Stein K. J., Marangon E., Chong W. Sustainable application of rice husk and rice straw in cellular concrete composites // Construction and Building Materials, 2021, vol. 283. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122770
 18. Sakamoto S., Takauchi Y., Yanagimoto K., Watanabe S. Study of sound absorbing materials of biomass tubule etc. (Measured results for rice straw, rice husks, and buckwheat husks) // Journal of Environment and Engineering, 2011, vol. 6, is. 2, pp. 352–364. doi: 10.1299/jee.6.352
 19. Kozhushko V. V., Bukharov S. N., Alexiev A., Iankov R. Buckwheat husk and epoxy resin based composites for noise abating // Journal Akustika, 2021, vol. 40, pp. 17–20. doi: 10.36336/akustika20214018
 20. Бухаров С. Н., Кожушко В. В., Сергиенко В. П., Тулейко А. С., Янков Р., Алексиев А., Датчева М. Звукопоглощение и звукоизоляция акустических композитов на основе гречневой лузги и модифицированной эпоксидной смолы // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 4. С. 33–38.
 21. Bukharov S. N., Kozhushko V. V., Sergienko V. P., Alexiev A., Iankov R., Tuleika A. S. Acoustic Characteristics of Gradient Composites Based on Buckwheat Husk for Noise Barriers of Highways and Railways // J. Acoustics, 2021, vol. 23, pp. 22–26.
 22. Sergienko V. P., Bukharov S. N., Kozhushko V. V., Alexiev A., Mirchev Y., Barkanov E. Development of new environmental safety sound-absorbing materials and layered sound-proofing structures for transport taking into account the spectral characteristics of the noise // Scientific proceedings NTD days, 2015, vol. 150, no. 1, pp. 469–473.
 23. Shi X., Wu J., Wang X., Zhou X., Xie X., Xue Z. Novel sound insulation materials based on epoxy/hollow silica nanotubes composites // Composites, Part B: Engineering, 2017, vol. 131, pp. 125–133. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.07.055
 24. Wu Y., Sun X., Wu W., Liu X., Lin X., Shen X., Wang Z., Li R. K. Y., Yang Z., Lau K. T., Kim J.-K. Graphene foam/carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites as excellent sound absorber // Composite, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, vol. 102, pp. 391–399. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.09.001
 25. Azamiya A., Eslahi N., Mahmoudi N., Simchi A. Effect of graphene oxide nanosheets on the physico-mechanical properties of chitosan/bacterial cellulose nanofibrous composites // Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, vol. 85, pp. 113–122. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.03.011
 26. Gao J. J., Zhu J., Luo J. J., Xiong J. Investigation of microporous composite scaffolds fabricated by embedding sacrificial polyethylene glycol microspheres in nanofibrous membrane // Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, vol. 91, pp. 20–29. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.09.015
 27. Nick A., Becker U., Thoma W. Improved acoustic behavior of interior parts of renewable resources in the automotive industry // Journal of Polymers and the Environment, 2002, vol. 10, no. 3, pp. 115–118. doi: 10.1023/A:1021124214818
 28. Na Y., Lancaster J., Casali J., Cho G. Sound absorption coefficients of microfiber fabrics by reverberation room method // Textile Research Journal, 2007, vol. 77, is. 5, pp. 330–335. doi: 10.1177/0040517507078743
 29. Bahrambeygi H., Sabetzadeh N., Rabbi A., Nasouri K., Shoushtari A.M., Babaei M.R. Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption // Journal of Polymer Research, 2013, vol. 20, no. 2. doi: 10.1007/s10965-012-0072-6
 30. Kalinova K. Nanofibrous resonant membrane for acoustic applications // Journal of Nanomaterials, 2011. doi: 10.1155/2011/265720
 31. Na Y., Agnhage T., Cho G. Sound absorption of multiple layers of nanofiber webs and the comparison of measuring methods for sound absorption coefficients // Fibers and Polymers, 2012, vol. 13, no. 10, pp. 1348–1352. doi: 10.1007/s12221-012-1348-5
 32. Moradi G., Monazzam M., Ershad-Langroudi A., Parsimeher H., Keshavarz S. T. Organoclay nanoparticles interaction in PU:PMMA IPN foams: Relationship between the cellular structure and damping-acoustical properties // Applied Acoustics, 2020, vol. 164. doi: 10.1016/j.apacoust.2020.107295
 33. Wu C. M., Chou M. H. Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/graphene membranes // European Polymer Journal, 2016, vol. 82, pp. 35–45. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.001
 34. Wang J. J., Li G. Z., Feng L. J., Chao X. L., Zhao K., Feng Y. N. Nano-graphite controlling properties of novel composites with damping-absorption functions and storage-loss behaviors: Nanographite/PZT-PMN-PNN/RTV // Current Applied Physics, 2017, vol. 17, is. 2, pp. 130–136. doi: 10.1016/j.cap.2016.11.019
 35. Pilla Srikanth, Lu Y. Ch. The Use of Nano Composites in Automotive Applications. USA : SAE International, 2015. 115 p.
 36. Wallner E., Sarma D., Myers B., Shah S., Ihms D., Chengalva S., Parker R., Eesley G., Dykstra C. Nanotechnology Applications in Future Automobiles : SAE technical Paper 2010-01-1149 // SAE 2010 World Congress & Exhibition. USA : SAE International, 2010, pp. 271 – 281. doi: 10.4271/2010-01-1149
 37. Zhang J., Hu B., Wang S. Review and perspective on acoustic metamaterials: From fundamentals to applications // Appl. Phys. Lett., 2023, vol. 123, is. 1. doi: 10.1063/5.0152099
 38. Zangeneh-Nejad F., Fleury R. Active times for acoustic metamaterials // Reviews in Physics, 2019, vol. 4. doi: 10.1016/j.revip.2019.100031
 39. Jiménez N., Huang W., Romero-García V., Pagneux V., Groby J. P. Ultra-thin metamaterial for perfect and quasi-omnidirectional sound absorption // Appl. Phys. Lett., 2016, vol. 109. doi: 10.1063/1.4962328
 40. Li J. F., Wang W. Q., Xie Y. B., Popa B. I., Cummer S. A. A sound absorbing metasurface with coupled resonators // Appl. Phys. Lett., 2016, vol. 109, is. 9. doi: 10.1063/1.4961671
 41. Long H. Y., Cheng Y., Liu X. J. Asymmetric absorber with

- multiband and broadband for low-frequency sound // *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 111, is. 14. doi: 10.1063/1.4998516
42. Guan Y. J., Ge Y., Sun H. X., Yuan S. Q., Liu X. J. Low-Frequency, Open, Sound-Insulation Barrier by Two Oppositely Oriented Helmholtz Resonators // *Micromachines*, 2021, vol. 12, is. 12. doi: 10.3390/mi12121544
 43. Zhang C., Hu X. H. Three-dimensional single-port labyrinthine acoustic metamaterial: Perfect absorption with large bandwidth and tenability // *Phys. Rev. Appl.*, 2016, vol. 6. doi: 10.1103/PhysRevApplied.6.064025
 44. Yang M., Chen S. Y., Fu C. X., Sheng P. Optimal sound-absorbing structures // *Mater. Horiz.*, 2017, is. 4. doi: 10.1039/C7MH00129K
 45. Mei J., Ma G. C., Yang M., Yang Z. Y., Wen W. J., Sheng P. Dark acoustic metamaterials as super absorbers for low-frequency sound // *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, is. 1. doi: 10.1038/ncomms1758
 46. Ma G. C., Yang M., Xiao S. W., Yang Z. Y., Sheng P. Acoustic metasurface with hybrid resonances // *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, is. 9, pp. 873–878. doi: 10.1038/nmat3994
 47. Wu X. X., Fu C. X., Li X., Meng Y., Gao Y. B., Tian J. X., Wang L., Huang Y. Z., Yang Z. Y., Wen W. J. Low-frequency tunable acoustic absorber based on split tube resonators // *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, is. 4. doi: 10.1063/1.4959959
 48. Schwan L., Umnova O., Boutin C., Groby J.-P. Nonlocal boundary conditions for corrugated acoustic metasurface with strong near-field interactions // *J. Appl. Phys.*, 2018, vol. 123, is. 9. doi: 10.1063/1.5011385
 49. Maurel A., Mercier J.-F., Pham K., Marigo J.-J., Ourir A. Enhanced resonance of sparse arrays of Helmholtz resonators – Application to perfect absorption // *J. Acoust. Soc. Am.*, 2019, vol. 145, is. 4. doi: 10.1121/1.5098948
 50. Guan Y. J., Ge Y., Sun H. X., Yuan S. Q., Lai Y., Liu X. J. Ultra-Thin Metasurface-Based Absorber of Low-Frequency Sound With Bandwidth Optimization // *Front. Mater.*, 2021, vol. 8. doi: 10.3389/fmats.2021.764338
 51. Donda K., Zhu Y. F., Merkel A., Fan S. W., Cao L. Y., Wan S., Assouar B. Ultrathin acoustic absorbing metasurface based on deep learning approach // *Smart Mater. Struct.*, 2021, vol. 30, no. 8. doi: 10.1088/1361-665X/ac0675
 52. Wei P., Croënne C., Chu S. T., Li J. Symmetrical and anti-symmetrical coherent perfect absorption for acoustic waves // *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, is. 12. doi: 10.1063/1.4869462
 53. Song J. Z., Bai P., Hang Z. H., Lai Y., Acoustic coherent perfect absorbers // *New J. Phys.*, 2014, vol. 16, is. 3. doi: 10.1088/1367-2630/16/3/033026
 54. Liu H., Wu J. H., Li B., Lei Y., Ma F. Broadband sound absorption by a nested doll metasurface using multi-slit synergetic resonance // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2020, vol. 53, no. 49. doi: 10.1088/1361-6463/abb339
 55. Hong G., Sun Y., Tang Y., Yuan X., Yang J., Jin Zh., Jia H. A subwavelength ventilated structure for efficient broadband sound insulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2023, vol. 54, no. 42. doi: 10.1088/1361-6463/ace6b5
 56. Donda K., Zhu Y. F., Fan S. W., Cao L. Y., Li Y., Assouar B. Extreme low-frequency ultrathin acoustic absorbing metasurface // *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, is. 17. doi: 10.1063/1.5122704
 57. Kumar S., Lee H. P. Labyrinthine acoustic metastructures enabling broadband sound absorption and ventilation // *Appl. Phys. Lett.*, 2020, vol. 116, is. 13. doi: 10.1063/5.0004520
 58. Zhu Y. F., Merkel A., Donda K., Fan S. W., Cao L. Y., Assouar B. Nonlocal acoustic metasurface for ultrabroadband sound absorption // *Phys. Rev. B*, 2021, vol. 103, is. 6. doi: 10.1103/PhysRevB.103.064102
 59. Xu Z. X., Meng H. Y., Chen A., Yang J., Liang B., Cheng J. C. Tunable low-frequency and broadband acoustic metamaterial absorber // *J. Appl. Phys.*, 2021, vol. 129, is. 9. doi: 10.1063/5.0038940
 60. Shen L., Zhu Y. F., Mao F. L., Gao S. Y., Su Z. H., Luo Z. T., Zhang H., Assouar B. Broadband Low-Frequency Acoustic Metamuffler // *Phys. Rev. Appl.*, 2021, vol. 16, is. 6. doi: 10.1103/PhysRevApplied.16.064057
 61. Long H. Y., Shao C., Liu C., Cheng Y., Liu X. J. Broadband near-perfect absorption of low-frequency sound by subwavelength metasurface // *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, is. 10. doi: 10.1063/1.5109826
 62. Huang S. B., Zhou Z. L., Li D. T., Liu T., Wang X., Zhu J., Li Y. Compact broadband acoustic sink with coherently coupled weak resonances // *Sci. Bull.*, 2020, vol. 65, is. 5, pp. 373–379. doi: 10.1016/j.scib.2019.11.008
 63. Guan Y. J., Wu C. H., Si Q. R., Ge Y., Sun H. X., Lai Y., Yuan S. Q. Broadband acoustic absorbers based on double split-ring resonators at deep subwavelength scale // *J. Appl. Phys.*, 2023, vol. 134, is. 6. doi: 10.1063/5.0149808
 64. Ren X., Das R., Tran P., Ngo T. D., Xie Yi M. Auxetic Metamaterials and Structures: A Review // *Smart Materials and Structures*, 2018, vol. 27, no. 2. doi: 10.1088/1361-665X/aaa61c
 65. Jiang W., Ren X., Wang S. L., Zhang X. G., Zhang X. Yu, Luo C., Xie Yi M., Scarpa F., Alderson A., Evans K. E. Manufacturing, Characteristics and Applications of Auxetic Foams: A State-of-the-Art Review // *Composites: Part B: Engineering*, 2022, vol. 235. doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109733
 66. Shilko S. Adaptive Composite Materials: Bionics Principles, Abnormal Elasticity, Moving Interfaces // *Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials* / ed. P. Tesinova. UK : InTechOpen, 2011, ch. 23, pp. 497–526.
 67. Howell B., Prendergast P., Hansen L. Examination of Acoustic Behavior of Negative Poisson's Ratio Materials // *Applied Acoustics*, 1994, vol. 43, no. 2, pp. 141–148. doi: 10.1016/0003-682X(94)90057-4
 68. Chekkal I., Bianchi M., Remillat C., Bécot F.-X., Jaouen L., Scarpa F. Vibro-Acoustic Properties of Auxetic Open Cell Foam: Model and Experimental Results // *Acta Acustica United with Acustica*, 2010, vol. 96, no. 2, pp. 266–274. doi: 10.3813/AAA.918276
 69. Cheng H. C., Scarpa F., Panzera T. H., Farrow I., Peng H.-X. Shear Stiffness and Energy Absorption of Auxetic Open Cell Foams as Sandwich Cores // *Physica Status Solidi (B)*, 2019, vol. 256, no. 1. doi: 10.1002/pssb.201800411
 70. Патент 2664895 РФ. Низкопористый акустический листовый материал / К. Бергольди, М. Тэйлор, А. Шаниан, М. Герендас, К. Карсон. Оpubл. 23.08.2018.
 71. Yang M., Sheng P. Acoustic metamaterial absorbers: The path to commercialization // *Appl. Phys. Lett.*, 2023, vol. 122, is. 26. doi: 10.1063/5.0147941

References

1. Bukharov S. N., Sergienko V. P., Kozhushko V. V., Kudina E. F., Tuleiko A. S., Yankov R., Datcheva M., Aleksiev A. Akusticheskie kompozity i shumoponizhayushchie konstruktii. Chast' I. Ekologicheski bezopasnye komponenty i nanonapolniteli (obzor) [Acoustic composites and noise-reducing structures. Part I. Environmentally friendly components and nanofillers (a review)]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 1, pp. 6–22.
2. Hopkins C. *Sound Insulation*. Butterworth ; Heinemann : Elsevier, 2007. 622 p.
3. *Zvukopogloshchayushchie i zvukoizolyatsionnye materialy* [Sound absorbing and sound insulating materials]. Ed. E. Ya. Yudin. Moscow : Stroyizdat Publ., 1966. 248 p.
4. Borisov L. P., Guzhas D. R. *Zvukoizolyatsiya v mashinostroenii* [Sound insulation in mechanical engineering]. Moscow : Mashinostroenie Publ., 1990. 256 p.
5. Prömper E. Natural fibre and wood fibre reinforced compounds for automotive interiors – A success story. *Raw Material Shift & biomaterials : international congress, 3rd–4th December 2008, Cologne*. Germany, 2008, pp. ?.
6. Frank D., Tennesen F., Tsimmerman A. Netkanyy kombinirovanny material, sodержashchiy dvukhkomponentnye volokna, sposob ego polucheniya [Nonwoven combined material containing bicomponent fibers and method of its production]. Patent RF, no. 2147054, 2000.
7. Sergienko V. P., Tsirkunov S. V., Bukharov S. N., Bogachuk A. V., Yakimovich N. V. Zvukopogloshchayushchiy kompozitsionnyy material [Sound absorbing composite material]. Patent BY, no. 22760, 2019.
8. Kinkel'V.-K., Finzel' N. Voloknistyy material, sposob izgotovleniya voloknistogo mata, sposob izgotovleniya formovannogo izdeliya (varianty) i formovannoe izdelie [Fibrous

- material, method for manufacture of fibrous mat, method for manufacture of formed product (versions) and formed products]. Patent RF, no. 2074914, 1997.
9. Vudman D. S., Ragavendran V., MakKh'yu D. D. Kompozitnye listy na osnove termoplasta, vlyuchayushchie natural'nye volokna [Thermoplastic composite sheets containing natural fibers]. Patent RF, no. 2386734, 2010.
 10. Anikeenko G. N., Benyukh D. N. Sposob polucheniya plitnogo kompozitnogo materiala iz lignotsellyuloznogo syr'ya [A method of obtaining a tile composite material from lignocellulosic raw materials]. Patent RF, no. 2404048, 2010.
 11. Koizumi T., Tsujiuchi N., Adachi A. The development of sound absorbing materials using natural bamboo fibers. *High Performance Structures and Composites*. Eds. Brebbia C. A., DeWilde W. P. USA : WIT Press, 2002, pp. 157–166.
 12. Chen Y., Sun L. F., Chiparus O., Negulescu I., Yachmenev V., Warnock M. Kenaf/ramie composite for automotive headliner. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, vol. 13, no. 2, pp. 107–114. doi: 10.1007/s10924-005-2942-z
 13. Ersoy S., Küçük H. Investigation of industrial tea-leaf-fibre waste material for its sound absorption properties. *Applied Acoustics*, 2009, vol. 70, is. 1, pp. 215–220. doi: 10.1016/j.apacoust.2007.12.005
 14. Fouladi M. H., Ayub M., Nor M. J. M. Analysis of coir fiber acoustical characteristics. *Applied Acoustics*, 2011, vol. 72, is. 1, pp. 35–42. doi: 10.1016/j.apacoust.2010.09.007
 15. Samaei S. E., Berardi U., Taban E., Parham Soltani P., Mousavi S. M. Natural fibro-granular composite as a novel sustainable sound-absorbing material. *Applied Acoustic*, 2021, vol. 181. doi: 10.1016/j.apacoust.2021.108157
 16. Marques B., Almeida J., Tadeu A., António J., Santos M. I., Brito J., Oliveira M. Rice husk cement-based composites for acoustic barriers and thermal insulating layers. *Journal of Building Engineering*, 2021, vol. 39. doi: 10.1016/j.job.2021.102297
 17. Pachla E. C., Silva D. B., Stein K. J., Marangon E., Chong W. Sustainable application of rice husk and rice straw in cellular concrete composites. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 283. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122770
 18. Sakamoto S., Takauchi Y., Yanagimoto K., Watanabe S. Study of sound absorbing materials of biomass tubule etc. (Measured results for rice straw, rice husks, and buckwheat husks). *Journal of Environment and Engineering*, 2011, vol. 6, is. 2, pp. 352–364. doi: 10.1299/jee.6.352
 19. Kozhushko V. V., Bukharov S. N., Alexiev A., Iankov R. Buckwheat husk and epoxy resin based composites for noise abating. *Journal Akustika*, 2021, vol. 40, pp. 17–20. doi: 10.36336/akustika20214018
 20. Bukharov S. N., Kozhushko V. V., Sergienko V. P., Tuleyko A. S., Yankov R., Aleksiev A., Datcheva M. Zvukopogloshchenie i zvukoizolyatsiya akusticheskikh kompozitov na osnove grechnevoy luzgi i modifitsirovannoy epoksidnoy smoly [Sound absorption and sound insulation of acoustic composites based on buckwheat husk and modified epoxy resin]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 4, pp. 33–38.
 21. Bukharov S. N., Kozhushko V. V., Sergienko V. P., Alexiev A., Iankov R., Tuleika A. S. Acoustic Characteristics of Gradient Composites Based on Buckwheat Husk for Noise Barriers of Highways and Railways. *J. Acoustics*, 2021, vol. 23, pp. 22–26.
 22. Sergienko V. P., Bukharov S. N., Kozhushko V. V., Alexiev A., Mirchev Y., Barkanov E. Development of new environmental safety sound-absorbing materials and layered sound-proofing structures for transport taking into account the spectral characteristics of the noise. *Scientific proceedings NTD days*, 2015, vol. 150, no. 1, pp. 469–473.
 23. Shi X., Wu J., Wang X., Zhou X., Xie X., Xue Z. Novel sound insulation materials based on epoxy/hollow silica nanotubes composites. *Composites, Part B: Engineering*, 2017, vol. 131, pp. 125–133. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.07.055
 24. Wu Y., Sun X., Wu W., Liu X., Lin X., Shen X., Wang Z., Li R. K. Y., Yang Z., Lau K. T., Kim J.-K. Graphene foam/carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites as excellent sound absorber. *Composite, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, vol. 102, pp. 391–399. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.09.001
 25. Azarniya A., Eslahi N., Mahmoudi N., Simchi A. Effect of graphene oxide nanosheets on the physico-mechanical properties of chitosan/bacterial cellulose nanofibrous composites. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 85, pp. 113–122. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.03.011
 26. Gao J. J., Zhu J., Luo J. J., Xiong J. Investigation of microporous composite scaffolds fabricated by embedding sacrificial polyethylene glycol microspheres in nanofibrous membrane. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 91, pp. 20–29. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.09.015
 27. Nick A., Becker U., Thoma W. Improved acoustic behavior of interior parts of renewable resources in the automotive industry. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, vol. 10, no. 3, pp. 115–118. doi: 10.1023/A:1021124214818
 28. Na Y., Lancaster J., Casali J., Cho G. Sound absorption coefficients of microfibre fabrics by reverberation room method. *Textile Research Journal*, 2007, vol. 77, is. 5, pp. 330–335. doi: 10.1177/0040517507078743
 29. Bahrambeygi H., Sabetzadeh N., Rabbi A., Nasouri K., Shoushtari A.M., Babaei M.R. Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption. *Journal of Polymer Research*, 2013, vol. 20, no. 2. doi: 10.1007/s10965-012-0072-6
 30. Kalinova K. Nanofibrous resonant membrane for acoustic applications. *Journal of Nanomaterials*, 2011. doi: 10.1155/2011/265720
 31. Na Y., Agnhage T., Cho G. Sound absorption of multiple layers of nanofiber webs and the comparison of measuring methods for sound absorption coefficients. *Fibers and Polymers*, 2012, vol. 13, no. 10, pp. 1348–1352. doi: 10.1007/s12221-012-1348-5
 32. Moradi G., Monazzam M., Ershad-Langroudi A., Parsimeher H., Keshavarz S. T. Organoclay nanoparticles interaction in PU/PMMA IPN foams: Relationship between the cellular structure and damping-acoustical properties. *Applied Acoustics*, 2020, vol. 164. doi: 10.1016/j.apacoust.2020.107295
 33. Wu C. M., Chou M. H. Sound absorption of electrospun polyvinylidene fluoride/graphene membranes. *European Polymer Journal*, 2016, vol. 82, pp. 35–45. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.001
 34. Wang J. J., Li G. Z., Feng L. J., Chao X. L., Zhao K., Feng Y. N. Nano-graphite controlling properties of novel composites with damping-absorption functions and storage-loss behaviors: Nano-graphite/PZT-PMN-PNN/RTV. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, is. 2, pp. 130–136. doi: 10.1016/j.cap.2016.11.019
 35. Pilla Srikanth, Lu Y. Ch. *The Use of Nano Composites in Automotive Applications*. USA : SAE International, 2015. 115 p.
 36. Wallner E., Sarma D., Myers B., Shah S., Ihms D., Chengalva S., Parker R., Eesley G., Dykstra C. Nanotechnology Applications in Future Automobiles : SAE technical Paper 2010-01-1149. *SAE 2010 World Congress & Exhibition*. USA : SAE International, 2010, pp. 271 – 281. doi: 10.4271/2010-01-1149
 37. Zhang J., Hu B., Wang S. Review and perspective on acoustic metamaterials: From fundamentals to applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, vol. 123, is. 1. doi: 10.1063/5.0152099
 38. Zangeneh-Nejad F., Fleury R. Active times for acoustic metamaterials. *Reviews in Physics*, 2019, vol. 4. doi: 10.1016/j.revip.2019.100031
 39. Jiménez N., Huang W., Romero-García V., Pagneux V., Groby J. P. Ultra-thin metamaterial for perfect and quasi-omnidirectional sound absorption. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109. doi: 10.1063/1.4962328
 40. Li J. F., Wang W. Q., Xie Y. B., Popa B. I., Cummer S. A. A sound absorbing metasurface with coupled resonators. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, is. 9. doi: 10.1063/1.4998516
 41. Long H. Y., Cheng Y., Liu X. J. Asymmetric absorber with multiband and broadband for low-frequency sound. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 111, is. 14. doi: 10.1063/1.4998516
 42. Guan Y. J., Ge Y., Sun H. X., Yuan S. Q., Liu X. J. Low-Frequency, Open, Sound-Insulation Barrier by Two Oppositely Oriented Helmholtz Resonators. *Micromachines*, 2021, vol. 12, is. 12. doi: 10.3390/mi12121544
 43. Zhang C., Hu X. H. Three-dimensional single-port labyrinthine acoustic metamaterial: Perfect absorption with large bandwidth and tenability. *Phys. Rev. Appl.*, 2016, vol. 6. doi: 10.1103/PhysRevApplied.6.064025

44. Yang M., Chen S. Y., Fu C. X., Sheng P. Optimal sound-absorbing structures. *Mater. Horiz.*, 2017, is. 4. doi: 10.1039/C7MH00129K
45. Mei J., Ma G. C., Yang M., Yang Z. Y., Wen W. J., Sheng P. Dark acoustic metamaterials as super absorbers for low-frequency sound. *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, is. 1. doi: 10.1038/ncomms1758
46. Ma G. C., Yang M., Xiao S. W., Yang Z. Y., Sheng P. Acoustic metasurface with hybrid resonances. *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, is. 9, pp. 873–878. doi: 10.1038/nmat3994
47. Wu X. X., Fu C. X., Li X., Meng Y., Gao Y. B., Tian J. X., Wang L., Huang Y. Z., Yang Z. Y., Wen W. J. Low-frequency tunable acoustic absorber based on split tube resonators. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, vol. 109, is. 4. doi: 10.1063/1.4959959
48. Schwan L., Umnova O., Boutin C., Groby J.-P. Nonlocal boundary conditions for corrugated acoustic metasurface with strong near-field interactions. *J. Appl. Phys.*, 2018, vol. 123, is. 9. doi: 10.1063/1.5011385
49. Maurel A., Mercier J.-F., Pham K., Marigo J.-J., Ourir A. Enhanced resonance of sparse arrays of Helmholtz resonators – Application to perfect absorption. *J. Acoust. Soc. Am.*, 2019, vol. 145, is. 4. doi: 10.1121/1.5098948
50. Guan Y. J., Ge Y., Sun H. X., Yuan S. Q., Lai Y., Liu X. J. Ultra-Thin Metasurface-Based Absorber of Low-Frequency Sound With Bandwidth Optimization. *Front. Mater.*, 2021, vol. 8. doi: 10.3389/fmats.2021.764338
51. Donda K., Zhu Y. F., Merkel A., Fan S. W., Cao L. Y., Wan S., Assouar B. Ultrathin acoustic absorbing metasurface based on deep learning approach. *Smart Mater. Struct.*, 2021, vol. 30, no. 8. doi: 10.1088/1361-665X/ac0675
52. Wei P., Croëne C., Chu S. T., Li J. Symmetrical and anti-symmetrical coherent perfect absorption for acoustic waves. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, is. 12. doi: 10.1063/1.4869462
53. Song J. Z., Bai P., Hang Z. H., Lai Y., Acoustic coherent perfect absorbers. *New J. Phys.*, 2014, vol. 16, is. 3. doi: 10.1088/1367-2630/16/3/033026
54. Liu H., Wu. J. H., Li B., Lei Y., Ma F. Broadband sound absorption by a nested doll metasurface using multi-slit synergetic resonance. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2020, vol. 53, no. 49. doi: 10.1088/1361-6463/abb339
55. Hong G., Sun Y., Tang Y., Yuan X., Yang J., Jin Zh., Jia H. A subwavelength ventilated structure for efficient broadband sound insulation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2023, vol. 54, no. 42. doi: 10.1088/1361-6463/ace6b5
56. Donda K., Zhu Y. F., Fan S. W., Cao L. Y., Li Y., Assouar B. Extreme low-frequency ultrathin acoustic absorbing metasurface. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, is. 17. doi: 10.1063/1.5122704
57. Kumar S., Lee H. P. Labyrinthine acoustic metastructures enabling broadband sound absorption and ventilation. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, vol. 116, is. 13. doi: 10.1063/5.0004520
58. Zhu Y. F., Merkel A., Donda K., Fan S. W., Cao L. Y., Assouar B. Nonlocal acoustic metasurface for ultrabroadband sound absorption. *Phys. Rev. B*, 2021, vol. 103, is. 6. doi: 10.1103/PhysRevB.103.064102
59. Xu Z. X., Meng H. Y., Chen A., Yang J., Liang B., Cheng J. C. Tunable low-frequency and broadband acoustic metamaterial absorber. *J. Appl. Phys.*, 2021, vol. 129, is. 9. doi: 10.1063/5.0038940
60. Shen L., Zhu Y. F., Mao F. L., Gao S. Y., Su Z. H., Luo Z. T., Zhang H., Assouar B. Broadband Low-Frequency Acoustic Metamuffler. *Phys. Rev. Appl.*, 2021, vol. 16, is. 6. doi: 10.1103/PhysRevApplied.16.064057
61. Long H. Y., Shao C., Liu C., Cheng Y., Liu X. J. Broadband near-perfect absorption of low-frequency sound by subwavelength metasurface. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 115, is. 10. doi: 10.1063/1.5109826
62. Huang S. B., Zhou Z. L., Li D. T., Liu T., Wang X., Zhu J., Li Y. Compact broadband acoustic sink with coherently coupled weak resonances. *Sci. Bull.*, 2020, vol. 65, is. 5, pp. 373–379. doi: 10.1016/j.scib.2019.11.008
63. Guan Y. J., Wu C. H., Si Q. R., Ge Y., Sun H. X., Lai Y., Yuan S. Q. Broadband acoustic absorbers based on double splitting resonators at deep subwavelength scale. *J. Appl. Phys.*, 2023, vol. 134, is. 6. doi: 10.1063/5.0149808
64. Ren X., Das R., Tran P., Ngo T. D., Xie Yi M. Auxetic Metamaterials and Structures: A Review. *Smart Materials and Structures*, 2018, vol. 27, no. 2. doi: 10.1088/1361-665X/aaa61c
65. Jiang W., Ren X., Wang S. L., Zhang X. G., Zhang X. Yu, Luo C., Xie Yi M., Scarpa F., Alderson A., Evans K. E. Manufacturing, Characteristics and Applications of Auxetic Foams: A State-of-the-Art Review. *Composites: Part B: Engineering*, 2022, vol. 235. doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109733
66. Shilko S. Adaptive Composite Materials: Bionics Principles, Abnormal Elasticity, Moving Interfaces. *Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials*. Ed. P. Tesinova. UK : InTechOpen, 2011, ch. 23, pp. 497–526.
67. Howell B., Prendergast P., Hansen L. Examination of Acoustic Behavior of Negative Poisson's Ratio Materials. *Applied Acoustics*, 1994, vol. 43, no. 2, pp. 141–148. doi: 10.1016/0003-682X(94)90057-4
68. Chekkal I., Bianchi M., Remillat C., Bécot F.-X., Jaouen L., Scarpa F. Vibro-Acoustic Properties of Auxetic Open Cell Foam: Model and Experimental Results. *Acta Acustica United with Acustica*, 2010, vol. 96, no.2, pp. 266–274. doi: 10.3813/AAA.918276
69. Cheng H. C., Scarpa F., Panzera T. H., Farrow I., Peng H.-X. Shear Stiffness and Energy Absorption of Auxetic Open Cell Foams as Sandwich Cores. *Physica Status Solidi (B)*, 2019, vol. 256, no. 1. doi: 10.1002/pssb.201800411
70. Bertol'di K., Teylor M., Shanian A., Gerendas M., Karson K. Низкопористый ауксетический листовый материал [Low-porosity auxetic sheet material]. Patent RU, no. 2664895, 2018.
71. Yang M., Sheng P. Acoustic metamaterial absorbers: The path to commercialization. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, vol. 122, is. 26. doi: 10.1063/5.0147941

Поступила в редакцию 26.09.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25

УДК 667.621.264

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНЫХ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А. И. ГЛОБА⁺, А. Л. ЕГОРОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Цель работы — изучить влияние химического состава сополимера, а также типа и состава эмульгирующей системы, использованной при синтезе водных акриловых дисперсий, на их технологические характеристики, а также физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе.

В ходе исследования синтезированы дисперсии на основе сополимеров бутилакрилата и гексилэтилакрилата с метилметакрилатом, стабилизированные различными эмульгаторами: анионными ПАВ и их смесью с неионогенным ПАВ. Установлено, что тип эмульгирующей системы оказывает значительное влияние на реологические свойства дисперсий, время высыхания покрытий и их защитные характеристики. Экспериментально показано, что применение комбинированного эмульгатора, состоящего из анионоактивного додецилбензосульфоната натрия и неионогенного ОП-10, позволяет получить акриловые дисперсии с низкой вязкостью (1,06–1,17 Па·с) и достаточно высокой устойчивостью во времени. Свободные пленки и покрытия из синтезированных дисперсий характеризуются высокими показателями защитных (водопоглощение 6–8%, твердость 0,14–0,16 отн.ед.) и физико-механических (удлинение при разрыве 353–360%, прочность при разрыве 5,7–6,3 МПа) свойств, сочетая удовлетворительную прочность с высокой эластичностью. Полученные результаты представляют значительный интерес для разработки перспективных пленкообразующих материалов и создания гибких лакокрасочных материалов на водной основе.

Ключевые слова: акриловая дисперсия, синтез, состав, свойства, эмульгатор, смесь поверхностно-активных веществ, устойчивость, вязкость, сухой остаток, время высыхания, твердость покрытия, водопоглощение.

⁺Автор для переписки. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

Для цитирования:

Глоба А. И., Егорова А. Л., Прокопчук Н. Р. Влияние состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 17–25. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25>

⁺Author for correspondence. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

For citation:

Globa N. I., Egorova A. L., Prokopchuk N. R. Vliyanie sostava vodnykh akrilovykh dispersiy na ikh tekhnologicheskie i ekspluatatsionnye svoystva [Effect of the composition of aqueous acrylic dispersions on their technological and operational properties]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 17–25. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25>

EFFECT OF THE COMPOSITION OF AQUEOUS ACRYLIC DISPERSIONS ON THEIR TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES

N. I. HLOBA⁺, A. L. EGOROVA, N. R. PROKOPCHUK

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

The aim of the work is to study the influence of the chemical composition of the copolymer, as well as the type and composition of the emulsifying system used in the synthesis of aqueous acrylic dispersions, on their technological characteristics, as well as the physical, mechanical, and protective properties of the coatings based on them.

In the course of the study, dispersions based on copolymers of butylacrylate and hexylethylacrylate with methylmethacrylate, stabilized by various emulsifiers: anionic) and their mixture with nonionic, were synthesized. It was found that the type of emulsifying system has a significant effect on the rheological properties of dispersions, the drying time of coatings and their protective characteristics. It has been experimentally shown that the use of a combined emulsifier consisting of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate and nonionic OP-10 allows for the production of acrylic dispersions with low viscosity (1,06–1,17 Pa·s) and sufficiently high stability over time. Free films and coatings made from synthesized dispersions are characterized by high protective (water absorption of 6–8%, hardness of 0.14–0.16 relative units) and physical and mechanical (tensile elongation of 353–360%, tensile strength of 5,7–6,3 MPa) properties, combining satisfactory strength with high elasticity. The obtained results are of significant interest for the development of promising film-forming materials and the creation of flexible water-based paint materials.

Keywords: acrylic dispersion, synthesis, composition, properties, emulsifier, mixture of surfactants, stability, viscosity, dry residue, drying time, coating hardness, water absorption.

Введение

Водные акриловые дисперсии находят широкое применение в производстве лакокрасочных материалов благодаря низкому содержанию летучих органических соединений, простоте нанесения и способности формировать покрытия с достаточно высокой адгезией, механической прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям [1, 2]. Ключевыми параметрами, определяющими технологическую эффективность таких систем, являются устойчивость дисперсии, реологические свойства, скорость коалесценции частиц и кинетика пленкообразования, которые в значительной степени зависят от химического состава сополимера, типа и концентрации эмульгаторов, а также наличия функциональных добавок [3–5].

Особое влияние на процесс формирования покрытий из полимерных дисперсий оказывают мономерный состав сополимеров (соотношение акрилатов, метакрилатов, стирола и функциональных сомономеров, таких как акриловая кислота, гидроксизетилметакрилат и др.) [6], молекулярная масса полимера, а также природа эмульгирующей системы (ионогенные или неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), их гидрофильно-липофильный баланс и др.) [7]. Внешние условия (температура, влажность, скорость воздушного потока) также играют важную роль в процессе сушки, однако их влияние может быть минимизировано за счет оптимизации состава дисперсии [8].

Имеется довольно много патентной информа-

ции [9–13], посвященной способам синтеза полимерных дисперсий методом эмульсионной полимеризации. Однако патенты, как правило, не раскрывают закономерностей, связывающих свойства покрытий с составом полимерной дисперсии.

Цель работы — изучение влияния химического состава сополимера, а также типа и состава эмульгирующей системы, использованной при синтезе водных акриловых дисперсий, на их технологические характеристики (вязкость, устойчивость, способность к пленкообразованию), а также физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе (твердость, адгезия, водопоглощение).

Материалы и методы исследования

Объектами исследований являлись синтезированные в лабораторных условиях акриловые дисперсии различного состава сополимера. В качестве стабилизаторов использованы анионные поверхностно-активными веществами (АПАВ) — додецилсульфат натрия (ДСNa), додецилбензолсульфонат натрия (ДБСNa) и неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) — оксизетилированный алкилфенол (ОП-10), а также их смеси. В качестве основных мономеров при синтезе использованы метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА) и гексилэтилакрилат (ГЭА) («Сибур-Нефтехим, Россия). Дисперсии акриловых сополимеров получали эмульсионной сополимеризацией в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора при температуре 85 °С и скорости перемешивания 320–350 мин⁻¹.

После синтеза дисперсии выдерживали при 20 ± 2 °С в течение не менее 7 суток и затем изготавливали образцы лаковых покрытий и свободных пленок с помощью аппликатора на стеклянных и фторопластовых пластинах с толщиной мокрого слоя 100 мкм и 350 мкм. Отверждение покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 60%.

В качестве образцов сравнения взяты промышленно производимые импортные дисперсии: акриловая *Primal AC 261 K* («Dow Chemical», США) и стирол-акриловая *Acronal A 754* («BASF», Германия).

В качестве основных контролируемых параметров выбраны массовая доля нелетучих веществ дисперсий (ГОСТ 31939), время высыхания покрытий до степени 3 (ГОСТ 19007), твердость по маятниковому прибору (ГОСТ 5233) (прибор типа ТМЛ (маятник А)), водопоглощение (ГОСТ 33352). Количество коагулюма в полимерных дисперсиях оценивали визуально по наличию крупных агрегатов полимерных частиц, сгустков или осадка. Исследование эффективной вязкости дисперсий проводили с помощью ротационного вискозиметра «САР 2000+» («АМТЕК Brookfield», США), используя измерительную систему типа «конус-плита» (шпиндель № 3, 60 мин^{-1} , 200 с^{-1}). Для оценки устойчивости синтезированных дисперсий определяли электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) частиц дисперсий методом электрофоретического светорассеяния с помощью анализатора «Zetasizer Nano-ZS» («Malvern», Великобритания). Измерения проводили для образцов, предварительно разбавленных в 100 раз. Испытания на растяжение (ГОСТ 14236) проводили при температуре 20 ± 2 °С на разрывной машине «Zwick Roell» (Германия) (размер образцов 200×15 мм, толщина 0,10–0,35 мм).

Результаты и их обсуждение

Устойчивость водных полимерных дисперсий — ключевой параметр, определяющий их технологические свойства и срок хранения. Она определяется комбинацией физических и термодинамических факторов, главным образом обеспечиваемых присутствием ПАВ. Адсорбируясь на границе раздела фаз, ПАВ снижают межфазное натяжение, при этом предельная адсорбция соответствует критической концентрации мицеллообразования в водной среде [14].

Вследствие малых размеров латексные частицы под действием флуктуаций (тепловых, концентрационных и др.) находятся в латексе в постоянном хаотическом движении, аналогичном броуновскому движению молекул жидкости. Так как концентрация частиц в латексах достаточно высока, то, двигаясь, они соударяются, вследствие чего может происходить агрегация частиц, а при массовой агрегации — дестабилизация (коагуляция) системы. Устойчивость латексных частиц к агрегации определяется

действием различных сил отталкивания, проявляющихся при соударениях. Различают электростатический и стерический механизм стабилизации [3].

Известно, что в случае ионной (электростатической) стабилизации, описываемой теорией Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека, устойчивость системы обусловлена балансом электростатического отталкивания (зависящего от ζ -потенциала частиц) и Ван-дер-Ваальсова притяжения. При сближении частиц в результате броуновского движения растущее давление препятствует их агрегации, однако при преодолении энергетического барьера возможна десорбция ПАВ и коагуляция дисперсии.

В системах с неионной стабилизацией основную роль играют стерические и гидратационные механизмы устойчивости. Когда адсорбционные слои неионногенных стабилизаторов сближаются, возникают два взаимосвязанных эффекта: энтропийное и осмотическое отталкивание. *Энтропийный эффект* проявляется вследствие ограничения конформационной свободы молекул стабилизатора — при сжатии адсорбированных на частицах молекул НПАВ уменьшается число их возможных пространственных конформаций. Это снижение энтропии термодинамически невыгодно и создает расталкивающую силу, препятствующую сближению частиц. Параллельно развивается *осмотический эффект*: при перекрытии адсорбционных слоев локальная концентрация ПАВ резко возрастает, а содержание растворителя (воды) в зоне контакта снижается. Это вызывает осмотический дисбаланс, приводящий к направленному притоку молекул воды в область перекрытия. Возникающее при этом расталкивающее давление эффективно препятствует агрегации частиц.

Устойчивость таких дисперсий зависит от прочности адсорбционного слоя, вязкости среды и температуры, влияющей на броуновское движение. Для повышения стабильности необходимо учитывать ионную силу раствора, pH и природу стабилизатора, так как эти факторы определяют доминирующий механизм стабилизации — электростатический, стерический или их комбинацию [3, 14].

Для количественной оценки электростатического фактора устойчивости синтезированных акриловых дисперсий были проведены исследования электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). Этот параметр отражает свойства двойного электрического слоя, включая поверхностную плотность заряда, поверхностный потенциал и толщину его диффузной части, а также определяет устойчивость и электрокинетические характеристики дисперсных систем.

В табл. 1 представлено влияние состава сополимеров и количества НПАВ в смешанном эмульгаторе, использованном при синтезе дисперсий, на значения ζ -потенциала и внешний вид дисперсий.

Значение ζ -потенциала служит ключевым критерием электростатической устойчивости дисперсных систем, стабилизированных ионными ПАВ:

Таблица 1 — Влияние состава сополимеров и способа стабилизации дисперсий на их основе на устойчивость и внешний вид дисперсий
 Table 1 — Influence of the composition of copolymers and the method of dispersion stabilization on the stability and appearance of the dispersions

Состав дисперсии	ζ -потенциал, мВ	Внешний вид дисперсии через месяц после синтеза				
		устойчивость	наличие коагулюма	вязкость	текучесть	цвет
БА-ММА						
$a = 0$	$-60,0 \pm 2,4$	++	–	высоковязкая	не текучая	голубовато-белая
$a = 0,2$	$-58,8 \pm 2,1$	++	–	вязкая	текучая	голубовато-белая
$a = 0,4$	$-41,1 \pm 1,2$	+	+	вязкая	текучая	бело-прозрачная
$a = 0,8$	$-9,3 \pm 1,5$	+	++	низковязкая	текучая	белая
$a = 1,0$	–	–	–	низковязкая	текучая	две фазы
ГЭА-ММА						
$a = 0$	$-64,0 \pm 2,4$	++	–	высоковязкая	не текучая	белая
$a = 0,2$	$-56,2 \pm 1,4$	++	–	вязкая	текучая	белая
$a = 0,4$	$-39,1 \pm 2,4$	+	+	вязкая	текучая	белая
$a = 0,8$	$-4,3 \pm 1,9$	+	++	низковязкая	текучая	белая
$a = 1,0$	–	–	–	низковязкая	текучая	две фазы

Примечание: a — мольная доля НП АВ в составе смешанного эмульгатора, состоящего из ДБСNa и ОП-10; Знаки «+» и «–» обозначают наличие либо отсутствие, а также степень проявленности данного показателя

чем выше его абсолютная величина, тем устойчивее система. Порог коагуляции наступает при значениях ζ -потенциала в диапазоне 25–30 мВ. В данном случае отрицательный заряд частиц и, как следствие, отрицательный ζ -потенциал синтезированных дисперсий (табл. 1) обусловлены адсорбцией анионного ПАВ (АПАВ) на поверхности полимера и формированием двойного электрического слоя. Анализ данных показывает, что с ростом мольной доли НП АВ в бинарной смеси эмульгаторов величина ζ -потенциала снижается по модулю. Это напрямую связано с уменьшением доли АПАВ, отвечающего за электростатическую стабилизацию. Важно отметить, что вклад НП АВ, обеспечивающий стерическую стабилизацию латексных частиц, не влияет на значение ζ -потенциала.

При значениях a от 0 до 0,4 величина ζ -потенциала составляет от минус 64 до минус 39 мВ, что указывает на высокую агрегативную устойчивость дисперсий благодаря действию АПАВ. Ранее для подобных смесей был доказан синергетический эффект [16]. Однако увеличение мольной доли НП АВ выше 0,4 приводит к резкому снижению модуля ζ -потенциала и образованию мелкозернистого коагулюма, что делает невозможным формирование бездефектных покрытий. Использование только неионогенного эмульгатора (ОП-10) не позволяет получить устойчивые дисперсии. Таким образом, несмотря на наличие синергизма в бинарных смесях, их эффективное стабилизирующее действие проявляется лишь в диапазоне $0 < a < 0,4$.

При этом следует отметить, что состав сополимера не оказывает существенного влияния на значение ζ -потенциала, поскольку мономеры, использованные при синтезе, отличаются только длиной заместителя и имеют одинаковую природу.

Экспериментальные исследования показали, что использование смесей НП АВ и АПАВ приводит к существенному снижению вязкости дисперсий при одинаковом мономерном составе сополимеров и массовой доле нелетучих веществ дисперсий равной 50%. Для подтверждения этого наблюдения была построена зависимость эффективной вязкости дисперсий от мольной доли НП АВ в составе бинарной смеси эмульгаторов (рис. 1).

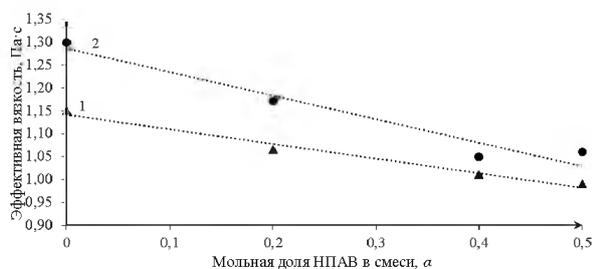


Рисунок 1 — Зависимость эффективной вязкости дисперсий от мольной доли НП АВ в составе бинарной смеси эмульгаторов. Состав сополимера: 1 — БА-ММА; 2 — ГЭА-ММА

Fig. 1 — Dependence of the effective viscosity of dispersions on the mole fraction of non-ionic surfactant in the binary mixture of emulsifiers. Composition of the copolymer: 1 — BA-MMA; 2 — GEA-MMA

Видно, что вязкость дисперсий состава БА-ММА и ГЭА-ММА при массовой доле нелетучих веществ 50%, полученных с использованием только АПАВ, составляет 1,15 Па·с и 1,30 Па·с соответственно. При увеличении мольной доли ОП-10 в составе бинарной смеси эмульгаторов до 0,5 вязкость снижается на 15% и 20% соответственно для дисперсий на основе БА-ММА и ГЭА-ММА сополимеров.

На основании вышеприведенных результатов для дальнейших исследований были отобраны образцы дисперсий часть из которых была получена в присутствии анионных эмульгаторов (ДСNa и

ДБСNa), обеспечивающих стабилизацию исключительно электростатическим отталкиванием. Другая часть — образцы, полученные с использованием смеси эмульгаторов (ДБСNa + ОП-10 при $a = 0,2$). Эта смесь обеспечивает как электростатическую, так и стерическую стабилизацию, а также заметное снижение вязкости. При этом содержание НПАВ является минимальным, а значит, технологически и экономически целесообразным.

В табл. 2 приведены основные свойства синтезированных в лабораторных условиях акриловых дисперсий и промышленно производимых образцов,

описан их внешний вид, а также внешний вид пленок и покрытий на их основе.

По внешнему виду все синтезированные и промышленно производимые дисперсии характеризуются однородностью, имеют цвет от белого до полупрозрачного, покрытия на их основе формируют при естественных условиях гладкие, бездефектные пленки.

Все синтезированные образцы имеют близкие значения сухого остатка по отношению к расчетному. Вместе с тем, следует отметить, что для образцов, синтезированных в лабораторных условиях,

Таблица 2 — Основные свойства синтезированных и промышленно производимых акриловых дисперсий
Table 2 — Main properties of synthesized and industrially produced acrylic dispersions

Состав дисперсии	Содержание сухого вещества, %		Количество коагулола, мас. %	pH	Эффективная вязкость, Па·с	Внешний вид дисперсии	Внешний вид покрытия/пленки
	расчетное	фактическое					
БА–ММА + ДСNa	40,0	38,5	1,5	7,5	1,09	густая, однородная, полупрозрачная	покрытие глянцевого, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка полупрозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДБСNa	40,0	38,7	1,3	7,7	1,10		
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	40,0	39,2	–	8,0	0,8	очень жидкая, однородная, хорошо ополесцирует, белая	покрытие глянцевого, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДСNa	50,0	48,5	1,4	7,6	1,16	густая, практически не текучая, однородная, полупрозрачная	покрытие глянцевого, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка полупрозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДБСNa	50,0	48,6	1,3	7,5	1,15		
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	50,0	48,1	–	7,9	1,06	жидкая, текучая, однородная, хорошо ополесцирует, белая	покрытие глянцевого, прозрачное, чистое, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДСNa	40,0	38,3	1,5	8,0	1,12	густая, однородная, полупрозрачная	покрытие глянцевого, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДБСNa	40,0	38,5	1,4	7,5	1,10		
ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10	40,0	38,2	–	7,9	1,15	густая, практически не текучая, однородная, белая	покрытие глянцевого, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДСNa	50,0	48,6	1,3	7,5	1,33	очень густая, не текучая, однородная, белая	покрытие глянцевого, полупрозрачное, гладкое; пленка гибкая, полупрозрачная, эластичная
ГЭА–ММА + ДБСNa	50,0	48,2	1,5	7,5	1,30		
ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10	50,0	47,9	–	7,8	1,17	густая, но текучая, однородная, белая	покрытие глянцевого, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
<i>Primal AC 261 K</i>	50	49,5	–	9,0	0,30	очень жидкая, текучая, однородная, белая	покрытие прозрачное, глянцевого, чистое, гладкое, однородное; пленка прозрачная, эластичная
<i>Acronal A 754</i>	48,0	47,5	–	7,5	0,50	очень жидкая, текучая, однородная, белая	покрытие немного матовое, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, прочная, но хрупкая

Примечание: * — по данным производителя

сухой остаток полимерных дисперсий не достигает расчетного значения, что может быть связано с частичным образованием коагулюма в процессе синтеза, а также неполной конверсией мономеров в установленном режиме. Такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными: количество образующегося коагулюма практически для всех образцов компенсирует недостаток сухого остатка по отношению к расчетному его значению. Это требует доработки технологии процесса полимеризации, которая может включать следующие приемы: введение дополнительной порции инициатора, увеличение продолжительности полимеризации, вакуумная отгонка непрореагировавшего мономера и другие.

Промышленные образцы дисперсий акриловых сополимеров характеризуются слабощелочной средой, которая создана для повышения их стабильности. Кроме того, стандартные диспергирующие агенты на основе поликарбонатовых кислот, применяющиеся в составе лакокрасочных материалов для антикоагуляционного действия по отношению к пигментам и наполнителям, также эффективны только при pH готовых красок выше 6,5 [17]. В связи с этим для повышения эффективности действия используемых ПАВ, улучшения их антикоагуляционной устойчивости и увеличения срока хранения синтезированных дисперсий в процессе их синтеза регулировали pH водной среды, доводя ее до 7,5–8,0.

Анализ внешнего вида синтезированных дисперсий и их эффективной вязкости подтверждает влияние состава сополимера и используемых эмульгаторов на вязкость дисперсий.

Одним из определяющих технологических параметров любых пленкообразующих веществ является время высыхания покрытия, поскольку от него зависит не только производительность процесса, но и качество формируемого защитного или декоративного слоя, а также экономическая эффективность всего производственного цикла.

На рис. 2 представлена зависимость времени высыхания до 3 степени дисперсий от состава сополимера, использованной для стабилизации эмульгирующей системы и сухого остатка дисперсии. Видно, что наибольшее влияние на время высыхания покрытия оказывает сухой остаток дисперсии. Очевидно, что чем выше содержание нелетучих веществ в дисперсии, тем большая толщина покрытия получается после высыхания мокрой пленки определенной толщины, и тем меньше время высыхания покрытия до степени 3.

Поскольку отверждение покрытия происходит только за счет физического процесса испарения воды и коалесценции полимерных частиц, процесс не сопровождается химическими реакциями, то мономерный состав сополимера не оказывает существенного влияния на время высыхания (рис. 2). При этом экспериментально показано, что применяемый эмульгатор или смесь эмульгаторов оказывают заметное влияние на процесс формирования покры-

тий. Так, для дисперсий, стабилизированных ДСNa время высыхания до степени 3 составляет примерно 90–100 мин в зависимости от сухого остатка, что примерно на 10 мин меньше, чем для соответствующих дисперсий, полученных в присутствии смеси анионного и неионогенного эмульгаторов (ДБСNa + ОП-10).

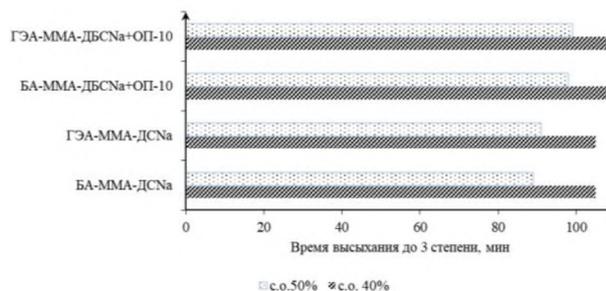


Рисунок 2 — Зависимость времени высыхания до 3 степени дисперсий от состава сополимера, эмульгирующей системы и сухого остатка дисперсии

Fig. 2 — Dependence of the drying time to 3 degrees of dispersion on the composition of the copolymer, emulsifying system, and dry residue of the dispersion

Можно предположить следующее объяснение наблюдаемой закономерности. Дисперсии, стабилизированные только АПАВ (ДСNa), характеризуются менее эффективным электростатическим барьером, который экранируется по мере увеличения концентрации дисперсии при высыхании. Это приводит к более раннему началу и быстрой коалесценции. Напротив, смесь анионогенного и неионогенного эмульгаторов (ДСNa + ОП-10) формирует комбинированный электростатический и стерический барьер. Гидрофильные цепи ОП-10 создают устойчивый гидратированный слой, который препятствует сближению частиц и замедляет процесс коалесценции, что и приводит к увеличению общего времени высыхания покрытия до степени 3.

При этом следует отметить, что все полученные образцы высыхают при указанных выше условиях в течение не более 2 ч, что соответствует данному показателю для импортных аналогов.

Проведены исследования по изучению влияния состава водных акриловых дисперсий на физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе.

Лаковые покрытия из всех исследованных образцов дисперсий на стеклянных подложках являются однородными и прозрачными. При этом пленки, сформированные из синтезированных в лабораторных условиях образцов, обладают достаточно низкой адгезией к стеклу и легко отделяются от него в отличие от промышленных образцов.

В табл. 3 представлены результаты по определению твердости покрытий из синтезированных дисперсий в сравнении с промышленно производимыми импортными образцами.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что покрытия из синтезированных дисперсий несколько уступают по твердости покры-

тиям из промышленно производимой дисперсии *Acronal A 754*, однако превосходят образцы из *Primal AC 261 K*. Это обусловлено составом сополимера, который можно варьировать на стадии синтеза. Так, повышение концентрации «жесткого» мономера MMA в составе сополимера по отношению к «мягкому» ГЭА или БА приводит к увеличению твердости покрытий. При этом, при выборе соотношения сомономеров следует также учитывать способность дисперсии к пленкообразованию при естественных условиях, зависящую от температуры стеклования сополимера.

Таблица 3 — Относительная твердость покрытий на основе водных полимерных дисперсий
Table 3 — Relative hardness of coatings made from aqueous polymer dispersions

Название состава	Твердость, отн.ед.		Водопоглощение, %
	Толщина мокрого слоя покрытия, мкм		
	100	350	
Синтезированные образцы			
БА–ММА + ДСNa	0,17	0,15	12
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	0,16	0,14	8
ГЭА–ММА + ДСNa	0,15	0,11	10
ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10	0,14	0,10	5
Промышленные образцы			
<i>Primal AC 261 K</i>	0,11	0,09	25
<i>Acronal A 754</i>	0,23	0,19	5

Следует отметить, что для покрытий, сформированных из составов, отличающихся только составом эмульгирующей системы (образцы БА–ММА + ДСNa и БА–ММА + ДБСNa + ОП-10, а также ГЭА–ММА + ДСNa и ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10), твердость покрытий практически не отличается при одинаковой их толщине. Это свидетельствует о том, что в отличие от времени формирования покрытий на их твердость определяющее влияние оказывает именно состав сополимера, а не состав эмульгирующей системы.

Значения водопоглощения у синтезированных образцов спустя сутки воздействия на них воды находятся в диапазоне 5–12%. Для промышленно производимых образцов значения этого показателя существенно расходятся. При этом, если для промышленных образцов невозможно оценить влияние строения сополимера на водопоглощение, поскольку неизвестен их состав, то для лабораторных образцов можно утверждать, что на данный показатель оказывает влияние не только состав сополимера, но и состав эмульгирующей системы, использованный для стабилизации дисперсий. Из приведенных значений видно, что для пленок с одинаковым составом сополимера использование неионогенного эмульгатора (ОП-10) в составе дисперсии (образцы БА–ММА + ДБСNa + ОП-10 и ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10) приводит к уменьшению водопоглощения на 4–5%. Увеличение кон-

центрации анионного эмульгатора вызывает увеличение гидрофильности покрытия, что влияет на его смываемость, грязеудержание и другие свойства.

Представляло также интерес изучение влияния состава водных акриловых дисперсий на прочностные свойства свободных пленок из них. Прочность — это способность материала сопротивляться внутренним напряжениям, возникающим под действием внешней нагрузки. Для оценки прочностных характеристик и эластичности определяли прочность свободных пленок при разрыве, а также удлинение при разрыве. Результаты измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Механические свойства свободных пленок на основе полимерных дисперсий
Table 4 — Mechanical properties of free films from polymer dispersions

Номер образца	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
БА–ММА + ДСNa	6,3	353,7
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	5,7	360,5
<i>Primal AC 261 K</i>	5,5	300,2
<i>Acronal A 754</i>	8,6	39,5

Пленка на основе промышленного стирол-акрилатного сополимера *Acronal A 754* демонстрирует наибольшую прочность при разрыве (8,6 МПа), что коррелирует с наличием жестких ароматических фрагментов стирола в полимерной цепи. Однако данный образец характеризуется крайне низким относительным удлинением при разрыве (около 40%), что указывает на хрупкий тип разрушения и ограниченную деформационную способность материала. Напротив, пленка, сформированная из акриловой дисперсии *Primal AC 261 K*, обладает выраженной эластичностью (300%), типичной для полимеров с гибкоцепной алифатической структурой и низкой температурой стеклования. Следствием высокой эластичности является снижение прочности на разрыв (5,5 МПа) по сравнению со стирол-акрилатным аналогом.

Синтезированные сополимеры БА–МА, стабилизированные ДСNa, ДБСNa или смесью ДБСNa и ОП-10, показали промежуточные значения прочности (5,7–6,3 МПа). Ключевым преимуществом синтезированных образцов является заметно более высокое удлинение при разрыве, превышающее 350%. Такое сочетание свойств — сохранение приемлемой прочности при значительном увеличении деформации при разрыве — свидетельствует об эффективности выбранной рецептуры синтеза и позволяет охарактеризовать полученные материалы как высокоэластичные и гибкие полимерные системы.

Из полученных экспериментальных значений следует, что на прочность пленок, также как и на водопоглощение, влияет не только состав сополимера, но и использованная для стабилизации дисперсии эмульгирующая система. При формировании покрытия ПАВ концентрируется на границе раздела фаз и

влияет на процесс коалесценции полимерных частиц. Концентрация и вид ПАВ, которые и после формирования покрытия остаются в его объеме, оказывают влияние на прочность пленки. Так, пленка из дисперсии сополимера БА–ММА, стабилизированной ДСNa, имеет прочность при максимальной нагрузке 6,4 МПа, в то время как пленка из дисперсии того же сополимера, но стабилизированная смесью ДБСNa и ОП-10, имеет прочность 5,7 МПа, что на 11% ниже; при этом удлинение при максимальной нагрузке для указанных образцов увеличивается на 7%.

Выводы

Проведенные исследования позволили установить ключевые закономерности влияния состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства.

Экспериментально показано, что на свойства дисперсий и покрытий на их основе влияние оказывает не только состав сополимера, но и используемая эмульгирующая система. В первую очередь от состава эмульгатора зависит количество образующегося при синтезе коагулюма, устойчивость дисперсии и срок ее хранения. Вместе с тем, состав эмульгатора оказывает заметное влияние на реологические свойства дисперсий, а также на защитные свойства покрытий на их основе. Использование смешанных эмульгаторов (ДБСNa и ОП-10 при $\alpha = 0,2$) способствует снижению вязкости дисперсий на 8–10% (с 1,15–1,30 до 1,06–1,17 Па·с) без ухудшения их устойчивости (ζ -потенциал находится в диапазоне от минус 56,2 до минус 58,8 мВ). При замене анионного ПАВ (ДСNa или ДБСNa) на смесь анионного с неионогенным (ДБСNa и ОП-10) водопоглощение покрытия снижается примерно на 4% (с 10–12% до 6–8%). Кроме того, тип эмульгатора также оказывает заметное влияние на время высыхания покрытий: дисперсии, стабилизированные ДСNa, высыхают на 10 мин быстрее, чем системы с комбинированным эмульгатором (ДБСNa и ОП-10).

Покрытия из синтезированных дисперсий обладают твердостью 0,14–0,16 отн.ед., а свободные пленки характеризуются высокой эластичностью (удлинение при разрыве 353–360%) и удовлетворительной прочностью (5,7–6,3 МПа), что делает их перспективными для создания гибких и износостойких покрытий. Важно подчеркнуть, что по комплексу исследуемых свойств синтезированные образцы не уступают коммерческим импортным аналогам. Вместе с тем, установленные закономерности открывают перспективы для дальнейшей оптимизации состава дисперсий и повышения их адгезионных и прочностных характеристик.

Благодарности

Выполнение данной работы финансировалось в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» подпрограмма «Химические технологии, процессы

и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортно-замещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

Обозначения

АПАВ — анионное поверхностно-активное вещество; БА — бутилакрилат; ГЭА — гексилэтилакрилат; ДБСNa — додецилбензолсульфонат натрия; ДСNa — додецилсульфат натрия; ММА — метилметакрилат; НПАВ — неионогенное поверхностно-активное вещество; ПАВ — поверхностно-активное вещество; α — мольная доля НПАВ в бинарной смеси.

Литература

1. Baumstark R., Balk R. Water-based acrylic dispersions: application in architectural coatings. Hannover : Vincentz Network, 2022. 382 p.
2. Keddie J. L., Routh A. F. Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties. Dordrecht [et al.] : Springer, 2010. 308 p.
3. Толмачев И. А., Петренко Н. А. Водно-дисперсионные краски : краткое руководство для инженеров-технологов. Москва : Пэйнт-Медиа, 2010. 106 с.
4. Bao Y., Ma J., Zhang X., Shi C. Recent advances in the modification of polyacrylate latexes // J. of Materials Science, 2015, vol. 50, pp. 6839–6863. doi: 10.1007/s10853-015-9311-7
5. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation / ed. A. van Herk. Oxford [et al.] : Blackwell, 2005. 307 p.
6. Казакова Е. Е., Скороходова О. Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. Москва : Пэйнт-Медиа, 2003. 136 с.
7. Тюлькина И. С., Ключин Е. С., Колесова В. В. Синтез высококонцентрированных акриловых дисперсий в присутствии поверхностноактивных веществ разной природы // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. № 1. С. 286–291.
8. Павлюченко В. Н., Примаченко О. Н., Иванчев С. С. Коллоидно-устойчивые пластизоли на основе эмульсионных стирол-акриловых сополимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2007. Т. 49, № 10. С. 1774–1782.
9. Патент 2223280 РФ, МПК С08F 2/24. Способ получения водных дисперсий (со)полимеров / Кузьмицкий Г. Э., Федченко Н. Н., Аликин В. Н., Федченко В. Н., Будников В. И., Синкин В. В.; заявитель и патентообладатель Пермский завод им. С.М. Кирова. N 2002123499/04; заявл. 02.09.2002; опубл. 10.02.2004.
10. Патент 2315062 РФ, МПК С 08 F 2/24, 220/18. Способ получения водной дисперсии акрилового сополимера для клеев, чувствительных к давлению / Ключин Е. С., Ермилова О. И., Колесова В. В., Тюлькина И. С., Мишельченко Е. Н., Шалимова Р. Х., Еремин Е. Н., Князев Е. Ф., Гузев В. В.; патентообладатель НИИ химии и технологии полимеров имени акад. В.А. Каргина с опытным производством. N 2006133401/04; заявл. 18.09.2006; опубл. 20.01.2008.
11. Патент 2568440 РФ, МПК С08F 212/08, 220/04, 220/18, 220/28, 220/32. Водная стирол-акриловая дисперсия и способ ее получения / Уваев В. В., Гарипов Р. М., Жданов Н. Н., Хасанов А. И., Маслов В. А., Хафизова С. А.; патентообладатель Казанский химический НИИ. N 2014142527/04; заявл. 21.10.2014; опубл. 20.11.2015. Бюл. N 32. 7 с.
12. Патент 95109231 РФ, МПК С08F 2/24, 220/14. Способ получения водных дисперсий (со)полимеров / Николаева Т. В., Рудыка В. И., Киселева Н. В., Логинова Г. Л., заявитель и патентообладатель Николаева Т. В., Рудыка В. И. N 95109231/04; заявл. 20.06.1995; опубл. 10.05.1997. 8 с.
13. Патент 2260602 РФ, МПК С08F 212/08, 220/06, 220/18, 220/56, 4/28. Способ получения водных дисперсий стирол-акриловых сополимеров / Утробин А. Н., Рошин В. А.; патентообладатель ОАО «Пигмент». N 2004106003/04; заявл.

- 02.03.2004; опублик. 20.09.2005. Бюл. N 26. 7 с.
- Hunter R. J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford : Oxford University Press, 2001. 640 p.
 - Jiang J., Yu S., Zhang W., Zhang H., Cui Z., Xia W., Binks B. P. Charge-Reversible Surfactant-Induced Transformation Between Oil-in-Dispersion Emulsions and Pickering Emulsions // *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, is. 21, pp. 11793–11798. doi:10.1002/anie.202102098
 - Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ // *Полимерные материалы и технологии*. 2023. Т. 9, № 3. С. 63–71.
 - Верхоланцев В. В. *Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий*. Москва : ЛКМ-пресс, 2008. 279 с.
 - акриловых сополимеров [Colloidal-resistant plastisols based on emulsion styrene-acrylic copolymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya A* [High-Molecular-Weight Compounds], 2007, vol. 49, no. 10, pp. 1774–1782.
 - Kuz'mitskiy G. E., Fedchenko N. N., Alikin V. N., Fedchenko V. N., Budnikov V. I., Sinkin V. V. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy (so)polimerov [Method for obtaining aqueous dispersions of (co)polymers]. Patent RF, no. 2223280, 2004.
 - Klyuzhin E. S., Ermilova O. I., Kolesova V. V., Tyul'kina I. S., Mil'chenko E. N., Shalimova R. Kh., Eremin E. N., Knyazev E. F., Guzev V. V.; Sposob polucheniya vodnoy dispersii akrilovogo sopolimera dlya kleev, chuvstvitel'nykh k davleniyu [Method for producing an aqueous dispersion of acrylic copolymer for pressure-sensitive adhesives]. Patent RF, no. 2315062, 2008.
 - Uvaev V. V., Garipov R. M., Zhdanov N. N., Khasanov A. I., Maslov V. A., Khafizova S. A. Vodnaya stiro-lakrilovaya dispersiya i sposob ee polucheniya [Water-based styrene-acrylic dispersion and its production method]. Patent RF, no. 2568440, 2015.
 - Nikolaeva T. V., Rudyka V. I., Kiseleva N. V., Loginova G. L., Zayavitel' i patentoobladatel' Nikolaeva T. V., Rudyka V. I. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy (so)polimerov [Method for producing aqueous dispersions of (co)polymers]. Patent RF, no. 95109231, 1997.
 - Utrobina A. N., Roshchin V. A. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy stiro-lakrilovykh sopolimerov [Method for producing aqueous dispersions of styrene-acrylic copolymers]. Patent RF, no. 2260602, 2005.
 - Hunter R. J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford : Oxford University Press, 2001. 640 p.
 - Jiang J., Yu S., Zhang W., Zhang H., Cui Z., Xia W., Binks B. P. Charge-Reversible Surfactant-Induced Transformation Between Oil-in-Dispersion Emulsions and Pickering Emulsions. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, is. 21, pp. 11793–11798. doi:10.1002/anie.202102098
 - Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ [Synthesis and Properties of Functionalized Styrene-Acrylic Dispersions Stabilized by Binary Surfactant Mixtures]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 63–71.
 - Verkholtantsev V. V. *Funktsional'nye dobavki v tekhnologii lakokrasochnykh materialov i pokrytyi* [Functional additives in the technology of paint and coating materials]. Moscow : LKM-press Publ., 2008. 279 p.
 - Baumstark R., Balk R. *Water-based acrylic dispersions: application in architectural coatings*. Hannover : Vincentz Network, 2022. 382 p.
 - Keddie J. L., Routh A. F. *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. Dordrecht [et al.] : Springer, 2010. 308 p.
 - Tolmachev I. A., Petrenko N. A. *Vodno-dispersionnye kraski : kratkoe rukovodstvo dlya inzhenerov-tekhnologov* [Water-Based Paints: A Short Guide for Process Engineers]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2010. 106 p.
 - Bao Y., Ma J., Zhang X., Shi C. Recent advances in the modification of polyacrylate latexes. *J. of Materials Science*, 2015, vol. 50, pp. 6839–6863. doi: 10.1007/s10853-015-9311-7
 - Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Ed. A. van Herk. Oxford [et al.] : Blackwell, 2005. 307 p.
 - Kazakova E. E., Skorokhodova O. N. *Vodno-dispersionnye akrilovye lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznacheniya* [Water-based acrylic paints for construction purposes]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2003. 136 p.
 - Tyul'kina I. S., Klyuzhin E. S., Kolesova V. V. Sintez vysokokontsentrirrovannykh akrilovykh dispersiy v prisutstvii poverkhnostnoaktivnykh veshchestv raznoy prirody [Synthesis of highly concentrated acrylic dispersions in the presence of surfactants of various natures]. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem* [Structure and Dynamics of Molecular Systems], 2007, no. 1, pp. 286–291.
 - Pavlyuchenko V. N., Primachenko O. N., Ivanchev S. S. Koloidno-ustoychivye plastizoli na osnove emul'sionnykh stiro-l-

Поступила в редакцию 18.09.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-26-36

УДК 678.01:547.473:541.64

НЕТКАНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НЕФТИ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

А. С. КУРНОСОВ^{1,2}, А. А. ОЛЬХОВ^{1,3,4*}, В. С. МАРКИН³, Р. Ю. КОСЕНКО³, Е. Л. КУЧЕРЕНКО³, Ю. Н. ЗЕРНОВА³, Ю. В. ТЕРТЫШНАЯ¹, А. Л. ИОРДАНСКИЙ³

¹Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН), ул. Косыгина, 4, 119334, г. Москва, Россия

²Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью Федерального медико-биологического агентства, ул. Погодинская, 10, строение 1, 119121, г. Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, 119991, г. Москва, Россия

⁴Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова, Стремянный пер., 36, 115054, г. Москва, Россия

Цель работы — сравнительный анализ сорбционной способности нетканых волокнистых материалов на основе поли-3-гидроксибутирата, полилактида и их смесей, а также моделирование процесса сорбции с учетом морфологии материалов.

В работе использованы биоразлагаемые полиэфиры: бактериальный поли-3-гидроксибутират, синтетический полилактид и их смеси. Нетканые волокнистые материалы получали методом электроформования с использованием 10% полимерных растворов в хлороформе. Нетканые волокнистые материалы формовали из чистых полимеров и их смесей. В работе проведены комплексные исследования структуры и сорбционных свойств материалов. Установлено, что нетканые волокнистые материалы ПГБ–ПЛА обладают сравнительно высокими показателями порозности (0,82–0,97) и нефтепоглощения (15–45 г/г) при минимальной сорбции воды (3,8–14 г/г). В работе для описания процесса сорбции предложена геометрическая модель волокнистого сорбента в слое нефти в продольном и поперечном сечении, учитывающая плотность упаковки. Предлагаемые волокнистые материалы рекомендованы для производства селективных сорбентов при удалении нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Достаточно полную очистку воды можно осуществить, используя полимерные абсорбенты с высокоразвитой поверхностью и заданным гидрофильно-гидрофобным балансом. Для этого можно использовать волокнистые материалы, полученные из смесей различных по химическому строению полимеров. При этом такие гетерофазные полимерные системы характеризуются высокой микропористостью и ускоренным биоразложением в условиях окружающей среды, что обеспечит улучшение экологической обстановки.

Ключевые слова: нефтепродукты, очистка воды, сорбция, волокна, электроформование, полигидроксибутират, полилактид, смеси, нефтепоглощение, биоразлагаемые сорбенты.

*Автор для переписки. E-mail: aolkhov72@yandex.ru

Для цитирования:

Курносов А. С., Ольхов А. А., Маркин В. С., Косенко Р. Ю., Кучеренко Е. Л., Зернова Ю. Н., Тertyshnaya Ю. В., Иорданский А. Л. Нетканые волокнистые материалы на основе полигидроксибутирата и полилактида для селективной сорбции нефти из водной среды // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 26–36. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-26-36>

*Author for correspondence. E-mail: aolkhov72@yandex.ru

For citation:

Kurnosov A. S., Olkhov A. A., Markin V. S., Kosenko R. Yu., Kucherenko E. L., Zernova Yu. N., Tertyshnaya Yu. V., Iordanskii A. L. Netkanye voloknistye materialy na osnove poligidroksibutirata i polilaktida dlya selektivnoy sorbtsii nefiti iz vodnoy sredy [Non-woven fibrous materials based on polyhydroxybutyrate and polylactide for selective sorption of oil from aqueous]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 26–36. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-26-36>

NON-WOVEN FIBROUS MATERIALS BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE AND POLYLACTIDE FOR SELECTIVE SORPTION OF OIL FROM AQUEOUS

A. S. KURNOSOV^{1,2}, A. A. OLKHOV^{1,3,4*}, V. S. MARKIN³, R. YU. KOSENKO³, E. L. KUCHERENKO³, YU. N. ZERNOVA³, YU. V. TERTYSHNAYA¹, A. L. IORDANSKII³

¹N. M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Kosygin St., 4, 119334, Moscow, Russia

²Centre for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Pogodinskaya St., 10, building 1, 119121, Moscow, Russian

³N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Kosygin St., 4, 119991, Moscow, Russia

⁴Plekhanov Russian University of Economics, Stremyanny Lane, 36, 115054, Moscow, Russia

The aim of this study is to comparatively analyze the sorption capacity of nonwoven fibrous materials based on PHB, PLA, and their blends, as well as to model the sorption process taking into account the morphology of the materials.

Biodegradable polyesters were used in this study: bacterial poly-3-hydroxybutyrate, synthetic polylactide, and their blends. Nonwoven fibrous materials were produced by electrospinning 10% polymer solutions in chloroform. The nonwoven fibrous materials were formed from pure polymers and their blends. A comprehensive study of the structure and sorption properties of the materials was conducted. It was found that PHB-PLA nonwoven fibrous materials exhibit relatively high porosity (0.82–0.97) and oil absorption (15–45 g/g) with minimal water sorption (3.8–14 g/g). To describe the sorption process, a geometric model of a fibrous sorbent in an oil layer in longitudinal and transverse sections is proposed, taking into account the packing density. The proposed fibrous materials are recommended for the production of selective sorbents for removing oil and petroleum products from water surfaces. Sufficiently complete water purification can be achieved using polymeric absorbents with a highly developed surface area and a specified hydrophilic-hydrophobic balance. For this purpose, fibrous materials obtained from mixtures of polymers with different chemical structures can be used. Moreover, such heterophase polymer systems are characterized by high microporosity and accelerated biodegradation in the environment, which will improve the environmental situation.

Keywords: petroleum products, water purification, sorption, fibers, electrospinning, polyhydroxybutyrate, polylactide, mixtures, oil absorption, biodegradable sorbents.

Введение

Масштабные и локальные загрязнения водной среды нефтью и нефтепродуктами в результате аварийных ситуаций требуют использования современных эффективных методов по ее очистке [1]. Вместе с тем промышленные и муниципальные сточные воды, содержащие нефтепродукты и соединения тяжелых металлов, оказывают негативное влияние на городскую экосистему и здоровье граждан. Поэтому создание современных систем очистки от органических и неорганических компонентов различного химического состава является важной и актуальной задачей. Для извлечения нефтепродуктов из водной среды используют различные физико-химические методы, включая экстракцию, флокуляцию, воздушную флотацию, фильтрацию, абсорбцию дисперсными компонентами и др. [2]. Однако из-за низкой эффективности процесса разделения водных и органических сред, высоких энергозатрат и технологических проблем эти методы имеют ограниченное применение. Качественную очистку воды можно выполнить, используя полимерные сорбенты с высокоразвитой поверхностью и заданным гидрофильно-гидрофобным балансом, который в зависимости от структуры полимеров может варьироваться от гидрофобного до гидрофильного состояния [3].

Нетканые материалы, состоящие из ультратонких волокон на основе природных и синтетических полиэфиов, синтезируемых из мономеров природного происхождения, химическим — полилактид (ПЛА) и микробиологическим — поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) способом, могут быть получены электроформованием из растворов или расплавов. Эти волокна удовлетворяют двум вышеуказанным критериям и поэтому могут использоваться как высокопористые волокнистые биоразлагаемые сорбенты. Высокая проницаемость воды и абсорбиционная селективность этих материалов по отношению к органическим веществам создают хорошие перспективы для их использования при разделении водно-нефтяных систем при отсутствии значительных энергетических затрат. Дополнительным важным преимуществом предлагаемых систем по сравнению с традиционными полимерными сорбентами на основе полиолефинов, полифторидов, полиамидов и т. п. является умеренная гидрофобность ПЛА и ПГБ, что делает их использование в качестве мембран и сорбентов для разделения полярных и неполярных сред достаточно эффективным и экологически безопасным [4].

Для эффективной сорбции нефтепродуктов с поверхности разлива хорошо зарекомендовали себя волокнистые материалы на основе полимеров с

олеофильными и гидрофобными свойствами [5–7]. Самые распространенные волокнистые сорбенты приведены в табл. 1. Обобщенной характеристикой структуры волокнистых материалов является порозность, которая вычисляется как отношение свободного пространства в образце нетканого волокнистого материала к полному объему сформованного материала). Порозность может изменяться в диапазоне от 0 (плотный сплошной слой без пор и каналов) до 1 (единичная частица материала в газовой или жидкой среде). Величина порозности зависит от среднего межволоконного пространства или густоты сетки в нетканых волокнистых материалах, которые оказывают влияние на поверхностную и объемную сорбцию нефтепродуктов, образующих в межволоконном пространстве пленочные структуры между соприкасающимися и взаимно пересекающимися волокнами, а также в свободном объеме межволоконного пространства, когда силы поверхностного натяжения жидкой среды не уравниваются силой тяжести жидкости в этом объеме. Поэтому более рыхлые волокнистые структуры по сравнению с плотными должны иметь существенно большую величину нефтепоглощения, которая лимитируется адгезией нефтепродуктов к поверхности волокна, а для более плотных волокнистых материалов существенное влияние на нефтепоглощение приобретают капиллярные силы. Применение природных гидрофильных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности не является эффективным, так как намокшие в воде дисперсные или волокнистые материалы плохо сорбируют неполярные нефтепродукты (табл. 1).

Сорбенты на основе синтетических неполярных полимеров (полипропилен, полиэтилентерефталат и др.) имеют высокую нефтеемкость по отношению к водно-нефтяной дисперсии. Однако эти сорбенты не биоразлагаемые и будут ухудшать экологическую обстановку. Поэтому использование умеренно гидрофобных биоразлагаемых полиэфигов природного и синтетического происхождения для производства одноразовых сорбентов представляет практический интерес.

На основании вышеизложенного создание нетканых материалов на основе ПГБ и ПЛА волокон микрометрического диапазона с помощью метода электроформования позволит получать сорбенты с высокой удельной поверхностью и извилистостью благодаря морфологическим особенностям и ориентационным эффектам при формировании полимерных волокон.

Цель работы — сравнительный анализ сорбционной способности нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ, ПЛА и их смесей, а также моделирование процесса сорбции с учетом морфологии материалов.

Материалы и методы исследования

В данной работе полиэфирные волокна из химически синтезированного ПЛА («Nature Woks», США), молекулярная масса 300 кДа; микробиологически синтезированного ПГБ («Biomer», Германия), молекулярная масса 460 кДа и их смесей при массовых соотношениях 1 : 1 и 9 : 1 были получены методом электроформования с помощью однокapиллярной установки из 10% растворов в хлороформе при напряжении 15 кВ, расстоянии между капилляром и осадительным электродом 18 см, диаметре капилляра 0,7 мм [8]. Для улучшения электроформования в формовочные растворы добавляли электролит тетрабутиламмоний йодид (ТБАИ), растворимый в хлороформе, в количестве 0,1%. В процессе электроформования ультратонкие волокна диаметром 1–5 мкм образуют 2D структуры, представляющие собой нетканые волокнистые материалы с высокой порозностью, разветвленной пространственной сеткой и высокой удельной поверхностью. Важным преимуществом таких материалов по сравнению с традиционными пористыми системами на основе полиолефинов, полиэтилентерефталата, полифторидов, полиамидов и др. синтетических полимеров является их способность к ускоренному биоразложению в условиях окружающей среды по окончании срока эксплуатации, что делает эти материалы экологически безопасными [9–11].

Таблица 1 — Величины нефте- и водопоглощения типичных волокнистых сорбентов
Table 1 — Oil and water absorption values of typical fibrous sorbents

Сорбент	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г
Нетканый материал (лавсан)	14,1	13,9
Ватин (спрессованное полотно на основе волокон: хлопок (75%)–ПЭТФ (25%))	25,5	0,3
Синтепон (ПЭТФ волокна)	46,3	47
Хлопковые окатыши	24,5	0,2
Мозамбикский сорбент № 1	33–43	0,2
Нетканый мат ПГБ : ПЛА (90 : 10)	15,2	10,4
Нетканый мат ПГБ : ПЛА (50 : 50)	15,7	13,9
Нетканый мат ПЛА	30,5	3,8
Нетканый мат ПГБ	44,8	6,9
Мозамбикский сорбент № 2	12,9–16,5	0,2

Сорбцию воды измеряли методом изотермической гравиметрии с использованием вакуумных кварцевых весов Мак-Бена («ИХФ РАН», Россия) [12, 13], а сканирование поверхности волокон методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществляли согласно [14] с использованием атомно-силового микроскопа «NTEGRA II» («НТ-МДТ», Россия) Геометрию волокнистых материалов исследовали методом электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi TM-1000» («Hitachi», Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. На поверхность образца нетканого волокнистого материала напыляли слой золота толщиной 100–200 Å. Исследование абсорбции нефти проводили весовым методом на весах «HR-200» («Vibra», Япония) (погрешность измерений составляла 0,0001 г). В качестве нефтепродукта использовали прибалтийскую нефть (Кравцовское нефтяное месторождение, Калининград). На предварительно взвешенную стеклянную подложку наносили навеску образца сорбента с последующим измерением её массы с точностью 0,0001 г. В чашку Петри, наполненную водопроводной или морской водой, на всю площадь наносили дозу нефти или нефтепродуктов известной плотности, что позволяло расчетным методом определять толщину слоя нефтепродукта на воде, варьирующуюся в экспериментах от 1 мкм до 30 мкм. Предварительно взвешенную навеску сорбента наносили равномерно на поверхность продукта. Сорбция продукта происходила интенсивно в течение нескольких минут. По истечении 10 мин выдержки пропитанный средой сорбент извлекали сеткой, помещали на стеклянную подложку, гравиметрическим методом определяли массовое количество сорбированного продукта. Величину нефтепоглощения сорбента рассчитывали как отношение веса сорбированного продукта к весу навески сорбента. Аналогичным образом определяли водопоглощение сорбента при нанесении его на чистую воду в течение 24 ч.

Сорбент на основе хлопковых окатышей разработан в Уфимском государственном нефтяном технологическом университете, представляет собой отходы прядильного производства, имеющие форму комочков хлопкового волокна диаметром 1–3 мм с небольшим содержанием механических примесей (крошки листьев, стеблей и коробочек хлопчатника). Эти сельскохозяйственные отходы легко разделяются на отдельные тонкие пласты волокнистого материала, которые достаточно просто распределять по загрязненной водной поверхности или использовать как наполнитель нефтесобирающих матов. Гидрофобность волокон сорбента обеспечивается их природной пропиткой хлопковым маслом. Волокна сорбента имеют длину около 2–3 см при диаметре 0,0001–0,0002 см, насыпная плотность слоя сорбента составляет 0,04 г/см³. При сборе слоя туймазинской нефти (Туймазинское нефтяное месторождение, Россия, Башкортостан) толщиной от 0,29 мм до

5,16 мм с поверхности воды нефтепоглощение одинаковыми навесками сорбента составило от 0,51 г/г до 24,4 г/г при стабильном водопоглощении от 0 до 0,5 г/г соответственно. Выполненный в аналогичных условиях сбор разлива дизельного топлива и бензина составил 8,02 г/г и 5,2 г/г соответственно при сохранении низкого водопоглощения. В опытах обеспечивалась очистка воды от нефтепродуктов на 100%.

Мозамбикский сорбент №1 марка *Dulromabsorb* (республика Мозамбик) представляет собой волокнистую часть плодов дерева *Sumauma*, широко произрастающего в Республике Мозамбик. Весьма рыхлое волокно состоит из пучков нитевидных линейных структур, похожих на структуру тополиного пуха, длиной 1,5–2 см и диаметром нити 0,0005–0,0006 см с насыпной плотностью 0,009 г/см³, что обеспечивает самую высокую нефтепоглощающую способность (табл. 1). Сорбент проявляет гидрофобные свойства, так как пропитан маслами, являющимися глицеридами пальмитиновой, линолевой и олеиновой кислот. При нанесении волокон сорбента на поверхность пресной и морской воды поглощение этих сред сорбентом почти не происходит (за 24 ч сорбент набирает всего 0,06–0,2 г/г воды). Величина удельного поглощения нефтепродуктов мозамбикского сорбента № 1 уменьшалась аналогично сорбенту на основе хлопковых окатышей в ряду: масло «Novoil», сибирская нефть (месторождение в Березниковском округе Пермского края), дизельное топливо (Евро-5 Сорт “С”), автомобильный бензин (АИ-93, ГОСТ 32515), по сравнению с ПГБ. Для анализа эффективности поглощения нефтепродуктов были выполнены эксперименты с иными сорбентами (сечка соломы и камыша, мох, порошок карбамидформальдегидной смолы) в виде дисперсных частиц 10–100 мкм.

Результаты и их обсуждение

Как показано в табл. 1, полученные в настоящей работе нетканые волокнистые материалы имеют сравнительно высокие адсорбционные свойства по отношению к неполярным средам. ПГБ и ПЛА являются умеренно гидрофобными полиэфирами, что обосновывает высокую нефтеёмкость волокнистых материалов. Развитая удельная поверхность, которой обладают нетканые волокнистые материалы, обеспечивает хороший контакт волокон с сорбатом, а сетчатая архитектура материала обеспечивает быстрое заполнение нефтепродуктами благодаря капиллярному эффекту.

На рис. 1 представлены СЭМ и АСМ изображения нетканых волокнистых материалов и фрагментов волокон, используемых для сорбции нефти в плоском (2D) и объемном (3D) виде. На рис. 1, а, б, в представлены СЭМ изображения нетканых волокнистых материалов. Видно, что волокна ПЛА и смеси ПЛА–ПГБ достаточно ровные, имеют четкую цилиндрическую геометрию, какие-либо дефекты в структуре волокон отсутствуют. Отсутствие видимых

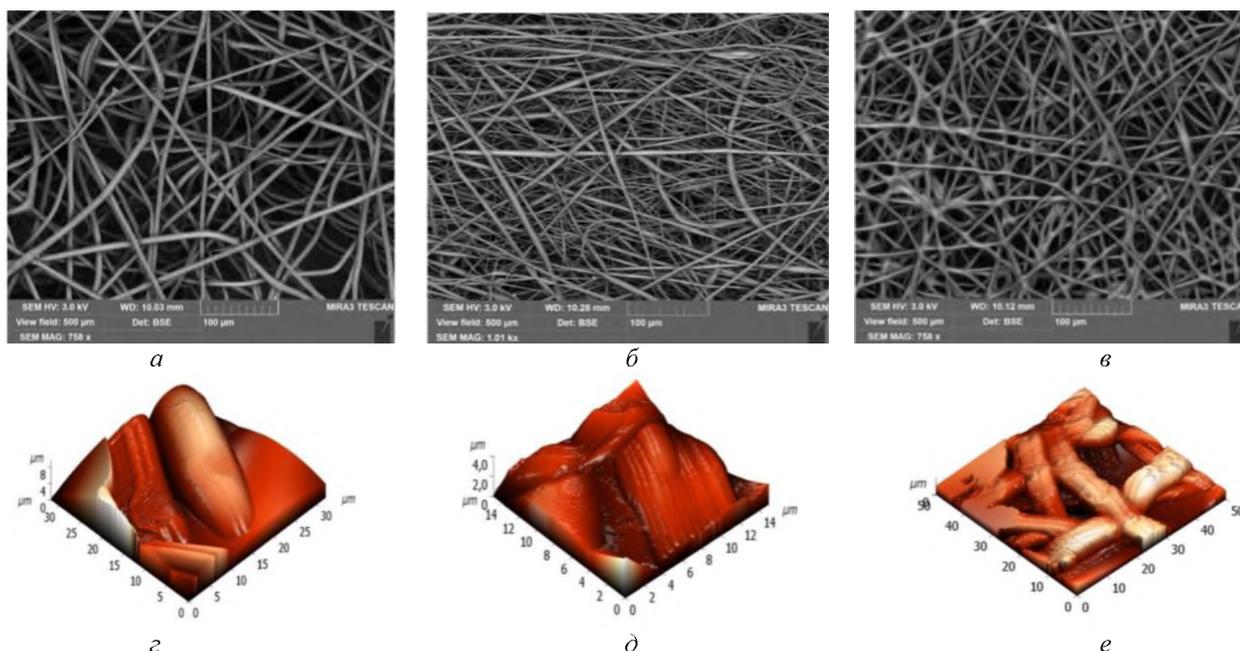


Рисунок 1 — Микрофотографии поверхностей волокон ПЛА (а, г), ПЛА–ПГБ (50 : 50 мас.%) (б, д) и ПГБ (в, е), полученные методами СЭМ и АСМ

Fig. 1 — Micrographs of the surfaces of PLA (a, g), PLA-PHB (50 : 50 wt.%) (b, d) and PHB (v, e) fibers obtained by SEM and AFM

дефектов связано с добавлением электропроводящего низкомолекулярного модификатора ТБАИ. Однако, на волокнах ПГБ имеются локальные единичные дефекты в виде небольших спаек и утолщений. Утолщения имеют средний размер около 12–20 мкм. По-видимому, это связано с неоптимальной реологией полимерного раствора из-за высокой молекулярной массы ПГБ. На рис. 1, б, д видно, что смесевые волокна характеризуются бимодальностью по диаметру. Крупные волокна имеют диаметр 12–15 мкм, тонкие около 3–5 мкм. Такая морфология смесевых волокон обусловлена расщеплением первичной струи раствора в процессе электроформования, которое связано с разницей полимеров по молекулярным характеристикам и термодинамической несовместимостью. Как видно на рис. 1, сорбенты имеют существенные морфологические различия. Поверхность полилактидных волокон является однородной и характеризуется отсутствием заметного рельефа и шероховатости. С увеличением содержания ПГБ в композитном волокне поверхность волокна становится более неоднородной. Поперечный размер волокон меняется в интервале от 8 мкм (ПГБ) до 12 мкм (ПЛА). Неровности и изгибы волокон появляются, вероятно, из-за быстрого испарения растворителя из более тонких филаментов. ПГБ обладает кристалличностью, при которой размеры кристаллических элементов (сферолитов и ламелей) сопоставимы с диаметром исследуемого волокна. АСМ-изображения (рис 1, А2–В2) показывают, что с изменением морфологии поверхности меняется и плотность упаковки (густота пространственной сетки) смесевых материалов. Максимальная плотность упаковки наблюдается в смесевых волокнах. Это обусловлено наличием во-

локон с большим и малым диаметром, что способствует образованию более плотной сетки. При этом следует ожидать низких показателей сорбции нефти. Наибольшая густота пространственной сетки наблюдается у ПГБ, что в сочетании с неровной поверхностью способствует получению максимально высоких значений сорбированной нефти (рис. 1, в, е).

Следовательно, увеличение межволоконного пространства и шероховатости поверхности волокон приводит росту абсорбции нефти и нефтепродуктов из водных сред. Вместе с тем, сорбционная емкость воды неткаными волокнистыми материалами определяется соотношением компонентов в волокне. Как видно из приведенных на рис. 2 изотерм сорбции паров воды волокнистыми материалами различного состава, поглощение влаги падает с увеличением концентрации ПГБ в смесях. Более низкие значения молекулярной массы ПЛА по сравнению с ПГБ ($3,0 \times 10^5$ и $4,6 \times 10^5$ соответственно), и, следовательно, большее число гидрофильных концевых групп ПЛА обуславливают его меньшую степень кристалличности (32%) по сравнению с кристалличностью ПГБ (60%). Оба эти фактора способствуют увеличению сорбционной емкости воды в ПЛА, по сравнению с ПГБ, что характерно для представленной последовательности изотерм для волокон различного состава (рис. 2). Как видно из рисунка, сорбционная емкость композиционных волокон последовательно возрастает с увеличением содержания ПЛА в волокне.

Рис. 3 демонстрирует данные по сорбционной емкости нефти волокнистыми материалами на основе ПЛА, ПГБ и смесями ПЛА : ПГБ (1 : 1, 9 : 1 соответственно). Как следует из рис. 3, сорбция нефти из модельной водно-нефтяной среды неткаными материалами из волокон гомополимеров заметно выше, чем

из смесевых волокон. Так сорбция нефти ПЛА равняется 30,5 г/г, а ПГБ — 44,8 г/г. В то же время нефтепоглощение матами ПГБ–ПЛА (1 : 1 — 50 : 50 мас.%) составляет 15,7 г/г и 15,2 г/г, а волокнистыми материалами ПГБ–ПЛА (90 : 10 мас.%), т. е. незначительно зависит от соотношения компонентов.

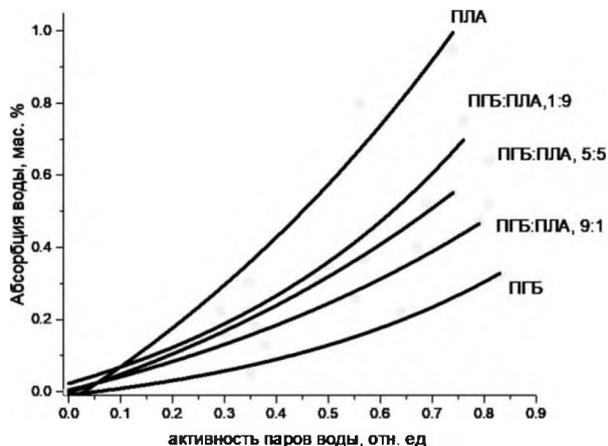


Рисунок 2 — Изотермы абсорбции воды волокнами ПЛА, ПГБ и композиционными волокнами ПГБ–ПЛА различного состава при 25 °С

Fig. 2 — Water absorption isotherms by PLA, PHB and PHB-PLA composite fibers of different compositions at 25 °C

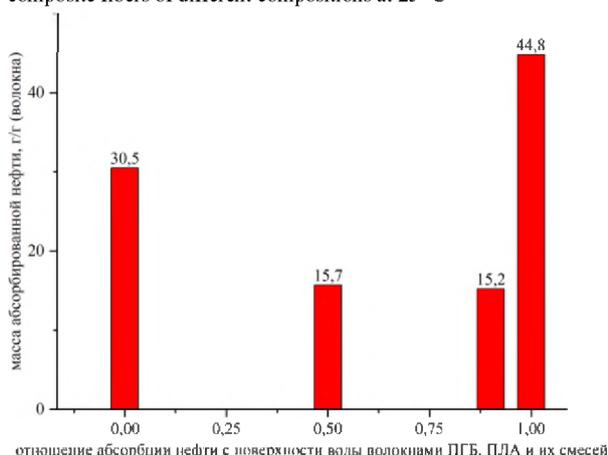


Рисунок 3 — Величина абсорбции нефти с поверхности воды волокнами ПГБ, ПЛА и их смесей

Fig. 3 — The value of oil absorption from the water surface by PHB, PLA fibers and their mixtures

Однако поскольку биоразлагаемость ПЛА значительно ниже, чем биоразлагаемость ПГБ [15, 16], то для получения полимерных сорбентов, предназначенных для сорбции нефти и способных при этом достаточно легко разлагаться под действием факторов окружающей среды, а также учитывая более низкую стоимость ПЛА по сравнению с ПГБ, целесообразно использовать именно их смесевые композиции.

Высокая степень очистки от нефтяных загрязнений, достигаемая полиэфирными волокнами и их композициями, наглядно показана в табл. 2. Из таблицы видно, что конкурентами по абсорбционной эффективности гомополимерных и смесевых систем ПГБ–ПЛА являются пенополиуретан (поролон, марка ST1825000 («Полипласт», Россия) и нетканый

волокнистый материал из полиэфира ПЭТФ («Эталонпласт», Россия). Но оба этих материала не способны к биоразложению. Более того, их водопоглощение в несколько раз выше, чем у предлагаемых ультратонких волокон ПГБ и ПЛА и, следовательно, они характеризуются более низкой селективностью при абсорбции двухкомпонентных систем нефть–вода, моделирующих аварийные разливы нефти на поверхности водоемов.

Таблица 2 — Абсорбционная емкость нефти и воды волокнистых матриц ПГБ–ПЛА и наиболее распространенных сорбентов, используемых для нефтяной очистки [1]

Table 2 — Absorption capacity of oil and water of fibrous matrices of PHB-PLA and the most common absorbents used for oil refining [1]

Сорбент	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г
Уголь бурый измельченный	1	-
Полипропилен (гранулы)	1,6	0,8
Древесные опилки	1,7	4,3
Каучуковая (резиновая) крошка	5,1	0,3
торфяной мох-сфагнум	6,2	0,7
Пенопласт полистирольный	9,3	4,5
Лессорб (пром. сорбент)	9,1	2,5
Нетканый материал (лавсан)	14,1	13,9
Поролон листовой (3мм)	14,5	1,3
Нетканый материал ПГБ : ПЛА (9 : 1)	15,2	10,4
Нетканый материал ПГБ : ПЛА (1 : 1)	15,7	13,9
СИНТАПЭКС	24,5	0,2
Ватин	25,5	0,3
Нетканый материал ПЛА	30,5	3,8
Поролон гранулированный (5–8 мм)	36,9	30,7
Нетканый материал ПГБ	44,8	6,9
Синтепон	46,3	47

В то же время эффективность композиционных волокон заметно превосходит или сопоставима с эффективностью таких материалов как гранулы полипропилена (1,6 г/г), каучуковая крошка (5,1 г/г), мох-сфагнум («Пит Сорб», Канада) (6,2 г/г), промышленный сорбент Лессорб («Лессорб», Россия) (9,1 г/г) и др. и, следовательно, они являются одними из наиболее перспективных нефтяных сорбентов.

Таким образом, полученные методом электроформования ультратонкие волокна ПГБ–ПЛА различного состава характеризуются высокой абсорбционной способностью по отношению к нефти и умеренным поглощением воды, что позволяет рассматривать их как перспективные сорбенты нефтепродуктов при экологических катастрофах и

загрязнениях водных ресурсов.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании растительных сорбентов, достаточно легко систематизируются, в то время как образцы ультраволокнистых нетканых материалов показывают, на первый взгляд, противоречивые результаты по нефтепоглощению. Так смесевые образцы имели нефтепоглощение ниже, чем исходные волокнистые материалы ПГБ и ПЛА, а значения для трех разных образцов ПГБ заметно различаются (табл. 3).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что эти различия не являются следствием ошибки или погрешности эксперимента, а носят вполне логичный системный характер, так как особенности нефтепоглощения различными образцами ПГБ с поверхности водного слоя на качественном уровне аналогичны (рис. 4).

При сравнении данных по нефтепоглощению наблюдается явная корреляция для образцов ПГБ и смесей ПГБ–ПЛА между увеличением относительной плотности материалов и уменьшением величины относительного нефтепоглощения, как представлено на рис. 5.

Следует предположить, что увеличение плот-

ности и массы образца должно привести к снижению нефтепоглощения, так как оно обратно пропорционально массе исходного сорбента. В результате процесса электроформования нетканого полимерного волокнистого материала его поверхностная плотность будет зависеть от истинной плотности единичного волокна (для ПГБ и ПЛА эта величина находится в диапазоне 1,23–1,25 г/см³) и от толщины и плотности укладки волокон на подложку осадительного электрода. При этом реализуется градиент плотности волокна по периметру и площади: в центре максимальная плотность, а по краям минимальная. Распределение по подложке, среднее расстояние между волокнами и количество волокон в единице объема нетканого материала зависит от микроклимата помещения, где происходит процесс электроформования. В результате масса образцов волокнистых материалов заданной площади отличается (табл. 3). Для более корректного анализа результатов по плотности и нефтеёмкости материалов были использованы относительные характеристики такие как, масса и нефтепоглощение наиболее рыхлого волокна ПГБ №1 (табл. 3). Также была оценена средняя величина порозности образцов исходя

Таблица 3 — Объемные и сорбционные характеристики образцов ультратонких волокон ПЛА и ПГБ
Table 3 — Volumetric and sorption characteristics of ultra-thin PLA and PHB fiber samples

Образец волокна	Масса образца, г	Относительная плотность	Нефтепоглощение из слоя нефти, г/г	Относительное нефтепоглощение	Объем волокон, см ³	Пористость	Нефтепоглощение при сорбции из слоя нефти на воде, г/г
Волокно ПЛА	0,5273	2,27	30,45	0,68	0,42	0,93	22,95
Волокно ПГБ : ПЛА (1 : 1)	1,2957	5,57	15,71	0,35	0,103	0,82	17,22
Волокно ПГБ : ПЛА (9 : 1)	0,7681	3,30	15,23	0,34	0,61	0,90	15,00
Волокно ПГБ № 1	0,2325	1,00	44,76	1,00	0,18	0,97	33,68
Волокно ПГБ № 2	0,6781	2,91	13,52	0,30	0,54	0,91	9,22
Волокно ПГБ № 3	0,2562	1,10	30,53	0,68	0,20	0,97	17,74
Усреднение данных по волокнам ПГБ № 1–3	–	–	29,60	–	–	–	20,11

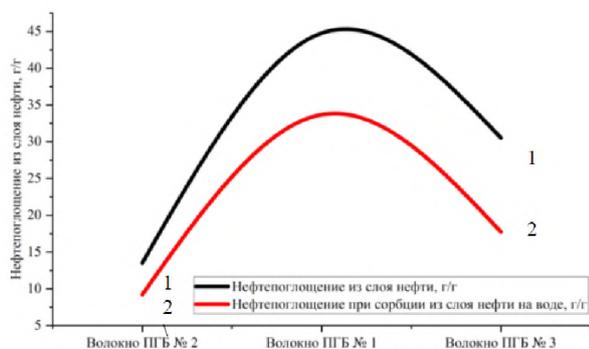


Рисунок 4 — Нефтепоглощение волокнистыми образцами на основе ПГБ

Fig. 4 — Oil absorption by PHB-based fibrous samples

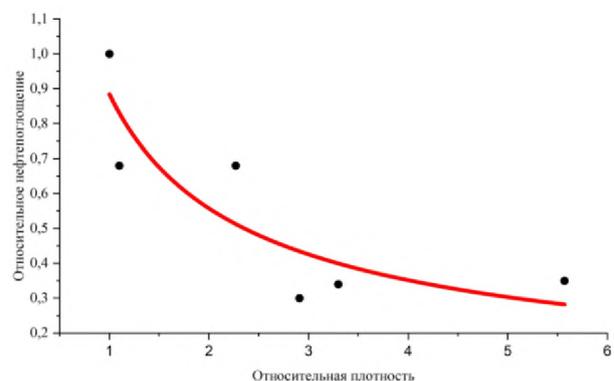


Рисунок 5 — Зависимость величины относительного нефтепоглощения от относительной плотности нетканого волокнистого материала

Fig. 5 — Dependence of the relative oil absorption value on the relative density of non-woven fibrous material

из приближенного объема навески, составляющей половину исходного образца волокна. Как видно из табл. 3, волокнистые сорбенты на основе ПГБ, ПЛА и их смесей имеют среднюю порозность свыше 0,82, что с учетом их преимущественной олеофильности обеспечивает высокую нефтепоглощающую способность нетканых волокнистых сорбентов.

Моделирование сорбционных процессов

Для анализа особенностей абсорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, характерных для различных по химическому составу и морфологии сорбентов, в работе создана модель волокнистого сорбента с преимущественным параллельным расположением единичных волокон в слое сорбируемой среды. В отличие от модели, представляющей собой кольцевой канал из десятков параллельно расположенных по периметру плотно прилегающих друг к другу волокон [17], в нашей модели волокна не взаимосвязаны, и абсорбция нефти и нефтепродуктов на поверхности обеспечивается преимущественно адсорбционными силами. В процессе сорбции волокна могут дополнительно раздвигаться слоем сорбата относительно друг друга, образуя определенный объем в межволоконном пространстве, как показано на рис. 6.

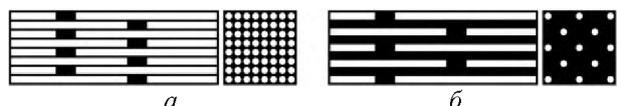


Рисунок 6 — Геометрическая модель волокнистого сорбента в слое нефти в продольном и поперечном сечении при различной упаковке волокон: плотной (а) и рыхлой (б)

Fig. 6 — Geometric model of fibrous sorbent in an oil layer in longitudinal and transverse sections with different fiber packing: dense (a) and loose (b)

По созданной модели для волокон диаметром 0,001–0,100 см и длиной 1 см были проведены расчеты геометрических характеристик для единичного объема пористой системы сорбент-сорбируемая среда размером 1 см³ при вариации числа волокон в единице объема согласно табл. 4, а также: объем V_c , см³, масса M_c , г, волокон и потенциальный объем V_n , см³, масса M_n , г, нефти в единичном объеме, порозность материалов (ϵ), потенциальное нефтепоглощение слоя сорбента (a , $\Gamma_{\text{нефти}}/\Gamma_{\text{сорбента}}$), масса при различном числе волокон (N), а также среднее

расстояние между волокнами (L , см) при различной порозности.

Полученные геометрические характеристики позволили нам рассчитать величину максимально возможной нефтеемкости слоя условного сорбента для ряда случаев его распределения в пространстве разлива нефти и нефтепродуктов при средней плотности сорбата 0,80–0,85 г/см³ и истинной плотности материала сорбента 0,90–0,95 г/см³, что обеспечивало погружение сорбента в объем слоя нефтепродуктов и одновременную плавучесть в пресной и морской воде. Подобным образом могут быть рассчитаны параметры нефтепоглощения при других значениях плотности сорбируемых жидкостей и материала сорбента.

При уменьшении среднего диаметра волокон их число в единичном объеме разлива заметно возрастает. Так при среднем диаметре волокна 0,0001 см число волокон в единичном объеме сорбата составляет несколько десятков тысяч даже при высоких значениях порозности слоя (табл. 4).

Результаты модельных расчетов продемонстрировали определенные закономерности: так для системы сорбент–нефть для плотной упаковки волокон сорбента параметр нефтепоглощения практически не зависит от среднего диаметра волокна сорбента в интервале значений 0,001–0,100 см и составляет примерно 0,210–0,215 г/г. А при увеличении порозности растет величина нефтепоглощения сорбента, как показано в табл. 5.

На рис. 7 приведена теоретическая зависимость величины нефтепоглощения от порозности слоя нетканого волокнистого материала (расчетный метод). На рис. 7 также поставлены экспериментальные точки по величинам сорбции различных жидких продуктов рядом типовых сорбентов. Для расчета

было принято, что плотность сорбентов считали равной плотности сорбата из-за отсутствия фактических показателей плотности сорбентов. Это вносит небольшую дополнительную погрешность в расчет порозности.

Сравнительный анализ расчетов и экспериментальных данных, представленный на рис. 7, указывает на вполне хорошую адекватность предложенной модели, несмотря на допущение равенства плотностей сорбента и сорбата. К тому же можно ожидать

Таблица 4 — Геометрические характеристики для элементарного объема системы волокнистый сорбент–нефть
Table 4 — Geometric characteristics for the elementary volume of the fibrous sorbent–oil system

Условная доля нормального сечения, занимаемого волокнами	Диаметр волокон, см									
	0,1		0,05		0,01		0,005		0,001	
	N	L , см	N	L , см	N	L , см	N	L , см	N	L , см
100,0	100	0–0,1	4×10^2	<0,05	10^4	<0,010	4×10^4	<0,005	10^6	<0,0010
50,0	50	<0,1	2×10^2	<0,05	5×10^3	<0,010	2×10^4	<0,005	5×10^5	<0,0010
25,0	25	0,1–0,18	10^2	0,05–0,06	$2,5 \times 10^3$	<0,018	10^4	<0,006	$2,5 \times 10^5$	<0,0018
12,5	12,5	0,3–0,36	50	0,15–0,18	$1,25 \times 10^3$	<0,036	5×10^3	<0,018	$1,25 \times 10^5$	<0,0018
1,25	1,25	<1	5	<0,9	$1,25 \times 10^2$	<0,010	5×10^2	<0,050	$1,25 \times 10^4$	<0,0050

Таблица 5 — Адсорбционные характеристики для элементарного объема системы волокнистый сорбент–нефть при диаметре волокна 0,005 см
 Table 5 — Adsorption characteristics for the elementary volume of the fibrous sorbent-oil system with a fiber diameter of 0.005 cm

Число волокон	Объем сорбента, см ³	Объем нефти, см ³	Пористость	Масса нефти, г	Масса сорбента, г	Нефтепоглощение, г/г
40000	0,78500	0,21500	0,21500	0,1827	0,74500	0,245
20000	0,39250	0,60750	0,60750	0,5160	0,37280	1,380
10000	0,19620	0,80780	0,80780	0,6830	0,12640	5,400
5000	0,09810	0,90200	0,90200	0,7670	0,09380	8,170
1000	0,01960	0,98040	0,98040	0,8335	0,01860	44,810
500	0,00988	0,99012	0,99012	0,8415	0,00938	89,700

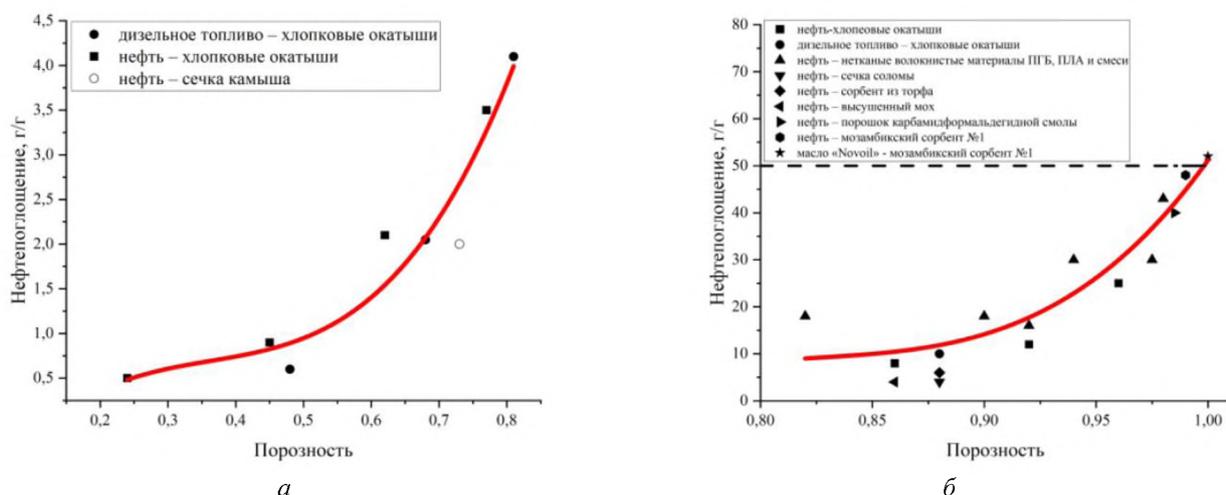


Рисунок 7 — Зависимость нефтепоглощения сорбента от величины его порозности в интервале значений данного показателя 0,2–0,8 (а) и 0,8–1,0 (б). Сплошная линия – расчетная кривая; пунктирная линия – ограничение параметра нефтепоглощения при создании консолидированного слоя «сорбент–сорбат»

Fig. 7 — The dependence of the oil absorption of the sorbent on its porosity in the range of 0.2–0.8 (a) and 0.8–1.0 (b). The solid line is the calculated curve; the dotted line is the limitation of the oil absorption parameter when creating a consolidated “sorbent-sorbate” layer

лучшей сходимости экспериментальных данных с модельными для матрично-фибрилярных систем на основе волокон ПГБ, ПЛА и их смесей, так как плотность данных сорбентов примерно на 30–35% превышает плотность сорбата (нефти) и в этом случае соответствующие экспериментальные точки на рис. 7, б будут располагаться ниже приведенных точек (примерно на 30% ниже приведенных значений нефтепоглощения) относительно расчетной кривой при тех же значениях порозности. А соответственно, для сухого мха с плотностью ниже, чем у нефти, экспериментальная точка будет располагаться выше.

С учетом основных физико-химических характеристик сорбента и сорбата величина нефтепоглощения (а) может быть рассчитана по формуле:

$$a = \frac{\rho_p(\rho_a - \rho_c)}{\rho_a \rho_c}, \quad (1)$$

где ρ_a , ρ_p , ρ_c , г/см³ — плотность сорбата, вещества сорбента и слоя сорбента (насыпная плотность сорбента) соответственно.

Как видно в табл. 3, при плотной упаковке волокнистого сорбента при порозности $\varepsilon = 0,215$ вели-

чина нефтепоглощения невелика. Следует отметить, что похожий результат следует ожидать при использовании гранулированного сферического сорбента с $\varepsilon = 0,4$. При повышении порозности до 0,9 и выше можно ждать достаточно высоких показателей нефтепоглощения. Однако, нужно учитывать, что рост порозности ограничен значением $\varepsilon = 1$, хотя при этом в единичном объеме не будет присутствовать ни одного волокна сорбента и сорбция нефти будет невозможна. Также при значениях порозности $\varepsilon = 0,90$ – $0,98$ средние расстояния между волокнами, особенно для волокон с большими диаметрами, становятся уже настолько большими (от 0,2 мм и выше), что это не позволит физически заполнить межволоконное пространство в единичном объеме сорбатом за счет адгезии. Нефтепоглощение материала ограничится лишь физической адсорбцией сорбата поверхностью сорбента, и при $\varepsilon = 0,98$ – $1,0$ параметр нефтепоглощения будет стремиться к «0» (рис. 7).

В случае волокнистого сорбента с малыми диаметрами волокон при высоких показателях порозности расстояния между волокнами становятся практически соизмеримыми с средними диаметрами волокон, что приводит к созданию консолидирован-

ной системы сорбент–сорбат) [18]. Расчеты демонстрируют, что при среднем диаметре волокна 0,0001 см и при величине порозности около 0,97 на 1 см² сечения системы сорбент–нефть находится примерно 10⁶ волокон. Подобная тонкодисперсная система способна к хорошей агрегативной устойчивости и при конечном извлечении с поверхности воды вполне способна сохранять свойства квазитвердого тела. Это позволит свободно переносить извлеченный сорбент с поверхности водной среды в накопительную ёмкость без обычного возвратного слива части извлеченного сорбата (нефти или нефтепродуктов) в ликвидируемый очаг разлива, что, безусловно, является дополнительным важным эксплуатационным преимуществом наших волокнистых сорбентов.

Выводы

Таким образом, проведенный в работе комплексный анализ процессов сорбции нефти и нефтепродуктов биополимерными неткаными волокнистыми сорбентами позволил разработать модель волокнистого сорбента с допущением параллельного расположения элементарных волокон сорбента в слое сорбата и предложить методику расчета величины нефтепоглощения сорбента в рамках данной модели с хорошей сходимостью расчетных и экспериментальных данных. При этом полученные нетканые волокнистые сорбенты обладают дополнительным свойством ускоренного биоразложения в условиях окружающей среды или компостирования, что обеспечивает данным сорбентам безопасность для окружающей среды и высокую экологичность. Полученные в настоящей работе методом электроформования ультратонкие волокна ПГБ–ПЛА различного состава характеризуются высокой абсорбционной способностью по отношению к нефти и умеренным поглощением воды, что позволяет рассматривать их как перспективные абсорбенты нефтепродуктов при экологических катастрофах и загрязнениях водных ресурсов.

Обозначения

АСМ — атомная силовая микроскопия; ПГБ — поли-3-гидроксibuтират; ПЛА — полилактид; ПЭТФ — полиэтилентерефталат; ПП — полипропилен; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; M , г — масса; V , см³ — объем; a , г/г. — нефтепоглощение; ε — порозность (пористость); ρ , г/см³ — плотность.

Литература

1. Самойлов Н. А., Хлесткин Р. Н., Шеметов А. В., Шаммазов А. А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Москва : Химия, 2001. 189 с.
2. Zhang T., Li Z., Lü Y., Liu Yu, Yang D., Li Q., Qiu F. Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials // Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, vol. 27, is. 6, pp. 1282–1295. doi: 10.1016/j.cjche.2018.09.001
3. Du L., Quan X., Fan X., Chen S., Yu H. Electro-responsive carbon membranes with reversible superhydrophobicity/superhydrophilicity switch for efficient oil/water separation // Separation and Purification Technology, 2019, vol. 210, pp. 891–899. doi: 10.1016/j.seppur.2018.05.032

4. El-Hadi A. M. Development of Novel Biopolymer Blends Based on Poly(L-lactic acid), Poly(R)-3-hydroxybutyrate, and Plasticizer // Polymer Engineering and Science, 2013, vol. 54, is. 6, pp. 1394–1402. doi: 10.1002/pen.23676
5. Hussein M., Amer A. A., Sawasn I. I. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application // Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels, 2011, vol. 2, is. 8, pp. 132–140. doi: 10.5897/JPTAF.9000016
6. Mo J., Wang Y., Wang J., Zhao J., Ke Y., Han S., Gan F., Wang L., Ma C. Hydrophobic/oleophilic polylactic acid electrospun fibrous membranes with the silicone semi-interpenetrated networks for oil–water separation // Journal of Materials Science, 2022, vol. 57, pp. 16048–16063. doi: 10.1007/s10853-022-07634-6
7. Zhao J., Xiao C., Feng Y., Xu N. A Review: Polymethacrylate Fibers as Oil Absorbents // Polymer Reviews, 2013, vol. 53, pp. 527–545. doi: 10.1080/15583724.2013.828749
8. Karpova S. G., Olkhov A. A., Varyan I. A., Khan O. I., Botin A. A., Naletova A. V., Popov A. A., Iordanskii A. L. Electrospun Poly(lactide)–Poly(ϵ -Caprolactone) Fibers: Structure Characterization and Segmental Dynamic Response // Polymers, 2024, vol. 16, is. 10. doi: 10.3390/polym16101307
9. Olkhov A. A., Alekseeva O. V., Konstantinova M. L., Podmastyayev V. V., Mastalygina E. E., Zemova Yu. N., Iordanskii A. L. Effect of Glycero-(9,10-trioxolane)-trialeate Ozonide on Structure and Mechanical Properties of Ultrathin Poly(lactide) Fibers Produced by Electrospinning // Inorganic Materials: Applied Research, 2024, vol. 15, is. 4, pp. 1023–1030. doi: 10.1134/S2075113324700552
10. Jichao Zhang, Lifang Liu, Yang Si, Jianyong Yu, Bin Ding. Rational design of electrospun nanofibrous materials for oil/water emulsion separation // Materials Chemistry Frontiers, 2021, vol. 5, is. 1, pp. 97–128. doi: 10.1039/DOQM00436G
11. Su Y., Fan T., Cui W., Li Y., Ramakrishna S., Long Y. Advanced Electrospun Nanofibrous Materials for Efficient Oil/Water Separation // Advanced Fiber Materials, 2022, vol. 4, pp. 938–958. doi: 10.1007/s42765-022-00158-3
12. Mangel A. Identifying Physical and Chemical Phenomena with Gravimetric Water Sorption Analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, vol. 62, pp. 529–537. doi: 10.1023/A:1010183407622
13. Ольхов А. А., Косенко Р. Ю., Маркин В. С., Староверова О. В., Кучеренко Е. Л., Курносос А. С., Иорданский А. Л. Биодegradация ультраволокнистых материалов на основе смесей полигидроксibuтирата и полилактида // Перспективные материалы. 2021. № 2. С. 17–31. doi: 10.30791/1028-978X-2021-2-17-31
14. Iordanskii A., Karpova S., Olkhov A., Borovikov P., Kildeeva N., Liu Y. Structure-morphology impact upon segmental dynamics and diffusion in the biodegradable ultrafine fibers of polyhydroxybutyrate-poly(lactide) blends // European Polymer Journal, 2019, vol. 117, pp. 208–216. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.012
15. Rogovina S., Zhorina L., Gatin A., Prut E., Kuznetsova O., Yakhina A., Olkhov A., Samoylov N., Grishin M., Iordanskii A., Berlin A. Biodegradable Poly(lactide)–Poly(3-Hydroxybutyrate) Compositions Obtained via Blending under Shear Deformations and Electrospinning: Characterization and Environmental Application // Polymers, 2020, vol. 12, is. 5. doi: 10.3390/polym12051088
16. Tokiwa Y., Calabia B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, vol. 72, is. 2, pp. 244–251. doi: 10.1007/s00253-006-0488-1
17. Фонарева К. А., Сентяков Б. А. Моделирование процесса регенерации волокнистых сорбирующих изделий центробежным способом // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 54–61.
18. Samoilov N. A., Khlestkin R. N., Osipov M. I., Chichirko O. P. Formation of Consolidated Bed by Carbon Sorbent and Oil in Removal of Spilled Oil // Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, vol. 77, pp. 327–332. doi: 10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47

References

1. Camoylov N. A., Khlestkin R. N., Shemetov A. V., Shamma-zov A. A. Sorbtionnyy metod likvidatsii avariynnykh razlivov nefiti i nefteproduktov [Sorption method for liquidation of emer-

- gency spills of oil and oil products]. Moscow : Khimiya Publ., 2001. 189 p.
- Zhang T., Li Z., Lü Y., Liu Yu, Yang D., Li Q., Qiu F. Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol. 27, is. 6, pp. 1282–1295. doi: 10.1016/j.cjche.2018.09.001
 - Du L., Quan X., Fan X., Chen S., Yu H. Electro-responsive carbon membranes with reversible superhydrophobicity/superhydrophilicity switch for efficient oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 210, pp. 891–899. doi: 10.1016/j.seppur.2018.05.032
 - El-Hadi A. M. Development of Novel Biopolymer Blends Based on Poly(L-lactic acid), Poly(R)-3-hydroxybutyrate, and Plasticizer. *Polymer Engineering and Science*, 2013, vol. 54, is. 6, pp. 1394–1402. doi: 10.1002/pen.23676
 - Hussein M., Amer A. A., Sawsan I. I. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 2011, vol. 2, is. 8, pp. 132–140. doi: 10.5897/JPTAF.9000016
 - Mo J., Wang Y., Wang J., Zhao J., Ke Y., Han S., Gan F., Wang L., Ma C. Hydrophobic/oleophilic polylactic acid electrospun fibrous membranes with the silicone semi-interpenetrated networks for oil–water separation. *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, pp. 16048–16063. doi: 10.1007/s10853-022-07634-6
 - Zhao J., Xiao C., Feng Y., Xu N. A Review: Polymethacrylate Fibers as Oil Absorbents. *Polymer Reviews*, 2013, vol. 53, pp. 527–545. doi: 10.1080/15583724.2013.828749
 - Karpova S. G., Olkhov A. A., Varyan I. A., Khan O. I., Bofin A. A., Naletova A. V., Popov A. A., Iordanskii A. L. Electrospun Poly(lactide)—Poly(ϵ -Caprolactone) Fibers: Structure Characterization and Segmental Dynamic Response. *Polymers*, 2024, vol. 16, is. 10. doi: 10.3390/polym16101307
 - Olkhov A. A., Alekseeva O. V., Konstantinova M. L., Podmastyayev V. V., Mastalygina E. E., Zemova Yu. N., Iordanskii A. L. Effect of Glycero-(9,10-trioxolane)-trialeate Ozonide on Structure and Mechanical Properties of Ultrathin Poly(lactide) Fibers Produced by Electrospinning. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2024, vol. 15, is. 4, pp. 1023–1030. doi: 10.1134/S2075113324700552
 - Jichao Zhang, Lifang Liu, Yang Si, Jianyong Yu, Bin Ding. Rational design of electrospun nanofibrous materials for oil/water emulsion separation. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, vol. 5, is. 1, pp. 97–128. doi: 10.1039/D0QM00436G
 - Su Y., Fan T., Cui W., Li Y., Ramakrishna S., Long Y. Advanced Electrospun Nanofibrous Materials for Efficient Oil/Water Separation. *Advanced Fiber Materials*, 2022, vol. 4, pp. 938–958. doi: 10.1007/s42765-022-00158-3
 - Mangel A. Identifying Physical and Chemical Phenomena with Gravimetric Water Sorption Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, vol. 62, pp. 529–537. doi: 10.1023/A:1010183407622
 - Ol'khov A. A., Kosenko R. Yu., Markin V. S., Staroverova O. V., Kucherenko E. L., Kurnosov A. S., Iordanskii A. L. Biodegradatsiya ul'travoloknistykh materialov na osnove smesey poligidroksibutirata i polilaktida [Biodegradation of ultrathin fiber materials based on mixtures of polyhydroxybutyrate and polylactid]. *Perspektivnye materialy* [Journal of Advanced Materials], 2021, no. 2, pp. 17–31. doi: 10.30791/1028-978X-2021-2-17-31
 - Iordanskii A., Karpova S., Olkhov A., Borovikov P., Kildeeva N., Liu Y. Structure-morphology impact upon segmental dynamics and diffusion in the biodegradable ultrafine fibers of polyhydroxybutyrate-poly(lactide) blends. *European Polymer Journal*, 2019, vol. 117, pp. 208–216. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.012
 - Rogovina S., Zhorina L., Gatin A., Prut E., Kuznetsova O., Yakhina A., Olkhov A., Samoylov N., Grishin M., Iordanskii A., Berlin A. Biodegradable Poly(lactide)—Poly(3-Hydroxybutyrate) Compositions Obtained via Blending under Shear Deformations and Electrospinning: Characterization and Environmental Application. *Polymers*, 2020, vol. 12, is. 5. doi: 10.3390/polym12051088
 - Tokiwa Y., Calabia B. P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, vol. 72, is. 2, pp. 244–251. doi: 10.1007/s00253-006-0488-1
 - Fonareva K. A., Sentyakov B. A. Modelirovanie protsessa regeneratsii voloknistykh sorbiruyushchikh izdeliy tsentrobeznyim sposobom [Design of process of regeneration of fibred sorbing wares by centrifugal method]. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol. 24, no. 1, pp. 54–61.
 - Samoilov N. A., Khlestkin R. N., Osipov M. I., Chichirko O. P. Formation of Consolidated Bed by Carbon Sorbent and Oil in Removal of Spilled Oil. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, pp. 327–332. doi: 10.1023/B:RJAC.0000030377.17181.47

Поступила в редакцию 21.08.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-37-46

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА КАРТОФЕЛЬНОГО С ГИДРОФИЛЬНЫМИ АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Е. К. ФОМИНА^{1,2+}, И. А. КЛИМОВЦОВА¹, Е. В. ГРИНЮК^{1,2}, Д. Л. КУДРЯВСКИЙ^{1,2}

¹Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Цель работы — получение привитых сополимеров крахмала с гидрофильными акриловыми мономерами: акриламидом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой методом свободнорадикальной полимеризации во фронтальном режиме, подбор условий синтеза (типа иницирующей системы и сшивающего агента, концентраций и мольных отношений реагентов).

Синтезированы сополимеры крахмала картофельного с акриламидом и смесью двух мономеров: акриламидом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой методом прививочной радикальной полимеризации во фронтальном режиме. В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, а сшивающего агента — N, N'-метилен-бис-акриламид. Определены концентрации и мольные отношения крахмала и мономеров, при которых сополимеризация осуществляется во фронтальном режиме. Установлено влияние концентрации иницирующей системы, природы акриловых мономеров, концентраций и мольных отношений реагентов на температуру и скорость распространения фронта. Установлено, что фронтальная сополимеризация крахмала с акриламидом протекает при более высокой температуре и с большей скоростью распространения фронта, чем со смесью акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой. Наибольшая скорость движения фронта, пропорциональная скорости реакции сополимеризации, установлена при концентрации инициатора 2,5 мас.%. Определены водопоглощающая способность и реологические свойства полученных гидрогелей в зависимости от концентрации инициатора и природы мономера.

Ключевые слова: фронтальная полимеризация, картофельный крахмал, акриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, привитые сополимеры.

⁺Автор для переписки. E-mail: famina@bsu.by

Для цитирования:

Фомина Е. К., Климовцова И. А., Гринюк Е. В., Кудрявский Д. Л. Получение привитых сополимеров крахмала картофельного с гидрофильными акриловыми мономерами методом радикальной фронтальной полимеризации // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 37–46. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-37-46>

⁺Author for correspondence. E-mail: famina@bsu.by

For citation:

Fomina E. K., Klimovtsova I. A., Grinyuk E. V., Kudryavsky D. L. Poluchenie privitykh sopolimerov krakhmala kartofel'nogo s gidrofil'nymi akrilovymi monomerami metodom radikal'noy frontal'noy polimerizatsii [Synthesis of grafted copolymers of potato starch with hydrophilic acrylic monomers by radical frontal polymerization method]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 37–46. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-37-46>

SYNTHESIS OF GRAFTED COPOLYMERS OF POTATO STARCH WITH HYDROPHILIC ACRYLIC MONOMERS BY RADICAL FRONTAL POLYMERIZATION METHOD

E. K. FOMINA^{1,2+}, I. A. KLIMOVTSOVA¹, E. V. GRINYUK^{1,2}, D. L. KUDRYAVSKY^{1,2}

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leningradskaja St., 14, 220006, Minsk, Belarus

²Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus

The aim of the study is to obtain graft copolymers of starch with hydrophilic acrylic monomers: acrylamide and 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid via the frontal free radical polymerization method, as well as selection of the synthesis conditions (type of initiating system and crosslinking agent, concentrations and molar ratios of the components).

Copolymers of potato starch with acrylamide and a mixture of two monomers: acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid were synthesized by graft radical polymerization in frontal mode. Ammonium persulfate was used as polymerization initiator and N, N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinking agent. Concentrations and molar ratios of starch and monomers at which copolymerization is carried out in the frontal mode were determined. The influence of concentration of initiating system, nature of acrylic monomers, concentrations and molar ratios of reagents on the temperature and frontal propagation rate was established. It was established that frontal copolymerization of starch with acrylamide occurs at a higher temperature and with a higher front propagation speed than with a mixture of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. The highest front velocity proportional to the copolymerization reaction rate was found at the initiator concentration — 2.5 wt.%. The water absorption capacity and rheological properties of the obtained hydrogels depending on the initiator concentration and the nature of the monomer were determined.

Keywords: frontal polymerization, potato starch, acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, graft copolymers.

Введение

Одним из наиболее простых и эффективных способов химической модификации макромолекул является прививочная сополимеризация [1]. Главным достоинством прививочной сополимеризации является возможность получения полимерных материалов, сочетающих свойства двух и более различных полимеров, смеси которых часто бывают несовместимы.

Особый интерес представляют привитые сополимеры полисахаридов, в частности, крахмала и акриловых мономеров, которые совмещают свойства природных (биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность) и синтетических (механическая прочность, высокая водопоглощающая способность) полимеров [2]. Высокая гидрофильность привитых сополимеров крахмала с акриловыми мономерами обусловлена наличием большого количества гидрофильных функциональных групп различной природы (гидроксильных, амидных, карбоксильных, а также сульфогрупп).

Привитые сополимеры крахмала с акриловыми мономерами, обладающие разветвленной или слабосшитой структурой, используются в качестве матриц-носителей для действующих веществ в агрохимии, фармацевтике и других областях. Гидрогели на основе крахмала могут быть применены в качестве высокоэффективных сорбционных материалов, предназначенных для удаления токсичных загрязняющих веществ из водных объектов.

Крахмал является природным полимером с отличными диффузионными свойствами по отношению к воде и высокой набухающей способностью. Основными углеводными компонентами крахмала являются амилоза и амилопектин, составляющие примерно 99% его сухого веса. Помимо амилозы и амилопектина, в нативном крахмале присутствуют небольшие количества неуглеводных компонентов, таких как липиды, белки и минералы, которые вносят свой вклад в функциональность крахмала, контролируют его набухаемость, вязкость, гелеобразование.

Растворы крахмалов с различным содержанием амилозы/амилопектина имеют различные реологические свойства, отличаются фазовыми превращениями. Высокое содержание амилозы в крахмале приводит к снижению набухаемости гранул и липкости геля, но повышает упругость геля. Происхождение крахмала оказывает значительное влияние на степень прививки.

Наиболее предпочтительным видом прививочной сополимеризации акриловых мономеров к цепям крахмала является свободнорадикальная полимеризация, которая позволяет получать сополимеры с высокой молекулярной массой [3].

Относительно редко для получения сополимеров и гидрогелей на основе акриловых мономеров используется такой метод, как фронтальная полимеризация (ФП). Последняя отличается от других режимов полимеризации наличием подвижной узкой (обычно плоской) пространственной границы, в ко-

торой происходит реакция (фронт полимеризации), который отделяет исходный мономер от конечного продукта. При этом тепло, выделяемое при полимеризации одного слоя мономера, расходуется на активацию следующего, в результате чего происходит самораспространение полимеризационной волны. Температура в узкой реакционной зоне приближается к адиабатическому разогреву [4, 5].

Необходимыми условиями протекания ФП являются экзотермичность реакции полимеризации, а также низкая скорость протекания реакции полимеризации мономеров (или ее отсутствие) при начальной комнатной температуре и высокая скорость реакции при температуре фронта, так чтобы скорость тепловыделения превышала скорость тепловых потерь. При соблюдении этих условий реакция ФП после инициирования не требует дополнительного нагревания, что уменьшает энергозатраты. Это делает метод ФП очень перспективным подходом к синтезу полимеров и гидрогелей [6–8].

Ранее были изучены нелинейное поведение фронта, использование разных инициаторов и мономеров и влияние геометрии реактора на процесс ФП [9, 10]. Оказалось, что не все мономеры могут быть полимеризованы с использованием этого метода. Это зависит в большой степени от физических и химических свойств мономера, а также от выбранного инициатора. Природа инициатора является одним из наиболее важных факторов, которые следует учитывать, поскольку огромное количество тепла, выделяющееся во время процесса, может привести к образованию пузырьков или деградации мономера в результате чрезмерно высокой температуры фронта.

Большинство типичных реакционных систем, используемых в ФП, основаны на механизме свободно-радикальной полимеризации. Как правило, из-за разницы показателей преломления между смесью мономеров-инициаторов и полимером можно визуально контролировать распространение фронта в зависимости от времени [11]. Выбор мономера, инициатора, сшивающего агента определяет скорость прохождения полимерного фронта через реакционную среду, а также максимально достижимую температуру. Однако данные по прививке акриловых мономеров к цепям полисахаридов, в частности крахмала, методом радикальной ФП весьма ограничены [12].

Цель работы — получение привитых сополимеров крахмала с гидрофильными акриловыми мономерами: акриламидом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой методом свободно-радикальной полимеризации во фронтальном режиме, подбор условий синтеза (типа иницирующей системы и сшивающего агента, концентраций и мольных отношений реагентов).

Материалы и методы исследования

В работе использовали крахмал картофельный («База № 1 Химреактивов», Россия), ГОСТ Р 53876), акриламид (АА) («Reanal», Вен-

грия), 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоту (АМПС) («ТСИ», Япония). В качестве инициатора радикальной полимеризации применяли персульфат аммония (ПСА) квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 20478), сшивающим агентом служил *N, N'*-метилен-бис-акриламид (МБА) квалификации «ч.д.а.» (ТУ 20.16.53-001-20376405-2022).

Для приготовления реакционной смеси крахмал-АА 1,3 г крахмала и 3,9 г АА нагревали в 5 мл дистиллированной воды при $T = 50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10–15 мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до образования вязкой суспензии. К охлажденной смеси добавляли расчетное количество сшивающего агента и инициатора. Смесь перемешивали при $T = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до однородного состояния.

В качестве инициатора использовали ПСА, который при разложении не образует побочных летучих продуктов, следовательно, не возникают пузырьки, которые могут мешать измерению скорости реакции и влиять на стабильность фронта. Концентрацию ПСА варьировали в процентах от общего содержания крахмала и АА в смеси в диапазоне 0,5–2,5 мас.%. Концентрация МБА во всех опытах была постоянной и составляла 0,1 мас.% от содержания АА в смеси.

Для прививки смеси акриловых мономеров к крахмалу массовое соотношение смеси мономеров АА + АМПС к крахмалу составляло 3 : 1, соотношение АА : АМПС — 1 : 1. Концентрацию ПСА варьировали в процентах от общего содержания крахмала и смеси мономеров в диапазоне 0,5–2,5 мас.%. Концентрация МБА составляла 0,1 мас.% от содержания мономеров в смеси.

Для приготовления реакционной смеси Крахмал-АА-АМПС 1,3 г крахмала нагревали в 5 мл воды до $T = 50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10–15 мин при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке «MaXtir HP500» («Daihan Scientific», Республика Корея) до образования вязкой суспензии. Измельченный АМПС (1,95 г) растворяли в 3 мл дистиллированной воды при перемешивании. В растворе АМПС растворяли 1,95 г АА. К охлажденной суспензированной массе крахмала добавляли раствор мономеров. Смесь интенсивно перемешивали при $T = 30\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30–40 мин до гомогенного состояния. Затем в охлажденную реакционную смесь вводили расчетное количество ПСА и МБА.

Все реакции ФП проводили при атмосферном давлении в нисходящем режиме движения фронта. С помощью дозатора приготовленную реакционную смесь переносили в пробирку с внутренним диаметром 10 мм, длиной 120 мм. Затем точно нагревали паяльником верхние слои смеси мономеров в пробирке для иницирования полимеризации. Изменение температуры полимеризационного фронта (T) регистрировали с помощью термпары, соединенной с цифровым мультиметром. За перемещением полимеризационных фронтов следили, измеряя расстояние, пройденное фронтом за определенный

промежуток времени (h , см). Термопару помещали на расстоянии 2,5 см от начала фронта.

Синтезированные гидрогели очищали от непрореагировавших мономеров и гомополимеров, помещая их в дистиллированную воду на трое суток, меняя воду на свежую порцию каждые сутки. Очищенный гидрогель отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 60 °С и атмосферном давлении.

Для подтверждения прививки АА к цепям крахмала регистрировали Фурье-ИК-спектры порошков крахмала и полиакриламида (ПАА) *Alcofood 254S* («SNF», Франция), а также синтезированных сополимеров. Порошки привитых сополимеров получали растиранием высушенных после набухания гидрогелей в фарфоровой ступке. ИК-спектры порошков гидрогелей записывали на Фурье-ИК-спектрометре «BRUKER ALPHA» («Bruker», Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (приставка *ATR Di*) в диапазоне волновых чисел от 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹ с шагом 2 см⁻¹. Количество сканирований составляло 24. Порошки состояли из неоднородных по размеру частиц, поэтому нормирование спектров ПАА производилось делением на площадь реперной полосы 1450 ± 1 см⁻¹ (деформационные колебания (δ) группы CH₂), а спектров крахмала делением на площадь полосы 1150 ± 1 см⁻¹ (валентные асимметричные колебания (ν_a) гликозидной связи С–О–С). Спектры привитых сополимеров крахмала с АА нормировали делением на сумму площадей полос 1450 ± 1 см⁻¹ и 1150 ± 1 см⁻¹.

Реологические свойства равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и смесью мономеров АА–АМПС изучали с помощью вискозиметра «RHEOTEST RN 5.1» («Rheotest», Германия) в осцилляционном режиме (пластина *P1*). Амплитуда колебаний пластины составляла 1%, диапазон угловых частот от 6 рад/с до 190 рад/с.

Для определения равновесной степени набухания полученных гидрогелей, навески сухих образцов помещали в дистиллированную воду и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем набухшие образцы отфильтровывали, измеряли их массу и рассчитывали степень набухания каждого образца по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где α , г/г — степень набухания; m , г — масса набухшего гидрогеля; m_0 , г — масса сухого гидрогеля до набухания. Для каждого образца проводилось по три параллельных измерения.

Для определения величин гель-фракции образцы гидрогелей после набухания высушивали при 60 °С до постоянной массы. Величину гель-фракции g (%) определяли по уравнению:

$$g = \frac{m_2}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где m_2 , г — масса гель-фракции в образце, т. е. масса образца после набухания в течение 72 ч и высушивания.

Проводили определение гель-фракции трех параллельных образцов. Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики. Относительная ошибка в определении величин α и g не превышала 15% с надежностью 0,90.

Результаты и их обсуждение

Возможность осуществления процесса полимеризации во фронтальном режиме определяется многими факторами, основными из которых являются природа мономеров, концентрация инициатора, использование сшивающего агента. При проведении фронтальной сополимеризации крахмала картофельного с АА и АМПС в водном растворе следует учитывать также массовое соотношение крахмала и мономеров, их концентрацию. Эти же параметры определяют и скорость процесса полимеризации.

Установлено, что сополимеризация крахмала с АА в водной среде осуществляется во фронтальном режиме при концентрации смеси Крахмал–АА не менее 51%. Концентрация смеси Крахмал–(АА + АМПС) должна составлять не менее 39%. Массовое соотношение крахмала к АА или к АА + АМПС составляет 1 : 3, мольные соотношения АА : АМПС равны 3 : 1.

Несмотря на хорошую растворимость АА и АМПС в воде, увеличить концентрацию мономеров, уменьшая объем воды, не представляется возможным из-за необходимости суспендировать крахмал в определенном объеме воды. Повышение объема воды в реакционной смеси приводит к неравномерности протекания реакции по объему образца, локальным перегревам в зоне прохождения фронта вследствие вскипания растворителя (воды), что приводит к искажению и затуханию полимеризационного фронта.

Для получения сополимеров различного состава варьировали концентрацию инициатора ПСА следующим образом: 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5% от массы крахмала и мономеров в смеси. Для увеличения стабильности полимеризационного фронта использовали сшивающий агент МБА, концентрация которого во всех опытах была постоянной и составляла 0,1 мас.% от содержания мономеров в смеси.

Для выяснения возможности протекания процесса сополимеризации крахмала с АА и смесью мономеров АА–АМПС во фронтальном режиме была определена зависимость расстояния, пройденного фронтом, от времени, представленная на рис. 1, a и рис. 1, b соответственно.

Данная зависимость хорошо аппроксимируется прямойлинейной зависимостью для исследуемых композиций крахмала с АА и смесью мономеров АА и АМПС при всех концентрациях ПСА, что свидетельствует о продвижении фронта с постоянной

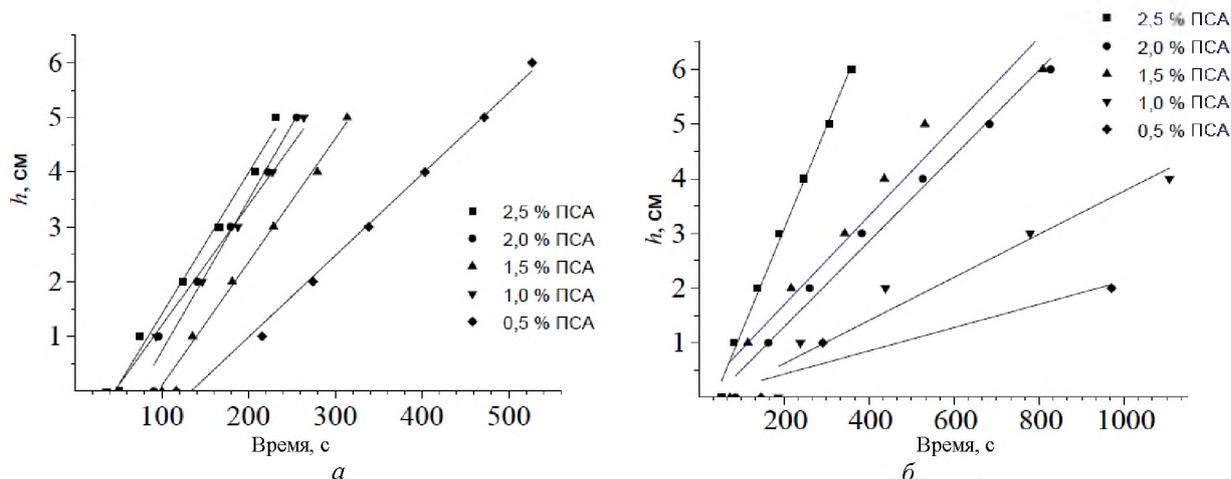


Рисунок 1 — Зависимость расстояния, пройденного фронтом (h), от времени при фронтальной прививочной сополимеризации крахмала картофельного с АА (а) и смесью мономеров АА и АМПС (б)
 Fig. 1 — Dependence of the distance traveled by the front (h) on time during frontal graft copolymerization of potato starch with AA (a) and a mixture of AA and AMPS monomers (b)

скоростью (рис. 1, а, б), что является доказательством того, что наблюдаемый процесс полимеризации протекает во фронтальном режиме.

Из данных рис. 1, а, б видно, что скорость фронтальной сополимеризации крахмала с АА или с АА + АМПС возрастает с увеличением концентрации ПСА. Наибольшая скорость движения фронта наблюдается при концентрации ПСА 2,5 мас.%. Наименьшая скорость движения фронта установлена при концентрации ПСА 0,5 мас.%.
 Определено, что скорость распространения фронта выше при ФП крахмала с АА (рис. 2, кривая 1), чем при ФП крахмала со смесью мономеров АА + АМПС (рис. 2, кривая 2).

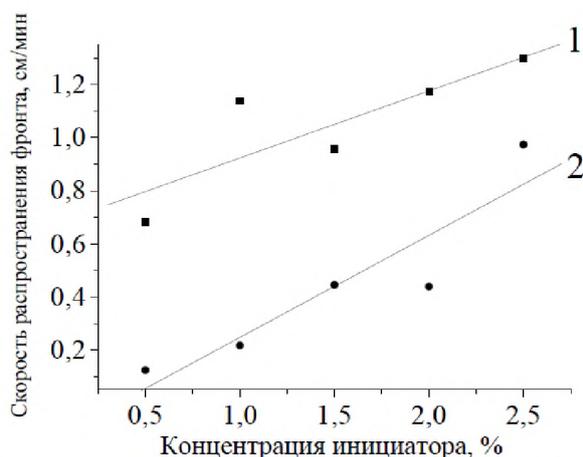


Рисунок 2 — Зависимость скорости распространения фронта от концентрации инициатора при сополимеризации крахмала с АА (1) и смесью мономеров АА + АМПС (2)
 Fig. 2 — The dependence of front velocity on the concentration of initiator concentration in the copolymerization of starch with AA (1) and a mixture of AA monomers AMPS (2)

Следует отметить, что линейная зависимость продвижения фронта от времени может наблюдаться в случае одновременного протекания в системе спонтанной и ФП, если скорость спонтанной полимеризации мала по сравнению со скоростью ФП.

Для подтверждения протекания именно ФП проведен анализ температурных профилей процесса. В связи с этим для каждого исследуемого образца композиции крахмала с АА регистрировали максимальную температуру при движении фронта полимеризации (табл. 1).

Видно, что температура фронта повышается с увеличением концентрации инициатора, но четкой корреляции не прослеживается. Наблюдается значительное увеличение максимальной температуры фронта при переходе от концентрации 0,5% ПСА к концентрации 1,0%, дальнейшее же возрастание концентрации инициатора в реакционной смеси приводит к некоторому снижению теплового эффекта реакции, что можно объяснить расходом выделяющегося тепла на процессы деструкции цепи сополимера.

При фронтальной сополимеризации крахмала со смесью мономеров АА + АМПС регистрировали изменение температуры в определенной точке системы с течением времени и строили температурные профили.

Таблица 1 — Зависимость максимальной температуры фронта от концентрации инициатора при сополимеризации крахмала с АА

Table 1 — The dependence of the maximum front temperature on the concentration of initiator in the copolymerization of starch with AA

Концентрация инициатора, %	Максимальная температура фронта, °С
0,5	118
1,0	135
1,5	125
2,0	128
2,5	125

Введение АМПС в композицию крахмала с АА ведет к понижению температуры ФП (рис. 3). Установлены следующие максимальные температуры фронта: 103 °С, 82 °С, 91 °С при содержании ПСА 2,5%; 2,0% и 1,5% соответственно (рис. 3). При содержании ПСА 1,0% максимальная температура

фронта составляет 38 °С, полимеризация протекает медленно и не в полном объеме.

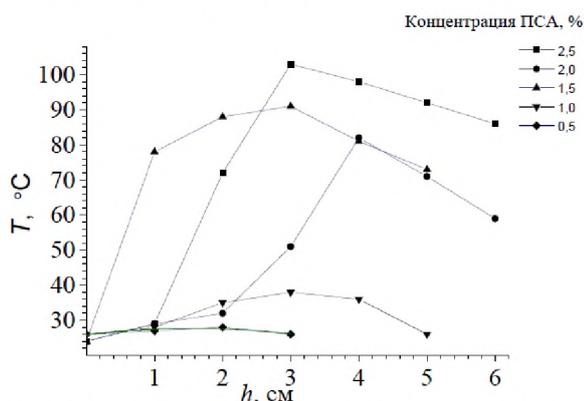


Рисунок 3 — Температурный профиль при протекании фронтальной прививочной сополимеризации крахмала с АА и АМПС
Fig. 3 — Temperature profile during frontal grafting process copolymerization of starch with AA and AMPS

Исходя из температурного профиля фронтальной сополимеризации крахмала с АА и АМПС (рис. 3) можно предположить, что при концентрации ПСА 0,5 мас.% идет не фронтальная, а спонтанная полимеризация с низкой скоростью при низких температурах.

С целью подтверждения прививки АА к цепям крахмала, регистрировали Фурье-ИК-спектры индивидуальных полимеров и очищенных привитых сополимеров. В спектре ПАА наблюдали следующие полосы поглощения: 3360 см⁻¹ и 3197 см⁻¹ (валентные асимметричные (ν_a) и валентные симметричные (ν_s) колебания N–H связей амидной группы (ν_a N–H и ν_s N–H в группе –CONH₂)); 2928 см⁻¹ и 2847 см⁻¹ (ν_a CH₂ и ν_s CH₂ соответственно); 1665 см⁻¹ (амид I (ν_s C=O в группе –CONH₂)) и 1604 см⁻¹ (амид II (δ N–H)). Кроме того, в спектре ПАА присутствуют полосы поглощения 1398 см⁻¹ (ν_s C=O карбоксильных групп) и 1450 см⁻¹ (δ CH₂).

Полосы поглощения в Фурье-ИК-спектрах исходного крахмала относили к следующим типам колебаний химических связей: валентные колебания

гидроксильных групп при 3000–3700 см⁻¹; 2934 см⁻¹ — валентные колебания связей C–H пиранозного кольца; 1150 см⁻¹ — валентные асимметричные колебания гликозидной связи ν_a C–O–C. Полосы 1074 см⁻¹ и 1042 см⁻¹ относятся к колебаниям гидроксильных групп и связей атомов углерода пиранозного кольца с гидроксильными группами. 1015 см⁻¹ и 995 см⁻¹ — валентные колебания связей HC–OH и H₂C–OH соответственно. Полоса 1637 см⁻¹ относится к колебаниям гидроксильных групп гидратной воды в аморфных областях крахмала.

В Фурье-ИК-спектрах привитых сополимеров крахмала с АА наблюдали полосы поглощения, характерные как для ПАА (амид I, амид II), так и для крахмала (валентные колебания гликозидной связи ν_a C–O–C 1150 см⁻¹ и валентные колебания связей HC–OH и H₂C–OH при 1015 см⁻¹ и 995 см⁻¹ соответственно), что подтверждает формирование сополимера. Необходимо отметить, что в Фурье-ИК спектрах сополимеров по сравнению со спектрами индивидуального крахмала наблюдалось уменьшение интенсивности полос 1015 см⁻¹ и 995 см⁻¹, причем в большей степени для полосы 995 см⁻¹ валентных колебаний связи H₂C–OH. На основании чего можно предположить, что прививка цепей ПАА преимущественно происходила к атому углерода метиленовых групп, связанных с первичной гидроксильной группой.

Установлено, что при протекании фронтальной сополимеризации исследуемых композиций в присутствии сшивающего агента МБА при всех концентрациях ПСА наблюдалось образование сшитых полимерных систем, характеризующихся наличием гель-фракции.

Были изучены водопоглощающая способность (табл. 2) и реологические свойства синтезированных во фронтальном режиме гидрогелей крахмала с АА (рис. 4, 5) и крахмала с АА + АМПС (рис. 6, 7) в зависимости от концентрации инициатора в исходной смеси.

Реология набухшего гидрогеля определяется в основном содержанием жидкой фазы в гидрогеле, которое, в свою очередь, зависит от степени набухания.

Таблица 2 — Степень набухания и величина гель-фракции привитых сополимеров крахмала с АА и смесью мономеров АА–АМПС, полученных радикальной прививочной сополимеризацией во фронтальном режиме

Table 2 — Swelling degree and gel fraction of grafted copolymers of starch with AA and mixture of monomers AA–AMPS, obtained by radical graft copolymerization in frontal mode

Композиция	Концентрация ПСА, мас.%	Степень набухания, $\frac{G_{\text{воды}}}{G_{\text{полимера}}}$	Гель-фракция, %
Крахмал–АА	0,5	14,4	67,1
	1,0	15,9	45,5
	1,5	16,9	48,5
	2,0	15,2	58,0
	2,5	15,4	57,8
Крахмал–АА–АМПС	0,5*	50,7	23,1
	1,0	90,6	47,3
	1,5	128,4	55,4
	2,0	89,5	50,2
	2,5	108,6	49,3

Примечание: * — сополимеризация во фронтальном режиме не протекала

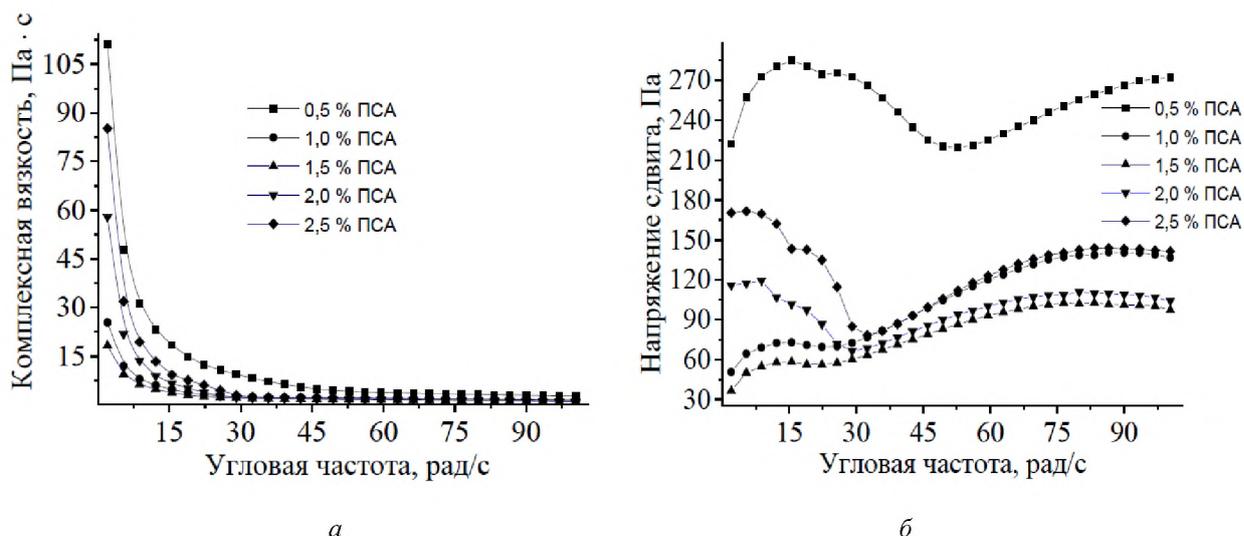


Рисунок 4 — Зависимость комплексной вязкости (а) и напряжения сдвига (б) от угловой частоты гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА, полученных радикальной сополимеризацией во фронтальном режиме. а, б – массовые соотношения крахмал : АА – 1 : 3; $C_{\text{МБА}}$ – 0,1 мас.% от содержания мономеров в смеси

Fig. 4 — Dependence of complex viscosity (a) and shear stress (b) on the angular frequency of hydrogels based on grafted copolymers starch with AA obtained by radical copolymerization in the frontal mode. а, б – mass ratios of starch : AA – 1:3; C_{MBA} – 0.1 wt.% of the monomer content of the mixture

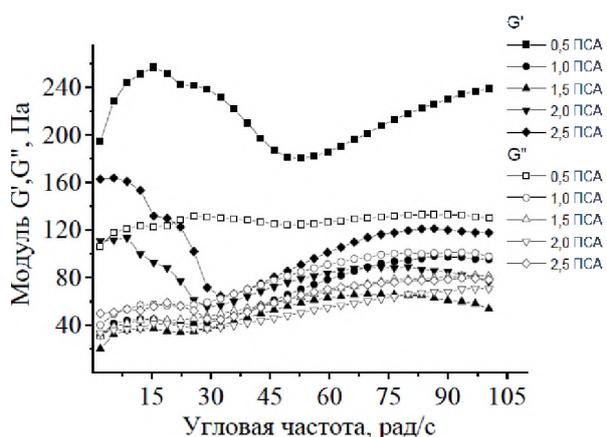


Рисунок 5 — Зависимость модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты равномерно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА, полученных радикальной сополимеризацией во фронтальном режиме

Fig. 5 — Dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') on the angular frequency of hydrogels equilibrium swelling in distilled water based on grafted starch with AA obtained by radical copolymerization in the frontal mode

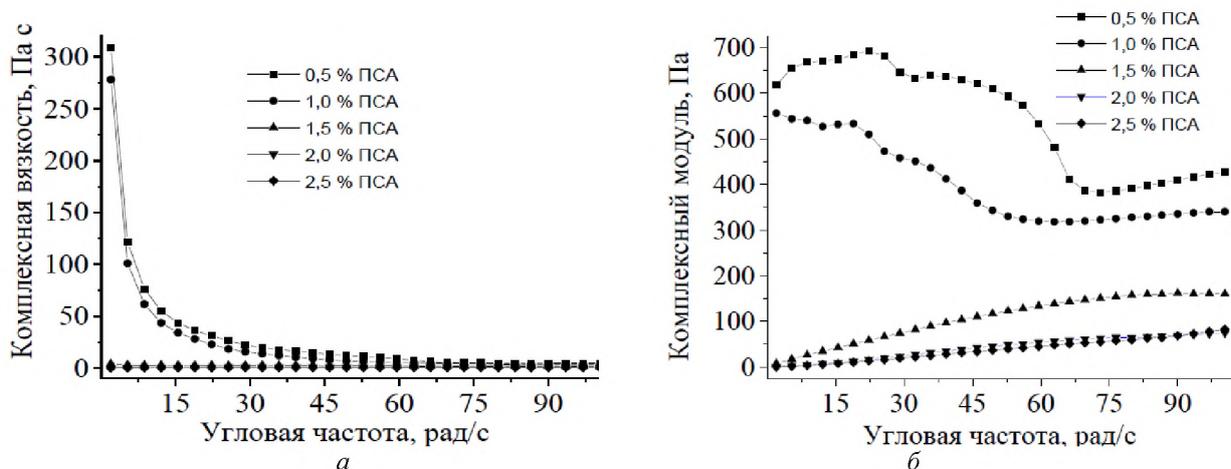


Рисунок 6 — Зависимость комплексной вязкости (а) и комплексного модуля (б) от угловой частоты гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и АМПС, полученных радикальной сополимеризацией во фронтальном режиме. а, б – массовые соотношения крахмал : (АА + АМПС) – 1 : 3; $C_{\text{МБА}}$ – 0,1 мас.% от содержания мономеров в смеси

Fig. 6 — Dependence of complex viscosity (a) and complex modulus (b) on the angular frequency of hydrogels based on grafted copolymers starch with AA and AMPS obtained by radical copolymerization in the frontal mode. а, б – mass ratios of starch : (AA + AMPS) – 1:3; C_{MBA} – 0.1 wt.% of the monomer content in the mixture

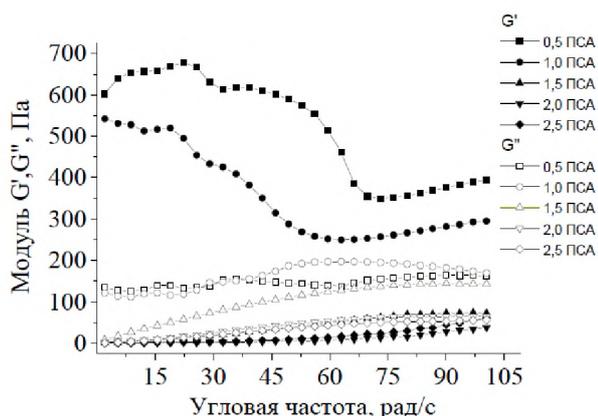


Рисунок 7 — Зависимость модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты равномерно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и АМПС, полученных радикальной сополимеризацией во фронтальном режиме

Fig. 7 – Dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') on the angular frequency of hydrogels equilibrium swelling in distilled water based on grafted starch with AA and AMPS obtained by radical copolymerization in the frontal mode

Степень набухания тем больше, чем меньше сшиты полимерные цепи. Но поскольку содержание сшивающего агента было одинаковым при всех концентрациях ПСА, то основное влияние на степень набухания гидрогелей крахмал–АА оказывало количество привитого АА к цепям крахмала.

Однако, увеличение содержания привитого ПАА приводит, с одной стороны, к увеличению гидрофильности сополимера вследствие появления амидных групп в его структуре, но, с другой стороны, плотность сшивки возрастает, поскольку МБА сшивает преимущественно цепи ПАА, поэтому влияния концентрации инициатора в системе крахмал–АА на степень набухания (табл. 2) и реологические свойства четко не прослеживается (рис. 4, 5).

Из данных рис. 4 видно, что значения комплексной вязкости и напряжения сдвига выше для образцов крахмала с АА, полученных при концентрациях ПСА, равных 0,5%; 2,0% и 2,5%. Для данных гидрогелей кривые модуля накопления расположены выше кривой модуля потерь, что подтверждает формирование химически сшитой структуры сополимера крахмала с АА (рис. 5). Максимальное значение модуля накопления наблюдается при концентрации ПСА, равной 0,5%, что свидетельствует о наиболее плотном сшитом гидрогеле.

Преобладание модуля потерь над модулем накопления для гидрогелей сополимеров крахмала с АА при концентрациях ПСА 1,0% и 1,5% указывает на редко сшитые, менее вязкие гидрогели (рис. 5), что подтверждается более низкими значениями величины гель-фракции (табл. 2).

Введение АМПС в композицию крахмала с АА приводит к значительному повышению степени набухания исследуемых гидрогелей (табл. 2), а величина гель-фракции уменьшается, что вероятно, обусловлено более низкой реакционной способностью АМПС, а также ионогенным характером мономера.

Высокое содержание жидкой фазы в гидрогелях на основе сополимеров крахмала с АА и АМПС, полученных при концентрации ПСА 1,5%; 2,0% и 2,5%, приводит к тому, что их комплексная вязкость (рис. 6, а) оказывается значительно ниже по сравнению с аналогичными образцами гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА (рис. 4, а).

Оценку вязкоупругих свойств равномерно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе сополимеров крахмала с АА и АМПС проводили по зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты (рис. 7). Видно, что кривые модуля потерь гидрогелей, полученных при концентрации ПСА 1,5%; 2,0% и 2,5%, ниже модуля накопления. Следовательно, получены редко сшитые вязкие гидрогели.

Следует отметить, что при концентрации ПСА 0,5% и 1,0% синтезированы плотно сшитые гидрогели, так как значение модуля накопления выше модуля потерь (рис. 7). Однако, исходя из температурного профиля фронта (рис. 3) можно предположить, что при данных концентрациях ПСА идет не фронтальная, а спонтанная полимеризация при низких температурах с низкой скоростью.

Поскольку проведение ФП в водной среде сопровождается неоднородным протеканием процесса по объему образца вследствие вскипания растворителя (воды), то четкой корреляции реологических свойств гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и смесью мономеров АА+АМПС от концентрации инициатора не установлено. Однако можно однозначно утверждать, что введение в реакционную систему дополнительно к АА второго мономера АМПС приводит к формированию сополимера с более высокой степенью набухания, и вследствие этого, более высоким содержанием жидкой фазы в гидрогеле. Равновесно набухшие в дистиллированной воде гидрогели, содержащие привитые цепи АМПС, полученные при концентрации ПСА 1,5%; 2,0% и 2,5%, имеют низкие значения комплексной вязкости и комплексного модуля упругости.

Полученные данные по водопоглощающим и реологическим свойствам показывают, что гидрогели на основе привитых сополимеров крахмала с АА, обладающие высокими механическими свойствами, могут быть перспективны для их применения в качестве добавок в почвы и грунты для улучшения их структуры, а также раневых повязок в биомедицине. Гидрогели на основе привитых сополимеров крахмала с АА и АМПС, имеющие высокую водопоглощающую способность, могут быть востребованы, например, в технологиях разделения и концентрирования и в области агрохимии.

Выводы

Синтезированы сополимеры крахмала картофельного с АА и смесью двух мономеров: АА и АМПС методом прививочной радикальной полимеризации во фронтальном режиме. В качестве инициатора полимеризации использовали ПСА, а сшивающего агента — МБА. Определены концентрации и массовые соотношения крахмала и мономеров, при которых сополимеризация осуществляется во фронтальном режиме.

Установлено, что температура и скорость распространения фронта сополимеризации крахмала с АА и смесью мономеров АА + АМПС обусловлены концентрацией инициатора. Наибольшая скорость движения фронта, пропорциональная скорости реакции сополимеризации, установлена при концентрации ПСА, равной 2,5 мас.%. Введение АМПС в реакционную смесь крахмала с АА ведет к понижению скорости и температуры ФП.

Установлено, что продукты фронтальной сополимеризации крахмала картофельного с АА и смесью АА + АМПС представляют собой шитые полимерные системы — гидрогели. Определены величины водопоглощения, гель-фракции, а также изучены реологические свойства полученных гидрогелей. Введение в реакционную систему дополнительно к АА второго мономера АМПС приводит к формированию сополимера с более высокой степенью набухания, и вследствие этого, более высоким содержанием жидкой фазы в гидрогеле. Равновесно набухшие в дистиллированной воде гидрогели, содержащие привитые цепи АМПС, имеют низкие значения комплексной вязкости и комплексного модуля упругости.

Обозначения

АА — акриламид; АМПС — 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота; Кр — крахмал картофельный; МБА — *N, N'*-метилден-бис-акриламид; ПАА — полиакриламид; ПСА — персульфат аммония; ФП — фронтальная полимеризация; $C_{\text{МБА}}$, мас.% — концентрация *N, N'*-метилден-бис-акриламида; h , см — расстояние, пройденное полимеризационным фронтом; T , °C — температура полимеризационного фронта; δ , см⁻¹ — деформационные колебания; ν_a , см⁻¹ — валентные асимметричные колебания; ν_s , см⁻¹ — валентные симметричные колебания.

Литература

- Vega-Hernández M. Á., Cano-Díaz G. S., Vivaldo-Lima E., Rosas-Aburto A., Hernández-Luna M. G., Martínez A., Palacios-Alquisira J., Mohammadi Y., Penlidis A. Review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting // *Processes*, 2021, vol. 9, is. 2. doi: 10.3390/pr9020375
- Kumar D., Pandey J., Raj V., Kumar P. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications // *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 2017, vol. 11, pp. 109–126. doi: 10.2174/1874104501711010109
- Yahaya S., Adiya Z. I. S. G., Adamu S. S., Bature H. B., Ibrahim I. B. Preparation of starch-g-acrylamide hydrogel, swelling be-

- haviour and potential application in removal of rhodamine B and alkali blue dyes // *Nigerian Journal of Technological Development*, 2021, vol. 18, no. 2, pp. 82–91. doi: 10.4314/njtd.v18i2.3
4. Соломевич Е. О., Гринюк Е. В., Круль Л. П. Стабилизация фронта при фронтальной сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в водных растворах // *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*, 2020. № 1. С. 40–47. doi: 10.33581/2520-257X-2020-1-40-47
5. Suslick B. A., Hemmer J., Groce B. R., Stawiasz K. J., Geubelle P. H., Malucelli G., Mariani A., Moore J. S., Pojman J. A., Sottos N. R. Frontal Polymerizations: From Chemical Perspectives to Macroscopic Properties and Applications // *Chem. Rev.*, 2023, vol. 123, is. 6, pp. 3237–3298. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00686
6. Nuvoli L., Sanna D., Alzari V., Nuvoli D., Sanna V., Malfatti L., Mariani A. Double responsive copolymer hydrogels prepared by frontal polymerization // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2016, vol. 54, is. 14, pp. 2166–2170. doi: 10.1002/pola.28087
7. Tsegay N. M., Du X.-Y., Liu S.-S., Wang C.-F., Chen S. Frontal polymerization for smart intrinsic self-healing hydrogels and its integration with microfluidics // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, vol. 56, is. 13, pp. 1412–1423. doi: 10.1002/pola.29022
8. Ghazinezhad M., Bozorgian A., Dastnaei P. G. A Review of Frontal Polymerization in the Chemical Industry // *Int. J. New. Chem.*, 2022, vol. 9, is. 4, pp. 285–308. doi: 10.22034/IJNC.2022.4.12
9. Fan S., Liu S., Wang X.-Q., Wang C.-F., Chen S. Laser-Ignited Frontal Polymerization of Shape-Controllable Poly(VI-Co-AM) Hydrogels Based on 3D Templates toward Adsorption of Heavy Metal Ions // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2016, vol. 122, is. 6, pp. 598–607. doi: 10.1007/s00339-016-0094-8
10. Ziaee M., Yourdkhani M. Bubble-Free Frontal Polymerization of Acrylates via Redox-Initiated Free Radical Polymerization // *Polymers*, 2024, vol. 16. doi: 10.3390/polym16192830
11. Chen Su, Hu T., Tian Y., Chen Li, Pojman J. A. Facile Synthesis of Poly(hydroxyethyl Acrylate) by Frontal Free-Radical Polymerization // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, vol. 45, is. 5, pp. 873–881. doi: 10.1002/pola.21865
12. Yan Q.-Z., Zhang W.-F., Lu G.-D., Su X.-T., Ge C.-C. Frontal polymerization synthesis of starch-grafted hydrogels: effect of temperature and tube size on propagating front and properties of hydrogels // *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, pp. 3303–3309. doi: 10.1002/chem.200500970

References

- Vega-Hernández M. Á., Cano-Díaz G. S., Vivaldo-Lima E., Rosas-Aburto A., Hernández-Luna M. G., Martínez A., Palacios-Alquisira J., Mohammadi Y., Penlidis A. Review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting. *Processes*, 2021, vol. 9, is. 2. doi: 10.3390/pr9020375
- Kumar D., Pandey J., Raj V., Kumar P. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 2017, vol. 11, pp. 109–126. doi: 10.2174/1874104501711010109
- Yahaya S., Adiya Z. I. S. G., Adamu S. S., Bature H. B., Ibrahim I. B. Preparation of starch-g-acrylamide hydrogel, swelling behaviour and potential application in removal of rhodamine B and alkali blue dyes. *Nigerian Journal of Technological Development*, 2021, vol. 18, no. 2, pp. 82–91. doi:10.4314/njtd.v18i2.3
- Solomevich E. O., Grinyuk E. V., Krul' L. P. Stabilizatsiya fronta pri frontal'noy sopolimerizatsii akrilamida s akrilatом natriya v vodnykh rastvorakh [Stabilization of the front at frontal copolymerization of acrylamide with sodium acrylate in aqueous solutions]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Journal of the Belarusian State University. Chemistry], 2020, no. 1, pp. 40–47. doi: 10.33581/2520-257X-2020-1-40-47
- Suslick B. A., Hemmer J., Groce B. R., Stawiasz K. J., Geubelle P. H., Malucelli G., Mariani A., Moore J. S., Pojman J. A., Sottos N. R. Frontal Polymerizations: From Chemical Perspectives to Macroscopic Properties and Applications. *Chem. Rev.*, 2023, vol. 123, is. 6, pp. 3237–3298. doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00686
- Nuvoli L., Sanna D., Alzari V., Nuvoli D., Sanna V., Malfatti L., Mariani A. Double responsive copolymer hydrogels prepared by frontal polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*,

- 2016, vol. 54, is. 14, pp. 2166–2170. doi: 10.1002/pola.28087
7. Tsegay N. M., Du X.-Y., Liu S.-S., Wang C.-F., Chen S. Frontal polymerization for smart intrinsic self-healing hydrogels and its integration with microfluidics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, vol. 56, is. 13, pp. 1412–1423. doi: 10.1002/pola.29022
 8. Ghazinezhad M., Bozorgian A., Dastnaei P. G. A Review of Frontal Polymerization in the Chemical Industry. *Int. J. New. Chem.*, 2022, vol. 9, is. 4, pp. 285–308. doi: 10.22034/IJNC.2022.4.12
 9. Fan S., Liu S., Wang X.-Q., Wang C.-F., Chen S. Laser-Ignited Frontal Polymerization of Shape-Controllable Poly(VI-Co-AM) Hydrogels Based on 3D Templates toward Adsorption of Heavy Metal Ions. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2016, vol. 122, is. 6, pp. 598–607. doi: 10.1007/s00339-016-0094-8
 10. Ziaee M., Yourdkhani M. Bubble-Free Frontal Polymerization of Acrylates via Redox-Initiated Free Radical Polymerization. *Polymers*, 2024, vol. 16. doi: 10.3390/polym16192830
 11. Chen Su, Hu T., Tian Y., Chen Li, Pojman J. A. Facile Synthesis of Poly(hydroxyethyl Acrylate) by Frontal Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, vol. 45, is. 5, pp. 873–881. doi: 10.1002/pola.21865
 12. Yan Q.-Z., Zhang W.-F., Lu G.-D., Su X.-T., Ge C.-C. Frontal polymerization synthesis of starch-grafted hydrogels: effect of temperature and tube size on propagating front and properties of hydrogels. *Chem. Eur. J.*, 2006, vol. 12, pp. 3303–3309. doi: 10.1002/chem.200500970
-

Поступила в редакцию 20.11.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-47-54

УДК 678.046.8:678.674

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАТИБИЛИЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СТЕКЛОВОЛОКОН

В. Н. АДЕРИХА⁺, В. В. ДУБРОВСКИЙ

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Цель работы — исследовать влияние компатибилизации, осуществляемой in situ или введением функционализованного полипропилена (фПП), на структуру и механические характеристики композитов полипропилен/стекловолокно (ПП/СВ).

Для оценки структуры и свойств композитов применялись методы динамического (ДМА) и статического механического анализа, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), оценка прочности межфазного слоя при сдвиге, измерение показателя текучести расплава (ПТР), а также сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Установлено, что оба способа компатибилизации повышают прочность композитов ПП/СВ при растяжении до 107 МПа, при изгибе до 143 МПа и ударную вязкость по Шарпи до 40–55 кДж/м² при содержании СВ 40–50 мас.%, что более чем в 2 раза превышает показатели статической прочности и в 2–4 раза ударной вязкости по сравнению с исходными композитами ПП/СВ.

СЭМ изображения поверхностей разрушения образцов модифицированных композитов показывают присутствие прочно связанных с матрицей полимерных покрытий на поверхности СВ, что, с учетом кратного снижения ПТР, снижения тангенса угла механических потерь и степени кристалличности, кратного увеличения межфазной прочности при сдвиге компатибилизированных композитов позволяет объяснить эффект упрочнения улучшением смачивания и установлением химических связей между фПП и поверхностью СВ.

Ключевые слова: полипропилен, функционализация, стекловолокно, прививка, композит.

⁺Автор для переписки. E-mail: vnad@tut.by

Для цитирования:

Адериха В. Н., Дубровский В. В. Структура и механические свойства компатибилизированных композитов на основе полипропилена и стекловолокон // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 47–54. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-47-54>

⁺Author for correspondence. E-mail: vnad@tut.by

For citation:

Aderikha V. N., Dubrovskii V. V. Struktura i mekhanicheskie svoystva kompatibilizirovannykh kompozitov na osnove polipropilena i steklovolokon [Structure and mechanical strength of compatibilized composites based on polypropylene and glass fibers]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 47–54. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-47-54>

STRUCTURE AND MECHANICAL STRENGTH OF COMPATIBILIZED COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE AND GLASS FIBERS

V. N. ADERIKHA⁺, V. V. DUBROVSKII

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

The aim of the work is to investigate the effect of in situ compatibilization or addition of functionalized PP (fPP) on the structure and mechanical characteristics of polypropylene/glass fiber (PP/GF) composites.

The structure and mechanical properties were studied by dynamic (DMA) and static mechanical tests, differential scanning calorimetry (DSC), calculation of the shear strength of the interfacial layer, measurement of the melt flow rate (MFR), scanning electron microscopy (SEM).

It has been established that both methods of compatibilization increase the tensile strength of PP/GF composites up to 107 MPa, the bending strength up to 143 MPa, and Charpy impact strength up to 40...55 kJ/m² at GF content of 40...50 wt.%, which is more than 2 times higher than the static strength and 2–4 times the impact strength of the original PP/GF composites.

SEM images of fracture surfaces of specimens of modified composites show the presence of polymer coatings on the GF surface strongly bonded to the matrix, which allows, taking into account a multiple decrease in the MFR and a decrease in the tangent of the angle of mechanical losses of the compatibilized composites, reduced crystallinity, increased interphase shear strength to explain the strengthening effect by improved wetting and chemical bonding between fPP and GF surface.

Keywords: polypropylene, functionalization, glass fiber, grafting, composite.

Введение

Полипропилен (ПП) и композиты на его основе относятся к числу важнейших крупнотоннажных пластмасс благодаря низкой стоимости, хорошей технологичности, высокому уровню механических и теплофизических характеристик [1]. Наполнение частицами с высоким аспектным соотношением размеров позволяет существенно повысить теплостойкость и прочность композитов ПП до уровня требований, предъявляемых к конструкционным пластмассам (рабочая температура выше 100 °С и предел текучести при растяжении свыше 40 МПа [2]), что делает их одними из наиболее широко используемых композитов в автомобилестроении и других областях промышленности. Основные подходы к повышению комплекса свойств стеклопластиков на основе ПП направлены на увеличение длины армирующих волокон [3] и усиление межфазного взаимодействия матрица–волокно. Последнее обычно достигается улучшением смачивания полярного субстрата (стекловолокна (СВ)) неполярной матрицей за счет увеличения полярности последней введением ПП, функционализированного прививкой реакционноспособных групп различного химического строения нередко совмещенного с обработкой СВ органосиланами различного химического строения [3–5]. Рост смачивания и прочности связи матрицы с волокном обеспечивается увеличением интенсивности межфазного взаимодействия за счет образования водородных и ковалентных связей в результате взаимодействия привитых полярных групп полимерного компатибилизатора с поверхностью СВ. Так, введение небольших количеств (≤8%) маленизированного ПП (МА-g-PP) марки Polybond 3200 («Clariant», Швейцария) повышает прочность при растяжении композитов ПП/СВ с со-

держанием СВ 15–45 мас.% на 31–42% по сравнению с некомпатибилизированными составами, повышает динамический механический модуль и снижает тангенс угла механических потерь [4]. Sonmez с соавт. изучали влияние МА-g-PP при самостоятельном введении и в сочетании с обработкой СВ полидиметилсилоксаном (ПДМС) или γ-аминопропилтриметоксисиланом (АПТМС) и обнаружили, что наилучший результат дает сочетание МА-g-PP с обработкой СВ ПДМС, несколько хуже результат при сочетании с обработкой АПТМС [5]. Применение полярномодифицированного ПП, предпочтительно ПП, привитого малениновым ангидридом в качестве компатибилизатора композитов на основе ПП и неорганических волокон описано, например, в патентах RU 2813481, RU 2615774, патентной заявке RU 2024 137947А компании «Borealis AG» (Австрия).

В настоящей работе для создания высокопрочных композитов ПП/СВ в качестве активатора межфазной адгезии также использовали функционализированный ПП в двух вариантах — в одностадийном варианте синтеза *in situ*, совмещающем функционализацию ПП с наполнением СВ в ходе реакционной экструзии, и в варианте введения предварительно функционализированного ПП (*ex situ*) в качестве добавки к исходному ПП, что может быть предпочтительнее при промышленном применении.

Цель работы — исследование влияния двух вариантов функционализации ПП на структуру, статические и механические характеристики композитов ПП/СВ, получаемых методом реакционной экструзии.

Материалы и методы исследования

При изучении влияния функционализации ПП *in situ* в ходе наполнения расплава СВ в процессе

реакционной экструзии использовали гомополимер ПП марки Бален 01030 («Уфаоргсинтез», Россия) ($IITP$ 2,0 г/10 мин при 230 °С, нагрузке 5 кг), а для композиций ПП с фПП — гомополимер РР Н250 («Сибур Холдинг», Россия) ($IITP$ 25 г/10 мин при 230 °С, нагрузке 2,16 кг), стекловолокно марки ЕС13-2400Т-30А с диаметром волокна 13–16 мкм («Полоцк-Стекловолокно», Беларусь) и функционализирующие добавки (ФД). Для функционализации ПП *ex situ* использовали также ПП Бален 01030.

Получение композитов

Композиции ПП с ФД и ПП с фПП готовили механическим смешением, композиты получали методом реакционной расплавной экструзии на двухшнековом экструдере «ТSSK-35/40» («Zhangjiagang Jorbin Machinery», КНР) с однонаправленным вращением шнеков диаметром $D = 35$ мм и $L/D = 40$, оснащенный окном вакуумирования, окном для ввода стекловолокна и оригинальной экструзионной головкой. Содержание СВ в композите задавалось соотношением скорости вращения шнеков экструдера, шнекового питателя и числом вводимых лент стекловолокна и контролировалось по результатам прокаливанию гранул композита. Экструзию осуществляли при температуре 200–230 °С и скорости вращения шнеков 200 мин⁻¹. Образцы для испытаний изготавливали методом литья под давлением на термопластавтомате «EN-30» («Cheng Heng Industrial», КНР) при температуре расплава 285 °С, температуре формы 45–55 °С, гранулы композитов предварительно сушили в термошкафу при 100 °С в течение 6 ч.

Составы исследованных композитов представлены в табл. 1.

Таблица 1 — Состав связующего и содержание СВ в образцах композитов ПП/СВ, % (здесь и далее мас.%)

Table 1 — Composition of the binder and content of GF in PP/GF composite specimens, % (hereinafter wt.%)

Состав *		Функционализация		Степень наполнения по результатам пиролиза, %	
		<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	Плановая	Пиролиз
1	Бален 01030	–	–	50	46,0
2	Бален 01030/ФД	+	–	50	51,6
3	РР Н250	–	–	40	40,2
4	РР Н250 (95%), фПП (5%)	–	+	40	42,3
5	РР Н250 (80%), фПП (20%)	–	+	40	40,8

Примечание: * — композиты 4 РР Н250 (95%), фПП (5%) и 5 РР Н250 (80%), фПП (20%) далее по тексту обозначаются РР Н250/5фПП и РР Н250/20фПП соответственно

Методы испытаний

Модуль упругости и прочность при растяжении определяли на испытательной машине «AGS-X» («Shimadzu», Япония) на образцах тип 1А по ГОСТ 11262 (ISO 527-2) при скорости перемещения подвижного захвата 1 мм/мин и 2 мм/мин соответственно, модуль упругости и прочность при изгибе

на образцах в виде брусков 4×10×80 мм по ГОСТ 4648 (ISO 178) при скорости 2 мм/мин. Ударную вязкость по Шарпи определяли по ГОСТ 4647 (ISO 179/1eU) при температуре 23 °С на маятниковом копре «PIT 550J» («Shenzhen Wance Testing Machine», КНР) с энергией маятника 4 Дж на образцах с размерами 4×10×80 мм.

Теплофизические характеристики кристаллической структуры связующего определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC 214 Polyma» («NETZSCH-Gerätebau», Германия) при скорости нагрева–охлаждения 10 °С/мин в атмосфере азота в интервале температур 20–230 °С с выдержкой при 230 °С в течение 1 мин. В качестве образцов использовали срезы из объема литьевых образцов. Степень кристалличности рассчитывали по формуле:

$$\chi = \Delta H_{\text{эксп}} / (M_{\text{ПП}} H_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{эксп}}$, Дж/г — измеренное значение энтальпии; H_0 , Дж/г — энтальпия плавления (кристаллизации) полностью кристаллического ПП (190 Дж/г [6]), $M_{\text{ПП}}$ — массовая доля ПП в образце по результатам пиролиза. В расчётах использовали энтальпию пика плавления в интервале 100–180 °С и пика кристаллизации в интервале 60–140 °С второго цикла нагрева–охлаждения, полученные значения усредняли.

Динамические механические характеристики определяли на приборе «DMA8000» («Perkin Elmer», США) в режиме консольного изгиба образцов в виде брусков 4×4×35 мм с частотой 1 Гц и амплитудой 0,03 мм при скорости нагрева 1 °С/мин в диапазоне температур 20–160 °С.

Содержание СВ определяли по ГОСТ 32652 (ISO 1172) при температуре 625 °С и времени экспозиции 4 ч. Показатель текучести расплава ($IITP$) определяли на приборе «5MPCA» («Ray-Ran Test Equipment», Великобритания) при температуре 230 °С и нагрузках 5,0 кг и 2,16 кг (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

Изображения поверхностей хрупких сколов композитов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Vega II LSH» («TESCAN», Чехия). Для подавления электростатического заряда на поверхность образцов напыляли аморфный углерод.

Прочность межфазного слоя τ_i определяли по методике, описанной в работе [7] по данным испытаний композитов на растяжение и измерениям длин армирующих волокон. Согласно [7] для композитов, армированных короткими волокнами, напряжение в материале σ_c можно представить, как:

$$\sigma_c = \eta_0 (X + Y) + Z, \quad (2)$$

где η_0 — фактор ориентации волокон, X , Y и Z — вклады волокон с длиной меньше критической, больше критической и вклад матричного полимера соответственно.

Составляющие уравнения (2) могут быть представлены как:

$$X = \sum_{L_i < L_c} \left[\frac{r_i L_i V_f^i}{2 r_f} \right], \quad (3)$$

$$Y = \sum_{L_i \geq L_c} E_f \varepsilon_p V_f^i \left(1 - \frac{L_i \varepsilon_p r_f}{2 L_i \tau_i} \right), \quad (4)$$

$$Z = E_{\text{тк}} \varepsilon_p (1 - V_f), \quad (5)$$

где L_i , L_c , V_f^i , r_f , E_f , ε_p , E_m , и V_f — соответственно длина i -го волокна, критическая длина волокон, объемная доля волокна с длиной L_i , радиус волокон, модуль Юнга волокон, удлинение композита, модуль Юнга матричного полимера и объемная доля волокон в композите.

Критическую длину при этом определяли как

$$L_c = \frac{E_f \varepsilon_p r_f}{\tau_i} \quad (6)$$

Исходя из постоянства фактора ориентации η_0 на небольших удлинениях, численно определяли τ_i при котором для двух точек с удлинениями ε_1 и ε_2 на кривой напряжение-удлинение выполняется равенство:

$$\frac{\sigma_{\varepsilon_1} - Z_1}{\sigma_{\varepsilon_2} - Z_2} = \frac{X_1 + Y_1}{X_2 + Y_2}. \quad (7)$$

Для распределения длин волокон использовали пробу размером $10 \times 4 \times 3$ мм из центральной части образца тип 1А, полимерную составляющую удаляли в кипящем o -ксилоле, отмытые волокна распределялись по стеклянной подложке. Далее их фотографировали. При помощи программного обеспечения *ImageJ* измеряли длину волокон, использовали изображения около 1000 отдельных волокон.

τ_i рассчитывали численными методами при помощи специально разработанного программного

кода на *Python* (метод Брента (*brentq*), функция *root_scalar* из библиотеки *SciPy*) в 30 точках в интервале удлинений 40–80% от ε_{pm} , где ε_{pm} — относительное удлинение при максимальной нагрузке.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения *ИТР*, приведенные в табл. 2 показывают, что совмещение функционализации ПП и наполнения матрицы СВ (состав 2) снижает *ИТР* более чем в 5 раз, что отчасти может быть отнесено на увеличение степени наполнения с 46,0% до 51,6% (табл. 1), произошедшего вследствие более эффективного «захвата» стеклоровинга расплавом полимера при сохранении неизменных режимов экструзии и обусловленного ростом адгезионных свойств ПП. Образовавшиеся связи между фПП и наполнителем являются достаточно прочными, вероятно ковалентными, т. к. не разрушаются при температуре выше $T_{\text{пл}}$ связующего, что и привело к сильному «загущению» расплава. Введение 5 мас.% фПП в литьевую марку Н250 (состав 4) также снижает величину *ИТР*, но в меньшей мере, чем в предыдущем случае, также наблюдается менее выраженный рост степени наполнения по сравнению с исходным (состав 3) при неизменности технологических параметров процесса экструзии.

Теплофизические характеристики надмолекулярной структуры связующего композитов, определенные методом ДСК, сопоставлены с характеристиками ненаполненного ПП в табл. 3.

При рассмотрении результатов ДСК анализа (табл. 3) видно, что при функционализации *in situ* ПП Бален 01030 степень кристалличности повышается с 64,4% до 66,71% и $T_{\text{кр}}$ со 118,4 °С до 121,0 °С, что, вероятно, обусловлено появлением низкомолекулярной фракции с повышенной молекулярной подвижностью вследствие частичной деструкции ПП в ходе свободнорадикальной прививки [8].

Таблица 2 — *ИТР* композитов ПП/СВ при 230 °С, г/10 мин
Table 2 — MFR of PP/GF composites at 230 °C, g/10 min

Нагрузка, кг	Бален 01030	Бален 01030/ФД	PP Н250	PP Н250/5фПП	PP Н250/20фПП
	1	2	3	4	5
5,0	14,36 ± 0,58	2,66 ± 0,37	н.д.	н.д.	н.д.
2,16	н.д.	н.д.	5,31 ± 0,22	4,02 ± 0,26	6,04 ± 0,95

Таблица 3 — Теплофизические характеристики композитов ПП/СВ по данным ДСК
Table 3 — Thermophysical properties of PP/GF composites according to DSC data

Состав	$H_{\text{пл2}}$, Дж	$T_{\text{пл2}}$, °С	$\chi_{\text{пл2}}$, %	$T_{\text{кр2}}$, °С	$H_{\text{кр2}}$, Дж	$\chi_{\text{кр2}}$, %	$\chi_{\text{средн}}$, %	СВ, %
1 Бален 01030	64,25	163,4	62,62	118,4	66,07	64,40	63,51	46,0
2 Бален 01030/ФД	60,59	163,5	65,61	121,0	61,6	66,71	66,16	51,6
3 PP Н250	82,34	165,8	72,47	121,0	78,63	69,20	70,84	40,2
4 PP Н250/5фПП	80,26	164,5	73,2	120,6	77,24	70,45	71,65	42,3
5 PP Н250/20фПП	68,27	164,7	60,70	120,0	66,95	59,52	60,11	40,8
6 фПП	127,6	159,8	67,16	115,2	123,5	66,05	66,60	0

Примечание: $H_{\text{пл2}}$, $H_{\text{кр2}}$ — энтальпия пика, соответственно, плавления и кристаллизации материала; $T_{\text{пл2}}$, $T_{\text{кр2}}$ — температура, соответственно, плавления и кристаллизации материала; $\chi_{\text{пл2}}$, $\chi_{\text{кр2}}$, $\chi_{\text{средн}}$ — степень кристалличности материала, соответственно, по энтальпии плавления, кристаллизации и средняя по второму циклу нагрева-охлаждения

Напротив, при использовании функционализированного *ex situ* ПП в качестве добавки в литевую марку с более низким молекулярным весом наблюдается постепенное снижение $T_{кр}$ с 121 °С до 120 °С и снижение степени кристалличности более чем на 10% по мере увеличения содержания фПП. Снижение $T_{кр}$ можно объяснить увеличением доли фПП, $T_{кр}$ которого составляет 115,2 °С (табл. 3), вероятно, вследствие торможения молекулярной подвижности привитыми полярными группами. Заметим, что степень кристалличности фПП, полученного функционализацией Бален 01030, практически не отличается от таковой у исходного, прошедшего экструзию и литые под давлением, поэтому столь значительное снижение степени кристалличности при введении 20% фПП, обусловлено почти 50% потерей его способности к кристаллизации вследствие прививки к поверхности СВ.

Результаты ДМА, представленные на рис. 1 показывают, что в исследованном интервале температур модифицированные композиты (кривые 2, 5) отличаются пониженными значениями тангенса угла механических потерь $tg\delta$ по сравнению с исходными (кривые 1, 3). В области температур до 80 °С значения $tg\delta$ модифицированных композитов близки по величине к $tg\delta$ исходных, и температурные зависимости тангенса угла механических потерь $tg\delta$ носят похожий характер, однако по мере дальнейшего роста температуры модифицированные композиты сохраняют низкую скорость роста $tg\delta$ до 130–140 °С, в то время как у исходных композитов линейный рост переходит в экспоненциальный и различие в величинах $tg\delta$ между модифицированными и исходными композитами увеличивается. Это различие в характере температурной зависимости $tg\delta$ указывает на повышение теплостойкости модифицированных композитов вследствие компатибилизации. В свою очередь, более низкие значения $tg\delta$ у компатибилизированных композитов свидетельствуют о пониженном уровне механических потерь при передаче механических напряжений на границе раздела фаз в результате формирования граничных слоев с пониженной дефектностью, что непосредственно влияет на показатели статической прочности.

Результаты механических испытаний при растяжении и изгибе, ударной вязкости по Шарпи представлены, как можно видеть, в табл. 4.

Модули упругости композитов при растяжении и изгибе с ростом содержания СВ повышаются, достигая 10–11 ГПа при максимальном содержании СВ, при этом различия в их величинах обусловлены различиями в степени наполнения высоко модульным наполнителем. Показатели прочности при изгибе и растяжении также растут с ростом содержания СВ, однако компатибилизированные составы превосходят исходный композит по прочности более чем на 130% при растяжении и 155% при изгибе, как при функционализации *in situ* (составы 1, 2), так и при использовании фПП в качестве добавки при практически равных степенях наполнения (составы 3, 5 табл. 1), что должно быть отнесено на счет усиления межфазного взаимодействия. Ударная вязкость по Шарпи также увеличивается до 4 раз, при этом аналогичный рост демонстрирует величина относительного удлинения при разрыве ϵ_{pp} , что обусловлено повышенной чувствительностью этих показателей к концентрации дефектов структуры, источника роста трещин разрушения при нагружении, прежде всего в структуре граничных слоев, как это показали результаты ДМА.

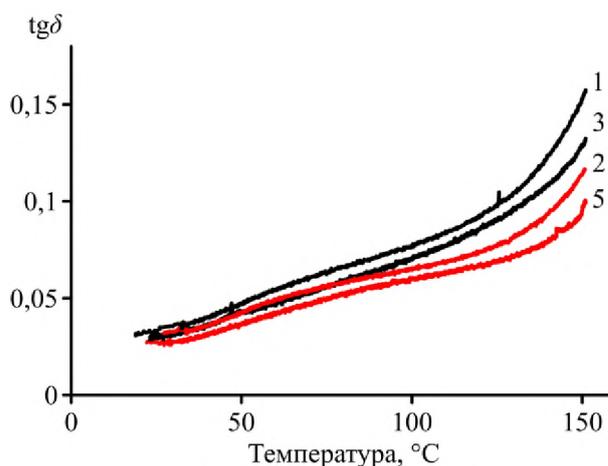


Рисунок 1 — Зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ исследуемых образцов от температуры. Нумерация соответствует табл. 1, 2

Fig. 1 — Dependence of the mechanical loss tangent $tg\delta$ of the studied specimens on temperature. Designation according to Tables 1, 2

Использование литевой марки ПП, сохраняющей высокую текучесть расплава при введении фПП, повышает технологичность переработки и обеспечивает при снижении содержания СВ до 40%

Таблица 4 — Показатели ударной вязкости и прочности композитов при растяжении и изгибе
Table 4 — Impact strength and mechanical properties of the composites under tension and bending

Состав	E_p , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_{pp} , %	$E_{из}$, ГПа	$\sigma_{из}$, МПа	$A_{уд}$, кДж/м ²	СВ, %
1 Бален 01030	9,3 ± 0,3	46,2 ± 1,5	0,61 ± 0,05	7,81 ± 0,10	56,1 ± 0,9	7,3 ± 0,6	46,0
2 Бален 01030/ФД	11,1 ± 0,3	108,9 ± 1,5	1,88 ± 0,03	10,04 ± 0,1	143,0 ± 2,8	34,5 ± 0,7	51,6
3 PP H250	8,0 ± 0,1	41,2 ± 0,6	1,05 ± 0,08	7,02 ± 0,13	61,3 ± 4,5	13,3 ± 0,7	40,2
4 PP H250/5% фПП	9,3 ± 0,1	90,1 ± 1,5	2,44 ± 0,07	7,19 ± 0,15	113,3 ± 6,7	28,5 ± 1,3	42,3
5 PP H250/20% фПП	9,0 ± 0,3	107,0 ± 2,0	3,54 ± 0,15	7,51 ± 0,22	143,3 ± 9,3	55,3 ± 3,0	40,8

Примечание: $A_{уд}$ — ударная вязкость; E_p , $E_{из}$ — модуль упругости, соответственно, при растяжении и при изгибе; ϵ_{pp} — относительное удлинение при разрыве; σ_p , $\sigma_{из}$ — прочность, соответственно, при растяжении и при изгибе

достижение таких же показателей статической прочности, но более высокой ударной вязкости, как при использовании экструзионной марки и 50% наполнении. Так добавка 5% фПП практически удваивает величины показателей прочности композитов по сравнению с исходным, а с увеличением содержания фПП до 20% показатели статической прочности при растяжении и изгибе продолжают плавный рост: прочность увеличивается на 20–30%, а ударная вязкость — на 100% по сравнению с композитом, содержащим 5% фПП, и более чем в 4 раза по сравнению с исходным композитом. Достигнутые показатели прочности при растяжении компатибилизированных композитов хорошо согласуются с данными *Thomason* по длиноволокнистым композитам ПП, модифицированным 2% малеинизированного ПП марки *Polybond 3200* [3], несколько уступая по модулю упругости и прочности при изгибе, что может быть связано с существенно меньшей длиной волокон вследствие аппаратных отличий в технологии получения композита и изготовления образцов (повреждением волокон при экструзии и литье), высокой молекулярной массы, негативным влиянием резкого повышения вязкости расплава композитов при функционализации *in situ* экструзионной марки исходного ПП на пропитку стеклорезина при достаточно высокой степени наполнения.

Для расчета прочности межфазного слоя было проведено измерение длин волокон в образцах из составов 1 (Бален 01030) и 2 (Бален 01030/ФД). Гистограмма распределения относительной объемной доли волокон по их длине приведена на рис. 2.

Анализ распределения длин волокон показал, что в обоих материалах преобладают волокна длиной 0,3–0,45 мм. Средняя длина волокон в составе 2 оказалась ниже, а гистограмма (рис. 2) демонстрирует смещение распределения в сторону более коротких волокон по сравнению с составом 1. Вероятной причиной этого является более высокая концентрация СВ в составе 2.

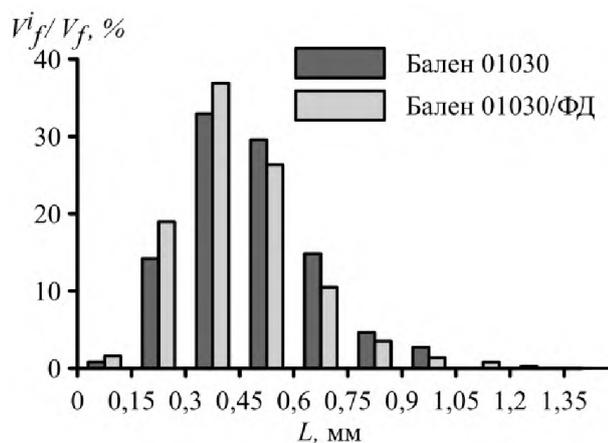


Рисунок 2 — Распределение относительной объемной доли волокон по длине. V_i/V_f — объемная доля волокон в i -м диапазоне длин, V_f — объемная доля волокон в композите
Fig. 2 — Distribution of the relative fiber volume fraction by length. V_i/V_f — fiber volume fraction in the i -th length range; V_f — fiber volume fraction in the composite

Результаты расчетов прочности межфазного слоя приведены в табл. 5.

Таблица 5 — Результаты расчета прочности межфазного слоя
Table 5 — Results of the calculation of the interphase layer strength

Состав	L_{cp} , мм	τ_i , МПа
Бален 01030	0,41	$7,9 \pm 0,13$
Бален 01030/ФД	0,37	$18,6 \pm 0,34$

Примечание: L_{cp} , мм — средняя длина волокон в материале; τ_i — прочность межфазного слоя

Согласно данным табл. 5, расчетная прочность межфазного слоя τ_i для состава 2 более чем в два раза превышает аналогичный показатель для состава 1. Существенное увеличение расчетной прочности межфазного слоя в компатибилизированном составе 2 коррелирует с результатами механических испытаний и подтверждает ключевую роль межфазной адгезии в повышении прочностных характеристик композита.

Для изучения морфологии композитов использовали сканирующую электронную микроскопию. СЭМ-изображения поверхностей хрупких сколов композитов ПП/СВ, модифицированных ФД в процессе реакционной экструзии, представлены на рис. 3.

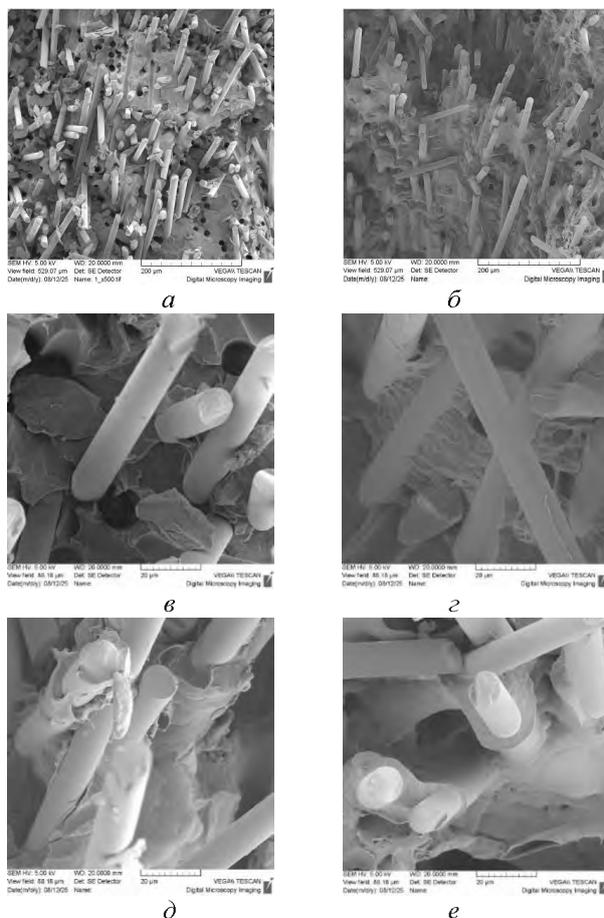


Рисунок 3 — СЭМ-изображения поверхностей хрупких сколов стеклонаполненных композитов на основе Бален 01030 (а, в) и Бален 01030/ФД (б, з, д, е)
Fig. 3 — SEM images of the fracture surfaces of glass fiber reinforced composites based on Balen 01030 (a, e) and Balen 01030/FA (b, z, d, e)

Анализ изображений показывает, что в исходном композите на основе Бален 01030 (рис. 3, а, в) волокна не сохранили на своей поверхности фрагментов ПП матрицы, следовательно, слабо с ней связаны и легко извлекаются при нагружении, что видно по большому числу оставленных отверстий, чем у компатибилизированных композитов Бален 01030/ФД (рис. 2, б, г-е). В этом случае на поверхности СВ хорошо видно тонкое полимерное покрытие (рис. 2, г), прочно связанное с матрицей полимерными тяжами, что, по-видимому, и обеспечивает резкое повышение прочностных характеристик композитов. При разрушении композитов на основе Бален 01030/ФД на поверхности СВ также наблюдаются сплошные покрытия толщиной до 4–5 мкм как при криогенном сколе (рис. 2, е), так и при растяжении в нормальных условиях (рис. 2, д), что свидетельствует о высокой адгезии ПП к СВ. Между волокнами наблюдаются пустоты, очевидно обусловленные неудовлетворительной пропиткой высоковязким расплавом (табл. 2), что препятствует более полной реализации эффекта упрочнения и достижению показателей свойств лучших промышленных образцов длинноволокнистых композитов с так называемым «химически связанным с СВ» ПП [9, 10].

Выводы

Исследовано влияние двух способов компатибилизации композитов ПП/СВ: введением функционализирующих добавок (*in situ*), либо введением добавок фПП в исходный ПП при его наполнении СВ методом реакционной экструзии на структуру и механические свойства получаемых композитов ПП/СВ.

Установлено, что оба способа компатибилизации обеспечивают увеличение прочности композитов при растяжении и изгибе в 2,3–2,6 раз и ударной вязкости в 2–4 раза, по сравнению с исходными композитами, при 40–50% наполнении СВ.

Исследование структуры материалов показало, что компатибилизированные композиты сохраняют пониженные значения $\text{tg } \delta$ до более высоких температур по сравнению с немодифицированными системами. Такое поведение согласуется с данными о снижении степени кристалличности полимерной матрицы, уменьшении PTP и многократном возрастании межфазной прочности на сдвиг. В совокупности с результатами морфологического анализа методом СЭМ эти наблюдения свидетельствуют о формировании менее дефектных, прочно связанных с наполнителем межфазных слоев связующего как основы эффекта повышения теплостойкости и упрочнения компатибилизированных композитов ПП/СВ.

Обозначения

АПТМС — γ -аминопропилтриметоксисилан; ДМА — динамический механический анализ; ПДМС — полидиметилсилоксан; ПП — полипропилен; PTP — показатель текучести расплава; СВ —

стекловолокно; фПП — функционализированный ПП; ФД — функционализирующие добавки; E_p , E_n , ГПа — модуль упругости при соответственно, растяжении и изгибе; E_f , E_m , ГПа — модуль Юнга, соответственно, волокон и матричного полимера; $H_{кр1}$, Дж/г — энтальпия кристаллизации в первом цикле нагревания; $H_{пл2}$, Дж/г — энтальпия плавления во втором цикле нагревания; H_0 , Дж/г — энтальпия плавления (кристаллизации) полностью кристаллического ПП; $M_{ПП}$ — массовая доля ПП в образце по результатам отжига; L_i , мм — длина i -го волокна; L_c , мм — критическая длина волокон; r_f , мм — радиус волокон; $T_{кр1}$, $T_{кр2}$, °С — температура кристаллизации в первом (втором) цикле нагревания; $T_{пл2}$, °С — температура плавления во втором цикле нагревания; V_f^i — объемная доля волокна с длиной L_i ; V_f — объемная доля волокна в композите; X , Y и Z , МПа — вклады в напряжение, возникающее в композите при растяжении, волокон с длиной меньше критической, больше критической и вклад матричного полимера соответственно; $\Delta H_{эксп}$, Дж/г — измеренное значение энтальпии; ε_p , % — относительное удлинение при растяжении; ε_{pm} , % — относительное удлинение при максимальной нагрузке; ε_{pp} , % — относительное удлинение при разрыве; $\chi_{пл2}$, % — степень кристалличности во втором цикле плавления. $\chi_{кр1,2}$, % — степень кристалличности в первом (втором) цикле кристаллизации; σ_p , σ_n , МПа — прочность при соответственно, растяжении и изгибе; σ_c , МПа — напряжение в композите при растяжении; τ_i , МПа — прочность межфазного слоя.

Литература

1. Polypropylene Handbook. Morphology, Blends and Composites / eds József Karger-Kocsis, Tamás Bárány. Cham : Springer, 2019. 578 p. doi: 10.1007/978-3-030-12903-3
2. Utracki L. A. Present and future trends in polymer blends technology // Int. Polym. Process., 1987, vol. 2, is. 1, pp. 3–12. doi: 10.1515/ipp-1987-0012
3. Thomason J. L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, vol. 36, is. 7, pp. 995–1003. doi: 10.1016/j.compositesa.2004.11.004
4. Hassan A., Rahman N. Abd., Yahya R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties // J. Reinf. Plast. Comp., 2011, vol. 30, is. 14, pp. 1223–1232. doi: 10.1177/0731684411417916
5. Sönmez M., Alexandrescu L., Georgescu M., Stelescu M. D., Nituică M., Gurău D., Ficai A., Ficai D., Ardelean I. L., Oprea O., Truscă R. The Effect of the Functionalizing agent Type on the Processibility, Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene-Based Composites // ICAMS 2016 – 6th International Conference on Advanced Materials and Systems, Bucharest, Romania, 20–22 October 2016. Romania, 2016, pp. 153–158 [Электронный ресурс]. URL: https://icams.ro/icamsresurse/2016/proceedings/I_Advanced_Materials_23.pdf (дата обращения: 15.11.2025).
6. Mourad A.-H. I., Akkad R. O., Soliman A. A., Madkour T. M. Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene-polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques // Plastics, Rubber and Composites, 2009, vol. 38, is. 7, pp. 265–278. doi: 10.1179/146580109X12473409436625

7. Bowyer W. H., Bader M. G. On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres // *J. Mater. Sci.*, 1972, vol. 7, is. 11, pp. 1315–1321. doi: 10.1007/BF00550698
8. Tzoganakis C., Vlachopoulos J., Hamielec A. E. Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion // *Polym. Eng. Sci.*, 1988, vol. 28, is. 3, pp. 170–180. doi: 10.1002/pen.760280308
9. Armlen® PP GF 50-6HS - PP-GF50 - R&P Polyplastic : the free datasheet // Material Data Center [Электронный ресурс]. URL: <https://www.materialdatacenter.com/ms/ru/tradenames/Armlen/R%2526P+Polyplastic/Armlen%2526AE+PP+GF+50-6HS/a9e5d8b3/6472> (дата обращения: 06.08.2025).
10. Polypropylene with 50 Glass Fiber Filler // Shanghai songhan plastic technology co., ltd. [Электронный ресурс]. URL: https://www.lookpolymers.com/category_Polypropylene-with-50-Glass-Fiber-Filler.php (дата обращения: 06.08.2025).
4. Hassan A., Rahman N. Abd., Yahya R. Extrusion and injection-molding of glass fiber/MAPP/polypropylene: effect of coupling agent on DSC, DMA, and mechanical properties. *J. Reinf. Plast. Comp.*, 2011, vol. 30, is. 14, pp. 1223–1232. doi: 10.1177/0731684411417916
5. Sönmez M., Alexandrescu L., Georgescu M., Stelescu M. D., Nituică M., Gurău D., Ficăi A., Ficăi D., Ardelean I. L., Oprea O., Truscă R. The Effect of the Functionalizing agent Type on the Processibility, Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene-Based Composites (2016). Available at: https://icams.ro/icamsresurse/2016/proceedings/I_Advanced_Materials_23.pdf (accessed 15.11.2025).
6. Mourad A.-H. I., Akkad R. O., Soliman A. A., Madkour T. M. Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene–polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. *Plastics, Rubber and Composites*, 2009, vol. 38, is. 7, pp. 265–278. doi: 10.1179/146580109X12473409436625
7. Bowyer W. H., Bader M. G. On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. *J. Mater. Sci.*, 1972, vol. 7, is. 11, pp. 1315–1321. doi: 10.1007/BF00550698
8. Tzoganakis C., Vlachopoulos J., Hamielec A. E. Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion. *Polym. Eng. Sci.*, 1988, vol. 28, is. 3, pp. 170–180. doi: 10.1002/pen.760280308
9. Armlen® PP GF 50-6HS - PP-GF50 - R&P Polyplastic : the free datasheet. Available at: <https://www.materialdatacenter.com/ms/ru/tradenames/Armlen/R%2526P+Polyplastic/Armlen%2526AE+PP+GF+50-6HS/a9e5d8b3/6472> (accessed 06.08.2025).
10. Polypropylene with 50 Glass Fiber Filler. Available at: https://www.lookpolymers.com/category_Polypropylene-with-50-Glass-Fiber-Filler.php (accessed 06.08.2025).

References

1. *Polypropylene Handbook. Morphology, Blends and Composites* / eds József Karger-Kocsis, Tamás Bárány. Cham : Springer, 2019. 578 p. doi: 10.1007/978-3-030-12903-3
2. Utracki L. A. Present and future trends in polymer blends technology. *Int. Polym. Process.*, 1987, vol. 2, is. 1, pp. 3–12. doi: 10.1515/ipp-1987-0012
3. Thomason J. L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, vol. 36, is. 7, pp. 995–1003. doi: 10.1016/j.compositesa.2004.11.004

Поступила в редакцию 17.11.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-55-63

УДК 678.5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Н. С. ВИНДИКТОВА[†]

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

В настоящее время мировое сообщество стремится снизить использование полимерных материалов из нефтепродуктов и заменить их на биоразлагаемые. Биоразлагаемые полимеры разрушаются в окружающей среде не только под воздействием внешних физических факторов, но и под действием микроорганизмов. Номенклатура биоразлагаемых полимеров и композиций на их основе довольно обширна, но проблема разработки новых видов остается актуальной. Цель работы — разработать и исследовать биоразлагаемые композиционные материалы на основе компонентов из возобновляемых источников сырья.

В работе исследована возможность получения и переработки на стандартном технологическом оборудовании композитов на основе компонентов из возобновляемых источников сырья, в частности: полилактида с высоким содержанием наполнителя из вторичных сырьевых ресурсов крупоперерабатывающей (гречневая лузга) и деревообрабатывающей (древесная мука) промышленности. Изучены эксплуатационные свойства разработанных композиционных материалов на примере водопоглощения. Отмечено, что разработанный композиционный материал устойчив к водопоглощению — изменение массы образцов в течение первого часа испытаний до 2,0–2,5%. При испытаниях разработанных материалов на биоразложение на образцах отмечен активный рост микроорганизмов, что свидетельствует о более интенсивном процессе биоразложения под воздействием микроорганизмов. При лабораторных испытаниях в условиях, имитирующих интенсивный аэробный процесс компостирования установлено, что полное разложение материала происходит за период до 5 месяцев. Из разработанного материала изготовлены образцы формоустойчивых изделий.

Ключевые слова: биоразложение, вторичные сырьевые ресурсы, технология получения, возобновляемое сырье.

[†]Автор для переписки. E-mail: vns_ins@mail.ru

Для цитирования:

Виндиктова Н. С. Технологические аспекты формирования биоразлагаемых композиций на основе возобновляемого сырья // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 55–63. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-55-63>

[†]Author for correspondence. E-mail: vns_ins@mail.ru

For citation:

Vinidiktova N. S. Tekhnologicheskie aspekty formirovaniya biorazlagaemykh kompozitsiy na osnove vozobnovlyаемого syr'ya [Technological aspects of forming biodegradable compositions based on renewable raw materials]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 55–63. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-55-63>

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF FORMING BIODEGRADABLE COMPOSITIONS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

N. S. VINIDIKTOVA

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

Currently, the global community is striving to reduce the use of polymer materials made from petroleum products and replace them with biodegradable materials. Biodegradable polymers destroyed in the environment not only by external physical factors, but also by microorganisms. The range of biodegradable polymers and their compositions is quite extensive, but the problem of developing new types remains relevant. The aim of this work: is to develop and investigate biodegradable composite materials based on renewable raw materials.

The work investigated the possibility of obtaining and processing composites based on components from renewable sources of raw materials using standard technological equipment, in particular: polylactide (PLA) with a high content of filler from secondary raw materials of the cereal processing (buckwheat husks (BH)) and woodworking (wood flour (WF)) industries. Petroleum jelly oil (PJO) was used as a plasticizer. The operational properties of the developed composite materials were studied using the example of water absorption. It has been noted that the developed composite material is resistant to water absorption, with a mass change of up to 2.0–2.5% during the first hour of testing. During the biodegradation tests of the developed materials, active growth of microorganisms was observed on the samples, which indicates a more intensive biodegradation process under the influence of microorganisms. During laboratory tests under conditions simulating an intensive aerobic composting process, it was found that the material completely decomposes within a period of up to 5 months. Samples of mold-resistant products have been made from the developed material.

Keywords: biodegradation, secondary raw materials, production technology, renewable raw materials.

Введение

С древних времен человек широко использовал в хозяйстве природные полимерные материалы (каучук, крахмал, желатин и т. д.), что обосновано их физико-механическими характеристиками и эксплуатационными свойствами. С течением времени все более широко в обиход стали входить полимерные материалы из продуктов нефтепереработки, которые завоевали популярность благодаря технологичности, биохимической инертности, своим высоким эксплуатационным характеристикам и дешевизне. Однако, как это часто бывает, «недостатки являются продолжением достоинств» — синтетические полимерные материалы из нефтепродуктов из-за своей доступности и универсальности свойств получили настолько широкое применение, что стали причиной экологической проблемы — роста количества полимерных отходов, которые могут не разлагаться в течение десятков лет. В настоящее время мировое сообщество стремится снизить использование полимерных материалов из нефтепродуктов и заменить их на биоразлагаемые. Биоразлагаемые полимеры разлагаются в окружающей среде не только под воздействием внешних физических факторов, но и под действием микроорганизмов. Согласно европейскому стандарту EN 13432 «Упаковка. Требования к использованию упаковки посредством компостирования и биологического разложения Проверочная схема и критерии оценки для распределения упаковок по категориям» биоразлагаемым считается материал, разложение которого в компосте происходит не

более чем за шесть месяцев.

Сегодня в мире насчитывается более 100 видов различных биоразлагаемых полимеров и композиций на их основе [1–2]. Производственный сектор на сегодняшний день выпускает широкую номенклатуру различных биодеструктурируемых, фотодеструктурируемых и водорастворимых композиционных материалов. Например, фирма «Bio-Pack» (Нидерланды) использует для изготовления материалов продукты переработки соломы и банановых листьев, соевый крахмал, а также продукты бактериальной ферментации сахара и нетоксичные продукты нефтехимического синтеза. Многие фирмы (например, «Amracet» (Бельгия), «St. Lamrence» (Канада), «BiotecCmbH» (Германия), «Hultamaki» (Япония) и др.) в качестве ускорителя биологической деградации полимерных композитов используют крахмалы (картофельный, кукурузный, гороховый и др.). Как правило, все производители наряду с синтетическими и природными полимерами используют различные функциональные наполнители — воск, сахар, алифатические полиэферы, протеины и др., способствующие как переработке, так и биоразложению материала. Для изготовления биоразлагаемых пластиков, используемых для потребительской упаковки, существует несколько подходов [3–5]:

– использование полимеров, то есть полностью из природных материалов (крахмала, полимолочной кислоты, целлюлозы и т. д.), которые часто называют «компостируемые пластики»;

– использование традиционных полимеров с

биоразлагающими добавками, ускоряющими процесс разложения в естественных условиях;

– использование пластиков с оксобиоразлагаемыми добавками, где главным катализатором выступает кислород.

Анализ литературных источников позволяет утверждать, что степень биоразлагаемости композиционных материалов зависит от природы составляющих их компонентов [1, 4–10]. Например, известен биоразлагаемый материал в виде прессованной массы, содержащей растительные вещества, включенные в затвердевшее связующее, такое как желатин, который покрывают силиконом [11]. Интерес представляет композитный материал, содержащий целлюлозные волокна и водный раствор белка (например, казеина, глютена, соевого белка, желатина), который обладает высокой прочностью и способностью к биоразложению [12]. Известен биоразлагаемый полимерный композитный материал, эффективно разрушающийся под действием климатических факторов и микроорганизмов, содержащий крахмал, поливиниловый спирт, глицерин, воду и гидрохлорид L-аспарагиновой кислоты [13]. Существует множество подобных материалов, однако разработка новых решений в направлении их создания не теряет актуальности.

При разработке новых составов биоразлагаемого композиционного материала (БКМ) целесообразно придерживаться следующих принципов: использовать в композиции только биоразлагаемые компоненты; минимизировать компонентный состав композиции; использовать максимально возможное количество компонентов из возобновляемого растительного сырья; адаптировать технологический процесс к стандартным процессам переработки полимеров.

Актуальность разработки БКМ с использованием компонентов из возобновляемых источников сырья, кроме биоразлагаемости, обосновывается еще и содействием в утилизации отходов продуктов переработки сельхоз- и деревоперерабатывающей промышленности. Например, древесная мука (ДМ) широко используется в различных отраслях промышленного производства, в сельском и народном хозяйстве, в быту. В настоящее время ДМ производят из отходов деревообрабатывающей промышленности [14, 15]. Еще одним источником ДМ является низкокачественная древесина (НКД), объемы которой исчисляются десятками млн кубометров в год. Например, в Республике Беларусь в связи с изменением климата ежегодно наблюдаются ветровалы деревьев. Так, в июне 2024 года, согласно данным Минлесхоза Беларуси, ураганом был поврежден лесной фонд объемом 4 млн куб. м на общей площади около 33 тыс. га. На площади в 13,5 тыс. га требуется проведение сплошных вырубок леса в объеме 3,6 млн м³ [16]. В 2022 г. в Российской Федерации было заготовлено 180 млн м³ древесины, из них НКД составила 40 млн м³ [17].

Еще одним примером источника вторичных сырьевых ресурсов может служить гречневая лузга

(ГЛ) — крупнотоннажный отход производства сельскохозяйственной продукции, обладающий свойством биоразлагаемости и требующий экономически обоснованной утилизации. При переработке гречихи в крупу до 22% от общей массы исходного сырья составляет ГЛ. На предприятиях скапливается большое количество данного отхода, например, на крупозаводе производительностью 150 т/сут образуется около 35 тонн ГЛ. [18]. Были попытки применять тонкоизмельченную ГЛ в качестве кормовой добавки. Однако, как показали опыты на животных, из-за высокого содержания в ней клетчатки, до 50%, и жесткости происходит травмирование пищеварительного тракта, что не позволяет ее использовать [19]. При другом способе применения ГЛ, в качестве топлива, вывоз ее за пределы предприятия достаточно трудоемок из-за низкой насыпной плотности. Сжигание ГЛ на свалке нарушает требования экологической безопасности, поэтому первоочередной проблемой является утилизация ГЛ, засоряющей прилегающие территории. Таким образом, целесообразно изучение возможности использования ГЛ и ДМ в качестве компонента из возобновляемого источника сырья для БКМ.

Цель работы — разработать биоразлагаемый композиционный материал на основе компонентов из возобновляемого природного сырья.

Материалы и методы исследования

Для разработки БКМ были выбраны компоненты, происходящие преимущественно из возобновляемых ресурсов. В качестве связующего использовали полилактид (ПЛА) *Ingeo Biopolymer 4043D* («Nature Works», США) — синтетический полимер, мономером которого является молочная кислота. Выбор ПЛА обоснован способностью к биоразложению. Он изготавливается из полностью возобновляемых природных материалов (целлюлоза, крахмал, сахар и продукты, их содержащие) и обладает физико-механическими характеристиками, близкими к полиэтилену и полипропилену, а также возможностью переработки традиционными методами [4, 20, 21]. Особенности ПЛА в вязкотекучем состоянии позволяют варьировать его концентрацию в широком диапазоне, в том числе снижать его содержание в пользу более дешевых растительных компонентов.

Возможность использования наполнителей из возобновляемых источников сырья изучали на примере ДМ (ГОСТ 16361) и ГЛ (филиал «Гомельский комбинат хлебопродуктов» ОАО «Гомельхлебопродукт», Беларусь).

Структуру чешуек ГЛ (рис. 1) изучали с помощью растрового электронного микроскопа «VEGA PLSH» («Tascan Instruments Analitical», Чехия/Англия). Хрупкий излом чешуйки ГЛ (рис. 1, *з*) получали в среде жидкого азота. Микрофотографии свидетельствуют, что ГЛ обладает развитой поверхностью (рис. 1, *б*, *в*), что способствует их смачиванию расплавом связующего, т. е. ГЛ может

ния, в сравнении с двумя оригинальными методиками в естественных условиях.

Результаты и их обсуждение

Образцы БКМ подвергали испытаниям на водопоглощение. Результаты испытаний представлены на рис. 3.

Видно, что все экспериментальные образцы с наполнителем в первые часы экспонирования характеризуются низким водопоглощением. Так, масса образцов даже с максимальным наполнением растительными компонентами (до 70 мас.%) при испытаниях на водопоглощение в течение первого часа изменяется на 2,0–2,5%, что свидетельствует о достаточно высоких эксплуатационных свойствах. Наименьшее значение соответствует композиции с содержанием ДМ 25 мас.%, что, очевидно, обусловлено более высоким содержанием ПЛА. Установлено, что содержание целлюлозного компонента свыше 70 мас.% затрудняет переработку на технологическом оборудовании – образцы получаются хрупкими и рассыпчатыми. Содержание же ПЛА свыше 70 мас.% экономически нецелесообразно, т. к. данный материал довольно дорогостоящий, а одна из целей настоящей работы — минимизировать в композиции термопластичный полимер.

В ходе испытаний (в течение 3 мес) в водной среде на поверхности наполненных образцов был зарегистрирован активный рост микроорганизмов, т. е. данный вид материала служит для них питательной средой, что свидетельствует о более высокой способности к биоразложению. На рис. 4

представлены образцы материалов после экспозиции в воде.

Видно, что образцы, наполненные ГЛ, более активно поражаются микроорганизмами, чем наполненные ДМ. Это связано, по-видимому, с составом наполнителя из ДМ, куда входят опилки различных пород деревьев как лиственных, так и хвойных, которые могут содержать вещества, обладающие природными защитными свойствами от поражения микроорганизмами. На образцах, наполненных ГЛ (рис. 3, *г–ж*), четко прослеживается прямая зависимость интенсивности роста микроорганизмов от содержания наполнителя. При содержании ГЛ 70% наблюдается наиболее плотный слой микроорганизмов.

Биоразложение разработанного БКМ проводили по ГОСТ Р 57225 и в сравнении с двумя оригинальными методиками, моделирующими естественные условия. Сущность методик заключалась в регистрации изменения массы при создании благоприятных условий к развитию микроорганизмов. Во всех методиках использовали образцы из одной партии одинаковых размеров (30×30 мм) и формы.

При испытаниях образцов по ГОСТ Р 57225 (способ 1) определяли степень разложения образцов материала при лабораторных испытаниях в условиях, имитирующих интенсивный аэробный процесс компостирования. Использовали твердую основу из синтетических твердых отходов, инокулированных со зрелым компостом, полученным из растительного материала. Полученную смесь засыпали в контейнер объемом 7 л. В смесь помещали образцы.

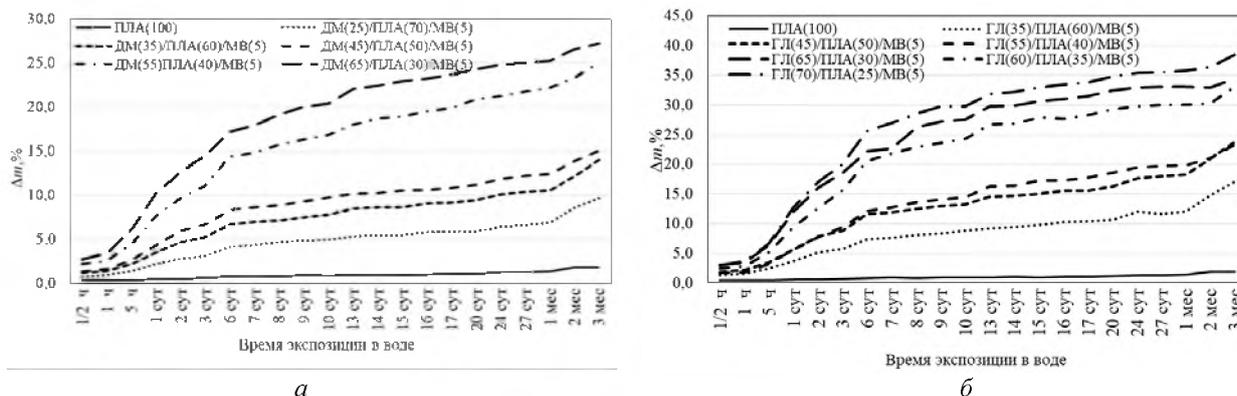


Рисунок 3 — Графики зависимости водопоглощения образцами с целлюлозными наполнителями от времени: *а* – ГЛ; *б* – ДМ
Fig. 3 — Graphs of water absorption versus time for samples containing cellulosic fillers: *a* – BH, *b* – WF

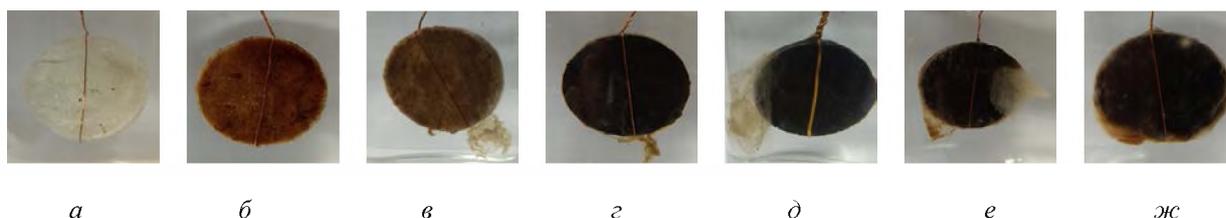


Рисунок 4 — Образцы биоразлагаемых материалов после экспозиции в воде (мас.%)
Fig. 4 — Samples of biodegradable materials after exposure in water (wt.%)
а – ПЛА(100); *б* – ДМ(35)/ПЛА(60)/МВ(5); *в* – ДМ(65)/ПЛА(30)/МВ(5); *г* – ГЛ(45)/ПЛА(50)/МВ(5); *д* – ГЛ(55)/ПЛА(30)/МВ(5); *е* – ГЛ(65)/ПЛА(30)/МВ(5); *ж* – ГЛ(70)/ПЛА(25)/МВ(5)
а – PLA(100); *б* – WF(35)/PLA(60)/PJO(5); *в* – WF(65)/PLA(30)/PJO(5); *г* – BH(45)/PLA(50)/PJO(5); *д* – BH(55)/PLA(30)/PJO(5); *е* – BH(65)/PLA(30)/PJO(5); *ж* – BH(70)/PLA(25)/PJO(5)

Испытания проводили при температуре плюс $(58 \pm 2)^\circ\text{C}$. В период термофильного инкубационного периода после перемешивания компоста отмечено:

- образцы ПЛА(100) изменили цвет с прозрачного на белый;
- образцы, наполненные ДМ, потемнели, а на поверхности появились участки роста микроорганизмов;
- на образцах с ГЛ изменения цвета не отмечено, т. к. образцы темного цвета.

Через два месяца компостирования образцы охрупчились и легко разрушались. По истечении пяти месяцев материалы образцов в компосте невозможно было идентифицировать, т. е. произошло полное биоразложение образцов (таблица).

Во втором случае (способ 2) использовали почвогрунт «Универсальный» (ТУ ВУ 690700870.004-2009). В пластиковый контейнер объемом $V = 1$ л помещали почвогрунт $V = 0,7$ л, увлажняли, размещали образцы, закрывали крышкой. Контейнеры с образцами (рис. 5, а) помещали в термостат, где

поддерживалась температура $T = 28 \pm 2^\circ\text{C}$. Лабораторные образцы взвешивали каждый месяц. Результаты испытаний также представлены в таблице.

В третьем случае (способ 3) БКМ подвергали биоразложению в естественных условиях (г. Буда-Кошелево, Гомельская обл., приусадебный участок). Контейнеры с перфорациями в нижней части наполняли грунтом, куда помещали образцы, смоченные водой. Процесс подготовки образцов к испытаниям в естественных условиях представлен на рис. 5, б, в). С учетом скорости разложения в лабораторных условиях, контрольное взвешивание образцов, которые находились в естественных условиях, проводили через 7 мес.

В ходе испытаний на биоразложение (по способу 2 и 3) при визуальной оценке образцов уже после первого месяца наблюдали их потемнение и неравномерность цвета, кроме образца ПЛА(100). На рис. 6 представлены фотографии образцов БКМ, наполненных ДМ, до и после 7 мес лабораторных испытаний.

Таблица — Результаты испытаний композиционных материалов на биоразложение
Table — Results of biodegradation tests of composite materials

Состав	Изменение массы образцов (Δm , %) во времени (месяцы)								
	способ 1			способ 2				способ 3	
	1 мес	2 мес	5 мес	1 мес	3 мес	5 мес	7 мес	7 мес	12 мес
ДМ(30)/ПЛА(65)/МВ(5)	–	–	не идентифицированы, полное биоразложение	3,9	–5,0	–3,5	–7,7	–2,3	–5,6
ДМ(40)/ПЛА(55)/МВ(5)	потемнели	разрушились на мелкие фрагменты		5,3	–6,6	–10,6	–14,0	–5,8	–8,2
ДМ(45)/ПЛА(50)/МВ(5)	–	–		7,4	–3,4	–8,6	–14,3	–6,3	–12,7
ДМ(50)/ПЛА(45)/МВ(5)	потемнели	потемнели		8,6	–3,3	–10,2	–14,0	–5,9	–12,0
ДМ(55)/ПЛА(40)/МВ(5)	–	–		11,9	–10,5	–11,5	–19,6	–4,3	–18,1
ДМ(60)/ПЛА(30)/МВ(5)	–	–		17,3	–12,3	–14,3	–14,2	–5,2	–15,5
ГЛ(35)/ПЛА(60)/МВ(5)	–	–		4,5	–3,2	–2,6	–6,6	–5,6	–13,9
ГЛ(40)/ПЛА(55)/МВ(5)	без изменений	без изменений		6,1	–4,1	–8,1	–9,4	–7,3	–11,5
ГЛ(45)/ПЛА(50)/МВ(5)	–	–		6,5	–5,1	–6,6	–11,0	–6,0	–10,5
ГЛ(50)/ПЛА(30)/МВ(5)	без изменений	без изменений		6,6	–6,4	–6,0	–7,7	–8,9	–12,9
ГЛ(60)/ПЛА(30)/МВ(5)	–	–		8,2	–11,4	–11,5	–13,0	–5,1	–12,3
ГЛ(70)/ПЛА(25)/МВ(5)	–	–		14,1	–8,7	–4,3	–12,3	–2,7	–11,0
ПЛА(100)	приобрели белый цвет	разрушились на мелкие фрагменты		0,5	0,2	0,4	0,1	0,3	0,3

Примечание: Знак «минус» перед значениями изменения массы образца показывает ее снижение по сравнению с первоначальной массой



Рисунок 5 — Подготовка к испытаниям на биоразложение БКМ: а – в лабораторных условиях; б, в – в естественных условиях
Fig. 5 — Biodegradation tests preparation for biodegradable composite materials: а – in laboratory conditions; б, в – in natural condition



Рисунок 6 — Внешний вид образцов БКМ, с разным процентом наполнения ДМ (слева направо, %: 0, 30, 40, 45, 50, 55, 60)
 Fig. 6 — Samples appearance of biodegradable composite materials with different WF content (from left to right, %: 0, 30, 40, 45, 50, 55, 60)

Экспериментально установлено, что в течение первого месяца лабораторных испытаний у всех образцов увеличивается масса (таблица). Очевидно, то связано со способностью к водопоглощению наполнителя. Однако, с третьего месяца было зарегистрировано снижение массы образцов, так как начинаются процессы их разложения, при этом у образцов ПЛА(100) масса не изменялась.

Дополнительным свидетельством биоразложения наполненных образцов является рост микроорганизмов на их поверхности. Причем, чем больше содержание наполнителя, тем активнее рост колоний. Отмечено, что образцы с разными наполнителями являются питательной средой для микроорганизмов. У ненаполненного ПЛА рост микроорганизмов не обнаружен. Это свидетельствует о том, что именно растительные компоненты являются активаторами процесса биоразложения. Через 7 мес испытаний наблюдается образование колоний по всей поверхности наполненных образцов. На рис. 7 показаны образцы с разными наполнителями ГЛ и ДМ, обсемененные колониями микроорганизмов. Наблюдается явная зависимость степени разложения материала от содержания наполнения: рост микроорганизмов активнее при более высокой степени наполнения растительными компонентами (до 70 мас.%), также происходит более интенсивное снижение массы образцов.

Из биоразлагаемых композиционных материалов с оптимальным содержанием возобновляемого растительного сырья методом горячего прессования были изготовлены формоустойчивые изделия (рис. 8).

По результатам экспериментальных исследований осуществлена патентная защита биоразлагаемого композиционного материала на основе возобновляемого растительного сырья и способ ее приготовления [22].

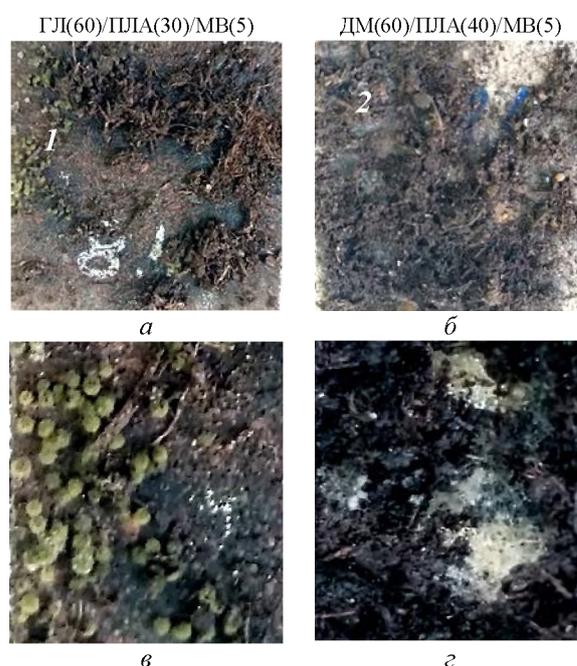


Рисунок 7 — Образцы БКМ, содержащих ГЛ (а, б) и ДМ (б, з), обсемененные колониями микроорганизмов, после 7 мес испытаний: а, б — общий вид, в, з — детализированный вид областей (1, 2) с колониями микроорганизмов, $\times 5$
 Fig. 7 — Samples of biodegradable composite materials containing BH (a, б) and WF (б, з), seeded with colonies of microorganisms, after 7 months of testing: а, б — general view, в, з — detailed view of areas (1, 2) with colonies of microorganisms, $\times 5$



Рисунок 8 — Образцы формованных изделий: светлые — наполнитель ДМ, темные — ГЛ
 Fig. 8 — Samples of molded products: light — WF filler, dark — BH

Выводы

На основе полилактида и компонентов из возобновляемого природного сырья — гречневой лузги и древесной муки — разработаны биоразлагаемые композиционные материалы. В качестве компонентов для композитов на основе полилактида предложены два вида целлюлозных наполнителей из вторичных сырьевых ресурсов крупнперерабатывающей и деревообрабатывающей промышленности — гречневая лузга и древесная мука. Предложены режимы технологического процесса переработки композиционного материала в изделие.

Испытания материалов на водопоглощение показали достаточно высокие эксплуатационные свойства, т. к. все экспериментальные образцы характеризуются низким водопоглощением — изменение массы на 2,0–2,5% в течение первого часа испытаний.

Оптимизировано соотношение компонентного состава по критерию биоразложения, которое оценивали по стандартной и разработанным оригинальным методикам. Установлена зависимость разложения материала от степени наполнения: рост микроорганизмов на поверхности образцов активнее при более высокой степени наполнения растительными компонентами (60–70 мас.%), а снижения массы образцов более интенсивное. При испытаниях на биоразложение по ГОСТ Р 57225, установлено, что полное разложение материала происходит за период до 5 мес.

Разработанный биоразлагаемый материал целесообразно применять при изготовлении изделий, используемых в пищевой промышленности и в сельском хозяйстве.

Благодарности

Работы выполнены в рамках программы ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы» задание 4.2.2.

Автор выражает благодарность сотрудникам отдела «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» Института механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси за помощь в проведении экспериментальных работ: отработке технологии, экспериментальных испытаний разработанного материала.

Обозначения

БКМ — биоразлагаемый композитный материал; ГЛ — гречневая лузга; ДМ — древесная мука; МВ — масло вазелиновое; ПЛА — полилактид.

Литература

1. Касьянов Г. И. Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2015. Т. 1, № 1. С. 112–119.
2. Ухарцева И. Ю., Гольдаде В. А., Цветкова Е. А., Шаповалов В. М. Упаковка пищевых продуктов: материалы, технологии, экология : монография / под ред. В. А. Гольдаде. Минск : Беларуская навука, 2023. 286 с.
3. Савицкая Т. А. Биоразлагаемые композиты на основе природных полисахаридов : учебное пособие. Минск : БГУ, 2018. 207 с.
4. Все о биоразлагаемых пластиках. Мировой рынок биополимеров 2019 // Инжиниринговый химико-технологический центр. 2020 [Электронный ресурс]. URL: <https://ect-center.com/mediacenter/vse-o-biorazlagaemykh-plastikakh-mirovoy-gynok-biopolimerov-2019> (дата обращения: 23.10.2025).
5. Шаповалов В. М., Винидиктова Н. С., Коваленко М. А., Копакова О. В. Биоразлагаемые пластики на основе растительного сырья: разновидности, свойства, области применения (обзор) // *Полимерные материалы и технологии*. 2024. Т. 10. № 2. С. 6–19.
6. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., Гольдаде В. А., Шаповалов В. М. Утилизация упаковочных материалов как основа экологической безопасности: биоразлагаемые и съедобные материалы // *Вестник Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6: Тэхніка*. 2022. Т. 12, № 1. С. 74–89.
7. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников : пер. с англ. / ред. Лонг Ю. СПб. : Научные основы и технологии, 2013. 464 с.
8. Pallvi, Himanshu Gupta. Renewable Composites for Sustainable and ECO-Friendly Solutions. *Composite Materials*, 2025, vol. 9, no. 2, pp. 53–64. doi:10.11648/j.cm.20250902.11
9. Behrooz Maleki, Pouya Ghamari Kargar, Samaneh Sedigh Ashrafi. Biobased Composites: A Sustainable Pathway for Modern Applications. Chapter in «Cellulose». – *Biobased Solutions for Society*. 2025. doi: 10.5772/intechopen.1009464.
10. Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. Florencia Ortega, Florencia Versino, Olivia Valeria López, María Alejandra García. *Emergent Mater*. 2021, 5(3), pp. 873–921. doi: 10.1007/s42247-021-00319-x.
11. Patent 1996014361 WO, IPC C 08L 89/06, 97/02, C 08J 9/30, B 65D 65/46. Biodegradable material for making a variety of articles / Guy Heusquin, Eric Parate; appl. 3.11.1994; publ. 27.10.1995.
12. Patent 19855283A1 DE, IPC C 08L 89/00 – C 08 L97/00. Compostable shaped articles, e.g. plant trays or pots, obtained by molding aqueous mixture containing protein, vegetable fibers, minerals and nutrients / W. Hartung, D. Schmetsdorf. Appl. 24.11.98; publ. 25.05.2000.
13. Патент 2669865 РФ. МПК C 08L 3/02, C 08L 29/04, C 08K 3/00, C 08K 5/05, C 08L 101/16. Композиция для получения биоразлагаемого полимерного материала и биоразлагаемый полимерный материал на её основе / Малинкина О. Н., Папкина В. Ю., Шиповская А. Б.; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». N 2017136410; заявл. 16.10.2017; опубл. 16.10.2018.
14. PLA – революция в сфере экопосуды // *Ekofriend: производитель экологически чистой упаковки*. 2024 [Электронный ресурс]. URL: <https://ekofriend.com/articles/ekoposuda-pla-revoljuciya-v-sfere-ekoposudy> (дата обращения: 20.05.2024).
15. Yoon J. PLA Eco-Friendly 3D printing Filament // *To Buy a 3D Printer*. 2014 [Электронный ресурс]. URL: <https://tobuya3dprinter.com/pla-eco-friendly-3d-printingfilament/> (дата обращения: 03.10.2023).
16. Баранов А. В. Производство древесной муки // *Оборудование и инструмент для профессионалов. Деревообработка*. 2019. № 4. С. 54–57.
17. Шаповалов В. М., Барсуков В. Г., Купчинов Б. И. Технология переработки высоконаполненных композитов / под общ. ред. Ю. М. Плескачевского. Гомель : ИММС НАНБ, 2000. 260 с.
18. Трояновская Т. В «Белэнерго» и Минлесхозе оценили ущерб от урагана // *Агентство «Минск-Новости»*. 23.07.2024 [Электронный ресурс]. URL: <https://minsknews.by/tysyachi-kilometrov-i-gektarov-v-belenergo-i-minleshoze-podschitali-ushherb-ot-uragana> (дата обращения: 10.10.2025).
19. Бирман А. Р., Локштанов Б. М., Орлов В. В., Гусева Т. А., Иванов В. А., Пузанова О. А. Технология производства дре-

- весной муки из низкокачественной древесины // Системы. Методы. Технологии. 2024. № 1 (61). С. 178–184. doi: 10.18324/2077-5415-2024-1-178-184
20. Клинецвич В. Н., Флюрик Е. А. Способы использования лузги и гречихи посевной (обзор) // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. № 1 (229). С. 68–81.
21. Каминский В. Д., Карунский А. Й., Бабич М. Б. Гречневая лузга как кормовая добавка // Хранение и переработка зерна. 2000. № 5. С. 42–43.
22. Патент 24713 РБ, МПК С 08L 101/16, С 08G 63/08, С 08L 97/02, В 29С 48/00. Биоразлагаемая композиция на основе возобновляемого сырья и способ ее приготовления / Винидиктова Н. С., Коваленко М. А., Шаповалов В. М., Цветкова Е. А., Конакова О. В., Гольдаде В. А., Zotov С. В; заявитель и патентообладатель ИММС НАН Беларуси. N a20240030; заявл. 19.02.2024; опубл. 20.09.2025.
9. Behrooz Maleki, Pouya Ghamari Kargar, Samaneh Sedigh Ashrafi. Biobased Composites: A Sustainable Pathway for Modern Applications. Chapter in «Cellulose». – Biobased Solutions for Society. 2025. doi: 10.5772/intechopen.1009464.
10. Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. Florencia Ortega, Florencia Versino, Olivia Valeria López, María Alejandra García. Emergent Mater. 2021, 5(3), pp. 873–921. doi: 10.1007/s42247-021-00319-x.
11. Heusquin G., Parate E. Biodegradable material for making a variety of articles. Patent WO, no. 1996014361, 1995.
12. Hartung W., Schmetsdorf D. Compostable shaped articles, e.g. plant trays or pots, obtained by molding aqueous mixture containing protein, vegetable fibers, minerals and nutrients. Patent DE, no. 19855283A1, 2000.
13. Malinkina O. N., Papkina V. Yu., Shipovskaya A. B. Kompozitsiya dlya polucheniya biorazlagaemogo polimernogo materiala i biorazlagaemy polimernyy material na ee osnove [Composition for producing biodegradable polymer material and biodegradable polymer material based on it]. Patent RU, no. 2669865, 2018.
14. PLA – revolyutsiya v sfere ekoposudy [PLA – a revolution in eco-friendly tableware] (2024). Available at: <https://ekofriend.com/articles/ekoposuda/pla-revolyuciya-v-sfere-ekoposudy> (accessed 20.05.2024).
15. Yoon J. PLA Eco-Friendly 3D printing Filament (2014). Available at: <https://tobuya3dprinter.com/pla-eco-friendly-3d-printingfilament/> (accessed 03.10.2023).
16. Baranov A. V. Proizvodstvo drevesnoy muki [Production of wood flour]. *Oborudovanie i instrument dlya professionalov. Derevoobrabotka* [Equipment and tool for professionals. Woodworking], 2019, no. 4, pp. 54–57.
17. Shapovalov V. M., Barsukov V. G., Kupchinov B. I. *Tekhnologiya pererabotki vysokonapolnennykh kompozitov* [Technology for processing high-filled composites]. Gomel' : IMMS NANB Publ., 2000. 260 p.
18. Troyanovskaya T. V «Belenergo» i Minleskhoze otsenili ushcherb ot uragana [Belenergo and the Ministry of Forestry have assessed the damage caused by the hurricane] (2024). [Elektronnyy resurs]. Available at: <https://minsknews.by/tyisyachi-kilometrov-i-gektarov-v-belenergo-i-minleshoze-podschitali-ushherb-ot-uragana> (accessed 10.10.2025).
19. Birman A. R., Lokshantov B. M., Orlov V. V., Guseva T. A., Ivanov V. A., Puzanova O. A. *Tekhnologiya proizvodstva drevesnoy muki iz nizkokachestvennoy drevesiny* [Technology for producing wood flour from low-quality wood]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [The system. Methods. Technologies], 2024, no. 1 (61), pp. 178–184. doi: 10.18324/2077-5415-2024-1-178-184
20. Klintsevich V. N., Flyurik E. A. *Sposoby ispol'zovaniya luzgi i grechikhi posevnoy (obzor)* [Methods of using hulls and buckwheat seeds]. *Trudy BGTU. Seriya 2* [Proceedings of BSTU. Seriya 2], 2020, no. 1 (229), pp. 68–81.
21. Kaminskiy V. D., Karunskiy A. Y., Babich M. B. *Grechnevaya luzga kak kormovaya dobavka* [Buckwheat husks as a feed additive]. *Khranenie i pererabotka zerna* [Grain storage and processing], 2000, no. 5, pp. 42–43.
22. Vinidiktova N. S., Kovalenko M. A., Shapovalov V. M., Tsvetkova E. A., Konakova O. V., Gol'dade V. A., Zotov S. V. *Biorazlagaemaya kompozitsiya na osnove vozobnovlyаемого syr'ya i sposob ee prigotovleniya* [Biodegradable composition based on renewable raw materials and method of its preparation]. Patent BY, no. 24713, 2025.

Поступила в редакцию 26.09.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-64-71

УДК 678.067.5:620.172.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТКАНЕВЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ ОДНООСНОМ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

А. В. ОМЕЛЮСИК⁺, А. В. ШМЕЛЕВ

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, 220072, г. Минск, Беларусь

Композиционные материалы получили широкое распространение в сфере машиностроения. При решении задач механики деформирования машиностроительных конструкций проводят экспериментальные исследования их свойств с последующим заданием полученных характеристик в прикладные программные комплексы. При этом главным вопросом является вопрос корректного выбора модели деформирования и разрушения материала, а также определения соответствующих значений параметров выбранных моделей.

Цель работы — разработка методического подхода определения значений параметров моделей тканевых композиционных материалов.

Рассмотрены перспективы и преимущества использования стеклопластиков при изготовлении изделий машиностроения. Отмечены достоинства и недостатки стеклопластиков с хаотично расположенными волокнами и направленными волокнами (стеклоткань). Приведены методы моделирования стеклопластиков в программных комплексах конечно-элементного анализа. Установлены особенности компьютерного моделирования стеклопластиков в зависимости от технологии их изготовления, схемы армирования и количества слоев. Проведены испытания на растяжение образцов стеклопластиков из тканей TP-0,56 и T-10(80) с различными углами ориентации волокон. Определены значения параметров модели упруго-пластического деформирования стеклопластика из ткани TP-0,56. Выполнено компьютерное моделирование механических испытаний на растяжение образца стеклопластика из ткани TP-0,56 в программном комплексе ANSYS LS-DYNA с использованием гомогенного типа модели и критериев разрушения.

Примененные методические подходы к моделированию стеклопластика показали высокую сходимость с натурным экспериментом. Погрешность по пределу прочности не превысила 5%, что позволяет проводить расчетные исследования более сложных деталей машиностроительных конструкций, таких как кузовов автомобилей, панелей обшивки автобусов, бамперов, внутренней отделки и др. Также принятые подходы позволяют выполнять валидацию расчетных моделей с учетом испытаний образцов стеклопластиков и давать рекомендации по расположению волокон в композите с целью снижения массы или обеспечения требуемой прочности и жесткости деталей конструкций.

⁺Автор для переписки. E-mail: alexlifting@mail.ru

Для цитирования:

Омелюсик А. В., Шмелев А. В. Определение параметров модели деформирования тканевых стеклопластиков при одноосном квазистатическом растяжении // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 64–71. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-64-71>

⁺Author for correspondence. E-mail: alexlifting@mail.ru

For citation:

Amialiusik A. V., Shmeliov A. V. Opredelenie parametrov modeli deformirovaniya tkaneykx stekloplastikov pri odnoosnom kvazistaticheskom rastyazhenii [Determination of the parameters of the deformation model of fabric fiberglass resistsants under uniaxial quasi-static tension]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 64–71. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-64-71>

Ключевые слова: стеклопластик, компьютерное моделирование, метод конечных элементов, прочность, гомогенная модель материала, ANSYS LS-DYNA, изделия машиностроения.

DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF THE DEFORMATION MODEL OF FABRIC FIBERGLASS RESISTANTS UNDER UNIAXIAL QUASI-STATIC TENSION

A. V. AMIALIUSIK⁺, A. V. SHMELIOV

Joint Institute of Mechanical Engineering of NASB, Akademicheskaya St., 12, 220072, Minsk, Belarus

Composite materials have become widespread in the field of mechanical engineering. When solving problems of deformation mechanics of mechanical engineering structures, experimental studies of their properties are carried out with subsequent assignment of the obtained characteristics in application software packages. In this case, the main issue is the correct choice of the model of deformation and destruction of the material, as well as the determination of the corresponding values of the parameters of the selected models.

Purpose of the work – development of a methodological approach to determining the values of parameters of models of fabric composite materials.

The article considers the prospects and advantages of using fiberglass in the manufacture of engineering products. The advantages and disadvantages of fiberglass with randomly located fibers (HASP) and directed fibers (fiberglass fabric) are noted. The methods of modeling fiberglass in finite element analysis software packages are presented. The features of computer modeling of fiberglass depending on the technology of their manufacture, reinforcement scheme and number of layers are established. Tensile tests of fiberglass samples made of TR-0.56 and T-10 (80) fabrics with different fiber orientation angles are carried out. The values of the parameters of the elastic-plastic deformation model of fiberglass made of TR-0.56 fabric are determined. Computer modeling of mechanical tensile tests of a fiberglass sample made of TR-0.56 fabric is performed in the ANSYS LS-DYNA software package using a homogeneous type of model and failure criteria.

The applied methodological approaches to modeling fiberglass showed high convergence with the full-scale experiment. The error in the ultimate strength did not exceed 5%, which allows for calculation studies of more complex parts of mechanical engineering structures, such as car bodies, bus trim panels, bumpers, interior trim, etc. The adopted approaches will also allow for validation of calculation models taking into account fiberglass sample testing and for recommendations on the arrangement of fibers in the composite in order to reduce weight or ensure the required strength and rigidity of structural parts.

Keywords: fiberglass, computer modeling, finite element method, strength, homogeneous material model, ANSYS LS-DYNA, mechanical engineering products.

Введение

Современные тенденции развития техники заключаются в снижении веса силовых конструкций машин и компонентов. Это требует применения новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, упругим и другим свойствам традиционные материалы. К числу наиболее перспективных относятся полимерные материалы (пластики, эластомеры, волокна), и в первую очередь наполненные [1]. Основным классом таких материалов, обеспечивающих минимизацию массы конструкции, высокую прочность, жесткость, надежность, долговечность при работе в тяжелых условиях нагружения, при высоких температурах и в агрессивных средах являются стеклопластики [1]. Важнейшее достоинство стеклопластиков — возможность создавать из них элементы конструкции с заранее заданными свойствами. Многообразие волокон и схем армирования позволяет направленно

регулировать их механические свойства, уровень рабочих температур и другие характеристики путем подбора состава, изменения соотношения компонентов и макроструктуры стеклопластика. Свойства стеклопластика также зависят от формы или геометрии, размера, количества и характера распределения наполнителя (схемы армирования).

Широкое распространение стеклопластики получили в машиностроении. Как правило, они состоят из стеклянного наполнителя и синтетического полимерного связующего [2]. Наполнителем служат, в основном, стеклянные волокна в виде нитей, жгутов (ровингов), стеклотканей, стекломатов, рубленых волокон (рис. 1).

Стеклопластики обладают сочетанием свойств, которые позволяют создавать конструкции с характеристиками, не доступными при использовании других материалов. Механические свойства стеклопластиков определяются преимущественно характеристиками

наполнителя и прочностью связи его со связующим. Наибольшей прочностью и жесткостью обладают стеклопластики, содержащие ориентированно расположенные непрерывные волокна. Такие стеклопластики подразделяются на однонаправленные и перекрестные. У первого типа волокна расположены взаимно параллельно, у второго — под заданным углом друг к другу, постоянным или переменным по изделию. Изменяя ориентацию волокон, можно в широких пределах регулировать механические свойства.

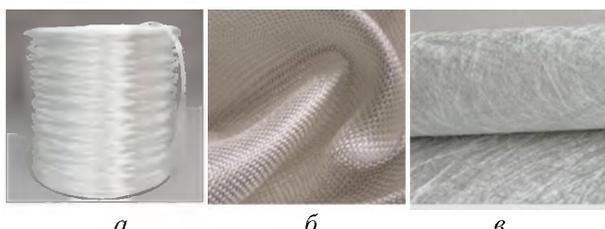


Рисунок 1 — Виды наполнителей стеклопластиков [2]: *a* – ровинг; *б* – стеклоткань; *в* – стекломат

Fig. 1 — Types of fiberglass fillers [2]: *a* – roving; *б* – fiberglass; *в* – fibreglassmat

Особое место в машиностроении занимают стеклопластики, армированные матами — хаотически армированные стеклопластики (ХАСП), которые обладают дешевой, простой технологией изготовления, малым удельным весом [2]. Их отличительной особенностью среди стеклопластиков является неоднородность, которую необходимо учитывать при проектировании ответственных элементов конструкции. ХАСП широко применяются для изготовления мало нагруженных элементов конструкции и представляют из себя материал на основе рубленых стекловолокон, пропитанный полимерным связующим (смолой). В настоящее время ХАСП широко используют при производстве изделий для автомобильного и городского транспорта: изготовление деталей для автобусов, трамваев, троллейбусов, автомобилей, кузовные панели и обвесы для легковых и грузовых автомобилей.

В условиях макронеоднородности при моделировании стеклопластиков используют следующие модели: монотропии, изотропии, ортотропии, анизотропии. Стеклопластики с хаотичной укладкой волокон принято считать квазиизотропными, т. е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в макрообъемах (в изделиях).

В связи с перечисленными выше особенностями поведения стеклопластиков при решении задач механики деформирования машиностроительных конструкций проводят экспериментальные исследования их свойств с последующим заданием полученных характеристик в прикладные программные комплексы. Как правило, для реализации численного моделирования деформирования стеклопластиков используют программные пакеты на основе метода конечных элементов (МКЭ), такие как *LS-DYNA*, *Abaqus*, *ANSYS* и др. При этом главным вопросом в процессе практического использования МКЭ является вопрос корректного выбора модели материала,

т. е. модели деформирования и разрушения, а также определения соответствующих значений параметров выбранных моделей.

Аналитический обзор работ в области компьютерного моделирования стеклопластиков

В работе [3] приводится достаточно полный перечень существующих подходов (рис. 2), применяемых при численном моделировании стеклопластиков в зависимости от уровня детализации рассмотрения состава материала.

Для практических расчетов распространение получили подходы макроуровня, основанные на гомогенном описании свойств материала (рис. 2, *a*), мезоуровневое моделирование на уровне слоев и на уровне нитей (рис. 2, *б-в*), микроуровневое моделирование на уровне представительных ячеек ткани (рис. 2, *г*). Моделирование на уровне волокон в пучке нити, которое также можно отнести к микроуровневому, используется гораздо реже и преимущественно для описания узкого класса специфических явлений. Остальные три подхода применяются только в фундаментальных исследованиях.

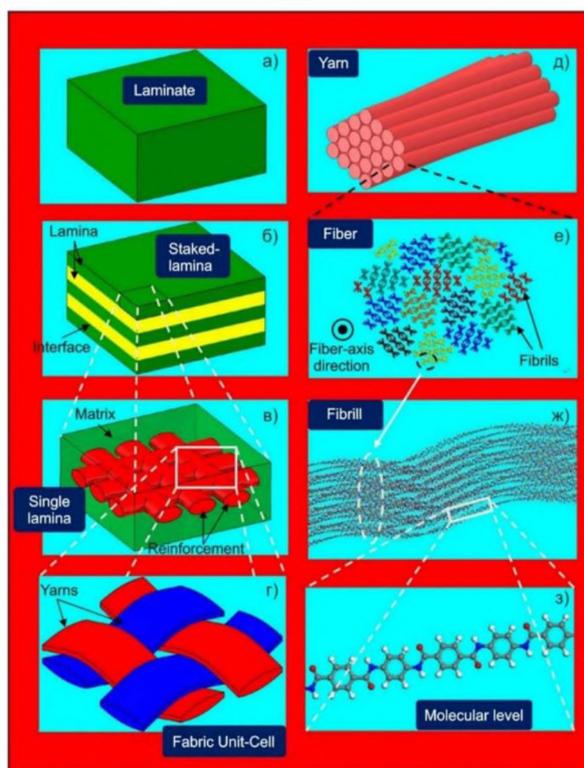


Рисунок 2 — Классификация подходов к моделированию стеклопластиков в зависимости от уровня детализации состава и композиции материала [3]. Способ моделирования: *a* – гомогенный подход; *б* – на уровне слоев; *в, г* – на уровне слоя с разной детализацией армирующего каркаса; *д* – на уровне нити; *е* – на уровне волокон пучка нити; *ж* – на уровне цепочек молекул; *з* – на молекулярном уровне

Fig. 2 — Classification of approaches to modeling fiberglass depending on the level of detail of the composition and composition of the material [3]. Modeling method: *a* – homogeneous method; *б* – at the layer level; *в, г* – at the layer level with different details of the reinforcing frame; *д* – at the thread level; *е* – at the level of the fibers of the thread bundle; *ж* – at the level of molecular chains; *з* – at the molecular level

На практике различными исследователями применялись различные подходы при моделировании деформирования стеклопластиков. Так, в работе [4] решалась задача адекватного описания напряженно-деформированного состояния ячейки стеклопластика с использованием имитационного моделирования на базе метода конечных элементов. В данной задаче была выбрана аппроксимация восьмиузловым объемным элементом с линейной базисной функцией при достаточной дискретизации модели. Стекланные волокна рассматривались как ортотропный материал с упругими свойствами, а полимерная матрица — как изотропный материал с упругопластическими свойствами.

Авторами работы [5] выполнено моделирование ударного нагружения трубы с использованием различных моделей для задания свойств стеклопластика в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA*. Результаты моделирования для всех моделей показали высокую сходимость с натурным экспериментом.

В работе [6] при моделировании взаимодействия ударника с пластиной из стеклопластика недостающие свойства композита устанавливались с использованием диаграмм усилие–перемещение (ударника), полученными при испытании пластин другой толщины.

Авторами работы [7] на основе испытаний образцов из угле- и стеклопластиков при растяжении выполнен пошаговый подбор параметров аналитических моделей изотропного упругого тела для армирующего компонента и упругопластической модели с экспоненциальным упрочнением с учетом накопления поврежденности по Лемайтре–Шабошу для связующего компонента. Результаты определения сопоставлялись с результатами натуральных экспериментов. Предложенная методика определения параметров может использоваться для установления недостающих значений механических характеристик стеклопластиков и их дальнейшем использовании при компьютерном моделировании нагружения конструкций.

В программном комплексе *MSC.Patran-Nastran* при моделировании стеклопластиков со случайной ориентацией коротких волокон задаются математическое ожидание и среднеквадратичное отклонение угла ориентации волокон [8]. При этом для суммирования вкладов различных ориентаций волокон, распределенных по нормальному закону, применяется схема интегрирования Монте-Карло.

В работах [9, 10] при моделировании деформирования стеклопластиков с хаотичным расположением волокон использовалась модель материала **MAT_PLASTIC_KINEMATIC* программы *LS-DYNA* с параметром разрушения ε — критическая эквивалентная деформация. Также для исключения разрушения стеклопластика при сжатии в работе [9] рекомендовано использовать модели деформирования материала **MAT_TABULATED_JOHNSON_COOK* или **MAT_MODIFIED_LINEAR_PLASTICITY*.

Авторами работы [11] при моделировании в

программе *ANSYS LS-DYNA* ударного взаимодействия цилиндра и пластины из стеклопластика *S2-Glass/Epoxy* использовалась модель материала **MAT_PLASTIC_KINEMATIC*. Используемый в расчете тканевый стеклопластик моделировался как изотропный без использования критерия разрушения, но с заданным тангенциальным модулем упругости.

В работе [3] в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA* моделировалось взаимодействие ударника с тканевым стеклопластиком. Материал матрицы и волокон стеклопластика считался как идеально упругий и задавался моделью материала **MAT_LINEAR_ELASTIC*. В качестве критерия разрушения было принято первое главное напряжение, предельное значение которого задавалось с помощью карты **MAT_ADD_EROSION*.

Из обзора приведенной литературы можно сделать вывод, что сложность моделирования композиционных материалов во многом зависит от технологии изготовления, схемы армирования материала и количества слоев. Композиты с направленными армирующими волокнами имеют выраженные анизотропные свойства, что требует проведения дополнительных испытаний для определения механических характеристик материала для различных направлений и видов нагружения. В связи с этим, актуальной является задача выработки подходов по определению механических характеристик тканевых стеклопластиков с последующим заданием полученных свойств в расчетные модели изделий машиностроения, что позволит выполнять расчетную оценку их прочности с учетом критериев разрушения и направления армирующих волокон.

Описание методического подхода определения значений параметров моделей стеклопластиков

В программном комплексе *ANSYS LS-DYNA* используется широкий ряд моделей деформирования и разрушения стеклопластиков [12, 13, 14]. Применительно к машиностроению и, в частности, автомобилестроению актуальной является задача моделирования тканевых стеклопластиков. С целью определения значений параметров моделей материалов стеклопластиков необходимо выполнить следующие этапы:

– провести экспериментальные исследования механических характеристик стеклопластиков с различной ориентацией армирующих волокон. Испытания проводятся путем растяжения образцов стеклопластиков, подготовленных по ГОСТ 11262. Рекомендуемые углы расположения волокон в образцах 0° , 45° и 90° ;

– выполнить компьютерное моделирование натурального эксперимента с учетом полученных при испытании свойств материалов. Моделирование осуществляется в программном комплексе конечно-элементного анализа *ANSYS LS-DYNA*. Рекомендуется применять модель упругопластического деформирования материала

MAT_059 COMPOSITE FAILURE SOLID MODEL, которая позволяет учитывать разрушение стеклопластика по девяти критериям. Полученные в эксперименте механические характеристики стеклопластика задаются в модель материала, а недостающие данные допускается задавать путем корректировки параметров материала-аналога;

– дать качественную и количественную оценку полученным результатам компьютерного моделирования эксперимента. Качественная оценка заключается в сопоставлении характера разрушения стеклопластика, полученного при эксперименте и расчете. Сопоставление выполняется для образцов с разным расположением волокон. Также необходимо провести сопоставление результатов по пределу прочности на растяжение, возникающем в образце при расчете и эксперименте. Погрешность по данному критерию не должна превышать 5%;

– выработать рекомендации по дальнейшему использованию полученных значений параметров моделей стеклопластиков. Полученные значения параметров могут использоваться для расчета более сложных деталей машиностроения, таких как кузова автомобилей, панели обшивки и т.д. Также значения параметров могут использоваться при валидации расчетных моделей и анализе прочностных характеристик стеклопластиков при различных углах ориентации волокон.

Разработанные методические подходы позволяют определять значения параметров моделей упруго-пластического деформирования стеклопластиков и проводить расчетную оценку прочности более сложных изделий машиностроения.

Экспериментальное определение механических характеристик тканевых стеклопластиков

Для определения механических характеристик стеклопластиков были проведены испытания плоских образцов на основе стеклотканей TP-0,56 и T-10(80) при углах ориентации волокон 0° , 90° , 45° .

Номинальное значение длины рабочей части образцов 130 мм. Толщина стеклопластиков из ткани TP-0,56 — 3 мм, T-10(80) — 4 мм.

Испытания по определению механических свойств проводились на универсальной гидравлической испытательной машине «INSTRON Satec 300LX»

(«INSTRON», США). Погрешность измерения нагрузки составляла не более 0,5% от измеряемого значения. Для регистрации деформаций использовался экстензометр «INSTRON 2630-107 GL25MM» («INSTRON», США) с погрешностью измерения деформации не более 0,1%. На рис. 3 приведено фото образца в ходе испытаний. Похожая работа по испытаниям волокнистого композиционного материала (однонаправленно-армированного углепластика) при одноосном квазистатическом растяжении проводилась сотрудниками Института механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси [15].



Рисунок 3 — Процесс испытаний образца стеклопластика на основе T-10(80)

Fig. 3 — Testing process of fiberglass sample based on T-10(80)

Результаты обработки полученных механических характеристик испытанных стеклопластиков представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1 — Обработанные значения механических характеристик стеклопластика из ткани TP-0,56
Table 1 — Processed values of mechanical characteristics of fiberglass from fabric TR-0,56

Номер образца	Угол ориентации волокон								
	0°			90°			45°		
	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %
1	12381	209	1,7	13358	243	1,8	5022	66	8,5
2	12474	222	1,8	14088	207	1,5	5394	73	10,0
3	12159	224	1,8	11266	242	2,2	4970	62	8,1
4	12354	222	1,8	12031	194	1,6	5211	60	7,0
5	13935	237	1,7	12670	206	1,6	5704	70	10,8
Среднее значение	12661	223	1,8	12683	218	1,7	5260	66	8,9

Таблица 2 — Обработанные значения механических характеристик стеклопластика из ткани T-10(80)
Table 2 — Processed values of mechanical characteristics of fiberglass from T-10(80) fabric

Номер образца	Угол ориентации волокон								
	0°			90°			45°		
	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %
1	7746	142	1,8	11695	197	1,7	4516	82	11,6
2	8406	148	1,8	12072	219	1,8	5077	81	12,8
3	7942	132	1,7	11094	205	1,9	4874	84	12,0
4	8850	139	1,6	12092	207	1,7	4786	86	11,1
5	8394	120	1,4	12336	213	1,7	5242	95	11,4
Среднее значение	8268	136	1,7	11858	208	1,8	4899	86	11,8

Таким образом, по результатам эксперимента были получены значения изменения усилий, деформации, напряжений и перемещений.

Компьютерное моделирование натурального эксперимента. Анализ результатов

В программном комплексе конечно-элементного анализа *ANSYS LS-DYNA PC (R800)* была разработана гомогенная объемная конечно-элементная модель образца стеклопластика из ткани TP-0,56, геометрические размеры которого соответствуют номинальным размерам образцов. Конечно-элементная сетка генерировалась гексогональными элементами с размером грани порядка 1 мм. Общее количество элементов в твердотельной модели образца стеклопластика составило 12150.

Конечно-элементная модель образца из системного компонента *ANSYS Explicit Dynamics (LS-DYNA Export)* в формате *k*-файла передавалась в программу пре-/постпроцессор *LS-PrePost*. В приложении *LS-PrePost* моделям образцов присваивалась модель материала *MAT 059 COMPOSITE FAILURE SOLID MODEL*. Данная модель имитирует повреждение материала на основе трехмерного критерия разрушения по растягивающим, сжимающим и сдвиговым напряжениям. Это позволяет учитывать анизотропию свойств стеклопластика, моделировать его трехмерное поведение и прогрессирующее разрушение при наступлении любого из нескольких критериев, например, по критерию разрушения на основе напряжений для твердых элементов по теории Цай-Бу [6] способного прогнозировать наступление основных режимов разрушения:

- продольном и поперечном разрушении при растяжении и сжатии;
- разрушении при сжатии по толщине и сдвиге.

Значения упругих (табл. 3) и разрушающих (табл. 4) механических характеристик стеклопластика приняты по результатам экспериментальных исследований с учетом скорректированных характеристик композита-аналога [6, 16].

Плотность стеклопластика принята равной 1800 кг/м³. Направление волокон в стеклопластике задавалось по принципу локальной ортотропии оси

материала, определяемой поворотом оси материала вокруг нормали к элементу на угол *BETA* (параметр *AOPT* = 3) [12].

Таблица 3 — Упругие характеристики стеклопластика с основой из ткани TP-0,56

Table 3 — Elastic characteristics of fiberglass with a fabric base TR-0,56

Модуль упругости, ГПа		Модуль сдвига, ГПа		Коэффициент Пуассона	
E_1	13	G_{12}	1,9	ν_{12}	0,1
E_2	13	G_{23}	1,4	ν_{13}	0,25
E_3	4	G_{13}	1,4	ν_{23}	0,25

Таблица 4 — Характеристики разрушения стеклопластика с основой из ткани TP-0,56

Table 4 — Characteristics of destruction of fiberglass with a base made of fabric TR-0,56

Прочность на растяжение, МПа		Прочность на сжатие, МПа		Прочность на сдвиг, МПа	
X_T	223	X_C	388	S_{12}	34
Y_T	218	Y_C	379	S_{13}	30
Z_T	60	Z_C	250	S_{23}	30

Начальные и граничные условия соответствовали проведенным натурным испытаниям. Одна из захватных частей образца фиксировалась, а другой задавалось перемещение вдоль оси образца, тем самым вызывая его растяжение.

Расчет выполнен для образцов с ориентацией волокон 0° и 45°. На рис. 4, 5 представлено сравнение разрушения натуральных образцов и компьютерных моделей.

Как видно из рис. 4, 5, в расчетных моделях разрушение образцов происходит перпендикулярно, либо под углом 45° к направлению прикладываемой растягивающей нагрузки, что говорит о качественном соответствии процесса деформирования, корректном выборе и задании свойств модели материала в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA*. При этом расчетное значение предела прочности составило для образца с углом ориентации волокон 0° 227 МПа, с углом 45° — 68 МПа, что соответствует погрешности 1,8% и 3,0% относительно полученных

экспериментальных значений. Высокая корреляция результатов расчета и эксперимента позволяет эффективно использовать разработанные подходы к моделированию тканевых стеклопластиков при расчетной оценке прочности более сложных деталей машиностроения: панелей обшивки, бамперов, вспомогательных компонентов.

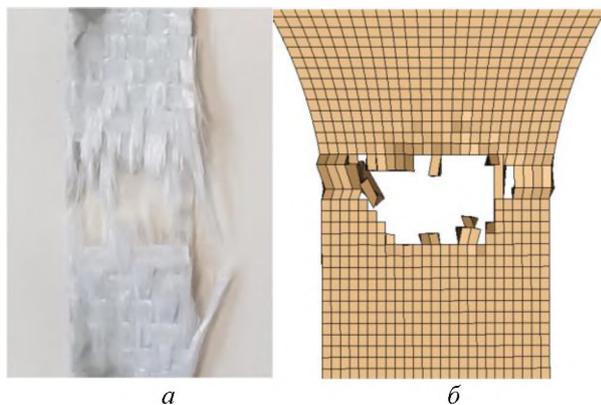


Рисунок 4 — Разрушение образца стеклопластика из ткани TR-0,56 с ориентацией волокон 0° : *a* – эксперимент; *b* – расчет
Fig. 4 — Destruction of a fiberglass sample made of TR-0,56 fabric with 0° fiber orientation: *a* – experiment; *b* – solution

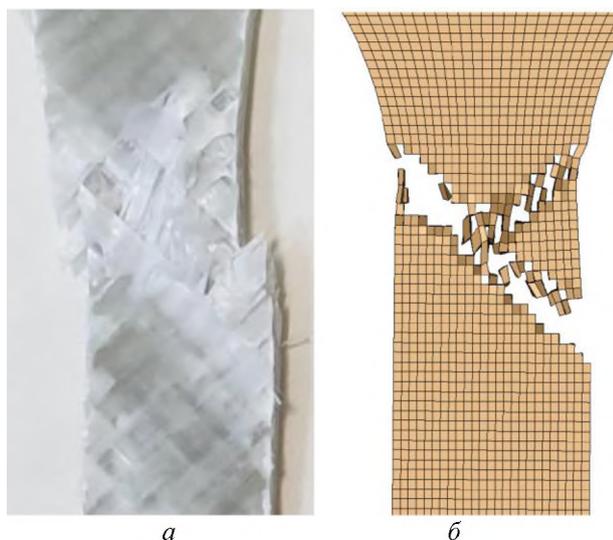


Рисунок 5 — Разрушение образца стеклопластика из ткани TR-0,56 с ориентацией волокон 45° : *a* – эксперимент; *b* – расчет
Fig. 5 — Destruction of a fiberglass sample made of TR-0,56 fabric with a fiber orientation of 45° : *a* – experiment; *b* – solution

Выводы

Рассмотрены перспективы и преимущества использования стеклопластиков в сфере машиностроения. Отмечено широкое использование ХАСП и направленными волокнами (стеклоткань). Данные типы стеклопластиков имеют свои достоинства и недостатки и используются в зависимости от назначения детали в конструкции.

Приведены методы моделирования стеклопластиков в программных комплексах конечно-элементного анализа. Отмечено, что сложность моделирования зависит от технологии изготовления стеклопластика, схемы армирования и количества

слоев. Для стеклопластиков с направленными волокнами существует необходимость дополнительного проведения испытаний по определению механических свойств.

Проведены экспериментальные исследования по определению механических характеристик стеклопластиков из тканей TR-0,56 и T-10(80) с ориентацией волокон 0° , 45° , 90° . Определены параметры модели упруго-пластического деформирования стеклопластика из ткани TR-0,56. Выполнено компьютерное моделирование испытания на растяжение образца стеклопластика из ткани TR-0,56 в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA* с использованием гомогенного типа модели. При компьютерном моделировании учтены критерии разрушения в образце по трем различным направлениям. Примененные методические подходы к моделированию стеклопластика показали высокую сходимость с натурным экспериментом. Погрешность по пределу прочности не превысила 5%, что позволяет проводить расчетные исследования более сложных деталей машиностроительных конструкций, таких как кузова автомобилей, панели обшивки автобусов, бампера, внутренняя отделка и др. Также принятые подходы позволят выполнять валидацию расчетных моделей с учетом испытаний образцов стеклопластиков и давать рекомендации по расположению волокон в композите с целью снижения массы или обеспечения требуемой прочности и жесткости деталей конструкций.

Обозначения

ХАСП — хаотически армированные стеклопластики; *АОРТ* — параметр типа системы координат для ориентации волокон в стеклопластике в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA*; *BETA* — обозначение угла ориентации волокон в стеклопластике относительно оси растяжения в программном комплексе *ANSYS LS-DYNA*.

Литература

1. Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы : учебное пособие. Томск : Томский политехнический университет, 2013. 117 с.
2. Тулаева Н. Н. Оценка прочности элементов конструкций из хаотически армированного стеклопластика : пояснительная записка к выпускной квалификационной работе. Челябинск : Южно-Уральский государственный ун-т, 2019. 85 с.
3. Жихарев М. В. Оценка прочности высоконагруженных пластин из композитных материалов при локальном ударном воздействии : дис. канд. тех. наук : 01.02.04. Челябинск, 2019. 125 с.
4. Чумаченко Е. Н., Полякова Т. В., Аксенов С. А., Бобер С. А., Логашина И. В., Корзо В. Н., Ерохина О. С. Математическое моделирование в нелинейной механике (обзор программных комплексов для решения задач моделирования сложных систем). Москва : ИКИ РАН, 2009. 23 с.
5. Priyanjali C. LS-DYNA for crashworthiness of composite structures : master's thesis. Cincinnati, 2012. 101 p.
6. Menna C., Asprone D., Caprino G., Lopresto V., Prota A. Numerical simulation of impact tests on GFRP composite laminates // International Journal of Impact Engineering. 2011, vol. 38, is. 8-9. pp. 677–685. doi: 10.1016/j.ijimpeng.2011.03.003
7. Муйземнек А. Ю., Савицкий В. Я. Технологическое обеспе-

- чение изготовления изделий из слоистых пластиков, армированных волокнами из стекла и углерода // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2015. № 2. С. 171–181.
8. Сковрцов Ю. В., Глушков С. В., Хромов А. И. Моделирование композитных элементов конструкций и анализ их разрушения в CAE-системах MSC. Patran-Nastran и ANSYS [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие. Самара, 2012. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
 9. Рогов П. С. Разработка методики обеспечения пассивной безопасности кузовов автобусов в условиях опрокидывания при проектировании : дис. канд. тех. наук : 05.05.03. Нижний Новгород, 2015. 189 с.
 10. Вашурин А. С. Разработка методики и оценка пассивной безопасности кузовов из многослойных панелей вахтовых автобусов : дис. канд. тех. наук : 05.05.03. Нижний Новгород, 2014. 260 с.
 11. Alevedo R., Alves M. Numerical simulation of soft-body impact on GFRP laminate composites: mixed SPH-FE and pure SPH approaches // *Solid Mechanics in Brazil 2009* / eds: H. da Costa Mattos, M. Alves; Brazil. Society of Mechanical Sciences and Engineering. Rio de Janeiro : ABCM, 2009, pp. 15–16.
 12. LS-DYNA : keyword user's manual : in 3 vol. Vol. 2. Material models. Livermore : Livermore Software Technology Corporation, 2014. 1265 p.
 13. Introduction to composites modelling in LS-DYNA : Composites webinar // ARUP. 2023 [Электронный ресурс]. URL: https://www.oasys-software.com/dyna/wp-content/uploads/2019/03/6_Composites_Modelling_LS-DYNA_Galal-Mohamed-IN.pdf (дата обращения: 30.01.2023).
 14. Modeling of composites in LS-DYNA // Livermore Software Technology Corporation. 2012 [Электронный ресурс]. URL: https://ftp.lstc.com/anonymous/outgoing/jday/composites/mat_c_omp.pdf (дата обращения: 30.01.2023).
 15. Шилько С. В., Дробыш Т. В., Сазанков А. П., Саложников С. Б. Механизм и цифровое моделирование процесса разрушения образца однонаправленно-армированного углепластика с композитными накладками при одноосном растяжении // *Вестник Фонда фундаментальных исследований*. 2025. № 3. С. 167–179.
 16. Балданов А. Б., Бохоева Л. А., Бочектуева А. С. Моделирование процессов деформирования и разрушения слоистых композиционных материалов при локальном ударе // *Динамика систем, механизмов и машин*. 2021. Т. 9, № 1. С. 2–7. doi: 10.25206/2310-9793-9-1-2-7
- in nonlinear mechanics]. Moscow : IKI RAN Publ., 2009. 23 p.
5. Priyanjali C. LS-DYNA for crashworthiness of composite structures : master's thesis. Cincinnati, 2012. 101 p.
 6. Menna C., Asprone D., Caprino G., Lopresto V., Prota A. Numerical simulation of impact tests on GFRP composite laminates. *International Journal of Impact Engineering*, 2011, vol. 38, is. 8-9, pp. 677–685. doi: 10.1016/j.ijimpeng.2011.03.003
 7. Muzyemnek A. Yu., Savitskiy V. Ya. Tekhnologicheskoe obespechenie izgotovleniya izdeliy iz sloistykh plastikov, armirovannykh voloknami iz stekla i ugleroda [Technological support for the manufacture of products from laminated plastics reinforced with glass and carbon fibers]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki [University proceedings. Volga region. Engineering sciences]*, 2015, no. 2, pp. 171–181.
 8. Skvortsov Yu. V., Glushkov S. V., Khromov A. I. Modelirovanie kompozitnykh elementov konstruktsey i analiz ikh razrusheniya v CAE-sistemakh MSC. Patran-Nastran i ANSYS [Modeling of composite structural elements and analysis of their destruction in CAE systems MSC. Patran-Nastran and ANSYS]. Samara, 2012. 1 CD-ROM.
 9. Rogov P. S. Razrabotka metodiki obespecheniya passivnoy bezopasnosti kuzovov avtobusov v usloviyakh oprokidyvaniya pri proektirovani. Diss. kand. tekh. nauk [Development of a methodology for ensuring passive safety of bus bodies in rollover conditions during design. Ph.D. eng. sci. diss.]. Nizhniy Novgorod, 2015. 189 p.
 10. Vashurin A. S. Razrabotka metodiki i otsenka passivnoy bezopasnosti kuzovov iz mnogoslonykh paneley vakhovykh avtobusov. Diss. kand. tekh. nauk [Development of methodology and assessment of passive safety of bodies made of multilayer panels of shift buses. Ph.D. eng. sci. diss.]. Nizhniy Novgorod, 2014. 260 p.
 11. Alevedo R., Alves M. Numerical simulation of soft-body impact on GFRP laminate composites: mixed SPH-FE and pure SPH approaches. *Solid Mechanics in Brazil 2009*. Eds: H. da Costa Mattos, M. Alves; Brazil. Society of Mechanical Sciences and Engineering. Rio de Janeiro : ABCM, 2009, pp. 15–16.
 12. LS-DYNA : keyword user's manual : in 3 vol. Vol. 2. Material models. Livermore : Livermore Software Technology Corporation, 2014. 1265 p.
 13. Introduction to composites modelling in LS-DYNA. Available at: https://www.oasys-software.com/dyna/wp-content/uploads/2019/03/6_Composites_Modelling_LS-DYNA_Galal-Mohamed-IN.pdf (accessed 30 January 2023).
 14. Modeling of composites in LS-DYNA. Available at: https://ftp.lstc.com/anonymous/outgoing/jday/composites/mat_c_omp.pdf (accessed 30 January 2023).
 15. Shil'ko S. V., Drobysh T. V., Sazanov A. P., Sapozhnikov S. B. Mekhanizm i tsifrovoe modelirovanie protsessa razrusheniya obraztsa odnonapravlenno-armirovannogo ugleplastika s kompozitnymi nakladkami pri odnoosnom rastyazhenii [Mechanism and digital modeling of failure process of one-directional reinforced carbon plastic sample with composite pads under uniaxial tension]. *Vestnik Fonda fundamental'nykh issledovaniy [Vestnik of the foundation for fundamental research]*, 2025, no. 3, pp. 167–179.
 16. Baldanov A. B., Bokhoeva L. A., Bochektueva A. S. Modelirovanie protsessov deformirovaniya i razrusheniya sloistykh kompozitsionnykh materialov pri lokal'nom udare [Modeling of deformation and destruction processes of layered composite materials under local impact]. *Dinamika sistem, mekhanizmov i mashin [Dynamics of systems, mechanisms and machines]*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 2–7. doi: 10.25206/2310-9793-9-1-2-7

References

1. Bondaletova L. I., Bondaletov V. G. *Polimernye kompozitsionnye materialy* [Polymer composite materials]. Tomsk : Tomskiy politekhnicheskii universitet Publ., 2013. 117 p.
2. Tulaeva N. N. Otsenka prochnosti elementov konstruktsey iz khaoticheski armirovannogo stekloplastika [Strength assessment of structural elements made of chaotically reinforced fiberglass]. Chelyabinsk : Yuzhno-Ural'skiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2019. 85 p.
3. Zhikharev M. V. Otsenka prochnosti vysokonagruzhenykh plastin iz kompozitnykh materialov pri lokal'nom udarnom vozdeystvii. Diss. kand. tekh. nauk [Evaluation of the strength of highly loaded composite plates under local impact action. Ph.D. eng. sci. diss.]. Chelyabinsk, 2019. 125 p.
4. Chumachenko E. N., Polyakova T. V., Aksenov S. A., Bober S. A., Logashina I. V., Korzo V. N., Erokhina O. S. Matematicheskoe modelirovanie v nelineynoy mekhanike [Mathematical modeling

Поступила в редакцию 12.08.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-72-79

УДК 620.22:677.494:66.067.123.22

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ

В. Ю. ШУМСКАЯ[†], Д. В. БРЕЛЬ, В. А. СТРАТАНОВИЧ, Л. А. КАЛИНИН, Л. Ф. ИВАНОВ

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Цель работы — изучение влияния полипараксилиленового покрытия, нанесённого методом вакуумно-пиролитической полимеризации, на морфологию, поверхностные свойства, поровую структуру, прочностные и фильтрационные характеристики волокнисто-пористых материалов (ВПМ) — боросиликатной стеклоткани класса Н13 и материала Грифтекс.

Установлено, что формирование покрытия приводит к снижению краевых углов смачивания для полярных жидкостей и растеканию капель неполярных жидкостей (масло ТП-22, 1-бромнафталин), что свидетельствует о неполярном характере модифицированной поверхности и высокой адгезии масла к волокнам. Испытания на капиллярный подъём подтвердили выраженную олеофильность обработанных образцов. Порометрические исследования показали равномерное сужение пор у Н13, средняя пора и газопроницаемость снизились в 1,2 и в 1,5 раза соответственно, и перераспределение пор у Грифтекса, увеличение максимальной поры с 97 мкм до 110 мкм при снижении минимальной с 5,8 мкм до 3,9 мкм. Прочностные испытания материалов установили рост разрывного усилия в 2,4–2,6 раза за счёт формирования конформного покрытия и повышения межволоконного сцепления. Фильтрационные испытания на аэрозоле масла ТП-22 показали, что при малых дозах димера (1–2 г) эффективность фильтрации снижается вследствие адгезии масла и частичной блокировки фильтрующего объёма, однако при увеличении массы димера до 4 г наблюдается частичное восстановление фильтрационной способности при сохранении пониженного перепада давления. Полученные результаты демонстрируют возможность целенаправленного регулирования эксплуатационных характеристик ВПМ за счёт варьирования массы сублимированного димера.

Ключевые слова: полипараксилиленовое покрытие, вакуумно-пиролитическая полимеризация, волокнисто-пористые материалы, боросиликатная стеклоткань Н13, материал Грифтекс, краевой угол смачивания, поровая структура, газопроницаемость, прочностные характеристики, эффективность фильтрации.

[†]Автор для переписки. E-mail: viktoriya-shumsk@mail.ru

Для цитирования:

Шумская В. Ю., Брель Д. В., Стратанович В. А., Калинин Л. А., Иванов Л. Ф. Регулирование поверхностных свойств фильтрующих материалов с помощью полипараксилиленового покрытия // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 72–79. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-72-79>

[†]Author for correspondence. E-mail: viktoriya-shumsk@mail.ru

For citation:

Shumskaya V. Yu., Brel' D. V., Stratanovich V. A., Kalinin L. A., Ivanov L. F. Regulirovanie poverkhnostnykh svoystv fil'truyushchikh materialov s pomoshch'yu poliparaksililennovogo pokrytiya [Regulation of surface properties of filter materials using polyparaxylilene coating]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 72–79. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-72-79>

REGULATION OF SURFACE PROPERTIES OF FILTER MATERIALS USING POLYPARAXYLILENE COATING

V. YU. SHUMSKAYA⁺, D. V. BREL', V. A. STRATANOVICH, L. A. KALININ, L. F. IVANOV

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

The aim of this study was to investigate the effect of a polyparaxylylene coating applied via vacuum pyrolytic polymerization on the morphology, surface properties, pore structure, strength, and filtration characteristics of fibrous-porous materials (FPM) — class H13 borosilicate glass paper and Griftext. It was found that the coating reduced the contact angles for polar liquids and caused droplet spreading for non-polar liquids (TP-22 oil, 1-bromonaphthalene), indicating the non-polar nature of the modified surface and high adhesion of the oil to the fibers. Capillary rise tests confirmed the pronounced oleophilicity of the treated samples. Porometric studies revealed a uniform narrowing of the pores in H13, with the average pore and gas permeability decreasing by 1.2 and 1.5 times, respectively. Griftext also demonstrated a redistribution of pores, with the maximum pore increasing from 97 to 110 μm while the minimum pore decreased from 5.8 to 3.9 μm . Strength testing of the materials revealed a 2.4–2.6-fold increase in breaking force due to the formation of a conformal coating and increased interfiber adhesion. Filtration tests on TP-22 oil aerosol showed that at low dimer doses (1–2 g), filtration efficiency decreases due to oil adhesion and partial blockage of the filter volume. However, with an increase in the dimer mass to 4 g, partial restoration of filtration capacity is observed while maintaining a reduced pressure drop. The obtained results demonstrate the possibility of targeted regulation of the performance characteristics of the FPM by varying the mass of the sublimated dimer.

Keywords: polyparaxylylene coating, vacuum-pyrolytic polymerization, fibrous-porous materials, borosilicate glass paper H13, Griftext material, contact angle, pore structure, gas permeability, strength characteristics, filtration efficiency.

Введение

Тенденции развития производства фильтрующих элементов для очистки промышленных технологических сред определяются требованиями к повышению эффективности за счет снижения перепада давления, уменьшения размеров, увеличения прочности, повышения производительности, увеличения срока эксплуатации [1, 2]. Расширение сферы применения фильтроматериалов возможно за счёт использования материалов с адаптированными к фильтруемой среде поверхностными свойствами. Подобные задачи решаются с использованием как жидкостных/растворных [3–8], так и газофазных/плазменных методов обработки [9–12]. Каждый из этих методов имеет свои характерные достоинства и недостатки.

В обзорной статье [13] сделан вывод о перспективности модифицирования волокнисто-пористых материалов (ВПМ) методом пиролитической полимеризации полипараксилилена (ППК), обладающим рядом преимуществ, таких как высокая конформность, возможность создания покрытий в труднодоступных местах.

Цель работы — изучение влияния покрытия ППК на морфологию, поровую структуру материалов, смачиваемость, фильтрующие характеристики и прочностные свойства ВПМ.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых ВПМ использовали: фильтровальную боросиликатную стеклоткань с классом фильтрации H13 («Xiamen R&J Filtration»,

КНР), материал Грифтекс (Гр) («ИММС НАН Беларуси», Беларусь) (ТУ РБ 400084698.138-2004), полученный методом газодинамической вытяжки расплава политетрафторэтилена (фторопласт-4, ГОСТ 10007) в вакууме.

Нанесение покрытия ППК проводили путем сублимации циклодипараксилилена при 120 °С с последующим пиролизом в реакторе при температуре 600 °С и осаждением из газовой фазы полимера в вакуумной камере, варьируя массу загрузки сублиматора — 1 г, 2 г, 4 г.

Измерение краевых углов смачивания (КУС) проводили по методу сидячей капли (тестовые жидкости: дистиллированная вода, глицерин, 1-бромнафталин, масло ТП-22). Оценку капиллярности проводили непрерывным измерением массы жидкости, капиллярно поднятой образцом испытуемого материала по способу [14].

Электронно-микроскопические исследования проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «VEGA II LSH» («Tescan Instruments Analytical», Чехия/Англия) с использованием детекторов вторичных и обратно-отраженных электронов.

Определение газопроницаемости, размера пор и распределения пор по размерам, проводили методом газожидкостной порометрии на приборе «POROLUX™ 500» («IB-FT», Германия) [15]. В испытываемой ячейке образцы диаметром 13 мм располагались лицевой стороной ко входу потока. В качестве смачивающей жидкости использовали изопропиловый спирт.

Исследование эффективности фильтрации от полидисперсного масляного аэрозоля проводили на стенде исследования фильтрующих материалов «СИФМ» («НТЦ Ларта», Беларусь). Испытывали образцы фильтрующих материалов (ФМ) с дополнительным дренажным слоем в виде дисков диаметром 100 мм. Предварительно образцы были подвергнуты насыщению, т. е. испытывались в режиме заполнения маслом до установившегося перепада давления. Скорость потока через фильтрующую перегородку составляла 5,6 см/с, аэрозоль турбинного масла ТП-22С генерировали с помощью сопла Ласкина, оценку эффективности фильтрации проводили после 120 мин испытания. Содержание загрязнения во входном потоке составляло $12,4 \pm 0,3$ мг/м³, замеры количества частиц в фильтруемом воздухе проводили с помощью лазерного анализатора аэрозоля «САЧМ 4801-0,1» («АэроБиоТех», Россия). Эффективность фильтрации оценивали по количеству частиц, прошедших через ФМ, которое пересчитывали на массу загрязнения во входящем и отфильтрованном потоке воздуха.

Физико-механические характеристики определяли по ГОСТ Р 53226 на разрывной машине «AGS-X» («SHIMADZU», Япония).

Результаты и их обсуждение

Пористая структура модифицированных волокнисто-пористых материалов представлена на рис. 1.

Отчётливо фиксируется наличие покрытия ППК на материалах Гр (рис. 1, б, в) и Н13 (рис. 1, д). Морфология сформированного слоя по своей структуре сопоставима с покрытием, образованным на кремниевой пластине (рис. 1, е), что свидетельствует о высокой конформности процесса осаждения. На поверхности материала Гр визуально наблюдается выраженный эффект сглаживания исходной развитой микрорельефной структуры, что указывает на равномерное заполнение неровностей в волокнах покрытием ППК.

При исследовании КУС установлено его снижение, что связано с уменьшением шероховатости поверхности материала. Нанесение покрытия при минимальной нагрузке димера в сублиматор (рис. 1, з) влияет на снижение КУС для воды и глицерина, а для неполярных жидкостей (1-бромнафталин и масло ТП-22) поверхностные свойства исходного материала существенно изменяются, что выражается в растекании и впитывании капли в поровую структуру. Указанные эффекты могут быть обусловлены, с одной стороны, снижением микрорельефа поверхности, а с другой неполярным характером покрытия, обладающего значительной дисперсионной составляющей поверхностной энергии.

Согласно ИСО 811-81 в понятие капиллярности входит способность материала поглощать и переносить воду на какую-либо высоту под действием капиллярных сил.

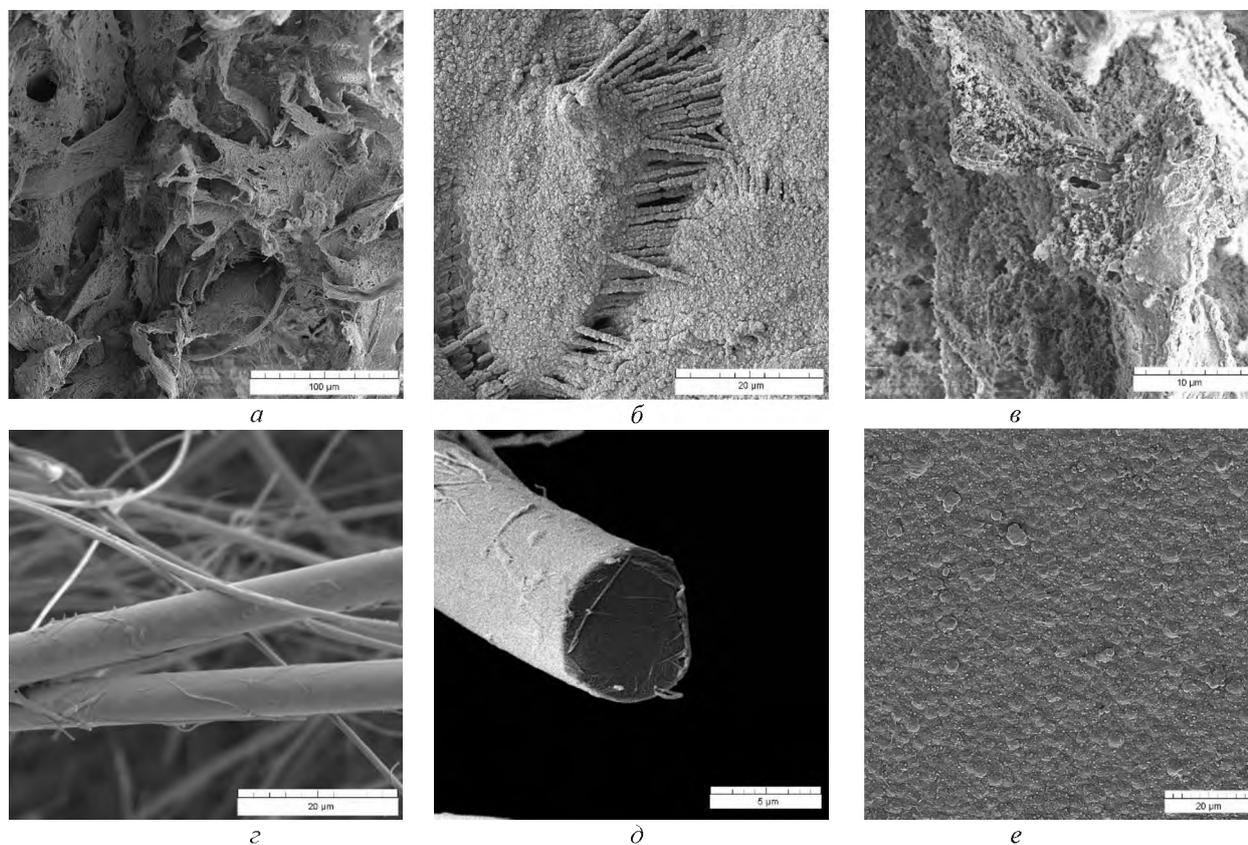


Рисунок 1 — РЭМ-изображения модифицированных ВПМ: а, з — исходные Гр и Н13; б, в, д — модифицированные Гр и Н13; е — пленка ППК на кремниевой пластине

Fig. 1 — SEM images of modified VPMs: а, з — original Griftext and H13; б, в, д — modified Gr and H13; е — polyparaxylene film

Таблица 1 — Значение КУС тестовых жидкостей
Table 1 — The CA meaning of the test liquids

Материал	Краевой угол смачивания, °			
	вода	глицерин	1-бромнафталин	Масло ТП-22
Гр исх.	139,9	137,7	131,4	120,85
Гр – 1г	134,2	134,5	растекается	растекается
Гр – 2г	123,8	134,7	растекается	растекается
Гр – 4г	135,9	136,1	растекается	растекается
Н13 исх.	141,6	150,1	134,9	136,6
Н13 – 1г	106,8	132,9	растекается	растекается
Н13 – 2г	124,2	135,2	растекается	растекается
Н13 – 4г	125,7	136,8	растекается	растекается

Испытания на капиллярный подъём (рис. 2) показали отсутствие подъёма жидкости по воде, что свидетельствует о гидрофобности исследуемых материалов. В то же время при использовании масла ТП-22 зафиксирован существенный прирост массы и выраженный капиллярный подъём на всех обработанных образцах. При сублимировании 2 г и 4 г димера полученные кривые практически совпадают, что указывает на достижение предельного уровня модификации поверхности при данных условиях. Следует отметить, что на стеклорубаге величина капиллярного подъёма почти в два раза ниже, чем на образцах Гр, что обусловлено меньшей удельной поверхностью материала Н13 по сравнению с Гр и, как следствие, меньшей развитостью поровой структуры.

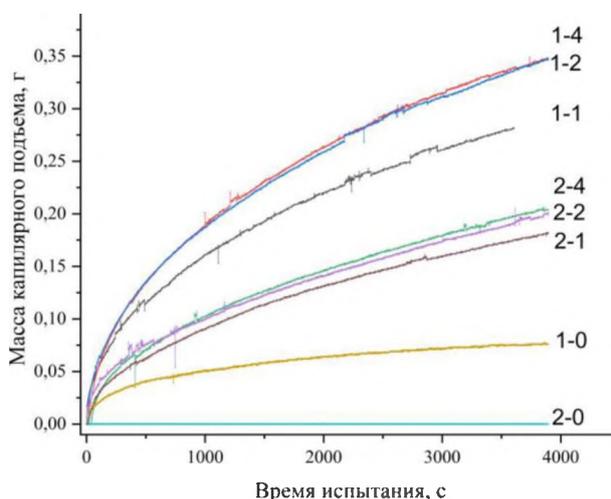


Рисунок 2 — Кинетика капиллярного подъема масла ТП-22 на исследуемых образцах. Первая цифра обозначает материал: 1 — Гр; 2 — Н13. Вторая цифра — количество сублимированного димера: 0 — исходный; 1 — 1 г; 2 — 2 г; 4 — 4 г

Fig. 2 — Capillary rise kinetics of TP-22 oil on the test samples. First digit indicates material: 1 — Gr; 2 — H13; Second digit indicates amount of sublimed dimer: 0 — original; 1 — 1 g; 2 — 2 g; 4 — 4 g

Капилляры в случае тканей образуются как межнитевыми, так и внутринитевыми межфиламентными пространствами. Однако рассматриваемые в данной работе ВПМ не относятся к классу тканей, и их кинетика капиллярного подъема опре-

деляется преимущественно размерами и степенью развитости поровой структуры, что обуславливает необходимость детального исследования данного процесса и его количественной интерпретации.

Анализ порометрических данных показал (табл. 2), что нанесение покрытия ППК приводит к изменению распределения пор и коэффициента газопроницаемости исследуемых материалов. Для Гр наблюдается увеличение размера максимальных пор и одновременное уменьшение минимальных, что указывает на перераспределение порового пространства. Газопроницаемость при малой дозе димера (1 г) возрастает, однако при 2–4 г снижается, что связано с частичной блокировкой мелких пор покрытием. Для Н13 максимальные поры остаются стабильными, тогда как размеры средних и минимальных пор уменьшаются, что сопровождается снижением газопроницаемости с увеличением толщины покрытия.

Сопоставление полученных данных с результатами испытаний на прочность (рис. 3) показывает прямую взаимосвязь между изменением поровой структуры и ростом механических характеристик. Для Гр упрочнение выражено умеренно, разрывное усилие увеличивается в 2,4 раза, что согласуется с частичным заполнением мелких пор и снижением дефектности структуры. Однако из-за сохранения крупных пор и высокой газопроницаемости эффект ограничен.

Для Н13 наблюдается рост прочности более чем в 2,6 раза, что напрямую связано с равномерным сужением порового пространства и последовательным снижением газопроницаемости. Формирование плотного конформного покрытия способствует повышению межволоконного сцепления и перераспределению напряжений, что обеспечивает значительное увеличение прочности.

Влияние ППК покрытия на прочностные характеристики представлено на рис. 3. Экспериментальные данные показывают, что разрывное усилие как для Гр, так и для материала Н13 возрастает с увеличением массы сублимированного димера. Для Гр прочность увеличивается с 0,62 Н (исходный образец) до 1,50 Н (при 4 г димера), что соответствует

Таблица 2 — Характеристики пористой структуры исследуемых материалов, измеренных на газо-жидкостном порометре «POROLUX™ 500»

Table 2 — Characteristics of the porous structure of the studied materials, measured on the gas-liquid porometer «POROLUX™ 500»

Образец	Максимальная пора, мкм	Средняя пора, мкм	Минимальная пора, мкм	Коэффициент газопроницаемости, мкм ²
Гр исх.	97,19	10,92	5,806	3,732
Гр – 1г	105,7	11,98	5,562	4,054
Гр – 2г	103,9	9,703	4,179	3,294
Гр – 4г	110,6	15,06	3,961	3,294
Н13 исх.	8,071	3,423	2,554	1,145
Н13 – 1г	8,068	3,096	2,221	1,028
Н13 – 2г	8,064	2,925	2,221	0,894
Н13 – 4г	8,067	2,754	2,278	0,744

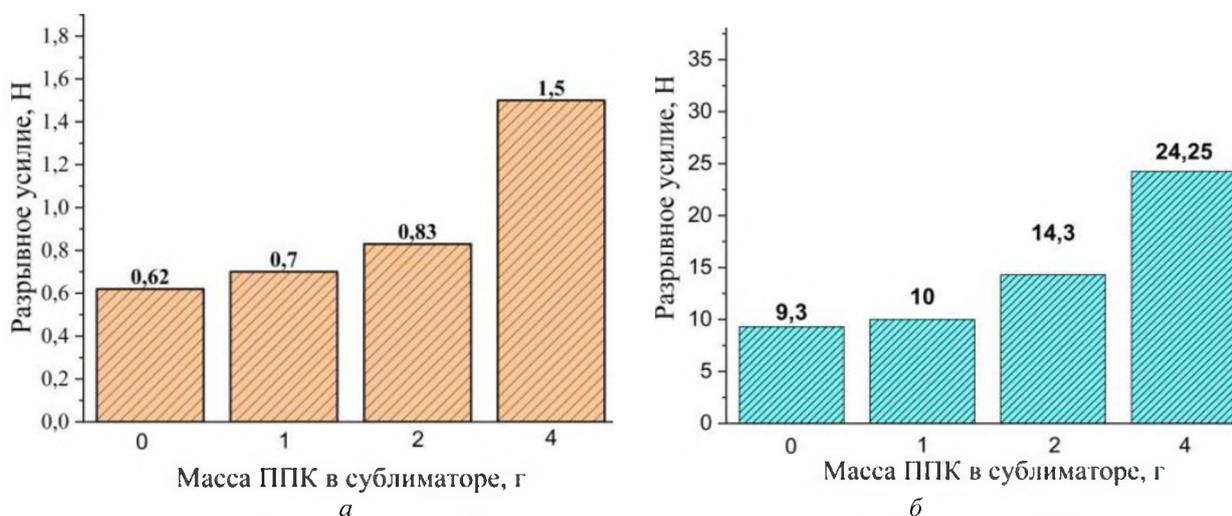


Рисунок 3 — Влияние GGR покрытия на прочностные характеристики материалов: а – Гр; б – Н13

Fig. 3 — The influence of polyparaxylylene coating on the strength characteristics of materials: а – Gr; б – Н13

росту почти в 2,4 раза для Н13 разрывное усилие, возрастает с 9,3 Н до 24,25 Н, то есть более чем в 2,6 раза. Полученный результат указывает на то, что формирование покрытия ППК способствует упрочнению структуры материалов за счёт равномерного распределения покрытия по поверхности волокон, снижения концентрации локальных дефектов и микротрещин, а также повышения межволоконного сцепления и перераспределения напряжений. Различия в динамике роста прочности обусловлены исходными характеристиками материалов. Для Гр эффект ограничен низкой прочностью исходного образца, тогда как Н13, обладающий более высокой исходной прочностью, демонстрирует более выраженное упрочнение.

Результаты испытаний показали, что нанесение покрытия ППК существенно влияет на фильтрационные характеристики материалов Н13 и Гр (рис. 4, 5).

Исходный образец Н13 демонстрирует эффективность фильтрации 75,6 % для частиц >1,0 мкм и более 85 % для частиц >2,5 мкм при перепаде давления 123 мм вод.ст.

После модифицирования покрытием ППК в ко-

личестве 1 г и 2 г димера эффективность фильтрации снижается до 51–53 % для частиц >1,0 мкм и до 67 % для частиц >2,5 мкм, что обусловлено не только перераспределением поровой структуры, подтверждённым результатами порометрии, но и изменением поверхностных свойств материала — капля масла ТП-22, проявляет выраженную адгезию к модифицированным волокнам и частично впитывается в структуру. В результате часть фильтрующего объёма оказывается занята жидкой фазой, что снижает способность материала задерживать мелкодисперсные частицы. Одновременно снижается аэродинамическое сопротивление, так как перепад давления уменьшается почти в два раза с 123 мм вод.ст. до 78 мм вод.ст. и до 59 мм вод.ст. соответственно.

При увеличении массы димера до 4 г наблюдается частичное восстановление фильтрационной способности. Эффективность составляет 57,1 % для частиц >1,0 мкм и 83,9 % для частиц >10 мкм и сопровождается умеренным ростом перепада давления до 80 мм вод.ст. Такой результат указывает на формирование более равномерного и плотного покрытия, которое ограничивает избыточное

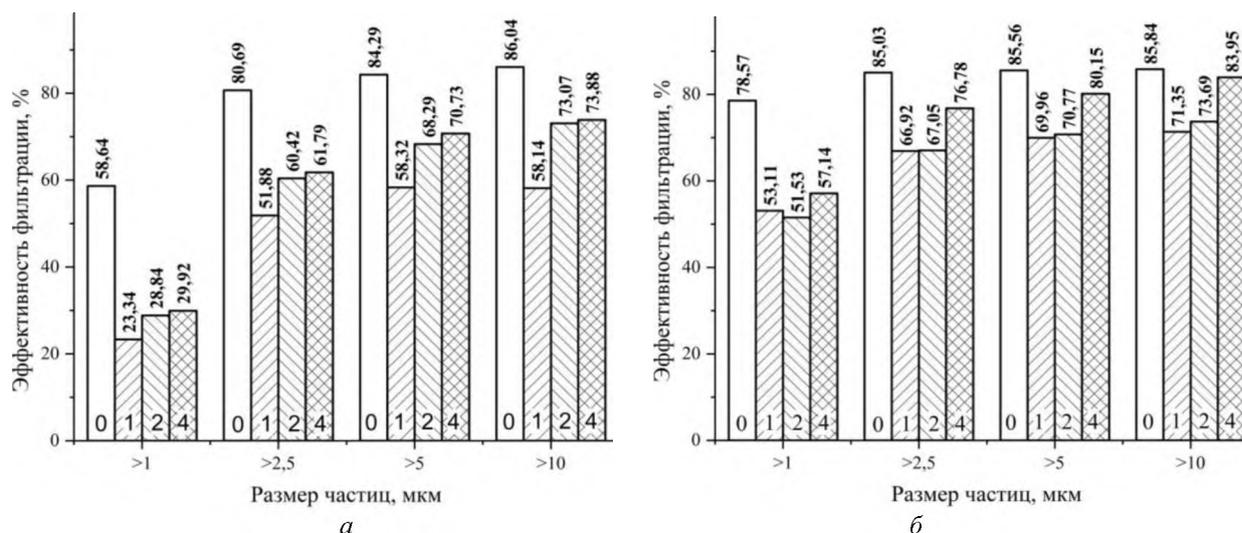


Рисунок 4 — Эффективность фильтрации масляного аэрозоля: а — Gr; б — H13. 0 — исходный; 1 — 1 г; 2 — 2 г; 4 — 4 г
Fig. 4 — Filtration efficiency of the oil aerosol: а — Gr; б — H13. 0 — original; 1 — 1 g; 2 — 2 g; 4 — 4 g

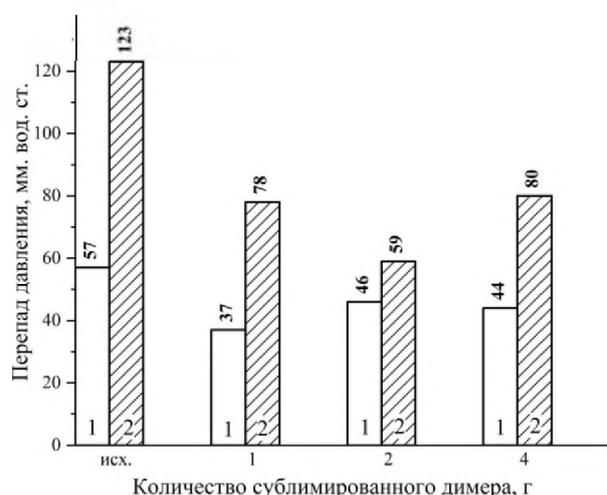


Рисунок 5 — Зависимость перепада давления от количества сублимированного димера: 1 — Gr; 2 — H13
Fig. 5 — Dependence of pressure drop on the amount of sublimated dimer: 1 — Gr; 2 — H13

впитывание масла в толщину материала, стабилизирует распределение пор и способствует повышению эффективности улавливания при сохранении приемлемого уровня сопротивления воздушному потоку.

Материал Gr в сравнении с H13 в исходном состоянии имеет более низкую эффективность фильтрации мелкодисперсных частиц. Для частиц размером $>1,0$ мкм — 58,64 %, для частиц с размером $>2,5$ мкм — 80,69%. В то же время материал Gr имеет меньший перепад давления 57 мм вод.ст., что говорит о более открытой и проницаемой поровой структуре и подтверждается снимками РЭМ. После модификации малыми дозами димера 1 г и 2 г эффективность снижается до 23–29 % для частиц $>1,0$ мкм и до 52–60% для частиц $>2,5$ мкм, а перепад давления уменьшается до 37–46 мм вод.ст. В отличие от H13, здесь ключевую роль играет высокая адгезия масла к поверхности волокон. Аэрозольные капли активно смачивают и

пропитывают структуру, занимая фильтрующий объём и снижая способность материала задерживать мелкодисперсные частицы.

При увеличении массы димера до 4 г эффективность частично восстанавливается до 29,2 % для $>1,0$ мкм и 73,9 % для >10 мкм, а перепад давления остаётся относительно низким 44 мм вод.ст., что свидетельствует о формировании более равномерного покрытия, которое уменьшает интенсивность впитывания масла, стабилизирует поровую структуру и повышает способность к улавливанию частиц при сохранении низкого сопротивления воздушному потоку.

Выводы

Нанесение покрытия ППК изменяет поверхностные свойства ВПМ, снижая КУС для полярных жидкостей и усиливая адгезию неполярных жидкостей (масло ТП-22) к волокнам. Морфологические исследования показали высокую конформность покрытия и сглаживание микрорельефа поверхности, особенно выраженное для материала Gr. Установлено, что для поровой структуры H13 характерно равномерное сужение пор и снижение газопроницаемости при увеличении массы димера, а для Gr перераспределение пор с сохранением крупных каналов. Прочностные характеристики обоих материалов возрастают: для Gr в 2,4 раза, для H13 более чем в 2,6 раза, что связано с формированием равномерного покрытия и усилением межволоконного сцепления. Показано, что при малых дозах димера эффективность фильтрации снижается из-за адгезии масла и частичного заполнения пор жидкой фазой, что сопровождается уменьшением перепада давления. При увеличении массы димера до 4 г формируется более плотное покрытие, которое ограничивает избыточное впитывание масла и обеспечивает частичное восстановление фильтра-

ционной способности. Полученные данные позволяют предположить перспективность сочетания этих материалов в составе комбинированных фильтров. Модифицированный Н13 может выполнять функцию высокоэффективного барьерно-коалесцентного слоя для задержки мелкодисперсных частиц и слияния капель аэрозолей, а модифицированный Гр может использоваться как дренажный слой, обеспечивающий распределение потока и эффективное удаление жидкости из фильтра при низком перепаде давления.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «8.4. Многофункциональные полимерные материалы», НИР 4.2.16 «Научные основы модифицирования фильтрующих волокнисто-пористых материалов методом вакуумно-пиролитической полимеризации» 2021–2025 г.

Обозначения

ВПМ — волокнисто-пористые материалы; Гр — материал Грифтекс, полученный методом газодинамической вытяжки расплава политетрафторэтилена в вакууме; КУС, ° — краевой угол смачивания; Н13 — фильтровальная боросиликатная стекlobумага с классом фильтрации Н13; ППК — полипарааксиллен; ФМ — фильтрующий материал.

Литература

1. Ужов В. Н., Мягков Б. И. Очистка промышленных газов фильтрами. Москва : Химия, 1970. 318 с.
2. Sutherland K. *Filter and filtration handbook*. Oxford :Elsevier, 2008. 523 p.
3. Слеткина Л. С., Ануфриева Ю. Я. Придание текстильным материалам гидрофобности и олеофобности // Журнал всеобщего химического общества им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21, № 1. С. 82–89.
4. Пророкова Н. П., Кумеева С. Ю., Завадский А. Е., Никитин Л. Н. Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода // Химические волокна. 2009. № 1. С. 26–30.
5. Патент 2488601 РФ, МПК C08F 8/22, C08J 7/12. Способ поверхности модифицирования полипропиленового материала / Пророкова Н. П., Кумеева Т. Ю., Вавилова С. Ю., Истраткин В. А., Харитонов А. П., Бузник В. М.; заявитель ИХР РАН. N 2012124191; заявл. 09.06.2012; опубл. 27.07.2013.
6. Tianyi Ma, Le Gan, Yang Liu, Shinan Xu, Chenlong Han, Xiaolin Zhao, Xiaobei Zang, Ning Cao. Preparation and application of superhydrophobic polypropylene melt-blown nonwovens by organic solvent etch // *Reactive and Functional Polymers*, 2025, vol. 207. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106132
7. Yesuf H. M., Islam S. R., Zhang X., Qin X. Super-hydrophobic blended needle-punched nonwovens integrated with silica-aerogels for PM2.5 filtration // *Environmental Engineering Research*, 2025, vol. 30, is. 3. doi: 10.4491/eer.2024.404
8. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. Москва : Наука, 2004. 496 с.
9. Максимов А. И., Горберг Б. Л., Титов В. А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных ма-

териалов // *Текстильная химия*. 1992. № 1. С. 101–118.

10. Maximov A. I., Gorberg B. L., Titov V. A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials // *Textile Chemistry. Theory, Technology, Equipment* / ed. A. P. Moryganov. New-York : NOVA Science Publishers Inc., 1997, pp. 225–245.
11. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И., Титов В. А. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46, № 1. С. 103–115.
12. Горберг Б. Л. Современное состояние и перспективы использования плазмохимической технологии для обработки текстильных материалов // *Текстильная химия*. 2003. № 1. С. 59–68.
13. Шумская В. Ю., Стратанович В. А., Толстопятов Е. М., Иванов Л. Ф., Калинин Л. А. Модифицирование волокнистых материалов: обзор и перспективы (обзор) // *Полимерные материалы и технологии*. 2025. Т. 11, № 3. С. 6–27. doi: 10.32864/polymmattech-2025-11-3-6-27
14. Заявка a2024110 ВУ. Способ определения капиллярности лент, тканей, нитей и нетканых материалов и устройство для его осуществления / Стратанович В. А., Иванов Л. Ф., Гракович П. Н. Заявл. 15.05.2024.
15. Инструкция по эксплуатации порометр POROLUX 500: IB-FT GmbH по состоянию на 25.11.2021. Берлин, Германия, 2021. 130 с.

References

1. Uzhov V. N., Myagkov B. I. *Ochistka promyshlennykh gazov fil'trami* [Cleaning of industrial gases with filters]. Moscow : Khimiya Publ., 1970. 318 p.
2. Sutherland K. *Filter and filtration handbook*. Oxford :Elsevier, 2008. 523 p.
3. Sletkina L. S., Anufrieva Yu. Ya. Pridanie tekstil'nym materialam gidrofobnosti i oleofobnosti [Imparting hydrophobicity and oleophobicity to textile materials]. *Zhurnal vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical Society named after D. I. Mendeleev], 1976, vol. 21, no 1, pp. 82–89.
4. Prorokova N. P., Kumeeva S. Yu., Zavadskiy A. E., Nikitin L. N. Modifikatsiya poverkhnosti polietilentereftalatnykh tkaney posredstvom naneseniya gidrofobiziruyushchego pokrytiya v srede sverkhkriticheskogo dioksida ugleroda [Surface modification of polyethylene terephthalate fabrics by applying a hydrophobic coating in a supercritical carbon dioxide environment]. *Khimicheskie volokna* [Chemical fibers], 2009, no. 1, pp. 26–30.
5. Prorokova N. P., Kumeeva T. Yu., Vavilova S. Yu., Istratkin V. A., Kharitonov A. P., Buznik V. M. Sposob poverkhnostnogo modifitsirovaniya polipropilenovogo materiala [Method of surface modification of polypropylene material]. Patent RF, no. 2488601, 2013.
6. Tianyi Ma, Le Gan, Yang Liu, Shinan Xu, Chenlong Han, Xiaolin Zhao, Xiaobei Zang, Ning Cao. Preparation and application of superhydrophobic polypropylene melt-blown nonwovens by organic solvent etch. *Reactive and Functional Polymers*, 2025, vol. 207. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106132
7. Yesuf H. M., Islam S. R., Zhang X., Qin X. Super-hydrophobic blended needle-punched nonwovens integrated with silica-aerogels for PM2.5 filtration. *Environmental Engineering Research*, 2025, vol. 30, is. 3. doi: 10.4491/eer.2024.404
8. Kutepov A. M., Zakharov A. G., Maximov A. I. *Vakuumno-plazmennoe i plazmenno-rastvornoe modifitsirovanie polimernykh materialov* [Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymeric materials]. Moscow : Nauka Publ., 2004. 496 p.
9. Maximov A. I., Gorberg B. L., Titov V. A. Vozmozhnosti i problemy plazmennoy obrabotki tkaney i polimernykh materialov [Possibilities and problems of plasma processing of fabrics and polymeric materials]. *Tekstil'naya khimiya* [Textile chemistry], 1992, no. 1, pp. 101–118.
10. Maximov A. I., Gorberg B. L., Titov V. A. Possibilities and problems of plasma treatment of fabrics and polymer materials. *Textile Chemistry. Theory, Technology, Equipment* / ed. A. P.

- Moryganov. New-York : NOVA Science Publishers Inc., 1997, pp. 225–245.
11. Kutepov A. M., Zakharov A. G., Maksimov A. I., Titov V. A. Plazmennoe modifitsirovanie tekstil'nykh materialov: perspektivy i problemy [Plasma modification of textile materials: prospects and problems]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Rus. Chem. J.], 2002, vol. 46, no. 1, pp. 103–115.
 12. Gorberg B. L. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya plazmokhimicheskoy tekhnologii dlya obrabotki tekstil'nykh materialov [Current state and prospects of using plasma-chemical technology for processing textile materials]. *Tekstil'naya khimiya* [Textile chemistry], 2003, no. 1, pp. 59–68.
 13. Shumskaya V. Yu., Stratanovich V. A., Tolstopyatov E. M., Ivanov L. F., Kalinin L. A. Modifitsirovanie voloknistykh materialov: obzor i perspektivy (obzor) [Modified fibrous materials: review and prospects (review)]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 3, pp. 6–27. doi: 10.32864/polymmattech-2025-11-3-6-27
 14. Stratanovich V. A., Ivanov L. F., Grakovich P. N. Sposob opredeleniya kapillyarnosti lent, tkaney, nitey i netkanykh materialov i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Method for determining the capillarity of tapes, fabrics, threads and nonwoven materials and a device for its implementation]. Application BY, no. a2024110, 2024.
 15. Instruktsiya po ekspluatatsii porometr POROLUX 500: IB-FT GmbH [Operating instructions for the POROLUX 500 porometer. IB-FT GmbH]. Berlin, Germaniya, 2021. 130 p.

Поступила в редакцию 21.10.2025

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-80-86

УДК 539.4:620.17:678.01

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФАКТОРОВ КОСМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

С. В. ШИЛЬКО¹⁺, Т. В. ДРОБЫШ¹, А. П. САЗАНКОВ¹, С. И. РОМАНОВИЧ²

¹Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

²ОАО «Пеленг», ул. Макаенка, 25, 220114, г. Минск, Беларусь

Цель работы — оценка стабильности деформационно-прочностных свойств однонаправленно-армированных полимерных углекомполитов при воздействии гамма-квантового и протонного облучения, а также химически активного атомарного кислорода.

В статье исследованы деградационные изменения механических свойств высокопрочных однонаправленных полимерных углекомполитов при дифференцированном воздействии физико-химических факторов космической среды в виде протонного и гамма-квантового облучения, а также атомарного кислорода. Приведены результаты механических испытаний на одноосное растяжение 14-ти серий экспериментальных образцов углекомполитов с укладкой армирующих волокон под углом 0° и 90°. Путем сравнения с результатами испытаний контрольных и поверочных образцов этих материалов, получена количественная оценка влияния вышеуказанных факторов на предел прочности и модуль упругости.

Установлено, что протонное облучение, вызывая снижение предела прочности углекомполита на 8% в направлении армирования (укладка 0°), приводит к увеличению этого показателя на 7% при растяжении в поперечном направлении (укладка 90°). В то время, как предел прочности в направлении армирования после гамма-квантового облучения практически не изменился, он заметно увеличился (на 27%) при растяжении в поперечном направлении; модуль упругости снизился на 8% в направлении армирования и на 4% в поперечном направлении соответственно. После воздействия атомарного кислорода предел прочности в направлении армирования увеличился на 10% при незначительном изменении модуля упругости; в поперечном направлении произошло уменьшение предела прочности и модуля упругости углекомполита на 13% и 7% соответственно.

Практическая значимость результатов состоит в обеспечении прочности и формостабильности композитных изделий аэрокосмического назначения.

Ключевые слова: направленно-армированные материалы, углекомполиты, деградация механических свойств, высокоэнергетическое воздействие космической среды, предел прочности, модуль упругости, анизотропия, механические испытания, одноосное растяжение.

⁺Автор для переписки. E-mail: Shilko_mpri@mail.ru

Для цитирования:

Шилько С. В., Дробыш Т. В., Сазанков А. П., Романович С. И. Оценка стабильности механических свойств конструкционных углекомполитов в условиях воздействия факторов космической среды // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 80–86. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-80-86>

⁺Author for correspondence. E-mail: Shilko_mpri@mail.ru

For citation:

Shil'ko S. V., Drobysch T. V., Sazankov A. P., Romanovich S. I. Otsenka stabil'nosti mekhanicheskikh svoystv konstruktсионnykh uglekompozitov v usloviyakh vysokoenergeticheskogo vozdeystviya kosmicheskoy sredy [Mechanical properties stability of structural carbon composites under action of space environment factors]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 80–86. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-80-86>

MECHANICAL PROPERTIES STABILITY OF STRUCTURAL CARBON COMPOSITES UNDER ACTION OF SPACE ENVIRONMENT FACTORS

S. V. SHIL'KO¹⁺, T. V. DROBYSH¹, A. P. SAZANKOV¹, S. I. ROMANOVICH²

¹V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

²JSC Peleng, Makayonka St., 25, 220114, Minsk, Belarus

Aim of the work is the assessment of strain-strength properties stability of unidirectional polymer carbon composites under action of proton and gamma-quantum irradiation, as well as chemical active atomic oxygen.

The degradation changes in the mechanical properties of high-strength unidirectional polymer carbon composites under high-energy physical and chemical action of the space environment in the form of differentiated exposure to proton and gamma-quantum irradiation, as well as atomic oxygen are studied in the paper. The results of mechanical tests for uniaxial tension of 14 series of experimental carbon composite samples with reinforcing fiber laying at an angle of 0° and 90° are presented. By comparing with the test results of control and verification samples of these materials, a quantitative assessment of the influence of the above factors on the ultimate strength and elastic modulus is obtained.

It is established that proton irradiation, causing a decrease in the ultimate strength of the carbon composite by 8% in the reinforcement direction (laying 0°), leads to an increase in this parameter by 7% under tension in the transverse direction. While the ultimate strength in the reinforcement direction remained virtually unchanged after gamma-quantum irradiation, it increased significantly (by 27%) when stretched in the transverse direction (laying 90°); the elastic modulus decreased by 8% in the reinforcement direction and by 4% in the transverse direction, respectively. After exposure to atomic oxygen, the ultimate strength in the reinforcement direction increased by 10% with an insignificant change in the elastic modulus; in the transverse direction the ultimate strength of the carbon composite decreased by 13% and the elastic modulus by 7% respectively.

The practical significance of the results lies in ensuring the strength and dimensional stability of composite products for aerospace applications.

Keywords: directionally reinforced materials, carbon composites, degradation of mechanical properties, high-energy action of space environment, ultimate strength, modulus of elasticity, anisotropy, mechanical tests, uniaxial tension.

Введение

Волоконное упрочнение терморезистивной полимерной матрицы позволяет создавать композиционные материалы (КМ) с выгодным сочетанием высоких удельных механических характеристик (отношения прочности и модуля упругости к плотности) с химической и термической стойкостью [1, 2]. В этой связи направленно-армированные полимерные материалы, главным образом, углекомполиты, широко применяют в ракетно-космической технике при изготовлении разнообразных легких и сверхпрочных несущих элементов космических аппаратов.

Как указано в диссертационной работе [3], посвященной воздействию на полимерные КМ химически активного атомарного кислорода (кислородной плазмы), при проектировании изделий космического назначения, наряду с указанным фактором, следует учитывать также воздействие протонного и гамма-излучения. Эти виды высокоэнергетического воздействия присутствуют на низких околоземных орбитах (200–700 км), где функционирует около половины всех космических аппаратов. В лабораторных условиях влияние перечисленных факторов изучается путем их дифференцированного воздействия на стандартизованные образцы композиционных материалов.

К примеру, в работе [4] изучено воздействие

гамма-облучения дозами 5, 10, 15, 20 Мрад на механические характеристики полимерных КМ на основе низкомолекулярных каучуков. Из полученных авторами данных следует, что увеличение дозы облучения приводит к росту предела прочности при растяжении и снижению разрывной деформации. В статье [5] показано, что гамма-излучение вызывает нелинейное, скачкообразное изменение механических характеристик композита на основе АБС-пластика, наполненного 3 мас.% короткими углеродными волокнами, а в недавнем обзоре [6] обобщены сведения по радиационному воздействию на физико-механические свойства различных полимерных материалов.

Вышеуказанные изменения механических свойств обусловлены одновременно протекающими процессами ионизации и образования новых связей полимерных цепей, деструкцией макромолекул и деполимеризацией. Эти физико-химические эффекты широко используются в технологиях модифицирования полимерных материалов (здесь можно упомянуть монографию отечественных авторов [7] и недавний обзор публикаций на данную тему [8]). Радиационная стойкость полимеров и КМ на их основе обычно определяется степенью изменения механических свойств после половинной дозы облучения либо величиной дозы облучения, после

которой сохраняется 50% исходного значения параметра деформационно-прочностных свойств, например, относительного удлинения при разрыве.

Цель работы — оценка стабильности деформационно-прочностных свойств однонаправленно-армированных полимерных углекомполитов при воздействии гамма-квантового и протонного облучения, а также химически активного атомарного кислорода.

Особенностью изучаемых в данной работе направленно-армированных материалов является ярко выраженная анизотропия деформационно-прочностных свойств, что предполагает изготовление и механические испытания образцов КМ с различной ориентацией армирующих волокон. В статье описаны результаты исследований влияния вышеназванных факторов космической среды на основные деформационно-прочностные характеристики полимерных углепластиков (углекомполитов), армированных по схеме 0° и 90° , в условиях одноосного растяжения при нормальной температуре.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на машине «Инстрон 5567» («Instron», Великобритания) с использованием высокоточного средства измерения деформаций в виде контактного экстензометра при нормальных условиях (температура воздуха 23°C , относительная влажность воздуха 50%, давление 750 мм рт.ст.) по стандарту [9] с учетом методических рекомендаций [10, 11]. Скорость нагружения составляла 0,1 мм/мин на начальной стадии деформирования при определении упругих характеристик (модуля упругости) и 1 мм/мин при определении предела прочности. Испытывались углекомполиты с укладкой волокон 0° (продольное направление) и 90° (поперечное направление).

На одноосное растяжение было испытано 14 серий контрольных (К) и экспериментальных (Э) образцов углекомполитов до и после воздействия факторов космической среды соответственно. Для надежной фиксации образцов в захватах машины и предотвращения разрушения материала за пределами рабочей зоны применяли накладки из стеклопластика.

Малые размеры зоны протонного облучения и применяемых образцов затрудняли применение навесного экстензометра. В этой связи деградационное изменение упругих свойств углекомполита в результате указанного воздействия оценивали путем сопоставления значений модуля упругости, измеренных по перемещениям подвижного захвата испытательной машины.

Для уточненной оценки изменения упругих свойств вследствие гамма-квантового облучения и воздействия атомарного кислорода получали уточненные значения модуля упругости $E^{\text{Э}}$ путем измерения деформаций рабочей части образцов контактным

экстензометром (поскольку в этих случаях использовались образцы достаточно больших размеров).

Результаты и их обсуждение

Протонное облучение

Определенный при испытании образцов с укладкой 0° предел прочности до и после протонного облучения составил 1579,0 МПа и 1446,0 МПа соответственно. При этом средние значения, полученные по 5-ти и 10-ти образцам, совпадают. Оценка степени их изменения $\Delta = 92\%$ (исходное значение характеристики взято за 100%). Модуль упругости углекомполита с укладкой 0° , полученный по перемещениям подвижного захвата испытательной машины, до и после протонного облучения составил 40,5 ГПа и 44,7 ГПа соответственно по 5-ти образцам и 43,0 ГПа и 44,7 ГПа соответственно по 10-ти образцам. Процентное отношение значений этой механической характеристики для экспериментальных и контрольных образцов дает оценку их изменения $\Delta = 110\%$ по 5-ти образцам и $\Delta = 104\%$ по 10-ти образцам.

Для укладки 90° предел прочности до и после протонного облучения составил 62,7 МПа и 66,7 МПа соответственно по 5-ти образцам, 62,3 МПа и 66,7 МПа соответственно по 10-ти образцам. Процентное отношение значений этой механической характеристики для экспериментальных и контрольных образцов дает оценку их изменения $\Delta = 106\%$ по пяти значениям и $\Delta = 107\%$ по 10-ти значениям (исходное значение характеристики взято за 100%). Модуль упругости углекомполита с укладкой 90° , полученный по перемещениям подвижного захвата испытательной машины, до и после протонного облучения составил 5,0 ГПа и 5,5 ГПа соответственно по пяти значениям и 5,1 ГПа и 5,5 ГПа соответственно по 10 значениям. Процентное отношение значений этой механической характеристики для экспериментальных и контрольных образцов дает оценку их изменения $\Delta = 110\%$ по 5-ти образцам и $\Delta = 108\%$ по 10-ти образцам.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, после протонного облучения предел прочности при растяжении углекомполита в продольном направлении снизился с 1579,0 МПа до 1446,0 МПа, т. е. на 8%, а при его растяжении в поперечном направлении увеличился с 62,3 МПа до 66,7 МПа (на 7%).

Гамма-квантовое облучение

Аналогичным способом исследовали изменение механических свойств углекомполита после гамма-квантового облучения. В частности, о характере разрушения контрольных образцов в продольном направлении можно судить по рис. 1.

Деформационно-прочностные характеристики материала с укладкой 0° и 90° с оценкой степени их изменения при гамма-квантовом облучении (исходное значение характеристики взято за 100%) представлены в табл. 1 и 2.

Предел прочности при растяжении материала с укладкой 0° после гамма-квантового облучения практически не изменился: при усреднении результатов испытаний 5-ти образцов увеличился с 2253,9 МПа до 2254,7 МПа (0,04%), а по 10-ти испытанным образцам увеличился с 2223,4 МПа до 2254,7 МПа, (на 1%). Модуль упругости при растяжении этого материала снизился с 157,8 ГПа до 141,2 ГПа (на 11%) при усреднении по 5-ти образцам и с 153,9 ГПа до 141,2 ГПа (на 8%) при усреднении по 10-ти образцам.

Предел прочности при растяжении материала с укладкой 90° после гамма-квантового облучения увеличился с 45,3 МПа до 57,7 МПа (на 27%) при усреднении по 5-ти образцам и с 46,8 МПа до 57,7 МПа (на 23%) при усреднении по 10-ти образцам. Модуль упругости этого материала снизился с 8,5 ГПа до 8,2 ГПа (на 4%) при усреднении как по 5-ти, так и по 10-ти образцам.

Воздействие атомарного кислорода

О характере разрушения образцов до и после воздействия атомарного кислорода с укладкой 0° (продольное направление) можно судить по рис. 1.

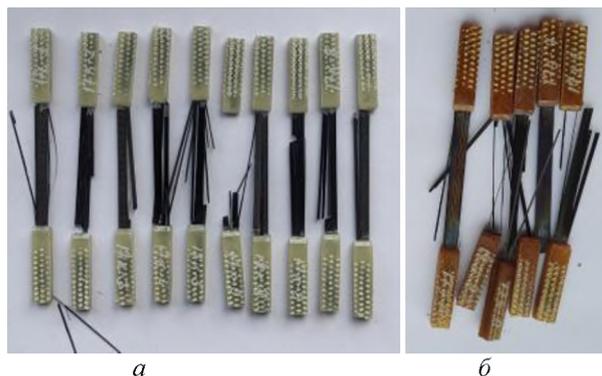


Рисунок 1 — Серия образцов с укладкой 0°, испытанных на растяжение до (а) и после (б) воздействия атомарного кислорода
Fig. 1 — A series of 0° layup specimens tested in tension before (a) and after (b) exposure to atomic oxygen

Деформационно-прочностные характеристики материала с укладкой 0° и 90° с оценкой степени их изменения при воздействии атомарного кислорода (исходное значение характеристики взято за 100%) представлены в табл. 3 и 4.

Видно, что предел прочности при растяжении материала с укладкой 0° после воздействия атомарного

Таблица 1 — Влияние гамма-квантового облучения на механические характеристики углекомполита с укладкой 0°
Table 1 — The influence of gamma-quantum irradiation on the mechanical properties of carbon composite with 0° layup

Образец	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$
	$\sigma_p, \text{МПа}$			$E^I, \text{ГПа}$			$E^{\circ}, \text{ГПа}$		
комполит с укладкой 0° (продольное направление), 5 образцов									
Среднее	2253,9	2254,7	100	86,3	92,1	107	157,8	141,2	89
Ср. откл.	123,1	131,1	–	2,9	5,4	–	14,8	22,4	–
комполит с укладкой 0° (продольное направление), 10 образцов									
Среднее	2223,4	2254,7	101	84,4	92,1	109	153,9	141,2	92
Ср. откл.	97,0	131,1	–	4,6	5,4	–	13,6	22,4	–

Таблица 2 — Влияние гамма-квантового облучения на механические характеристики углекомполита с укладкой 90°
Table 2 — The influence of gamma-quantum irradiation on the mechanical properties of carbon composite with 90° layup

Образец	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$
	$\sigma_p, \text{МПа}$			$E^I, \text{ГПа}$			$E^{\circ}, \text{ГПа}$		
комполит с укладкой 90° (поперечное направление), 5 образцов									
Среднее	45,3	57,7	127	6,2	6,1	98	8,5	8,2	96
Ср. откл.	4,8	4,5	–	0,2	0,9	–	1,2	0,3	–
комполит с укладкой 90° (поперечное направление), 10 образцов									
Среднее	46,8	57,7	123	6,2	6,1	98	8,5	8,2	96
Ср. откл.	5,0	4,5	–	0,2	0,9	–	1,2	0,3	–

Таблица 3 — Влияние атомарного кислорода на механические характеристики углекомполита с укладкой 0°
Table 3 — The influence of atomic oxygen on the mechanical properties of carbon composite with 0° layup

Образец	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$	К	Э	$\Delta, \%$
	$\sigma_p, \text{МПа}$			$E^I, \text{ГПа}$			$E^{\circ}, \text{ГПа}$		
по 5-ти образцам									
Среднее	2168,4	2345,6	108	80,6	87,8	109	133,5	136,1	102
Ср. откл.	150,2	130,3	–	2,9	5,9	–	10,3	17,4	–
по 10-ти образцам									
Среднее	2131,8	2345,6	110	79,4	87,8	111	138,5	136,1	98
Ср. откл.	137,8	130,3	–	7,07	5,9	–	20,5	17,4	–

Таблица 4 — Влияние атомарного кислорода на механические характеристики углекомпозиата с укладкой 90°
Table 4 — The influence of atomic oxygen on the mechanical properties of carbon composite with 90° layup

	К	Э	Δ , %	К	Э	Δ , %	К	Э	Δ , %
	σ_p , МПа			E^I , ГПа			E^E , ГПа		
по 5-ти образцам									
Среднее	48,9	43,8	90	6,2	5,8	94	8,4	7,7	92
Ср. откл.	4,3	2,0	–	0,2	0,3	–	0,8	0,1	–
по 10-ти образцам									
Среднее	50,2	43,8	87	6,1	5,8	95	8,3	7,7	93
Ср. откл.	5,8	2,0	–	0,2	0,3	–	0,7	0,1	–

кислорода увеличился с 2168,4 МПа до 2345,6 МПа (на 8%) при усреднении по 5-ти образцам и с 2131,8 МПа до 2345,6 МПа (на 10%) при усреднении по 10-ти образцам. Модуль упругости этого материала увеличился с 133,5 ГПа до 136,1 ГПа (на 2%) при усреднении по 5-ти образцам и снизился с 138,5 ГПа до 136,1 ГПа (на 2%) при усреднении 10-ти образцам, т. е. оставался практически неизменным.

Предел прочности при растяжении материала с укладкой 90° снизился с 48,9 МПа до 43,8 МПа (на 10%) при усреднении по 5-ти образцам и с 50,2 МПа до 43,8 МПа (на 13%) при усреднении по 10-ти образцам. Модуль упругости при растяжении материала с укладкой 90° (поперечное направление) после воздействия атомарного кислорода снизился с 8,4 ГПа до 7,7 ГПа (на 8%) при усреднении по 5-ти образцам и с 8,3 ГПа до 7,7 ГПа (на 7%) при усреднении по 10-ти образцам.

Для наглядности средние значения предела прочности и модуля упругости композитов с укладкой 0° (продольное направление) и 90° (поперечное направление) приведены в виде диаграмм: до и после протонного облучения (рис. 2), до и после гамма-квантового облучения (рис. 3), а также после воздействия атомарного кислорода (рис. 4).

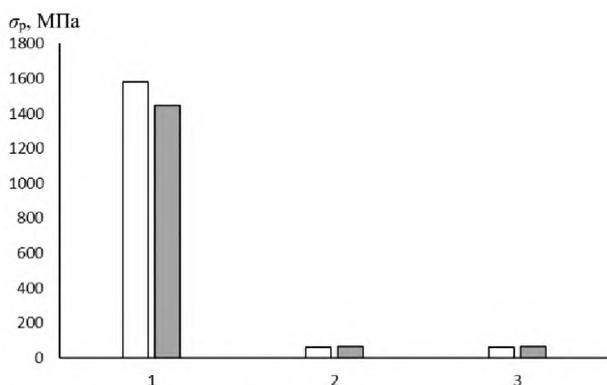


Рисунок 2 — Предел прочности при растяжении композита с укладкой 0° (1) и 90° (2, 3) до и после протонного облучения: 1, 2 – по 5-ти образцам; 3 – по 10-ти образцам. Результаты для контрольных образцов отмечены белым фоном, экспериментальных – серым фоном
Fig. 2 — Tensile strength of the composite with 0° (1) and 90° (2, 3) layup before and after proton irradiation, determined: 1, 2 – for 5 samples; 3 – for 10 samples. The results for the control samples are shown with a white background, the experimental ones – with a gray background

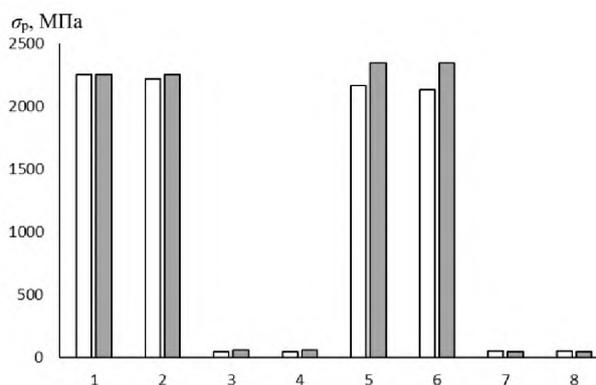


Рисунок 3 — Предел прочности композитов до и после гамма-квантового облучения и воздействия атомарного кислорода определенных: 1, 3, 5, 7 – по 5-ти образцам; 2, 4, 6, 8 – по 10-ти образцам. Результаты для контрольных образцов отмечены белым цветом, экспериментальных – серым цветом

Fig. 3 — The tensile strength of composites before and after gamma-quantum irradiation and exposure to atomic oxygen, determined: 1, 3, 5, 7 – for 5 samples; 2, 4, 6, 8 – for 10 samples. The results for the control samples are shown in white, the experimental ones – in gray

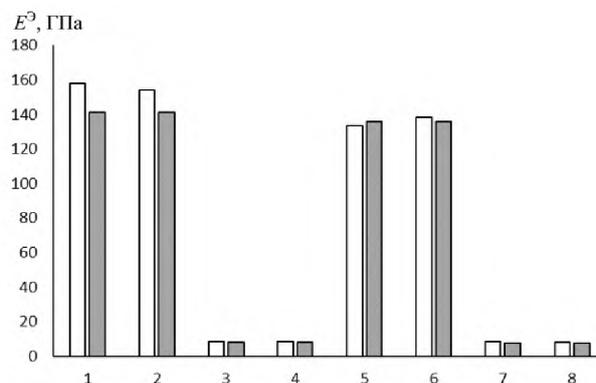


Рисунок 4 — Модуль упругости до и после гамма-квантового облучения и воздействия атомарного кислорода: 1, 3, 5, 7 – определенный по 5-ти образцам; 2, 4, 6, 8 – по 10-ти образцам. Результаты для контрольных образцов отмечены белым фоном, экспериментальных – серым фоном

Fig. 4 — Elastic modulus before and after gamma-quantum irradiation and exposure to atomic oxygen, determined: 1, 3, 5, 7 – for 5 samples; 2, 4, 6, 8 – for 10 samples. Results for control samples are shown with a white background, experimental ones – with a gray background

Проведенные испытания на одноосное растяжение позволяют оценить деградационные изменения механических свойств однонаправленного углекомпозиата при высоко-энергетическом физико-химическом воздействии трех факторов космической среды — протонного

и гамма-квантового облучения, а также атомарного кислорода.

Установлено, что протонное облучение, вызывая снижение предела прочности углекомполита на 8% в направлении армирования (укладка 0°), приводит к увеличению этого показателя на 7% при растяжении в поперечном направлении (укладка 90°). В то время, как предел прочности в направлении армирования после гамма-квантового облучения практически не изменился, он заметно увеличился (на 27%) при растяжении в поперечном направлении; модуль упругости снизился на 8% в направлении армирования и на 4% в поперечном направлении соответственно. После воздействия атомарного кислорода предел прочности в направлении армирования увеличился на 10% при незначительном изменении модуля упругости; в поперечном направлении произошло уменьшение предела прочности и модуля упругости углекомполита на 13% и 7% соответственно.

Практическая значимость результатов состоит в обеспечении прочности и формостабильности композитных изделий аэрокосмического назначения.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке БРФФИ (проект T24-067 «Биоподобные композиты конструкционного и триботехнического назначения на основе полимеров и эластомеров, реализующие самоупрочнение и самозалечивание структурных повреждений»). Авторы признательны канд. физ.-мат. наук Пилько В. В. и д-ру физ.-мат. наук, академику НАН Беларуси Комарову Ф. Ф. (НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ), выполнившим эксперименты по воздействию протонного облучения и атомарного кислорода на образцы углекомполитов, а также канд. физ.-мат. наук Ластовскому С. Б. и канд. физ.-мат. наук Римскому Г. С. (ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению), выполнившим эксперименты по воздействию гамма-квантового облучения на образцы углекомполитов.

Обозначения

E^1 , МПа — модуль упругости при растяжении, полученный по перемещениям подвижной траверсы испытательной машины; E^2 , МПа — модуль упругости при растяжении, полученный с помощью навесного экстензометра, Δ , % — процентное отношение значений механической характеристики экспериментальных и контрольных образцов композитов; σ_p , МПа — предел прочности при растяжении.

Литература

1. Композиционные материалы: справочник / под ред. Д. М. Карпинос. Киев: Наукова думка, 1985. 588 с.
2. Баженов С. Л., Берлин А. А., Кульков А. А., Ошмян В. Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.

3. Нуруллаев Э. М., Онискив В. Д. Механические характеристики полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков, подвергнутых воздействию гамма-излучения // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55, № 2. С. 150–154. doi: 10.31857/S0023119321020108
4. Лебедева Е. А., Трухинов Д. К., Корнилицина Е. В., Астафьева С. А., Нуруллаев Э. М., Онискив В. Д., Ибрагимова Э. Влияние гамма-излучения на прочность АБС-пластика, наполненного коротким углеродным волокном // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 13. С. 31–35. doi: 10.31044/1994-6260-2022-0-13-31-35
5. Гайдар А. И. Воздействие кислородной плазмы на структуру и физико-механические свойства полимерных и углеродных материалов: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Москва, 2013. 133 с.
6. Bansal N., Arora S. Exploring the impact of gamma rays and electron beam irradiation on physico-mechanical properties of polymers & polymer composites: a comprehensive review // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2024, vol. 549. doi: 10.1016/j.nimb.2024.165297
7. Плескачевский Ю. М., Смирнов В. В., Макаренко В. М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. Мн.: Наука і тэхніка, 1991. 190 с.
8. Naikwadi A. T., Sharma B. K., Bhatt K. D., Mahanwar P. A. Gamma Radiation Processed Polymeric Materials for High Performance Applications: A Review // Front. Chem., 2022, vol. 10. doi: 10.3389/fchem.2022.837111
9. Тарнопольский Ю. М., Кинцис Т. Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. М.: Химия, 1975. 264 с.
10. ASTM D 3039/D 3039M-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. US: ASTM International, 2014. 13 p.
11. Шилько С. В., Рябченко Т. В., Романович С. И., Чой Х., Федосенко Н. Н. Методические особенности испытаний высокопрочных направленно-армированных полимерных композитов для экстремальных условий эксплуатации // Актуальные вопросы машиноведения: сборник научных трудов ОИМ НАН Беларуси. Минск, 2018. Вып. 7. С. 219–223.

References

1. *Kompozitsionnye materialy* [Composite materials]. Ed. D. M. Karpinos. Kiev: Naukova dumka Publ., 1985. 588 p.
2. Bazhenov S. L., Berlin A. A., Kul'kov A. A., Oshmyan V. G. *Polimernye kompozitsionnye materialy. Prochnost' i tekhnologiya* [Polymer composite materials. Strength and technology]. Dolgoprudnyy: Intellekt Publ., 2010. 352 p.
3. Nurullaev E. M., Oniskiv V. D. *Mekhanicheskie kharakteristiki polimernogo kompozitnogo materiala na osnove nizkomolekulyarnykh kauchukov, podvergnutykh vozdeystviyu gamma-izlucheniya* [Mechanical properties of polymer composite material based on low-molecular rubbers exposed to gamma radiation]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 2021, vol. 55, no. 2, pp. 150–154. doi: 10.31857/S0023119321020108
4. Lebedeva E. A., Trukhinov D. K., Kornilitsina E. V., Astafeva S. A., Nurullaev E. M., Oniskiv V. D., Ibragimova E. *Vliyaniye gamma-izlucheniya na prochnost' ABS-plastika, napolnennogo korotkim uglerodnym voloknom* [Effect of Gamma Radiation on the Strength of ABS Plastic Filled with Short Carbon Fiber]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic book], 2022, no. 13, pp. 31–35. doi: 10.31044/1994-6260-2022-0-13-31-35
5. Gaydar A. I. *Vozdeystvie kislorodnoy plazmy na strukturu i fiziko-mekhanicheskie svoystva polimernykh i uglerodnykh materialov*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [The effect of oxygen plasma on the structure and physical and mechanical properties of polymer and carbon materials. PhD of phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2013. 133 p.
6. Bansal N., Arora S. Exploring the impact of gamma rays and electron beam irradiation on physico-mechanical properties of polymers & polymer composites: a comprehensive review. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2024, vol. 549. doi: 10.1016/j.nimb.2024.165297
7. Pleskachevskiy Yu. M., Smimov V. V., Makarenko V. M. *Vvedeniye v radiatsionnoye materialovedeniye polimernykh*

- kompozitov* [Introduction to radiation materials science of polymer composites]. Minsk : Navuka i tekhnika Publ., 1991. 190 p.
8. Naikwadi A. T., Sharma B. K., Bhatt K. D., Mahanwar P. A. Gamma Radiation Processed Polymeric Materials for High Performance Applications: A Review. *Front. Chem.*, 2022, vol. 10. doi: 10.3389/fchem.2022.837111
 9. Tarnopol'skiy Yu. M., Kintsis T. Ya. *Metody staticheskikh ispytaniy armirovannykh plastikov* [Methods of static testing of reinforced plastics]. Moscow : Khimiya Publ., 1975. 264 p.
 10. ASTM D 3039/D 3039M-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. US : ASTM International, 2014. 13 p.
 11. Shil'ko S. V., Ryabchenko T. V., Romanovich S. I., Choe H., Fedosenko N. N. Metodicheskie osobennosti ispytaniy vysokoprochnykh napravlenno-armirovannykh polimernykh kompozitov dlya ekstremal'nykh usloviy ekspluatatsii [Methodological features of testing high-strength directionally reinforced polymer composites for extreme operating conditions]. *Aktual'nye voprosy mashinovedeniya* [Current issues in mechanical engineering]. Minsk, 2018, is. 7, pp. 219–223.
-

Поступила в редакцию 15.08.2025

Научная хроника

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-87-90



ИНСТИТУТУ ЛЕСА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ — 95 ЛЕТ. НАУКА О ПОЛИМЕРАХ — ЛЕСНОМУ ХОЗЯЙСТВУ

Институт леса Национальной академии наук Беларуси — одно из старейших научных учреждений страны — был создан в ноябре 1930 года в городе Гомель. В ноябре 2025 года Институт леса НАН Беларуси отметил свое 95-летие. Коллектив Института на протяжении многих лет работал над решением актуальных задач развития лесной отрасли Советского Союза, а в настоящее время Республики Беларусь: восстановление лесов после разрухи, принесенной нашей стране гитлеровскими оккупантами во время Великой отечественной войны; разработка нормативной базы лесопользования; реабилитация земель после аварии на Чернобыльской АЭС; создание генетико-селекционной основы лесовоспроизводства; внедрение биотехнологических методов защиты лесов и т. д. В Институте леса НАН Беларуси сформированы и развиваются отечественные научные школы по лесной генетике, селекции и биотехнологии, радиационному лесоводству, воспроизводству, охране и защите лесов. Коллектив Института целенаправленно работает над инновационным развитием лесного хозяйства. Среди достижений последних лет — создание генетического банка лесных ресурсов, селекционной базы, инновационных биопрепаратов для оперативной ликвидации очагов массового размножения вредителей, биотехнологий микроклонального размножения растений.

12.11.2025–14.11.2025 г. на базе Института леса НАН Беларуси состоялась Международная научно-практическая конференция «Функционирование лесных экосистем в современных условиях: продуктивность, состояние и экологические риски», посвященная 95-летию Института (рис. 1). В торжественном открытии конференции приняли участие председатель Гомельского областного исполнительного комитета И. И. Крупко, председатель Президиума НАН Беларуси В. С. Караник, первый заместитель Министра лесного хозяйства Республики Беларусь А. Н. Карась, делегация Федерального агентства лесного хозяйства

Российской Федерации во главе с заместителем руководителя А. В. Панфиловым, академик-секретарь Отделения биологических наук НАН Беларуси О. Ю. Баранов, академик-секретарь Отделения биологических наук НАН Беларуси В. Г. Богдан, представители иных учреждений и организаций НАН Беларуси. Всего в работе конференции было представлено более 50 докладов из 46 учреждений и организаций из пяти государств — Беларусь, Россия, Казахстан, Австрия и Кыргызстан. Тематика докладов широка: оценка и мониторинг состояния биоресурсов, разработка и внедрение передовых технологий их охраны и восстановления, сохранение генетического и популяционного разнообразия в естественных экосистемах. Личные контакты и переговоры между руководством Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь, Федеральным агентством лесного хозяйства Российской Федерации, Институтом леса НАН Беларуси и Всероссийским НИИ лесоводства и механизации лесного хозяйства позволили достигнуть договоренности о развитии сотрудничества в области использования данных дистанционного зондирования Земли для лесоустроительных работ и оценки состояния лесных экосистем, а также по импортозамещению приборов для таксации леса [Институт леса Национальной академии наук Беларуси. Новости. 2025 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.forinst.basnet.by/> (дата доступа: 18.12.2025)].



Рисунок 1 — Пленарное заседание конференции

Институт леса НАН Беларуси активно практикует междисциплинарный подход, привлекая коллег из других научных учреждений, что позволяет получать перспективные принципиально новые разработки, а также разработки, соответствующие лучшим мировым образцам. Примером наиболее успешного сотрудничества является коллаборация с Институтом механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси (ИММС НАН Беларуси) при создании композиционного полимерного состава «Корпансил», исследования по разработке которого начались еще в двухтысячных годах (рис. 2). Совместно сектором биорегуляции выращивания лесопосадочного материала Института леса и ИММС НАН Беларуси была разработана научно техническая документация для промышленного выпуска полимерного состава «Корпансил». В период 2016–2018 гг. «Корпансил» был модифицирован по заданию

Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь. На производственных площадях Корневской экспериментальной базы Института леса НАН Беларуси производят несколько биопрепаратов для всех лесохозяйственных организаций Беларуси — это полимерные составы «Корпансил», «Полигумин», «Комповег», защищающие посевной и посадочный материал от инфекционных заболеваний и других вредных факторов. Только за последние пять лет реализовано более 170 тыс. литров полимерных препаратов на сумму более 600 тыс. руб.



Рисунок 2 — Научное обсуждение результатов физико-химических свойств композиционных полимерных составов для защиты корневых систем семян. Зав. сектором Института леса д. с.-х. наук, проф. Копытков В. В.; зав. отделом ИММС, д.т.н., проф. Корецкая Л. С. (2003 г.)

Разработанные технологии и опыт их использования при посадке леса также применяют в Республике Казахстан и в Монголии. В Казахстане при участии сотрудников сектора биорегуляции выращивания лесопосадочного материала созданы две лаборатории по наработке концентрированного композиционного полимерного состава «Тамыркуш» на базе резервата «Семей Орманы» и на дне Аральского моря в Казалинском лесном питомнике Кызылординской области. Для Академии наук Монголии проведены комплексные исследования в 2016–2022 гг. по разработке технологии композиционного состава «Монундес» для защиты корневых систем растений. Данный полимерный препарат предназначен для обработки корневых систем посадочного материала с целью предохранения исушения корневой системы семян и продления периода посадки леса на 25–30 дней. Предпосадочная обработка корневых систем способствует увеличению приживаемости растений на 15–20%.

Также представлена технология посадки леса на землях с повышенным уровнем радиоактивного загрязнения на основе использования дражированных семян методом аэросева и автосева. Показаны опытные образцы дражированных семян сосны обыкновенной и саксаула черного, которые получены при использовании композиционных материалов с целевыми добавками. Использование таких семян сосны обыкновенной позволило создать лесные культуры в Беларуси на площади 2200 га, что способствовало стабилизации экологической обстановки в Ветковском и Чечерском спецлесхозах Гомельской области Республики Беларусь.

Разработки Института леса НАН Беларуси востребованы не только в нашей стране, но и за рубежом. Большой интерес проявляют коллеги из Китайской народной республики. В сентябре 2025 года в итоге визита делегации Академии сельскохозяйственных наук провинции Ганьсу во главе с ее Президентом профессором Чан Хон в Институт леса была открыта совместная белорусско-китайская «Лаборатория по разработке и внедрению новых органических удобрений и субстратов» при секторе биорегуляции выращивания лесопосадочного материала.

Наряду с полимерными препаратами типа «Корпансил» также представлены композиционные материалы в виде органических удобрений и субстратов, полученных в производственных условиях в опытных лесхозах Беларуси. Особое внимание уделено композиционным материалам, полученным без использования торфа.

Цель создания совместной белорусско-китайской лаборатории — комплексные исследования и создание инновационных технологий субстратов без торфа на основе использования отходов лесного и сельскохозяйственного производства (рис. 3). Предполагается, что разработанные композиционные материалы в виде органических удобрений и субстратов будут эффективно использоваться для выращивания посадочного материала как в Беларуси, так и в Китае.



Рисунок 3 — Коллектив Белорусско-Китайской лаборатории

*Зав. сектором Института леса НАН Беларуси,
д. с.-х. наук, проф. Копытков В. В.,
Ответственный секретарь редакции журнала
«Полимерные материалы и технологии»,
к.т.н., доц. Волнянко Е. Н.*

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА 11 (2025)

№ 1

Редакционная колонка – личное мнение

- Агабеков В. Е., Воробьева Е. В. «Зеленые» антиоксиданты для полиолефинов: когда природа становится союзником..... 5
- Гольдаде В. А., Зотов С. В., Гарбарук В. Ю., Коваленко М. А., Шаповалов В. М. Волокнисто-пористые полимерные материалы для фильтрации воздуха и газов (обзор) 6
- Игнатович Ж. В., Лемешонок С. Н., Авдеева Е. В., Петкевич А. В., Филиппович Л. Н., Матвеев Ю. В., Жалилов Ж. З., Мирхалисов М. М., Сарымсаков А. А., Юнусов Х. Э., Дудчик Н. В., Емельянова О. А., Рогачев А. А. Влияние поверхностного модифицирования раневых повязок на основе углеродного сорбента и целлюлозы на их сорбционную и антимикробную активность..... 26
- Прокопович К. В., Киселев Н. В., Вайшбейн Л. И., Волнянко Е. Н., Григорьев А. Я., Бурмистров И. Н. Влияние технического углерода на структуру, механические свойства и электропроводность смеси СЭВА и ПЛА 34
- Воробьева Е. В., Дикусар Е. А. Исследование антиокислительной активности комбинаторных молекул на основе ванилина при термоокислении полиэтиленовых пленок и анализ расчетных дескрипторов..... 45
- Адериха В. Н., Дубровский В. В. Влияние фумаровой кислоты на структуру, механические свойства и показатель текучести расплава полиамида 6 53
- Сергиенко В. П., Алексиев А. Р., Бухаров С. Н. Влияние углеродных и силикатных нанодобавок на частотные характеристики вязкоупругих свойств эпоксидных компаундов 58
- Брундуков А. С., Гракович П. Н., Шилько И. С. Влияние степени наполнения стекловолокном на механические свойства композитов на основе полиэфирэфиркетона..... 64
- Попкова Ю. И., Ракутько А. Г., Серебренников А. В. Исследование влияния внешних факторов на технологическую надежность полимерной изоляции электропогружного кабеля..... 70

Техническая информация

- Карандашев А. Н., Демидов Г. А., Шалобаев Е. В., Шилько С. В., Черкасов С. И., Целовальникова А. А., Старжинский В. Е. Новые технические решения в области аддитивных технологий с использованием полимерных связующих: перспективы российско-белорусского научного сотрудничества 81

Люди науки

- Владимир Енокович Агабеков (к 85-летию со дня рождения) 88

№ 2

Редакционная колонка – личное мнение

- Зильберглейт М. А., Волнянко Е. Н. Перспективы развития методов идентификации контрафактной продукции из природных полимеров..... 5
- Лазарева Н. Н., Охлопкова А. А., Капитонова Ю. В., Тарасова П. Н., Васильев А. П., Данилова С. Н., Волнянко Е. Н. Технологические особенности создания полимер-силикатных композитов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена (обзор) 6

Мельникова Г. Б., Баранова А. С., Сапсалёв Д. В., Толстая Т. Н., Чижик С. А., Корольков И. В., Жуманазар Н. Н., Здоровец М. В. Модифицирование полиэтилентерефталатных мембран двухслойными полимерными покрытиями для создания гибких датчиков	22
Вишневецкая Т. А., Прокопчук Н. Р. Влияние наночастиц оксидов металлов на механические свойства полиамида 6	31
Никулин С. С., Власова Л. А., Санникова Н. Ю., Семеняченко А. И., Никулина Н. С. Модифицирование бутадиен-стирольного каучука на стадии его производства этилнфталином для повышения устойчивости резин к тепловому старению	39
Ахметзянов Р. Р., Кемалов А. Ф. Пластифицированные полимерно-битумные вяжущие, полученные на основе неокисленного остаточного нефтяного сырья	43
Воробьева Е. В., Попов А. А. Влияние полиэтиленовых пленок с металлосодержащими оксоразлагаемыми добавками на кислотность почвы и активность ферментов класса оксидоредуктаз	51
Казак М. В., Серебренников А. В., Валенков А. М., Гилязитдинов Т. Д., Панин С. И. Применение метода осцилляционной реометрии для исследования технологических свойств жидкостей разрыва на основе сополимеров акриламида	59
Шелестова В. А., Стратанович В. А., Шилько И. С., Гракович П. Н., Брель Д. В., Иванов Л. Ф. Применение модифицированных в плазме углеродных волокон на основе вискозной пряжи для производства фторопластовых композитов	68
Хакимуллин Ю. Н., Габдулхаев К. Р., Закирова Л. Ю., Готлиб Е. М. Влияние морфологии карбонизированной рисовой шелухи на физико-механические свойства наполненных резин	74
Техническая информация	
Стёпин С. Г., Дикусар Е. А., Стёпина М. А., Акишина Е. А., Родионова Р. А. Оценка антиоксидантной активности водных экстрактов растений дилатометрическим методом при полимеризации метакриловой кислоты	79
Памяти ученого	
Борис Иванович Купчинов. К 90-летию со дня рождения.	85

№ 3

Редакционная колонка – личное мнение

Абед Н. С., Негматов С. С. Проблемы и перспективы применения модифицированных полимерных материалов в деталях хлопкоперерабатывающих машин Узбекистана	5
Шумская В. Ю., Стратанович В. А., Толстопятов Е. М., Иванов Л. Ф., Калинин Л. А. Модифицирование волокнистых материалов: обзор и перспективы	6
Прокопчук Н. Р., Лаптик И. О. Роль энергетического состояния поверхности наночастиц в формировании структуры и свойств полимерных нанокомпозитов	28
Кирилин А. Д., Белова Л. О., Голуб Н. А., Плетнева М. В., Миронов Д. Е. Карбофункциональные диазотсодержащие кремнийорганические соединения — ускорители вулканизации силоксановых каучуков	36
Кривогуз Ю. М., Давыдов А. А., Шевченко В. В., Макаренко О. А., Хоанг Май Ха, Нгуен Тхи Ханх. Исследование влияния антипиренов на термоокислительную деструкцию, горение и технологические свойства полиэтилена	43
Сидорова С. А., Тюрина С. А., Рашутин Н. А., Демин В. Л., Щелков В. А. Способ модифицирования противокоррозионного полимерного покрытия микрокапсулированными ингибиторами на основе Al_2O_3 и оксиэтилидендифосфоновой кислоты	50
Боркина Я. В. Физико-химические и технологические аспекты создания нового вида функционального вещества для улучшения качества бумаги и картона	59

Дубровский В. В., Адериха В. Н., Коваль В. Н. Механические свойства стеклоармированных смесей полиэтилентерефталата с поликарбонатом	73
Воробьева Е. В. Влияние дисперсного цинка на термоокисление полиэтилена, ингибированного экстрактами трутового гриба	80
Сазанков А. П. Ускоренное определение предела выносливости полимерных материалов при консольном изгибе на примере АБС-пластиков	88

Техническая информация

Асланова Э. Т., Рашидова М. Н., Гейдарова С. Я., Атакишиева В. О., Искендерова Э. Г. Новая эпоксиимидная смола разветвленного строения	97
--	----

№ 4

Редакционная колонка – личное мнение

Денисова Ю. И., Кудрявцев Я. В. Реакция макромолекулярного кросс-метатезиса — инструмент для создания новых функциональных полимерных материалов	5
Бухаров С. Н., Тулейко А. С., Абед Н. С., Алексиев А. Инновационные экологически безопасные акустические материалы для защиты от шума в машиностроении и строительстве (обзор)	6
Глоба А. И., Егорова А. Л., Прокопчук Н. Р. Влияние состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства	17
Курносоев А. С., Ольхов А. А., Маркин В. С., Косенко Р. Ю., Кучеренко Е. Л., Зернова Ю. Н., Тертъшная Ю. В., Иорданский А. Л. Нетканые волокнистые материалы на основе полигидроксibuтирата и полилактида для селективной сорбции нефти из водной среды	26
Фомина Е. К., Климовцова И. А., Гринок Е. В., Кудрявский Д. Л. Получение привитых сополимеров крахмала картофельного с гидрофильными акриловыми мономерами методом радикальной фронтальной полимеризации	37
Адериха В. Н., Дубровский В. В. Структура и механические свойства компатибилизированных композитов на основе полипропилена и стекловолокон	47
Виннидиктова Н. С. Технологические аспекты формирования биоразлагаемых композиций на основе возобновляемого сырья Закономерности формирования трибослоя и сопротивление изнашиванию композитов на основе суперконструкционного термопласта полиэфирсульфона	55
Омелюсик А. В., Шмелев А. В. Численное моделирование деформирования и разрушения композиционных материалов	79
Шумская В. Ю., Брель Д. В., Страганович В. А., Калинин Л. А., Иванов Л. Ф. Регулирование поверхностных свойств фильтрующих материалов с помощью полипараксилиленового покрытия	72
Шилько С. В., Дробыш Т. В., Сазанков А. П., Романович С. И. Оценка стабильности механических свойств конструкционных углекомпозитов в условиях воздействия факторов космической среды	80

Научная хроника

Институту леса Национальной академии наук Беларуси — 95 лет. Наука о полимерах — лесному хозяйству	87
Содержание тома 11 (2025)	91
Авторский указатель к тому 11, № 1–4	94

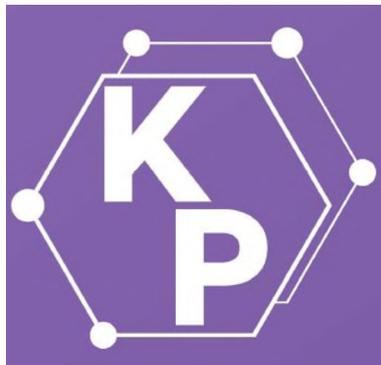
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К ТОМУ 11*

- Абед Н. С. 5(3), 6(4)
Авдеева Е. В. 26(1)
Агабеков В. Е. 5(1)
Адериха В. Н. 53(1), 73(3), 47(4)
Акишина Е. А. 79(2)
Алексиев А. Р. 58(1), 6(4)
Асланова Э. Т. 97(3)
Атакишиева В. О. 97(3)
Ахметзянов Р. Р. 43(2)
Баранова А. С. 22(2)
Белова Л. О. 36(3)
Боркина Я. В. 59(3)
Брель Д. В. 68(2), 72(4)
Брундуков А. С. 64(1)
Бурмистров И. Н. 34(1)
Бухаров С. Н. 58(1), 6(4)
Вайшбейн Л. И. 34(1)
Валенков А. М. 59(2)
Васильев А. П. 6(2)
Винидиктова Н. С. 55(4)
Вишневская Т. А. 31(2)
Власова Л. А. 39(2)
Волнянко Е. Н. 34(1), 5(2), 6(2)
Воробьева Е. В. 5(1), 45(1), 51(2), 80(3)
Габдулхаев К. Р. 74(2)
Гарбарук В. Ю. 6(1)
Гейдарова С. Я. 97(3)
Гилязитдинов Т. Д. 59(2)
Глоба А. И. 17(4)
Голуб Н. А. 36(3)
Гольдаде В. А. 6(1)
Готлиб Е. М. 74(2)
Гракович П. Н. 64(1), 68(2)
Григорьев А. Я. 34(1)
Гринюк Е. В. 37(4)
Давыдов А. А. 43(3)
Данилова С. Н. 6(2)
Демидов Г. А. 81(1)
Демин В. Л. 50(3)
Денисова Ю. И. 5(4)
Дикусар Е. А. 45(1), 79(2)
Дробыш Т. В. 80(4)
Дубровский В. В. 53(1), 73(3), 47(4)
Дудчик Н. В. 26(1)
Егорова А. Л. 17(4)
Емельянова О. А. 26(1)
Жалилов Ж. З. 26(1)
Жуманазар Н. Н. 22(2)
Закирова Л. Ю. 74(2)
Здоровец М. В. 22(2)
Зернова Ю. Н. 26(4)
Зильберглейт М. А. 5(2)
Зотов С. В. 6(1)
Иванов Л. Ф. 68(2), 6(3), 72(4)
Игнатович Ж. В. 26(1)
Иорданский А. Л. 26(4)
Искендерова Э. Г. 97(3)
Казак М. В. 59(2)
Калинин Л. А. 6(3), 72(4)
Капитонова Ю. В. 6(2)
Карандашев А. Н. 81(1)
Кемалов А. Ф. 43(2)
Кирилин А. Д. 36(3)
Киселев Н. В. 34(1)
Климовцова И. А. 37(4)
Коваленко М. А. 6(1)
Коваль В. Н. 73(3)
Корольков И. В. 22(2)
Косенко Р. Ю. 26(4)
Кривогуз Ю. М. 43(3)
Кудрявский Д. Л. 37(4)
Кудрявцев Я. В. 5(4)
Курносов А. С. 26(4)
Кучеренко Е. Л. 26(4)
Лазарева Н. Н. 6(2)
Лаптик И. О. 28(3)
Лемешонок С. Н. 26(1)
Макаренко О. А. 43(3)
Маркин В. С. 26(4)
Матвеев Ю. В. 26(1)
Мельникова Г. Б. 22(2)
Миронов Д. Е. 36(3)
Мирхолисов М. М. 26(1)
Нгуен Тхи Ханх 43(3)
Негматов С. С. 5(3)
Никулин С. С. 39(2)
Никулина Н. С. 39(2)
Ольхов А. А. 26(4)
Омельосик А. В. 64(4)
Охлопкова А. А. 6(2)

* В скобках указаны номера журнала

- Панин С. И. 59(2)
Петкевич А. В. 26(1)
Плетнева М. В. 36(3)
Попкова Ю. И. 70(1)
Попов А. А. 51(2)
Прокопович К. В. 34(1)
Прокопчук Н. Р. 31(2), 28(3), 17(4)
Ракутько А. Г. 70(1)
Рашидова М. Н. 97(3)
Рашутин Н. А. 50(3)
Рогачев А. А. 26(1)
Родионова Р. А. 79(2)
Романович С. И. 80(4)
Сазанков А. П. 88(3), 80(4)
Санникова Н. Ю. 39(2)
Сапсалёв Д. В. 22(2)
Сарымсаков А. А. 26(1)
Семеняченко А. И. 39(2)
Сергиенко В. П. 58(1)
Серебрянников А. В. 70(1), 59(2)
Сидорова С. А. 50(3)
Старжинский В. Е. 81(1)
Стёпин С. Г. 79(2)
Стёпина М. А. 79(2)
Стратанович В. А. 68(2), 6(3), 72(4)
Тарасова П. Н. 6(2)
Тертышная Ю. В. 26(4)
Толстая Т. Н. 22(2)
Толстопятов Е. М. 6(3)
Тулэйко А. С. 6(4)
Тюрина С. А. 50(3)
Филиппович Л. Н. 26(1)
Фомина Е. К. 37(4)
Хакимуллин Ю. Н. 74(2)
Хоанг Май Ха 43(3)
Целовальникова А. А. 81(1)
Черкасов С. И. 81(1)
Чижик С. А. 22(2)
Шалобасв Е. В. 81(1)
Шаповалов В. М. 6(1)
Шевченко В. В. 43(3)
Шелестова В. А. 68(2)
Шилько И. С. 64(1), 68(2)
Шилько С. В. 81(1), 80(4)
Шмелев А. В. 64(4)
Шумская В. Ю. 6(3), 72(4)
Щелков В. А. 50(3)
Юнусов Х. Э. 26(1)

Календарь конференций



**XIV Всероссийская конференция с международным участием
«КАУЧУК И РЕЗИНА – 2026: ТРАДИЦИИ И НОВАЦИИ»**

Москва, 3 марта 2026 г.

Предлагаем принять участие в XIV Всероссийской конференции «Каучук и Резина – 2026: традиции и новации», проходящей одновременно с отраслевой выставкой «ШИНЫ, РТИ и КАУЧУКИ» на территории МВЦ «Крокус Экспо».

Конференция является объединяющей площадкой, где разработчики, производители и потребители каучуков, эластомерных материалов и изделий обсуждают отраслевые научные и производственные проблемы.

Желающие выступить с докладом, опубликовать тезисы в сборнике или провести в рамках конференции коммерческую презентацию компании, инновационных проектов и технологий, а также продуктов и услуг могут подать заявку на участие до 23 января 2026 г.

Контактная информация

Сайт: www.rubberconference.ru

E-mail: info@rubberconference.ru

Тел./факс: +7 (985) 195-94-24

Место проведения: Международный выставочный центр «Крокус Экспо»

г. Красногорск, д. 18, 143402, Московская область, Россия