

Журнал «Все материалы. Энциклопедический справочник»

Ежемесячный научно-технический и производственный журнал

Журнал издаётся с 2006 г.

В журнале приводится информация о самых различных свойствах черных и цветных металлов, сплавов, композитов, пластмасс, керамики, стекол, клеев, герметиков, связующих, каучуков, лакокрасочных материалов, резин, растворителей, стройматериалов, материалов для упаковки, драгметаллов и др.

Главный редактор

академик РАН, д-р хим. наук **Берлин А.А.**

Заместитель главного редактора

чл.-корр. РАН, д-р техн. наук **Стрельников В.Н.**

Ответственный секретарь журнала

д-р техн. наук, проф. **Малышева Г.В.**

Редакционный совет

Баннх О.А., академик РАН, д-р техн. наук
Васильев В.В., академик РАН, д-р техн. наук
Каблов Е.Н., академик РАН, д-р техн. наук
Мешалкин В.П., академик РАН, д-р техн. наук
Милехин Ю.М., академик РАН, д-р техн. наук

Новаков И.А., академик РАН, д-р хим. наук
Стороженко П.А., академик РАН, д-р хим. наук
Холькин А.И., академик РАН, д-р хим. наук
Дуб А.В., д-р техн. наук, проф.
Кульков А.А., д-р техн. наук, проф.

Редакционная коллегия

Абраимов Н.В., д-р техн. наук
Баннх И.О., д-р техн. наук
Войтович В.А., канд. техн. наук, доц.
Ковалевский М.А., канд. эконом. наук
Кравченко И.Н., д-р техн. наук, проф.
Русин М.Ю., д-р техн. наук, проф.
Сидоров О.И., д-р техн. наук
Симонов-Емельянов И.Д., д-р техн. наук, проф.

Стоянов О.В., д-р техн. наук, проф.
Хареев А.М., д-р хим. наук, проф.
Цветков В.Е., д-р техн. наук, проф.
Чернова Г.В., канд. техн. наук
Шевченко Ю.Н., канд. техн. наук
Шиповская А.Б., д-р хим. наук, проф.
Юрков Г.Ю., д-р техн. наук, проф.

Адрес редакции:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.
E-mail: admin@nait.ru, <http://www.nait.ru>

Телефон редакции: (495) 988-98-67.

E-mail: korhimk@nait.ru

Адрес для почтовых отправлений:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.
При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

© ООО «Наука и технологии», 2023



ВСЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С 2011 г. журнал «Все материалы. Энциклопедический справочник» переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd" как приложение к журналу "Polymer Science, Series D", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Chemical Abstracts Service (CAS), EI-Compendex, Expanded Academic, Google Scholar, INSPEC, OCLC, PASCAL, SCImago, SCOPUS, Summon by Serial Solutions.

СОДЕРЖАНИЕ

Композиционные материалы

Темникова Н.Е., Стоянов О.В. Ароматические полисульфоны: получение, свойства и их применение (обзор) 2

Материалы специального назначения

Пушкин С.А., Грачев А.Н., Макаров А.А., Хазиахмедова Р.М., Башкиров В.Н., Забелкин С.А. Исследование влияния процесса торрефикации на углеводные компоненты древесины березы и сосны 14

Галиновский А.Л., Мартысюк Д.А., Каткова Е.Д., Кожус О.Г., Долгих А.И. Сопоставительный анализ результатов гранулометрического анализа порошковых материалов производства ЕС и КНР, применяемых в технологии селективного лазерного плавления . . 20

Повышение качества материалов

Кравченко И.Н., Ерофеев М.Н., Величко С.А., Апатенко А.С., Абрамов С.В. Аэроударный способ механохимической активации вторичного сырья в производстве строительных материалов 27

Подзорова М.В., Варьян И.А., Тертышная Ю.В., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Абушахманова З.Р. Влияние УФ-излучения на деструкцию композитов на основе полиэтилена низкой плотности с биоразлагаемыми добавками. 35

Информация

Скрябин В.А. Особенности разрушения пористых материалов. 44

Композиционные материалы

УДК 541.64:542.954

Ароматические полисульфоны: получение, свойства и их применение (обзор)

Н.Е. Темникова, канд. техн. наук, О.В. Стоянов, д-р техн. наук

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(г. Казань, 420015, Россия)

E-mail: ov_stoyanov@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-2-13

Статья поступила в редакцию 06.02.2023

После доработки 28.02.2023

Принята к публикации 22.03.2023

В статье приведена обобщенная информация о последних (с 2012 г.) достижениях в области синтеза ароматических серосодержащих полимеров, таких как полиариленсульфоны, полиариленсульфидсульфоны и их эфиры. Описаны их свойства и области применения. Подробно рассмотрено применение этих полимеров в качестве протоно- и анионообменных мембран в топливных элементах.

Ключевые слова: полисульфон, полиариленсульфон, полиариленэфирсульфон, полиариленсульфидсульфон, полиариленэфирсульфидсульфон.

Современный уровень развития техники и технологии требует разработки все новых материалов, способных удовлетворить требования различных отраслей. Включение в основную цепь полимера различных гетероциклических групп позволяет получать материалы с требуемыми механическими и химическими свойствами, а также с высокой термической и окислительной стабильностью. Одними из таких полимеров являются гетероцепные полиарилены. Ароматические серосодержащие полимеры обладают комплексом ценных свойств, таких как теплоустойчивость, термостойкость в сочетании с хорошими диэлектрическими и адгезионными

характеристиками, высоким сопротивлением внешним нагрузкам при высоких температурах, низкой проницаемостью для большинства жидкостей и газов, минимальным влагопоглощением, высокой химической стойкостью и т.д., что дает возможность их применения в различных областях промышленности: машиностроение, электроника и электротехника, авиационно-космическая, электроавтомобилестроение, нефтехимическая, газовая, мембранные технологии и т.д. [1].

Таким образом, потребность в разработке новых ароматических серосодержащих полимеров является крайне актуальной задачей.

В данном обзоре будут рассмотрены новые (с 2012 г.) способы получения полиариленсульфонов, полиариленэфирсульфидсульфонов, а также их свойства и области применения.

Ароматические полисульфоны

Ароматические полисульфоны (полиэфирсульфоны, полиариленсульфоны) представляют собой полимеры с высокими эксплуатационными характеристиками, обладающие химической и термической стабильностью, высокой прочностью и гибкостью, прозрачностью, а также высокой температурой стеклования и хорошими пленкообразующими свойствами [2]. Несмотря на их положительные свойства и большую область применения, материал имеет некоторые недостатки, связанные с растрескиванием под действием определенных растворителей и устойчивостью к атмосферным воздействиям.

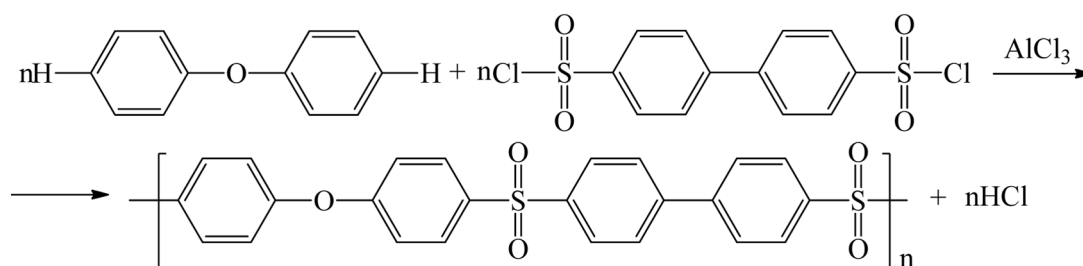
Введение функциональных групп в полисульфоны расширяет диапазон потенциальных областей применения этих материалов за счет приобретаемых специфических свойств и, таким образом, обеспечивает более широкую область применения. Введение функциональности в полисульфоны было достигнуто либо подходом с использованием функциональных мономеров, допускающим модификацию на стадии полимеризации, либо постфункционализацией коммерчески доступных полимеров. Различные функциональные группы, легко присоединяемые к основной цепи полисульфона, включают галогениды, кислоты, спирты, алкилы, амины, фенолы и полимеризуемые группы [2, 3].

Основная цепь полимера состоит из пара-связанных ароматических групп, соединенных эфирными ($—O—$), сульфоновыми ($—SO_2—$) и, в некоторых случаях, алкильными группами. В литературе описаны два основных способа получения полисульфонов [2]:

полисульфонилирование, которое представляет собой классическое электрофильное ароматическое замещение (ацилирование Фриделя—Крафтса);

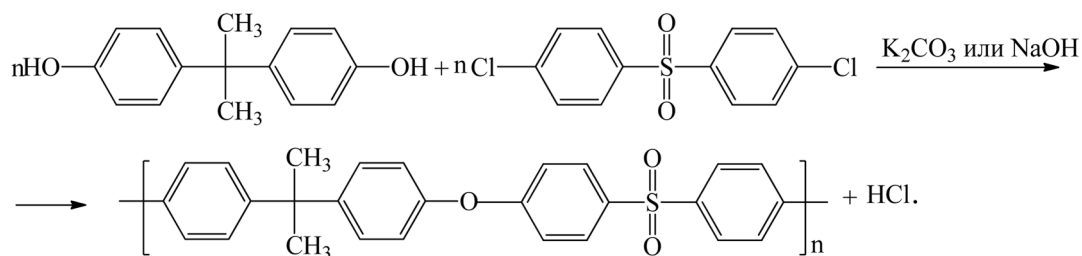
полиэтерификация, которая представляет собой нуклеофильное замещение активированных ароматических дигалогенидов.

Реакция полисульфонилирования проводится путем взаимодействия ароматического сульфонилхлорида с феноловым эфиром в присутствии сильной кислоты Льюиса, такой как $FeCl_3$, $AlCl_3$ или BF_3 , что приводит к получению полимера с высокой молекулярной массой.



Однако такой способ не подходит для промышленного применения из-за необходимости использования дорогостоящей инертной среды и наличия побочных реакций, таких как замещение (включая разветвление) в *орто*-положении нуклеофильного мономера.

Наиболее широко в промышленности применяется полиэтерификация, основанная на реакции нуклеофильного ароматического замещения. Данный метод включает реакцию конденсации мономеров либо с водным раствором гидроксида натрия (подход с сильным основанием), либо с сухим карбонатом калия (подход со слабым основанием) в полярных апротонных растворителях.

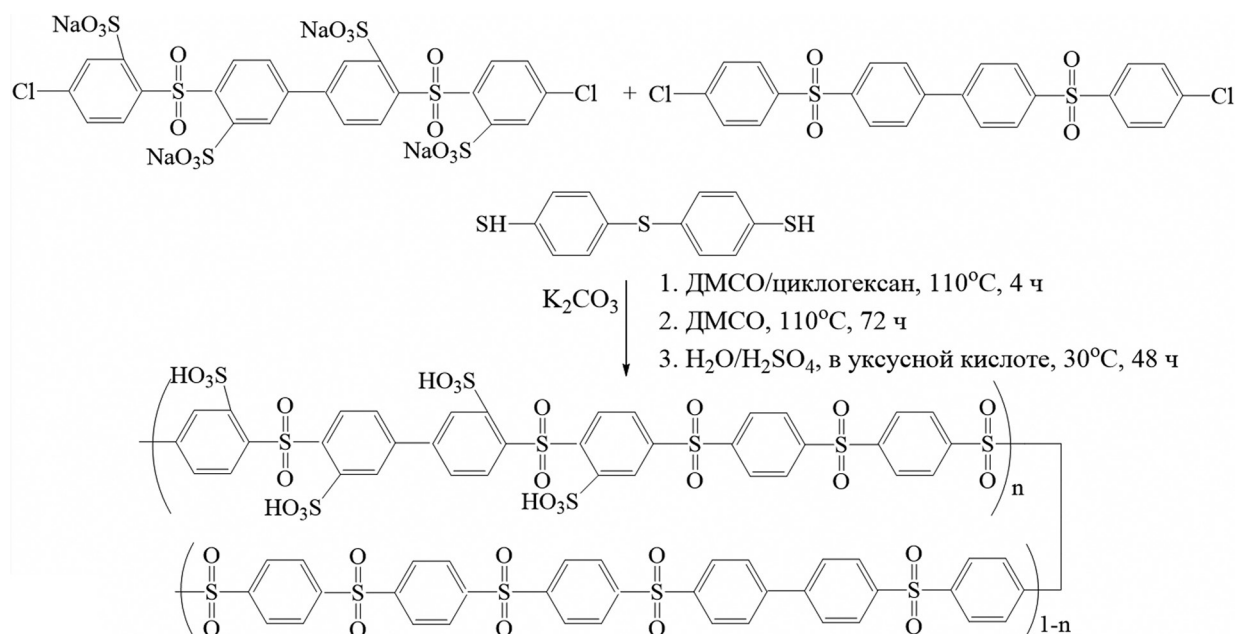


В настоящее время разрабатываются полисульфоны, получаемые прямой полимеризацией через нуклеофильное ароматическое замещение соответствующих бис(фторарил)сульфонов и бисфенолов в виде мономеров.

Полиариленсульфоны и полиариленэфирсульфоны нашли широкое применение в качестве топливных элементов с протоно- и анионообменной мембранами [4–7]. Мембраны должны обладать высокой протонной проводимостью (связана с кислотным фрагментом цепи), малой газопроницаемостью, высокой механической прочностью и отсутствием электронной проводимости [8]. Поэтому большинство исследований последнее время направлено на получение полиариленсульфонов и полиариленэфирсульфонов с увеличенной протонной проводимостью.

В более ранних исследованиях сульфонируемые полиариленэфирсульфоны для протонно-обменных мембран получали путем модификации полимера. Сульфонатные группы в структуру полимера вводились с помощью сульфлирующих агентов, таких как концентрированная серная кислота или триоксид серы [8].

Авторы [7] путем поликонденсации синтезировали полностью ароматические полимеры, имеющие только сульфоновые мостики, связывающие ароматические кольца. Смесь тетрасульфированного 4,4'-бис[(4-хлорфенил)сульфонил]-1,1'-бифенила, несulfированного 4,4'-бис[(4-хлорфенил)сульфонил]-1,1'-бифенила сополимеризовали с 4,4'-тиобисбензолтиола при температуре 110 °С с получением сульфированных полиарилентииоэфирсульфонов с ионообменной емкостью от 2,0 до 4,0 мэкв/г. Тииоэфирные мостики количественно окисляли до сульфоновых мостиков с получением соответствующих сульфированных полиариленсульфонов.



Это дало полимерам прочную молекулярную структуру с высокой термической и гидролитической стабильностью.

Однако сульфированные сополимеры склонны к фазовому разделению по морфологии гидрофильных и гидрофобных доменов. Вода находится в гидрофильных доменах и играет критическую роль в транспорте протонов.

Стратегия синтеза полиариленсульфонов с увеличенной протонной проводимостью включает реакции поликонденсации сульфированных и несulfированных олигомеров с образованием мультиблок-сополимеров на основе сульфированных полиарилентииоэфирсульфонов с последующим их окислением до соответствующих сополимеров, содержащих только сульфоновые мостики [7–12].

Другим решением этой проблемы является использование гидрофильно-гидрофобных мультиблок-сополимеров на основе гидрофильных доменов сульфированного полиариленэфирсульфона и гидрофобных доменов фторированного полиариленэфира [13].

Таким образом, в настоящее время можно выделить несколько направлений получения полимеров для протоно- и анионообменной мембран.

1. Мультиблок-сополиэфирсульфоны.
2. Полиариленэфирсульфоны с боковой цепью, содержащие триимидазольные катионы, имидазолиевые, пиридиниевые и триалкиламинные гидроксидные группы.

Обычно ароматические мультиблок-сополимеры получают в три стадии (две первые стадии посвящены синтезу двух олигомеров, соответствующих блокам сополимера, а третья стадия касается синтеза мультиблок-сополимера путем сополиконденсации двух олигомеров). Однако из-за высокой вязкости ароматических полимеров, высокой полидисперсности олигомеров и сложности контроля стехиометрии (сложно определить число реакционноспособных концевых групп на грамм для каждого олигомера) высокомолекулярные полимеры получить не представ-

ляется возможным. Поэтому разрабатываются новые способы их получения.

В работе [12] в мультиблок-сополимерах, для обеспечения высокой химической стабильности, уменьшения размерной вариации и высокой протонной проводимости в условиях частичной влажности, в качестве гидрофильной части были выбраны сульфированные полиариленсульфоновые блоки, состоящие из четырех парафенилсульфоновых звеньев с двумя сульфокислотными группами. Они имеют преимущество перед другими сульфированными полиариленсульфоновыми блоками, поскольку обладают гораздо более жесткой структурой, обеспечивающей сбалансированное водопоглощение, и синтезируются на основе доступного и недорогого мономера, 4,4'-тиобисбензолтиол.

В качестве гидрофобной части были выбраны несulfированные олигомеры, имеющие эфирные связи, чтобы их блок-сополимеры обладали улучшенными физическими свойствами, такими как высокая растворимость и гибкость.

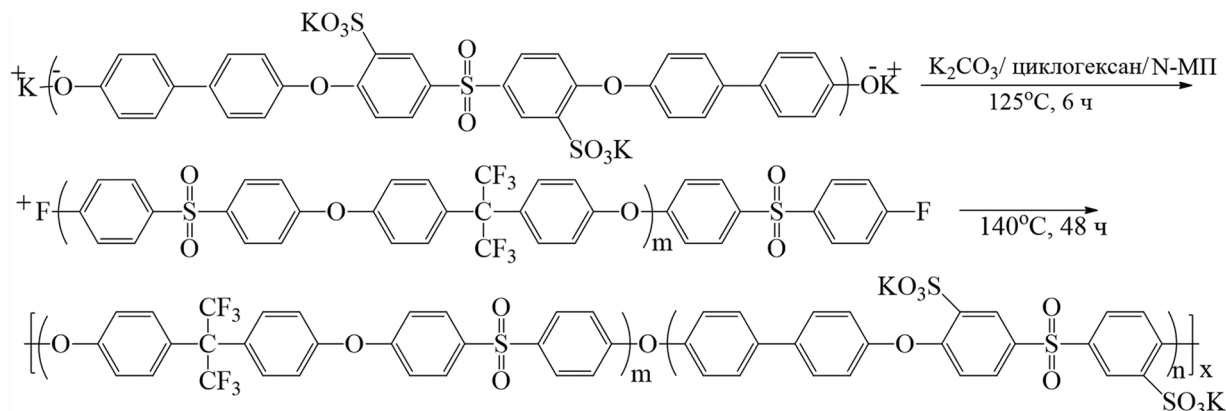
Полученные мультиблок-сополимеры имеют значения ионообменной емкости в диапазоне 1,63–2,16 мэкв/г.

В ряде работ [14–17] получены частично фторированные мультиблок-сополиэфирсульфоны по реакции ароматического нуклеофильного замещения.

Мультиблок-сополимеры демонстрируют меньшее разделение гидрофильных и гидрофобных фаз за счет регулирования длин блоков новых сомономеров, использование частично фторированного гидрофобного мономера. Фторирование гидрофобного сомономера способствовало устойчивости мембран к горячей воде и изолированию гидрофильных доменов, распределенных преимущественно в гидрофобной матрице.

В работе [17] гидрофобно-гидрофильные мультиблок-сополимеры на основе чередующихся сегментов полностью дисульфированного полиариленэфирсульфона с концевыми феноксидными группами и полиариле-

нэфирсульфона с концевыми фторами были синтезированы в среде N-метил-2-пирролидоне (N-МП) при 125 °С в присутствии безводного карбоната калия. При использовании мягких условий реакции обмена эфир-эфир были сведены к минимуму, что предотвратило рандомизацию мультиблок-сополимеров.



Мультиблок-сополимеры с более длинными блоками показали улучшенные характеристики в отношении протонной проводимости, что связано с более четким разделением фаз и лучшей связностью между ионными доменами.

В работе [18] две группы новых полиарилэнэфирсульфонов с различной структурой были получены путем прямой полимеризации сульфированных и несulfированных дигалогенидных мономеров с гидрохиноном, а также 4,4'-(4,4'-сульфонилбис-(1,4-фенилен)бис(окси))дифенолом. Были синтезированы сополимеры с различной степенью сульфирования (40, 50 и 60%), чтобы оценить их потенциал для применения в топливных элементах.

Все сульфированные полимеры с разной степенью сульфирования были растворимы в полярных апротонных растворителях, таких как диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилформамид и диметилсульфоксид, но не растворимы в воде. Хорошая растворимость сополимеров позволяет легко формировать мембраны методом литья из раствора. Улучшенная растворимость полимеров может быть связана с наличием гибких эфирных звеньев в дополнение к сульфоновым и сульфокислотным группам. С увеличением степени сульфирования дзета-потенциал уменьшается за счет увеличения ионной силы из-за увеличения концентрации макроионов, а также перекрытия цепей. Сополимеры показали увеличение температуры стеклования с увеличением степени сульфирования.

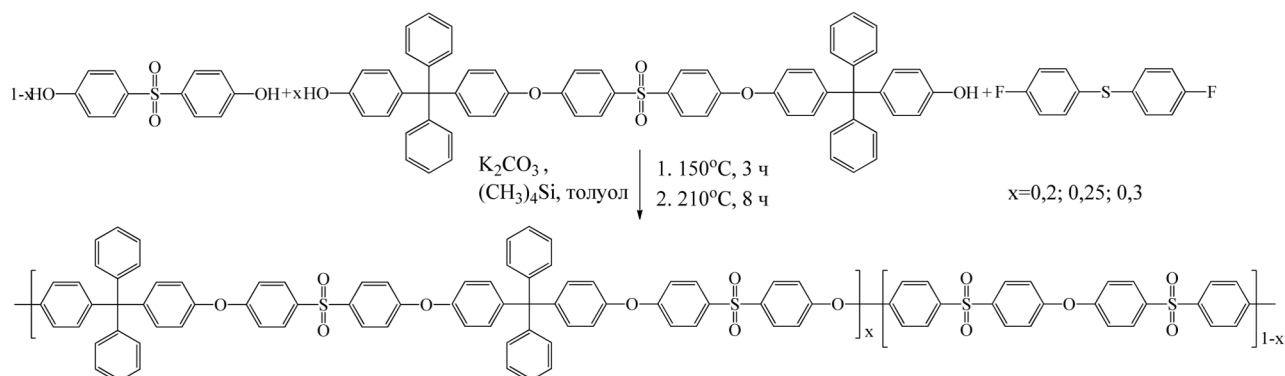
В работе [19] разработали и синтезировали серию фотосшиваемых многоблочных сополимеров полиарилэнэфирсульфона, содержащих высокую плотность четвертичных аммониевых групп в гидрофильном сегменте и фотосшиваемый халконовый фрагмент в гидрофобном сегменте. Гидрофобный олигомерный блок, содержащий халконовый фрагмент, был синтезирован из бис(4-фторфенил)сульфона, 4,4'-дигидроксихалкон, карбоната калия в среде смешанного растворителя из N, N-диметилацетамида и толуола. Синтез гидрофильного олигомерного блока осуществляли из 4,4'-оксибис[2-[(диметиламино)метил]фенола, декафторбифенила, карбоната калия в среде N, N-диметилацетамида.

Анионообменные мембраны, приготовленные из этих полимеров, показали характеристики, превосходящие их статистические сополимерные аналоги, из-за образования хорошо связанных каналов переноса ионов, вызванных разделением гидрофильных и гидрофобных фаз.

В настоящее время большинство исследований анионообменных мембран для щелочных топливных элементов связано с разработкой кватернизованных полимеров, в которых в качестве ионопроводящих групп используют четвертичные аммониевые группы.

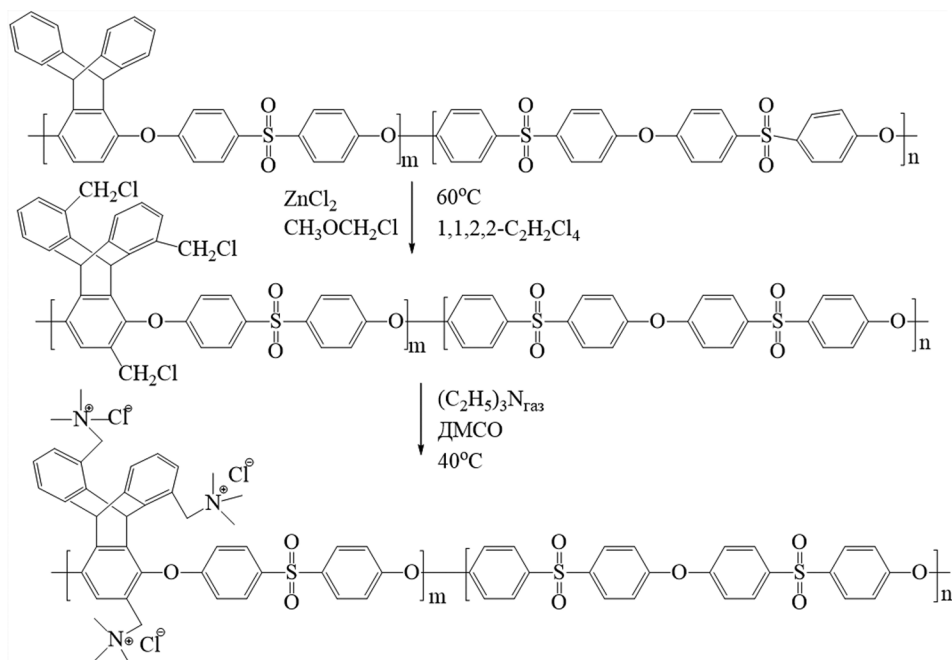
Блок-сополимеры полиариленэфирсульфона, несущие боковые бензил-четвертичные аммониевые группы, были получены многостадийным способом, который включает предварительную поликонденсацию, блок-сополиконденсацию, бромметилирование и реакции Меншуткина [20]. Полученные анионообменные мембраны дают относительно большие значения прочности, что связано с отчетливой микрофазовой морфологией, возникающей в результате кватеринизированных ароматических подвесок и структур блок-сополимера.

В работе [21] был синтезирован новый кватернизованный полиариленэфирсульфон с несколькими фенильными звеньями.



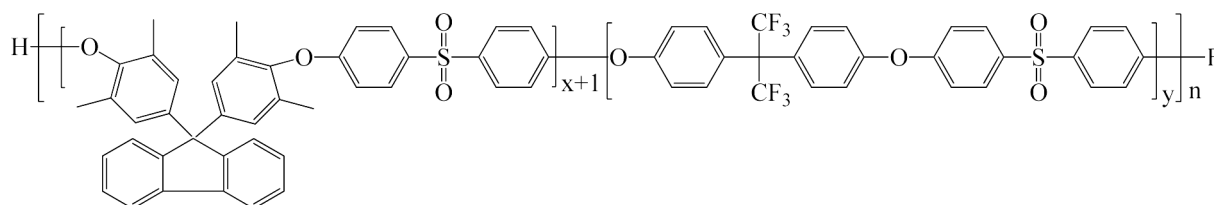
Кватернизованный полиариленэфирсульфон показывает ионообменную емкость 2,46 мэкв/г и хорошую гидроксидную проводимость (66,2 мСм/см). Набухание также подавляется гидрофильными группами и гидрофобными областями высокой плотности, что дополнительно улучшило размерную стабильность.

Ряд полиариленэфирсульфонов, содержащих кватернизованные триптиценовые группы, был получен по реакции хлорметилирования, следующей за процессом кватернизации. Образовавшиеся иономеры растворимы в полярных апротонных растворителях. Мембраны из таких полимеров могут быть получены из раствора. Новые анионообменные мембраны на основе этих иономеров получают путем анионного обмена с гидроксид-ионами [22].



Мембраны имеют низкое поглощение воды и хорошую размерную стабильность, поскольку заряженные группы присоединены к объемным гидрофобным триптиценовым группам. Кроме того, мембраны имеют высокую гибкость и прочность, даже при повышенных нагрузках.

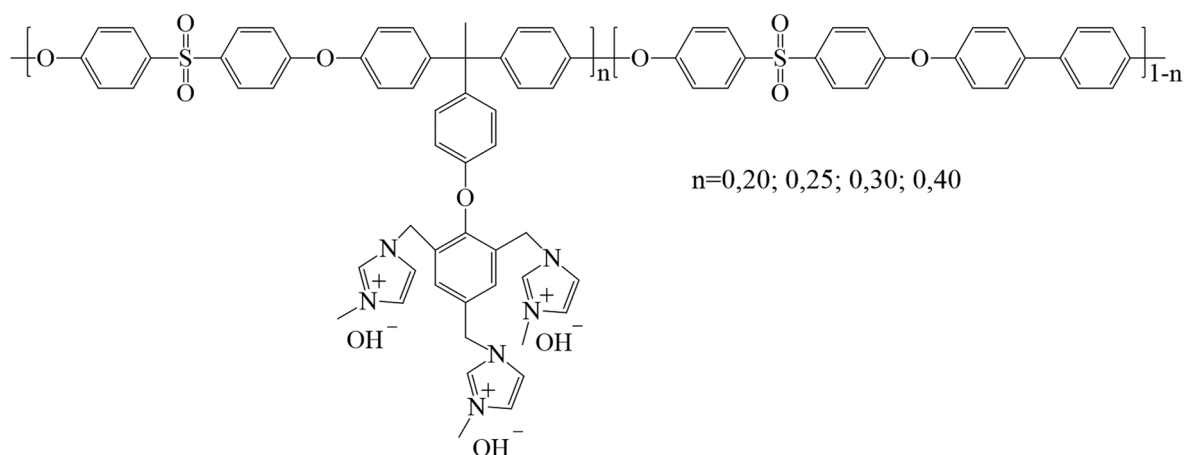
Был успешно синтезирован мультимольный тетраметилбисфенолфлуоренсодержащий полисульфон с гидрофильными сегментами, содержащими флуореновые группы [23–25].



Включение имидазольных групп и варьирование доли гидрофильных сегментов в получаемом сополимере дает возможность достигнуть в мембране микрофазовое разделение между гидрофильной и гидрофобной фазами.

Анионообменные мембраны на основе новых функциональных полиариленэфирсульфонов, содержащих имидазольные, пиридиновые и триалкиламиноновые гидроксидные группы, модифицированные тетрафенилметановыми фрагментами, были получены путем ионизации мембран из хлорметилированного полиариленэфирсульфона с помощью N-метилимидазола, пиридина, триметиламина и триэтиламина с последующим подщелачиванием [26].

Для улучшения свойств полимерных анионообменных мембран [27] был создан класс полиариленэфирсульфонов с боковой цепью, содержащих триимидазольные катионы в боковых феноксифенильных группах.



Мембраны на основе полученных полимеров показывают хорошую щелочную устойчивость с сохранением ионообменной емкости после погружения в 4 М раствор NaOH при 80 °С в течение 336 ч. Кроме того, эти мембраны обладают хорошей размерной стабильностью, а степень их набухания находится в диапазоне 2,5–7,0% при 80 °С.

Ряд анионообменных мембран из полифлуоренилэфирсульфона, содержащих флуоренильные группы, функционализированные третичным гидроксидом сульфония, был синтезирован последовательной поликонденсацией, хлорметилированием, замещением диметилсульфидом и ионным обменом. Они показали отличную растворимость в полярных апротонных растворителях [28].

Новые мономеры для получения протообменных мембран, содержащие две или четыре боковые метоксифенильные группы, были синтезированы бромированием бис(4-фторфе-

нил)сульфона с последующим сочетанием по Сузуки с 4-метоксибензолбороновой кислотой [29]. Методом поликонденсации ароматического нуклеофильного замещения получены сополиариленэфирсульфоны, содержащие метоксифенильные группы на основе соответствующих мономеров. После деметилирования метоксигрупп до реакционноспособной гидроксильной группы соответствующие сульфированные сополимеры с боковой цепью были получены сульфобутилизацией.

Гибкие и прочные мембраны, обладающие хорошей механической прочностью, были получены литьем из раствора всех сополимеров. Сульфированные сополимеры с двумя или четырьмя боковыми сульфобутоксифенильными группами имели высокую протонную проводимость. Мембраны, полученные из новых полиариленэфирсульфонов, демонстрируют сравнительно лучший баланс между протонной проводимостью и набуханием в воде, чем аналогичные полиариленэфирсульфоны, содержащие боковые сульфофенильные группы.

В работе [30] были синтезированы новые алифатические гетероциклы на основе фенолфталеина с добавлением к нему 1-(2-аминоэтил)пиперидина, (*N*-(2-аминоэтил)пирролидин или 4-(2-аминоэтил)морфолин). На основании трех новых мономеров, 4,4'-дифтордифенилсульфона и бифенола разработан новый простой подход к получению новых кардополиариленэфирсульфонов с боковыми циклоаминиевыми боковыми цепями для анионпроводящих мембран

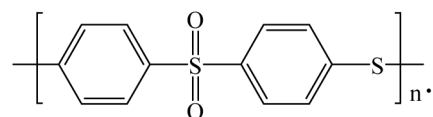
Огнестойкие ароматические полиэфирсульфоны синтезируются путем взаимодействия мономера 2,2-ди-4[4' {1'1'-дихлор-2'-(4"-окси-3",5"-дибромфенил)этиленил} 2'6'-дибромфеноксифенилкарбонат]пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном или же смеси 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и 1,1-дихлор- 2,2-ди(4-оксифенил)этилена (при мольном соотношении бисфенолов от 99:1 до 1:99) с 4,4'-дихлордифенилсульфо-

ном в среде апротонного растворителя диметилсульфоксида или диметилацетамида, при температуре 160—180 °С в присутствии щелочного агента [31—38].

Полиариленсульфидсульфоны

Введение в полифениленсульфид таких шарнирных групп, как кетоновые или сульфоновые может приводить к получению сополимеров с новыми уникальными свойствами: высокими прочностными показателями, огне-, термо- и теплостойкостью, протонной проводимостью, наряду с растворимостью в амидных и хлорированных растворителях [39].

Полиариленсульфидсульфон (ПАСС) в последние несколько десятилетий привлекает все больше и больше внимания. Полифениленсульфидсульфон является аморфным полимером с температурой стеклования ($T_g = 215$ °С) и температурой разложения ($T_d = 490$ °С).



ПАСС можно получить тремя основными способами:

реакцией самоконденсации 4-(4-галогенфенилсульфонил)бензолтиола (галоген: Cl, F); полимеризацией в растворе серы и 4,4'-дигалогендифенилсульфона;

полимеризацией в растворе Na_2S (или гидросульфида натрия) и 4,4'-дигалогендифенилсульфон.

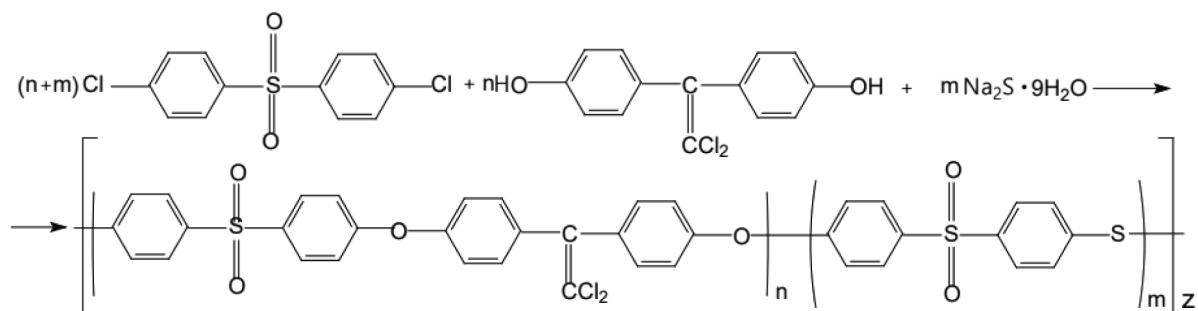
Повторяющееся звено цепи ПАСС состоит из фениленовых групп, сульфоновой группы и тиоэфирной группы. Эта уникальная цепная структура придает ПАСС высокую температуру стеклования, что указывает на высокую устойчивость к высоким температурам. Кроме того, ПАСС показывает хорошую химическую стабильность в наиболее часто используемых растворителях, таких как *n*-гексан, *n*-гептан, этилацетат, метанол, этанол, изопропиловый спирт, *n*-бутанол, диэтило-

вый эфир и толуол [40]. Эти свойства делают его перспективным полимером для изготовления устойчивых к растворителям мембран. Однако устойчивость ПАСС к агрессивным растворителям, таким как тетрагидрофуран, диметилформамид и N-метилпирролидон, недостаточно высока, что ограничивает его широкое применение в качестве мембран. Поэтому очень важно повысить устойчивость ПАСС к растворителям [41].

До настоящего времени промышленный ПАСС синтезировали путем поликонденсации нуклеофильного ароматического замещения между Na_2S и 4,4'-дихлорфенилсульфоном/4,4'-дифтордифенилсульфоном. Реакцию проводили в полярном органическом аминном растворителе (N-метилпирролидоне) при повышенной температуре реакции (примерно 180–230 °С) и давлении в присутствии соли щелочного металла.

В настоящее время разрабатывается новый химический подход к получению высокоэффективного полимера полифениленсульфидсульфона в мягких условиях на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и сульфида натрия (Na_2S) в смеси ионной жидкости (ИЖ) и жидкости цвиттер-ионного (ЦИ) типа при атмосферном давлении [42]. Полимеры с высокой молекулярной массой ($2,5 \cdot 10^4$) и выходом (>99%) были синтезированы в ИЖ/ЦИ в присутствии карбоната натрия и гидроксида натрия при 200 °С в течение 4 ч. Полученный полимер имеет двухступенчатую потерю веса на воздухе: от 350 до 520 °С и выше 520 °С. Процесс при 350–520 °С связывают с разложением сульфонового фрагмента в основной цепи полимера. Вторая деградация выше 520 °С — разложение сульфидной части.

Разрабатываются также методы синтеза статистических сополиэфирсульфидсульфонов (ПЭСС) основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 1,1'-дихлор-2,2'-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия. Синтез ПЭСС с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфидсульфона проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N, N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165–167 °С) по общей схеме:



Разработанный способ позволяет получать ПЭСС, в структуре которых преобладают сульфоновые группы, в результате чего повышается растворимость в диметиламинах. Наличие двух атомов хлора в мономерном звене позволяет получать полимеры с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи дает возможность проводить постполиконденсацию при определенных температурах, а также возможность сшивания полимера в месте раскрытия двойной связи. Это приводит к повышению многих эксплуатационных свойств — термостойкости, механических характеристик [73].

Наиболее широкое применение ПАСС имеет место в качестве протонообменных мембран.

Были разработаны два вида высокотемпературных полиариленэфирсульфонов, содержащих тиоэфирные и бифенильные звенья. Полимеры получали реакцией поликонденсации 4,4'-бис(4-хлорфенилсульфон)бифенила и 4,4'-димеркаптодифенилсульфона (или 4,4'-бис(4-меркаптофенилсульфон)бифенила). Они показали хорошие термические свойства, такие как

относительно высокая температура стеклования 263—282 °С и температура потери веса 5% ($T_{5\%}$) 441—445 °С. Поток воды и скорость удерживания полученных мембран составляли 0,61—2,48 л/м·ч и 89,47—94,91% соответственно [44].

Сополимеры дисульфированного полиэфирсульфидсульфона были получены по реакции взаимодействия бис(4-гидроксифенил)сульфида с сульфированным и несulfонированным бис(4-фторфенил)сульфоном. Гибкие пленки были приготовлены путем литья из раствора. Протонная проводимость сополимеров при 80 °С составляла 0,131—0,198 См/см. Полимер со степенью сульфирования 45% показал оптимизированные благоприятные свойства [45].

Вторым направлением использования ПАСС является оптика.

Разработан высокопреломляющий и прозрачный полиариленсульфидсульфон, содержащий звено пиримидина (или пиридазина). Полимер получали реакцией поликонденсации 4,4'-димеркаптодифенилсульфона и 4,6-дихлорпиримидина (или 3,6-дихлорпиридазина). Они показали хорошую термическую стабильность, такую как температура стеклования 193—202 °С и температура 5% потери веса ($T_{5\%}$) 370—372 °С. Оптическое пропускание полимера при 450 нм выше 81%. Гетероциклическое звено и множественные связи —S— обеспечивают полимеру высокий показатель преломления 1,737—1,743 при 633 нм и низкое двойное лучепреломление 0,003—0,004. Высокие показатели преломления обусловлены высоким содержанием серы и гетероциклических звеньев при сохранении растворимости полимеров в органических растворителях, таких как N-метилпирролидон, диметилформамид и т.д. [46].

Выводы

Таким образом, из рассмотренного выше обзора можно сделать вывод, что на сегодняшний день ведутся обширные разработки

в области серосодержащих ароматических полимеров для изготовления протоно- и анионообменных мембран в топливных элементах. Варьирование протяженности блоков в мультиблок-сополиэфирсульфоне позволяет варьировать характеристики полимерного материала в широком диапазоне свойств. Кроме того, разработаны различные приемы получения мультиблок-сополиэфирсульфонов. Также ведутся разработки высокопреломляющих и прозрачных полисульфонов для применения в оптике. Добиться требуемых свойств полисульфонов позволяет введение новых звеньев и привитых фрагментов в полимерную матрицу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Йохэннинг Ф.** Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. 2012. № 12. С. 40—44.
2. **Dizman C., Tasdelen M.A., Yagci Y.** Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones // Polymer International. 2013. V. 62. N 7. P. 991—1007.
3. **Han G.L.** et al. Fluorene-containing poly (arylene ether sulfone) block copolymers: Synthesis, characterization and application // Journal of Membrane Science. 2014. V. 464. P. 72—79.
4. **Hickner M.A., Herring A.M., Coughlin E.B.** Anion exchange membranes: Current status and moving forward // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2013. V. 51. N 24. P. 1727—1735.
5. **Zhao Z.** et al. Poly (arylene ether sulfone) s ionomers containing quaternized triptycene groups for alkaline fuel cell // Journal of Power Sources. 2012. V. 218. P. 368—374.
6. **Lee K.H.** et al. Highly conductive and durable poly (arylene ether sulfone) anion exchange membrane with end-group cross-linking // Energy & Environmental Science. 2017. V. 10. N 1. P. 275—285.
7. **Weiber E.A., Takamuku S., Jannasch P.** Highly proton conducting electrolyte membranes based on poly (arylene sulfone) s with tetrasulfonated segments // Macromolecules. 2013. V. 46. N 9. P. 3476—3485.
8. **Беляев П.В., Подберезкин Д.А.** Применение топливных элементов с протонообменной мембраной // Вестник науки и образования. 2016. №. 5(17). С. 15—18.
9. **Li Y.** et al. Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly (arylene

- ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes // *Polymer*. 2006. V. 47. N 11. P. 4210—4217.
10. **Takamuku S., Jannasch P.** Multiblock copolymers with highly sulfonated blocks containing di- and tetrasulfonated arylene sulfone segments for proton exchange membrane fuel cell applications // *Advanced Energy Materials*. 2012. V. 2. N 1. P. 129—140.
11. **Titvinidze G.** et al. Proton conducting phase-separated multiblock copolymers with sulfonated poly(phenylene sulfone) blocks for electrochemical applications: Preparation, morphology, hydration behavior, and transport // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22. N 21. P. 4456—4470.
12. **Jung M.S.** et al. Sulfonated poly(arylene sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane fuel cells // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 459. P. 72—85.
13. **Chen Y.** et al. Synthesis and characterization of multiblock semi-crystalline hydrophobic poly(ether ether ketone) — hydrophilic disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes // *Polymer*. 2012. V. 53. N 15. P. 3143—3153.
14. **Assumma L.** et al. Synthesis of partially fluorinated poly (arylene ether sulfone) multiblock copolymers bearing perfluorosulfonic functions // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2015. V. 53. N 16. P. 1941—1956.
15. **Rowlett J.R.** et al. Multiblock poly (arylene ether nitrile) disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes: Part I synthesis and characterization // *Polymer*. 2013. V. 54. N 23. P. 6305—6313.
16. **Mohanty A.K.** et al. Highly fluorinated sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers: synthesis and evaluation of proton exchange membrane properties // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. V. 52. N 8. P. 2772—2783.
17. **Chen Y.** et al. Synthesis and characterization of multiblock partially fluorinated hydrophobic poly (arylene ether sulfone)-hydrophilic disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013. V. 51. N 10. P. 2301—2310.
18. **Pirali-Hamedani M., Mehdipour-Ataei S.** Effect of sulfonation degree on molecular weight, thermal stability, and proton conductivity of poly(arylene ether sulfone)s membrane // *Designed Monomers and Polymers*. 2017. V. 20. N 1. P. 54—65.
19. **He R.** et al. In-situ photocrosslinked hydroxide conductive membranes based on photosensitive poly (arylene ether sulfone) block copolymers for anion exchange membrane fuel cells // *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 556. P. 73—84.
20. **Zhang X.** et al. Block poly(arylene ether sulfone) copolymers bearing quaternized aromatic pendants: Synthesis, property and stability // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 42. P. 26320—26332.
21. **Li S.** et al. A high-performance anion exchange membrane based on poly (arylene ether sulfone) with a high concentration of quaternization units // *Journal of Membrane Science*. 2019. V. 589. P. 117266.
22. **Zhao Z.** et al. Poly(arylene ether sulfone)s ionomers containing quaternized triptycene groups for alkaline fuel cell // *Journal of Power Sources*. 2012. V. 218. P. 368—374.
23. **Han G.L.** et al. Fluorene-containing poly(arylene ether sulfone) block copolymers: Synthesis, characterization and application // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 464. P. 72—79.
24. **Xu P.Y.** et al. Effect of fluorene groups on the properties of multiblock poly (arylene ether sulfone) s-based anion-exchange membranes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. V. 6. N 9. P. 6776—6785.
25. **Xu P.Y.** et al. Fluorene-containing poly(arylene ether sulfone)s as anion exchange membranes for alkaline fuel cells // *Journal of membrane science*. 2014. V. 457. P. 29—38.
26. **Li X.** et al. Synthesis and characterization of anion exchange membranes based on poly(arylene ether sulfone)s containing various cations functionalized tetraphenyl methane moieties // *International journal of hydrogen energy*. 2013. V. 38. N 25. P. 11067—11073.
27. **Wang C.** et al. Synthesis and properties of new side-chain-type poly (arylene ether sulfone) s containing tri-imidazole cations as anion-exchange membranes // *International journal of hydrogen energy*. 2018. V. 43. N 45. P. 20739—20749.
28. **Jang H.** et al. Anion conductive tetra-sulfonium hydroxides poly (fluorenylene ether sulfone) membrane for fuel cell application // *International journal of hydrogen energy*. 2017. V. 42. N 17. P. 12759—12767.
29. **Wang C.** et al. Poly (arylene ether sulfone) proton exchange membranes with flexible acid side chains // *Journal of membrane science*. 2012. V. 405. P. 68—78.

30. **Gong F.** et al. Facile synthesis and the properties of novel cardo poly(arylene ether sulfone)s with pendent cycloaminium side chains as anion exchange membranes // *Polymer Chemistry*. 2017. V. 8. N 29. P. 4207—4219.
31. **Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.** Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор) // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. Т. X. № 1. 2020. С. 46—50.
32. **Пат. РФ. № 2556228C1.** Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М. и др. // Оpubл. 10.07.2015.
33. **Пат. РФ. № 2556230C1.** Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М. и др. // Оpubл. 10.07.2015.
34. **Пат. РФ. № 2556232C1.** Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М. и др. // Оpubл. 10.07.2015.
35. **Пат. РФ. № 2653058C1.** Огнестойкий ароматический полиэфирсульфон / Нелюб В.А. и др. // Оpubл. 07.05.2018.
36. **Пат. РФ. № 2659222C1.** Ароматические полиэфирсульфоны / Султыгова З.Х. и др. // Оpubл. 29.06.2018.
37. **Пат. РФ. № 2683268C1.** Ароматические полиэфиры / Бородулин А.С. и др. // Оpubл. 27.03.2019.
38. **Пат. РФ. № 2697085C1.** Огнестойкие ароматические полиэфирсульфоны / Бажева Р.Ч. и др. // Оpubл. 12.08.2019.
39. **Шахмурзова К.Т.** и др. Синтез и свойства полифениленэфир-сульфидсульфонов // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2017. Т. 8. № 1. С. 59—62.
40. **Liu L.** et al. Preparation and characterization of asymmetric polyarylene sulfide sulfone (PASS) solvent-resistant nanofiltration membranes // *Materials Letters*. 2014. V. 132. P. 11—14.
41. **Yuan S.** et al. New promising polymer for organic solvent nanofiltration: Oxidized poly(arylene sulfide sulfone) // *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 549. P. 438—445.
42. **He D.** et al. The synthesis of poly(phenylene sulfide sulfone) in ionic liquids at atmospheric pressure // *RSC advances*. 2017. V. 7. N 63. P. 39604—39610.
43. **Ялхолоева М.А.** и др. Галогенсодержащие полиэфирсульфонсульфиды / *Материалы XVIII Международной научно-практической конференции*. 2022. С. 395.
44. **Zhang G.** et al. Poly(arylene ether sulfone) containing thioether units: synthesis, oxidation and properties // *RSC Advances*. 2014. V. 4. N 44. P. 23191—23201.
45. **Salahshouri Z.** et al. Preparation and characterization of new types of sulfonated poly(ether sulfide sulfone) for application in fuel cell // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2023. V. 62. N 1. P. 86—98.
46. **Zhang G.** et al. Synthesis of highly refractive and transparent poly(arylene sulfide sulfone) based on 4, 6-dichloropyrimidine and 3, 6-dichloropyridazine // *Polymer*. 2013. V. 54. N 2. P. 601—606.

Материалы специального назначения

УДК 674.816.2

Исследование влияния процесса торрефикации на углеводные компоненты древесины березы и сосны

С.А. Пушкин, А.Н. Грачев, д-р техн. наук, А.А. Макаров, канд. техн. наук,
Р.М. Хазиахмедова, В.Н. Башкиров, д-р техн. наук, С.А. Забелкин, канд. техн. наук

Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ
ВО «КНИТУ») (г. Казань, Республика Татарстан, 420015, Россия)

E-mail: rimmo4ka_0694@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-14-19

Статья поступила в редакцию 12.12.2022

После доработки 29.12.2022

Принята к публикации 08.02.2023

В работе представлены результаты исследования углеводных компонентов торрефицированных в диапазоне температур 200—300 °С образцов древесины березы и сосны. Был проведен анализ моносахаридного состава углеводов, гидролизующих трифторуксусной кислотой. В результате торрефикации уровень всех моносахаридов за исключением глюкозы снижался. Уже при 200 °С количество ксилозы, извлекаемой в результате экстракции трифторуксусной кислоты уменьшилось примерно в два раза по сравнению с контрольным образцом. Увеличение температуры торрефикации до 250 °С привело к уменьшению уровня извлекаемой ксилозы до 1% от массы сухого исходного материала. Отличием изменений моносахаридного состава клеточных стенок сосны от березы служит динамика уровня извлекаемой глюкозы.

В результате торрефикации происходит уменьшение углеводных составляющих, а следовательно, и уменьшение биоразлагаемости древесины, что необходимо учитывать при создании композиционных материалов.

Ключевые слова: торрефикация, термическая модификация, моносахариды, деструкция биополимеров, ксилоза, композиционные материалы, опилкобетон.

Во всем мире в промышленности все большее внимание уделяется экологической составляющей [1, 2]. При планировании создания и модернизации промышленных объектов учитывается их вовлечение

в циркулярную экономику. Циркулярная экономика — это концепция замыкания материальных циклов для улучшения экологии. Во многих отраслях промышленности наблюдается уход от традиционной линей-

ной экономики (создание продуктов, их использование, затем захоронение после срока службы). При переходе к циркулярной экономике одной из главных задач видится уменьшение количества отходов и их переработка, и вовлечение в производственные цепочки на предприятиях, использование возобновляемых ресурсов. Еще один подход при циркулярной экономике — это промышленный симбиоз. Привлекательно если предприятия работают не отдельно друг от друга, а сообща, и отходы одного предприятия становятся сырьем для другого.

Низкокачественная древесина, отходы деревообрабатывающих предприятий, биомасса растений являются одними из основных возобновляемых ресурсов [3, 4]. Конверсия таких ресурсов в различные продукты и топливо — привлекательная идея с экологической и экономической точек зрения.

Однако использование древесной биомассы в качестве наполнителя композиционных материалов [5—10] (например опилкобетона) сопряжено с рядом технологических и организационных трудностей, связанных, в том числе с нестабильностью физических свойств и биоразлагаемостью.

При получении жидких продуктов быстрого пиролиза биомассы интересно предварительно ее обработать для «стирания» различий пород и унификации свойств как исходного сырья, так и образующихся жидких продуктов.

Одним из подходов к решению таких проблем служит предварительная обработка и модификация физико-химических свойств биомассы методом торрефикации. Торрефикация представляет собой мягкий процесс пиролиза в инертной среде в диапазоне температур 200—300 °С, в результате которого лигниноцеллюлозная биомасса приобретает модифицированные свойства [11]. Полимеры клеточной стенки не разрушаются в ходе торрефикации полностью [12], что, в отличие от жестких условий пиролиза, позволяет во многом сохранять и использо-

вать их свойства. Варьируя режимы термообработки, можно сохранять различные комбинации полимеров в зависимости от целей дальнейшего использования биомассы [13]. Таким образом, торрефикация древесины может способствовать повышению эффективности при производстве композиционных материалов и созданию продуктов с новыми свойствами.

Можно отметить, что торрефикация с активной потерей массы начинается около 200 °С. Идет отщепление боковых цепей в молекулах, слагающих целлюлозу и лигнин, распад гемицеллюлоз [14]. Окончательно удаляется влага. При достижении 250 °С масса твердого остатка составляет порядка 70% от массы абсолютно сухой древесины. В процессе удаляются неконденсируемые газы и пары воды. В них содержится 2—3% конденсируемых веществ от массы абсолютно сухой древесины. Жидкие и газообразные продукты торрефикации включают в себя двуокись углерода, окись углерода, уксусную кислоту, метанол и муравьиную кислоту. Образование CO_2 связано с декарбоксилированием. Уксусная кислота образуется в результате отщепления боковых ацетильных групп в целлюлозе. Угарный газ образуется в основном из реакции между CO_2 и поднимающимся паром с пористой поверхности биомассы.

Важной технологической стадией процесса торрефикации является стадия охлаждения. Поскольку при термическом разложении древесины при температурах выше 300 °С процесс переходит в экзотермическую фазу, температурный уровень процесса становится неконтролируемым. Поэтому необходима стадия охлаждения и стабилизация сырья.

Выявлено, что торрефицированная клеточная стенка впитывает воду гораздо хуже по сравнению с неторрефицированной [15]. Можно сделать предположение, что вокруг микрофибрилл образуются хрупкие гидрофобные покрытия, которые их покрывают на некоторых участках, поверхностные слои

микрофибрилл как бы сплавляются между собой. Тем самым микрофибриллы теряют исходную связь между собой и гораздо легче измельчаются вследствие образования хрупких покрытий. Можно предположить, что и аморфные участки целлюлозы участвуют в реакциях образования интермедиата. Возможно, имеет место реакция сшивания цепей, образуются поперечные химические связи между макромолекулами. В результате получается полимер пространственного строения, который после отверждения и покрывает микрофибриллы.

В этом контексте еще больший интерес представляет изучение влияния торрефикации на углеводные компоненты растительного сырья.

В качестве исходного материала для исследований использовалась спелая стволовая древесина сосны (*Pinus sylvestris*) и березы (*Betula pendula*), заготовленная в центральных районах Поволжья.

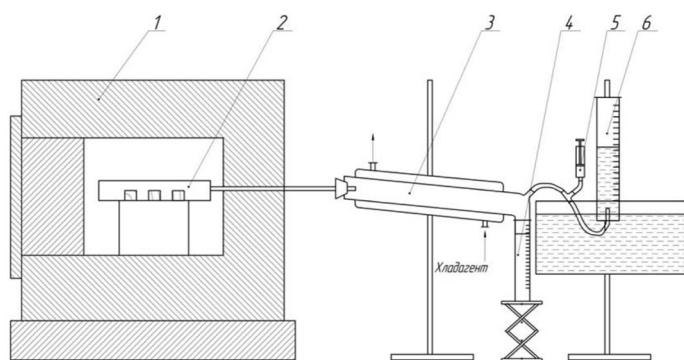
Торрефикация древесины осуществлялась на экспериментальном стенде, представленном на рис. 1, состоящим из муфельной печи 1, реторты 2, конденсатора 3, сборника конденсата 4, газосборника 5 и счетчика газа 6.

Термическая обработка материала осуществлялась следующим образом: навеску образца массой около 20 г, представляющую собой кубики размером 10×10×10 мм, загружали в герметичную реторту и нагревали в муфельной печи со скоростью 7 °С/мин до заданных температур: 200, 225, 250, 300, 500 °С, поддерживаемых в течение 30 мин в изотермическом режиме в среде азота без обдува. Контроль температур осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар, установленных внутри и снаружи реторты. Охлаждение реторты по окончании процесса торрефикации осуществлялось при комнатной температуре в течение получаса. Твердые

продукты, образовавшиеся при торрефикации (рис. 2), взвешивали и собирали в специальные сборники для дальнейшего анализа.

Исходные и торрефицированные образцы древесины подвергались гидролизу в течение часа при температуре 120 °С в 2М ТФУ (трифторуксусная кислота) из расчета 5 мл кислоты на 2 мг образца для извлечения углеводов в виде моносахаридов. Продукты гидролиза были проанализированы с использованием анионообменной хроматографии высокого давления на колонке CarboPac-PA20 (Dionex, США). Детектирование осуществляли с помощью пульс-амперометрического детектора (Dionex, США).

С целью исследования влияния торрефикации на углеводные компоненты растительного сырья был проведен анализ моносахаридного состава углеводов, гидролизующихся ТФУ. В результате действия



а



б

Рис. 1. Установка для получения торрефиката:
а — схема установки; б — общий вид

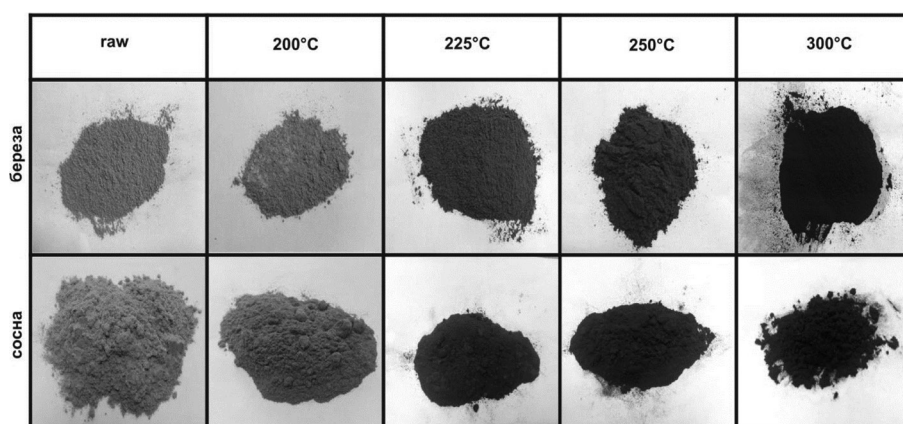


Рис. 2. Внешний вид торрефицированных образцов

трифторуксусной кислоты в раствор высвобождаются углеводы в виде моносахаридов, источником которых служат молекулы гемицеллюлоз, а также аморфные участки микрофибрилл целлюлозы.

Древесина березы, не подвергнутая термообработке, содержала примерно 35% углеводов в составе этой фракции, тогда как древесина сосны только около 27,5%. Торрефикация приводила к заметному снижению количества моносахаридов, извлекаемых в результате действия трифторуксусной кислоты из обеих пород деревьев (рис. 3).

На рис. 4 представлено содержание индивидуальных моносахаридов (мкг), извлеченных из исходной и торрефицированной древесины березы (а) и сосны (б), в расчете на сухую массу исходного сырья и отношение массы индивидуальных моносахаридов, извлеченных из растительного сырья, торрефицированного при разных температурных режимах, к массе тех же моносахаридов, полученных из исходной древесины березы (в) и сосны.

Ключевым моносахаридом, полученным из необработанной древесины березы, была ксилоза (26% от массы и примерно $\frac{3}{4}$ от всех извлеченных углеводов) (см. рис. 4, а). Этот результат находится в соответствии с представлениями о составе клеточных стенок древесины твердых пород, согласно которым основу гемицеллюлозной фракции в такой древесине составляют ксиланы [16, 17].

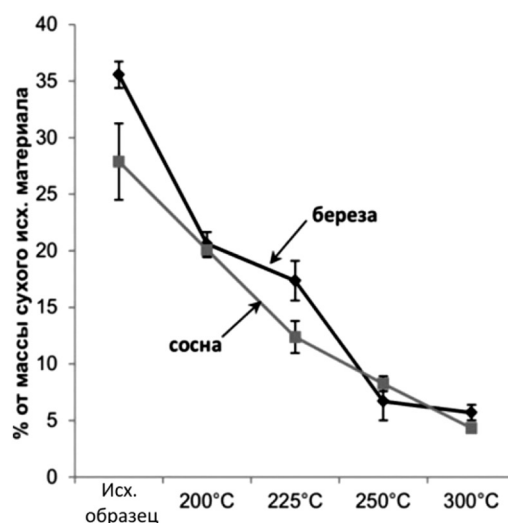


Рис. 3. Содержание сахаров, экстрагируемых ТФУ из исходной и торрефицированной древесины сосны и березы, в расчете на сухую массу исходного сырья

Также из древесины березы, не подвергавшейся термообработке, было получено большее количество глюкозы (6% от массы), происходящей, по-видимому, из аморфных областей целлюлозы. Все остальные моносахариды [18—20] составляли менее 1% от массы исходного материала.

Выводы

В результате торрефикации уровень всех моносахаридов за исключением глюкозы снижался. Уже при 200 °C количество ксилозы, извлекаемой в результате экстракции ТФУ, уменьшилось примерно в два раза по сравнению с контрольным образцом. Увеличение

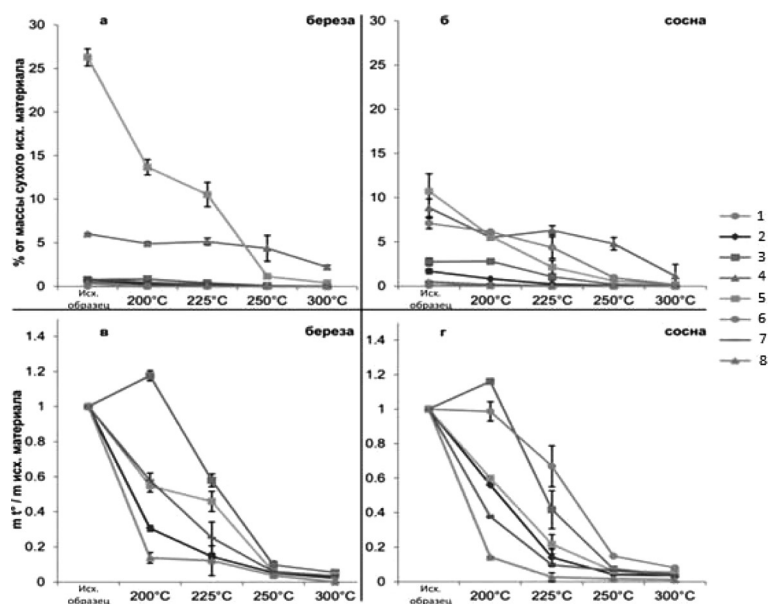


Рис. 4. Содержание индивидуальных моносахаридов (мкг), извлеченных из исходной и торрефицированной древесины березы и сосны: 1 — рамноза; 2 — арабиноза; 3 — галактоза; 4 — глюкоза; 5 — ксилоза; 6 — манноза; 7, 8 — галакто- и глюкуроновые кислоты

температуры торрефикации до 250 °C привело к уменьшению уровня извлекаемой ксилозы до 1% от массы сухого исходного материала. В отличие от уровня ксилозы, содержание глюкозы, извлекавшейся из образцов древесины березы, почти не изменялось при термообработке, сохраняясь на уровне 5% от массы исходного материала.

Состав моносахаридов, извлекавшихся из древесины сосны, был более разнообразным (см. рис. 4, б). Ксилоза, глюкоза и манноза составляли 7–11% от массы исходного образца и вместе составляли примерно 4/5 от всех извлеченных моносахаридов. На долю рамнозы, арабинозы, галактозы, галакто- и глюкуроновой кислот приходилось от 0,5 до 5% от массы исходного образца.

Ксилоза и манноза, широко представленные в ТФУ-экстрактах сосны, отражают состав клеточных стенок древесины мягких пород, гемицеллюлозами в которых одновременно служат ксиланы и маннаны. Так же, как и в случае с березой, количество ксилозы, извлеченное из исходной и обработанной при 200 °C древесины сосны, различаются примерно в два раза. Снижение уровня

ксилозы продолжается до 250 °C после чего стабилизируется на уровне около 1% от массы исходного сырья. Динамика изменения содержания маннозы, экстрагируемой ТФУ, несколько отличается от таковой у ксилозы. В частности, снижение содержания этого моносахарида при увеличении температуры торрефикации с 200 до 225 °C не достоверно. Отличием изменений моносахаридного состава клеточных стенок сосны от березы служит динамика уровня извлекаемой глюкозы. Ее содержание в торрефикатах сосны достоверно снижается при повышении температуры термообработки до 300 °C.

В работе было определено влияние торрефикации древесины березы и сосны на их углеводные компоненты. В результате торрефикации происходит уменьшение углеводных составляющих, а следовательно, и уменьшение биоразлагаемости древесины, что необходимо учитывать при создании композиционных материалов [21–23].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10097, <https://rscf.ru/project/22-73-10097/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phanphanich M. & Mani S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass // *Bioresource technology*. 2011. V. 102 N 2. P. 1246–53.
2. Chen, Wei Hsin et al. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 44. P. 847–866.
3. Ayoub A., Aguda R., Young R. Wood Degradation Studies from Thermal to Chemical // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016. P. 9691–9694
4. Buschow R.W., Cahn M.C., Flemings B., Ilshner E.J., Kramer S., Mahajan and P Veysière (eds.) *The Encyclopedia of Materials: Science*

- and Technology. 2015. Elsevier, Ltd.: Amsterdam. P. 9712—9716.
5. **Андреев А.А.** Ресурсосбережение и использование отходов заготовки и переработки древесного сырья // *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*. 2014. № 10. С. 148—155.
 6. **Хазиахмедова Р.М., Башкиров В.Н., Грачев А.Н.** и др. Термическая модификация лигноцеллюлозного сырья в производстве композиционных материалов // *Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: Мат. VI Международной научно-технической конференции, посвященной памяти проф. В.И. Комарова, Архангельск, 09—11 сентября 2021 года / Мин-во науки и высшего образования РФ, ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова»*. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2021. С. 378—382.
 7. **Валеева А.Р., Сабирзянова А.И., Бикбулатова Г.М., Забелкин С.А.** Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций // *Химия и химическая технология в XXI веке: Мат. XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 17—20 мая 2021 года*. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. С. 240—241.
 8. **Запруднов В.И., Санаев В.Г.** Макроскопические свойства древесноцементных композитов // *Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник*. 2012. № 6 (89). С. 168—171.
 9. **Руденко Б.Д.** Свойства древесно-цементной композиции при использовании прямоугольной стружки // *Лесной журнал*. 2009. № 1. С. 90—94.
 10. **Хазиахмедова Р.М., Грачев А.Н., Башкиров В.Н.** и др. Взаимодействие адгезива с поверхностью субстрата в композиционных материалах на основе лигноцеллюлозного сырья // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021. № 3. С. 58—62.
 11. **Уголев Б.Н.** Экспериментальные исследования влияния наноструктурных изменений древесины на ее деформативность // *Вестник МГУЛ*. 2012. Т. 90. № 7. С. 124—126.
 12. **Campuzano F., Brown R.C., Martinez J.D.** Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 102. 2019. P. 372—409. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>.
 13. **Acharya B., Sule I., Dutta A.** A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2012. N 2 P. 349—369. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0058-y>.
 14. **Bhatia S.C.** Biomass gasification / *Advanced Renewable Energy Systems*, Woodhead, Publishing India. 2014. P. 473—489.
 15. **Cherubini F., Strømman A.H.** Chapter 1 — Principles of Biorefining, in: A. Pandey, C. Larroche, S.C. Ricke, C.-G. Dussap, E. Gnansounou (Eds.) *Biofuels*, Academic Press, Amsterdam. 2011. P. 3—24.
 16. **Mamvura T.A., Danha G.** Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production, *Heliyon*, 6 (2020).
 17. **Xu Z., Kolapkar S.S., Zinchik S.** et al. Bypassing Energy Barriers in Fiber-Polymer Torrefaction // *Frontiers in Energy Research*. 2021. N 9. P. 6451—6460. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.643371>
 18. **Bauen A., Bitossi N., German L.** et al. Sustainable Aviation Fuels Status, challenges and prospects of drop-in liquid fuels, hydrogen and electrification in 13 aviation // *Johnson Matthey Technology Review*, 2020. N 64. P. 263—278. <https://doi.org/10.1595/205651320x1581675601204>.
 19. **Li Q.Y., Faramarzi A., Zhang S.** et al. Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste // *Energy Conversion and Management*, 2020. V. 226. P. 1135—1146 <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113525>.
 20. **Arena U.** Process and technological aspects of municipal solid waste gasification // *A review*, *Waste Manag*, 2012. V. 32 P. 625—639. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>.
 21. **Chen W.H.** A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 44. P. 847—866.
 22. **Nurminen F.** Environmental impacts of torrefied wood pellet production // *Energy*. 2012. V. 475. P. 500—600.
 23. **Kupaei R.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z.** The effect of different parameters on the development of compressive strength of oil palm shell geopolymers concrete Sci // *World J*. 2014.

Сопоставительный анализ результатов гранулометрического анализа порошковых материалов производства ЕС и КНР, применяемых в технологии селективного лазерного плавления

А.Л. Галиновский, д-р техн. наук, Д.А. Мартысюк, Е.Д. Каткова,
О.Г. Кожус, канд. техн. наук, А.И. Долгих, канд. техн. наук

МГТУ им. Н.Э. Баумана (Москва, 105005, Россия)

E-mail: galcomputer@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-20-26

Статья поступила в редакцию 27.12.2022

После доработки 15.02.2023

Принята к публикации 14.03.2023

В статье рассматривается проблема поиска новых поставщиков расходных материалов для технологии селективного лазерного сплавления. Отечественной промышленности сегодня крайне необходима диверсификация производства, расширение коммерческих связей со странами, не присоединившимися к так называемым санкциям. Учитывая высокий научно-технический и инновационный потенциал КНР, в работе было обращено внимание на изготавливаемые порошки различных металлов в данной стране. Предпринята вполне удачная попытка показать, что порошки производства КНР могут быть вполне конкурентоспособны на внутреннем рынке и имеют все шансы быть использованными при производстве изделий методом СЛС. Полученные в статье материалы, касающиеся вопросов гранулометрического анализа порошков, могут стать основой для заполнения базы данных порошковых материалов, используемых в аддитивном производстве, а методика анализа порошков может использоваться при процедурах системы сертификации данных материалов. Полученные данные показали, на примере сравнения базовых информационных параметров, схожесть гранулометрических и морфологических особенностей порошков, иллюстрируя возможность их обоюдного использования при селективном лазерном сплавлении. Экспериментальные исследования проведены с использованием современного сертифицированного и поверенного оборудования. Материалы статьи могут быть полезны инженерам-технологам, внедряющим и использующим на практике аддитивные технологии.

Ключевые слова: аддитивные технологии, порошковые материалы, гранулометрический анализ, морфология частиц, селективное лазерное сплавление, статистика распределения частиц.

Широкое применение аддитивных технологий и, в особенности, селективного лазерного сплавления (СЛС) требует все больших объемов расходных материалов. Сегодня

в значительной степени поставки из стран ЕС и США ограничены, при этом оборудование для СЛС изготовлено именно в этих странах. Каким образом осуществлять эксплуатацию

станков на сегодняшний день — весьма актуальный вопрос для многих научных организаций и предприятий.

Сегодня активно ведутся отечественные разработки в рамках импортозамещения, создаются не только сами станки, но и изготавливаются расходные материалы. Однако увеличение объемов производства и расширение номенклатуры порошков — задача не одного дня и требует помимо прочего временных ресурсов. Резервом остается обращение к нашим партнерам из КНР, где разработки ведутся уже продолжительное время и есть успехи как в обеспечении качества продукции, так и в вопросах достижения необходимых показателей многотоннажности производства.

Западное оборудование весьма требовательно к расходным материалам, в том числе порошкам, а значит применение порошков должно проходить при полном понимании их характеристик. Для этого необходим анализ как гранулометрии, так и морфологии порошков. Если для порошков, поставляемых ЕС уже имелись такие данные, то для порошков производства КНР такой информации до сих пор нет или она требует проверки. Эта задача весьма актуальна в особенности для инженеров-технологов, сопровождающих производство изделий методом СЛС.

Целью работы является сравнительно сопоставительный анализ информативных критериев, позволяющих оценить пригодность порошков производства КНР в установках западного, прежде всего европейского, производства, работающих по методу СЛС. Результаты данной работы позволят принять решение о переходе на другой расходный материал производства КНР.

Необходимо отметить, что полученная информация о параметрах порошков имеет самостоятельное значение для формирования баз данных расходных материалов. Также следует учитывать, что некоторые параметры порошка, например его размер, оказывают значимое влияние на качество формируе-

мой поверхности. Имея такую информацию, можно, хотя и косвенно, оценить и некоторые выходные характеристики поверхностного слоя.

К параметрам, представляющим интерес для сравнения и оценки возможности использования порошка, относятся:

- размер и форма элементов дисперсной фазы;

- содержание в порошке частиц минимального и максимального размера (полидисперсность);

- распределение частиц по размерам; морфология частиц.

Часть из отмеченных параметров можно определить с помощью специальных приборов, что и было сделано в данной работе. В исследовании, в частности, применялся лазерный анализатор частиц Microtrac Bluewave S3500. В основу работы прибора положен метод лазерной дифракции при реализации которого удалось определить распределение частиц по размерам. В соответствии с паспортом прибора его дифракционная система позволяет измерять размеры частиц в диапазоне от 0,02 до 2000 мкм. Обработка полученных измерений выполнялась с помощью программного обеспечения прибора [1, 2].

Для сравнительного анализа использовались порошки одного и того же химического состава, но разных производителей Electro Optical Systems (EOS), Германия, и Intelligence Manufacturing Technology (IMT), Китай. Состав порошков представлен в табл. 1.

Результаты измерений по определению среднего размера частиц порошков IMT и EOS (см. табл. 1) приведены в табл. 2.

Гистограммы объемных распределений частиц порошков приведены на рисунках 1—3.

Помимо полученных данных на анализаторе частиц был выполнен анализ морфологии поверхности, рассчитаны значения коэффициента несферичности, в ходе которых за основную размерную характеристику был принят эквивалентный диаметр. Эквивалентный диаметр рассчитывается как

1. Перечень порошков для гранулометрического анализа

№	Наименование образца	Описание образца (ИМТ)	Описание образца (EOS)
1	Порошок № 1	Алюминиевый сплав AlSi10Mg-0403 (аналог Ак9ч)	AlSi10Mg-0403
2	Порошок № 2	Титановый сплав Ti6Al4V ELI	Ti6Al4V
3	Порошок № 3	Нержавеющая сталь REN-316L	316L
4	Порошок № 4	Полиамид	Полиамид

2. Средние значения размеров частиц исследуемых порошков

№	Наименование образца	Средний размер частиц порошка производства ИМТ (объемное распределение), мкм	Средний размер частиц производства EOS (объемное распределение), мкм
1	Порошок № 1	48,62	42,96
2	Порошок № 2	34,86	38,54
3	Порошок № 3	36,19	38,09
4	Порошок № 4	56,69	59,33

отношение среднего арифметического длины, высоты и ширины частицы [3—5]. Однако необходимо учесть, что измерение высоты частицы является экспериментально трудной задачей, поэтому в данной работе эквивалентный диаметр определялся с помощью формулы:

$$d_{\text{экв}} = \frac{(2a + 2b)}{2},$$

где a — большая полуось эквивалентного эллипса; b — малая полуось эквивалентного эллипса (рис. 4) [6, 7].

Для структурирования перечня исследуемых данных был проведен подсчет значений гранулометрических характеристик по небольшим выборкам гранул из каждого исследуемого образца. (табл. 3)

Для удобства сравнения полученных данных были рассчитаны коэффициенты корреляции площадей поверхностей порошков производства ИМТ и EOS (табл. 4).

Следующим этапом анализа было получение микрофотографий частиц порошков с целью формирования представ-

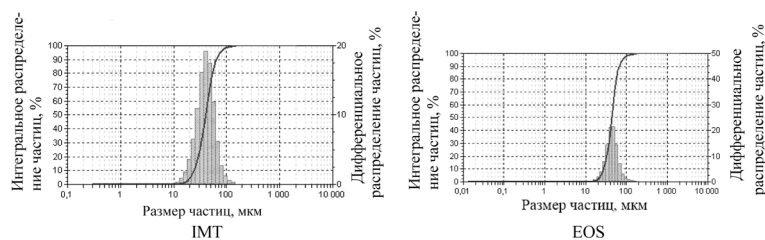


Рис. 1. Объемное распределение частиц для образца порошка № 1 (AlSi10Mg)

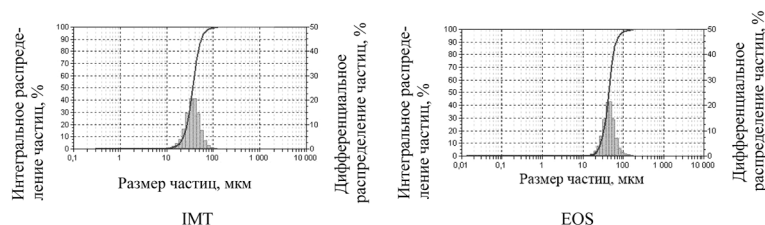


Рис. 2. Объемное распределение частиц для образца порошка № 2

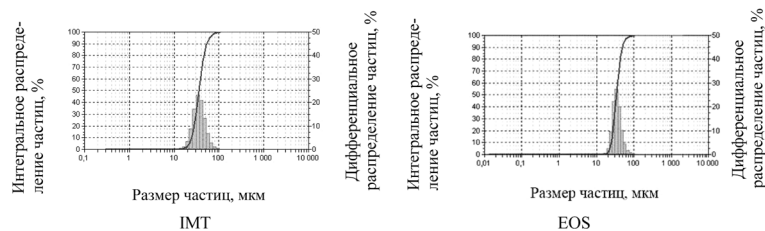


Рис. 3. Объемное распределение частиц для образца порошка № 3 (316L)

лений о форме частиц, строении их граней, блеске, пористости, особенностях структуры и др. Для проведения микроскопических

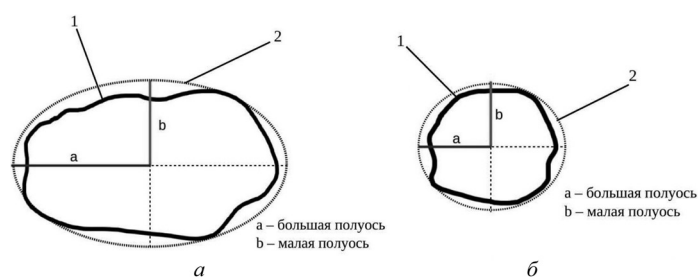


Рис. 4. Геометрические пропорции частиц:

a — малая сферичность (отношение полуосей далеко от единицы); *б* — высокая сферичность (отношение полуосей близко к 1); 1 — контур частицы; 2 — описанная форма (эллипс или сфера)

исследований использовался микроскоп марки Leica S9I.

Несмотря на высокие значения корреляции площади проекции можно отметить, что число дефектных частиц (с сильным отклонением от сферичности, очевидно, слипшиеся частицы) в порошке производства EOS более высокое [8—13].

Очевидно, что порошки европейского производителя склонны к агломерации,

3. Гранулометрические характеристики исследуемых порошков

Номер зерна	Площадь поверхности, μm^2		Площадь проекции, μm^2		Разница значение осей эквивалентного эллипса	
	EOS	IMT	EOS	IMT	EOS	IMT
<i>Порошок № 1</i>						
1	14,563	12,344	12,072	10,932	<1	<1
2	30,194	15,154	20,650	14,121	<2	<1
3	40,191	17,312	31,312	15,417	<2	<1
4	45,345	20,119	34,591	19,483	<2	<1
5	47,936	21,563	39,113	20,112	<3	<1
6	50,409	24,461	48,571	23,941	<2	<1
7	56,325	25,516	51,146	24,611	<1	<2
8	60,655	26,338	56,310	24,773	<3	<1
9	69,608	31,638	67,435	29,779	<1	<1
10	80,123	37,077	78,065	35,833	<3	<1
<i>Порошок № 2</i>						
1	10,773	9,745	9,134	8,213	<1	<1
2	21,381	20,045	19,123	18,468	<1	<1
3	23,745	20,782	20,162	18,921	<1	<1
4	36,490	22,387	31,132	21,421	<1	<1
5	42,175	25,721	40,129	24,233	<1	<1
6	55,845	27,374	52,300	25,901	<1	<1
7	61,654	30,128	59,102	29,158	<1	<1
8	64,982	31,229	61,132	29,722	<1	<1
9	66,175	32,346	64,209	31,327	<1	<1
10	75,284	43,221	68,971	42,884	<1	<1
<i>Порошок № 3</i>						
1	10,421	7,192	10,102	6,331	<1	<1
2	13,981	8,034	13,081	6,937	<3	<1
3	15,490	10,124	15,101	9,175	<1	<1
4	19,294	13,023	19,023	12,395	<1	<1

Окончание табл. 3

Номер зерна	Площадь поверхности, μm^2		Площадь проекции, μm^2		Разница значение осей эквивалентного эллипса	
	EOS	IMT	EOS	IMT	EOS	IMT
5	30,120	19,119	29,812	17,994	<1	<1
6	30,561	25,644	29,124	24,504	<2	<1
7	34,674	30,331	33,991	28,321	<2	<1
8	62,781	33,643	60,301	30,956	<1	<1
9	69,278	40,170	64,193	38,794	<3	<1
10	77,125	51,743	73,743	49,992	<2	<1
<i>Порошок № 4</i>						
1	10,239	7,881	10,125	6,312	<1	<1
2	10,432	9,421	9,612	7,854	<2	<2
3	14,883	10,117	13,207	9,163	<1	<2
4	16,993	13,331	14,631	12,211	<1	<3
5	18,238	17,534	17,892	15,795	<1	<2
6	19,973	18,101	19,503	17,491	<1	<1
7	20,124	19,635	19,762	17,886	<1	<4
8	27,563	21,883	24,182	19,231	<1	<1
9	28,184	22,711	26,991	21,642	<1	<2
10	36,234	24,468	29,945	22,839	<2	<3

нет стабильности формы, а это может снизить показатель его сыпучести и увеличивает вероятность появления дефектов в виде пор при сплавлении. В качестве примера на рис. 5 дефектные частицы отмечены кругами [14, 15].

Аналогичные исследования были проведены и для других марок порошков (рис. 6 и 7).

При исследовании частиц с помощью микроскопии производился отбор только тех из них, кто попадал в поле видимости объектива. Частицы, находящиеся на границе, рассмотрены не были и не участвовали в статистической обработке данных [16–19].

Общие выводы

Подводя итог полученным результатам сравнительно-сопоставительных исследований, можно высказать предположение о возможности замены расходных

4. Коэффициенты корреляции площадей поверхностей исследуемых порошков

Порошок, №	Значение коэффициента корреляции
1	0,99
2	0,94
3	0,95
4	0,93

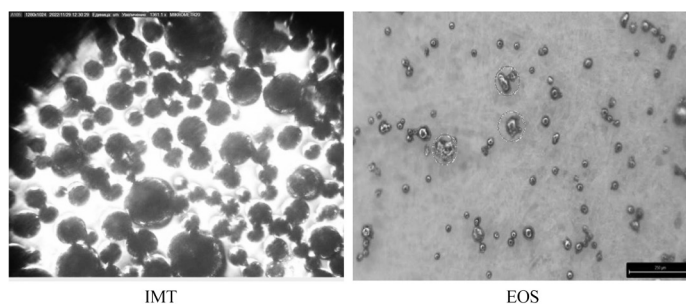


Рис. 5. Микроскопия гранул порошка № 1 (AlSi10Mg), кругами отмечены дефектные частицы

материалов производства компании Electro Optical Systems на аналогичные порошки, произведенные в Intelligence Manufacturing

Technology. Тем не менее окончательная оценка может быть дана только в случае успешных результатов прямых экспериментов при изготовлении образцов методом СЛС. Также необходимо провести и анализ химического состава порошка на предмет соответствия заявленному химическому составу. Следует запланировать изготовление опытной партии образцов, изготовленных по ГОСТ для последующих испытаний на определение физико-механических, химических, технологических свойств. Полученные данные следовало бы разместить в специализированную базу данных, которая бы была востребована у специалистов, занятых внедрением аддитивных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаймович А.И., Смелов В.Г., Кокарева В.В., Сотов А.В. Система менеджмента качества технологий селективного лазерного сплавления отечественных порошковых композиций // Известия Самарского научного центра РАН. 2018. Т. 20. № 6 (86). С. 33—40.
2. Galinovskiy A.L., Kravchenko I.N., Martysyuk D.A. et al. Development of a method for discrete abrasive-liquid ultra-jet diagnostics of materials // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2021. 88—99. 10.52261/02346206_2021_4_88.
3. Galinovskiy A.L., Kravchenko I.N., Martysyuk D.A. et al. Granulometric Analysis of Powder Materials Used for Producing Samples by Method of Selective Laser Melting // Metallurgist. 2022. 66. 10.1007/s11015-022-01377-0.
4. Jamrozik A., Klapiszewski Ł., Strzemiecka B. et al. Additives for Abrasive Materials. 2018. 10.5772/intechopen.74822.
5. Sergeevichev A.V. The Analysis of Destruction of Abrasive Grains During the Grinding of Wood and Wood Materials // Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal. 2015. N 5. P. 7—15.
6. Тарасова Т.В., Подрабинник П.А., Филатова А.А. Гранулометрический анализ порошковых материалов для аддитивного производства. М.: Изд-во МГТУ (СТАНКИН), 2017. 44 с.
7. Вачагина Е.К., Золотонос Я.Д., Мустакимова С.А., Крутова И.А. Определение эквивалент-

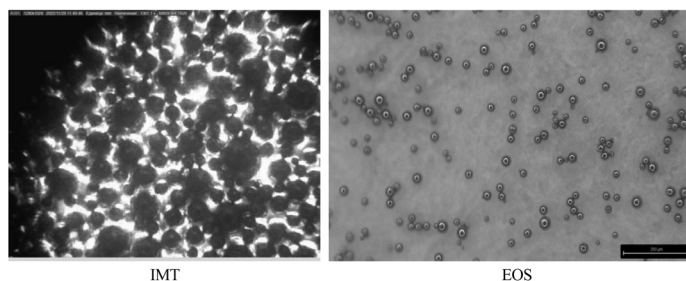


Рис. 6. Микроскопия гранул порошка № 2 (Ti6Al4V)

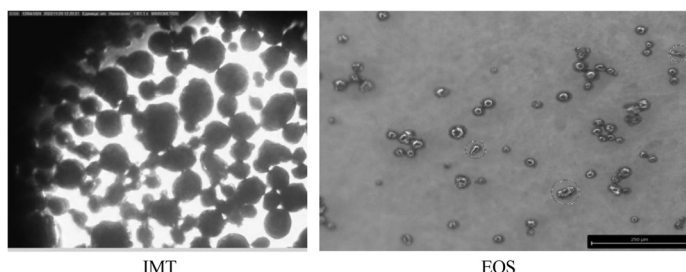


Рис. 7. Микроскопия гранул порошка № 3 (316L)

- ного диаметра винтовых каналов типа «Конфузор-диффузор» // Известия КазГАСУ. 2016. № 4 (38). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-ekvivalentnogo-diametra-vintovyh-kanalov-tipa-konfuzor-diffuzor>
8. Кубанова А.Н., Сергеев А.Н., Добровольский Н.М., Гвоздев А.Е., Медведев П.Н., Малий Д.В. Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий // Чебышевский сборник. 2019. № 3 (71).
 9. Zhang Y., Outeiro J.C., Mabrouki T. On the selection of Johnson—Cook constitutive model parameters for Ti—6Al—4V using three types of numerical models of orthogonal cutting // Procedia CIRP. 2015. V. 31. P. 112—117. DOI: 10.1016/j.procir.2015.03.052.
 10. Kai Liu, Huajun Sun, Yuanliang Tan, Yusheng Shi, Jie Liu, Shaowei Zhang, Shangyu Huang. Additive manufacturing of traditional ceramic powder via selective laser sintering with cold isostatic pressing // Int.J. Adv. Manuf. Technol. 2017. N 3. P. 945—952. DOI: 10.1007/s00170-016-9441-3.
 11. Zhukov I.A., Nikitin P.Y., Vorozhtsov A.B. et al. The use of intermetallic AlxMgy powder to obtain AlMgB₁₄-based materials // Materials Today Communications. 2020. V. 22. P. 100848. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100848.
 12. Yuasa K., Tagami M., Yonehara M. et al. Influences of powder characteristics and recoating conditions on surface morphology of powder bed in metal additive manufacturing // The International Journal

- of Advanced Manufacturing Technology. 2021. 115. DOI: 10.1007/s00170-021-07359-x.
13. **Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В.** Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 10—52.
 14. **Esparza Y., Ngo T., Frascini C. et al.** Effects of additives on the particle morphology and aqueous dispersibility of foam-spray dried cellulose nanocrystal suspensions // Cellulose. 2019. 26. 10.1007/s10570-019-02675-8. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02675-8>
 15. **Kapłonek W., Nadolny K.** Review of the Advanced Microscopy Techniques used for Diagnostics of Grinding Wheels with Ceramic Bond // Journal of Machine Engineering. 2012. V. 12. N 4. P. 81—98.
 16. **Kirchner A., Kloeden B., Weissgaerber T., Kieback B.** Powders for Additive Manufacturing., Conference: WorldPM 2016 — Congress and Exhibition.
 17. **Костиков Е.С., Мясликов В.М., Лобаев А.Н., Краснов Ю.В.** Способ определения эквивалентного диаметра по дисперсным материалам // МНИЖ. 2013. № 11—1 (18). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposob-opredeleniya-ekvivalentnogo-diametra-po-dispersnyh-materialov>
 18. **Eskandari H., Rivera-Diaz-del-Castillo P.** Microscopy Techniques for Additive Manufacturing. 2021. DOI: 10.1016/B978-0-12-819726-4.00071-5.
 19. **Cordova L., Campos M., Tinga T.** Powder Characterization and Optimization for Additive Manufacturing. URL: https://www.researchgate.net/publication/320173091_Powder_Characterization_and_Optimization_for_Additive_Manufacturing
 20. **Егорова О.В.** Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей. С микроскопом на «ты». М.: Техносфера, 2007. 360 с.
 21. **Guerrini G., Fortunato A., Bruzzone A. et al.** Abrasive Grains Micro Geometry: A Comparison between Two Acquisition Methods // Procedia CIRP. 2018. N 67. P. 302—306. DOI: 10.1016/j.procir.2017.12.217.

IV Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (Адгезивы—2023)

IV Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (Адгезивы—2023) состоится 26—28 сентября 2023 г. в НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина, г. Дзержинск Нижегородской области (www.nicp.ru/ru/529/)

В рамках конференции будут обсуждаться вопросы:

современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых и герметизирующих материалов на основе акриловых, уретановых, эпоксидных, силиконовых, тиоколовых и других соединений;

новое в технологии получения и применения адгезионных материалов;

исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для клеев и герметиков;

синтез и модификация свойств отвердителей, наполнителей, пластификаторов и других добавок для получения клеев и герметиков, перспективы их производства, в т.ч. с использованием российского сырья;

современные приборы и методы исследований полимерных адгезионных материалов.

Повышение качества материалов

УДК 691.544

Аэроударный способ механохимической активации вторичного сырья в производстве строительных материалов

И.Н. Кравченко^{1, 2}, д-р техн. наук, М.Н. Ерофеев¹, д-р техн. наук,
С.А. Величко³, д-р техн. наук, А.С. Апатенко², д-р техн. наук, С.В. Абрамов¹

¹Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (ИМАШ РАН) (Москва, 101000, Россия)

²Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева (Москва, 127434, Россия)

³Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (г. Саранск, Республика Мордовия, 430005, Россия)

E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-27-34

Статья поступила в редакцию 10.01.2023

После доработки 15.02.2023

Принята к публикации 16.03.2023

Предложен эффективный аэроударный способ механохимических процессов активации вторичного сырья при производстве строительных материалов. С целью увеличения удельной поверхности вяжущего и ускорения набора прочности быстротвердеющих бетонных смесей создана модель расчета аэроактиваторов на базе нового технологического оборудования активации цемента, песка и отходов производства. Предложенная модель устанавливает зависимость скорости разрушения загрязняющей оболочки частиц от механического воздействия бил и физико-механических характеристик материалов. Для повышения эксплуатационных характеристик аэроактиватора проведены экспериментальные исследования, результаты которых позволили определить рациональные параметры усовершенствованной установки и подтвердить правильность разработанной конструкции.

Ключевые слова: аэроударный способ, аэродинамический активатор, вторичное сырье, механохимические процессы активации, обогащение материалов, рациональные конструктивно-компоновочные параметры, технологическое оборудование.

В отдаленных труднодоступных районах с суровыми климатическими условиями строительство жилья и инфраструктуры не-

возможно без применения активированных местных строительных материалов и технологического оборудования с эффективными

характеристиками. Поэтому разработка нового технологического оборудования применительно к данным условиям должна осуществляться с использованием современных методов математического программирования и автоматизированных средств проектирования на базе многокритериального анализа надежности, производительности и мобильности при сокращении расходов на их функционирование.

Известные методы механохимической активации цемента и сухих смесей достаточно хорошо изучены, подтверждены многочисленными исследованиями и дополнены практическими результатами [1–5], в частности, за счет увеличения тонкости его помола [6]. Однако они используются недостаточно широко из-за отсутствия прикладных методик расчета эффективного малогабаритного оборудования, применяемого в составе строительных комплексов мобильного исполнения. В современном строительстве помол и активация производятся в основном с использованием шаровых, барабанных, вибрационных мельниц и дезинтеграторов для механоактивации сухих строительных смесей и цемента [7–10]. К сожалению, данное оборудование сравнительно материалоемко, энергоемко и малоэффективно, что делает его применение в условиях строительства необоснованным.

В связи с этим успешное решение задач требует соответствующего научного обоснования данных мероприятий по более широкому применению быстротвердеющих бетонов для строительства и восстановления специальных (уникальных) объектов. Их внедрение в состав асфальтобетонных и бетонных заводов, в том числе мобильных строительных комплексов, позволит внести значительный вклад в ускорение научно-технического прогресса, что отражает актуальность данной работы.

Целью исследования является обоснование параметров конструкции рабочих органов и определение рациональных режи-

мов работы малогабаритных активаторов для очистки и механохимической активации цемента и сухих смесей.

В соответствии с поставленной целью определены следующие задачи исследования:

выбор рациональной конструкции рабочих органов активатора цемента и режимов его работы с целью повышения эксплуатационных характеристик;

определение степени механохимической активации путем сравнения фракционного состава исходных и активированных цементов;

исследование физических характеристик быстротвердеющих бетонов, приготовленных на основе активированного цемента;

проведение натурных испытаний разработанной установки активатора.

В качестве инструмента исследований для решения поставленных задач использованы методы системного, статистического и многофакторного анализа, а также математическое и имитационное моделирование [11–13]. Исследования осуществляли с использованием разработанного аэроактиватора цемента, отличительными достоинствами которого являются низкие удельные расходы электроэнергии и уровень капитальных затрат, простота, надежность, компактность и малогабаритность конструкции, низкая металлоемкость и высокая производительность.

Аэроактиватор (рис. 1) состоит из корпуса 1, вертикального вала 2 с дисками 3 и вертикальными стержнями 4. Корпус 1 обрешечен кожухом 5, под которым смонтирован трубопровод 6. На станине модуля установлен насос 7, который подключен входным отверстием к трубопроводу 6, а выходным отверстием — к трубопроводу (на рисунке не показан), подающему охлаждающую жидкость (типа антифриза) в змеевик 8. Температура в аэроактиваторе контролируется датчиком 9.

На основе предложенного аэродинамического активатора [14] смонтирована технологическая линия для производства упрочняющей пластифицирующей добавки УПД-АЦ

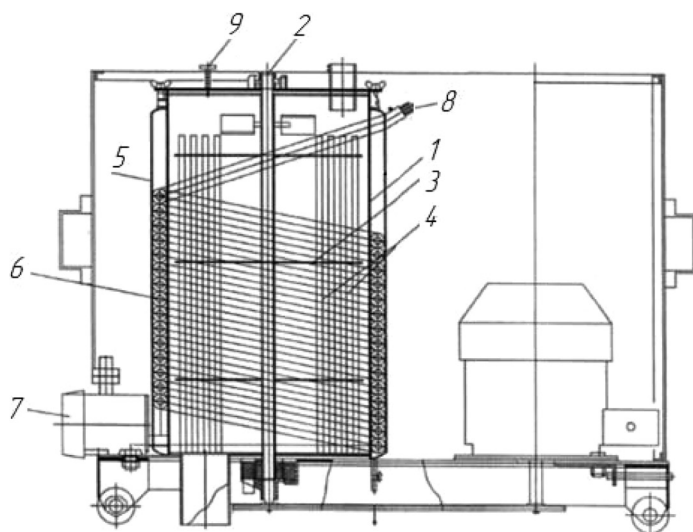


Рис. 1. Схема конструкции опытного образца аэроактиватора цемента:

1 — корпус аэродинамического активатора; 2 — вертикальный вал; 3 — диски; 4 — вертикальные стержни; 5 — кожух; 6 — трубопровод; 7 — насос; 8 — змеевик; 9 — датчик температуры

к цементным смесям (бетоны, растворы, сухие смеси). При этом УПД-АЦ соответствовала требованиям ГОСТ 24211—2008 для повышающей прочности добавки, пластифицирующей IV и водоредуцирующей III групп и представляла собой минеральное вещество, полученное совместным активированием в специально регламентируемых условиях портландцемента ПЦМ 500 и сухого модификатора, включающего органический



Рис. 2. Зависимость тонкости помола цемента от длительности цикла активации:

1 — три рабочие зоны; 2 — две рабочие зоны; 3 — одна рабочая зона

компонент на основе лигносульфонатов. Эффективность применения данной упрочняющей добавки проверена на ряде действующих предприятий по производству товарных бетонов и сухих общестроительных смесей [15, 16].

Степень активации цемента регулировалась посредством изменения величины энергетических воздействий, осуществляемых электронным устройством, смонтированным в зоне помольной камеры.

Выбор рационального количества рабочих зон. При проведении данного эксперимента за варьируемый параметр принимали число рабочих зон активатора. В данном эксперименте измеряли время нахождения цемента в рабочей камере активатора, объем цемента, прошедшего активацию, и тонкость его помола.

В первом опыте число рабочих зон активатора равнялось двум. В последующих опытах количество рабочих зон увеличивалось на единицу до тех пор, пока не будут удовлетворены условия эксперимента.

Общая зависимость тонкости помола от времени прохождения цемента через активатор, варьируемого путем изменения количества рабочих зон, приведена на рис. 2.

Активированный предложенным способом цемент, быстротвердеющие бетоны, приготовленные на его основе, помещались в герметичные упаковки и отправлялись в лабораторию контроля качества материалов для определения степени активации и дальнейших исследований их физико-химических показателей.

Результаты анализа исследований показали, что цемент, помолотый в активаторе с двумя рабочими зонами, отличался крупнодисперсной структурой и не соответствовал требуемым показателям качества тонкости помола цемента — удельной поверхности $4500\text{--}6000\text{ см}^2/\text{г}$.

Выбор рациональной конструкции аэровинта. Варьируемой величиной при проведении

данных экспериментов являлось количество лопастей аэровинта. При проведении опытов измеряли время нахождения цемента в рабочей камере активатора, объем цемента, прошедшего активацию, и тонкость его помола. Вначале использовался аэровинт с двумя лопастями. В последующих опытах число лопастей увеличили до четырех и восьми соответственно. Для этого дополнительные лопасти наваривались непосредственно на участке испытаний.

Зависимость тонкости помола от напора, создаваемого аэровинтом при прохождении цемента через активатор, приведена на рис. 3.

На данном этапе эксперимента можно сделать вывод о том, что цемент, помолотый в активаторе с восемью лопастями, отличается крупнодисперсной структурой и не соответствует требуемым показателям качества тонкости помола цемента — удельной поверхности $4400\text{—}5000\text{ см}^2/\text{г}$.

Анализ полученных результатов показал, что требуемая тонкость помола достигается при рациональном количестве лопастей аэровинта, равном четырем. При количестве лопастей менее четырех значение расчетного напора воздушного потока (расхода воздуха и производительности установки) является недостаточным, а также происходит переизмельчение цемента за счет относительно длительного его нахождения и проникновение его через герметичные уплотнения. При количестве лопастей более четырех наблюдалось интенсивное пыление цемента и нарушение требуемой тонкости помола.

Полученные результаты проведенных экспериментальных исследований по выбору параметров и режимов работы активатора позволили сделать вывод о правильности теоретических выкладок на проектной стадии. Это послужило основанием для применения активатора данной конструкции для проведения натурных испытаний и дальнейших исследований по повышению эксплуатационных характеристик активатора.

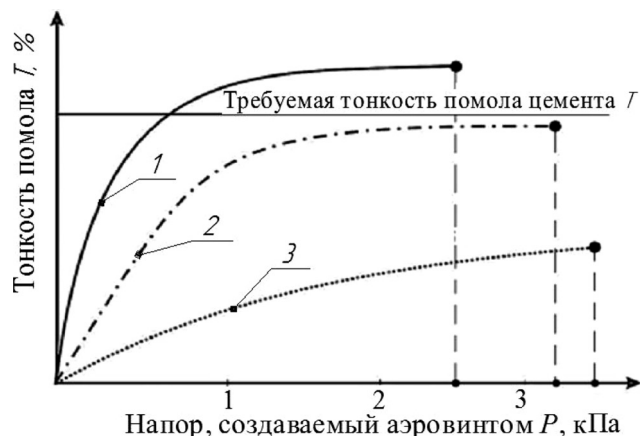


Рис. 3. Зависимость тонкости помола цемента от количества лопастей аэровинта:

1 — две лопасти; 2 — четыре лопасти; 3 — восемь лопастей

Исследования активированного цемента и испытания быстротвердеющего бетона на его основе. Эксперименты по варьированию эксплуатационных характеристик активатора проводили с целью выбора их рациональных значений и достижения требуемой тонкости помола активированных цементов.

Определение тонкости помола цемента производили с применением ситового анализа фракционного состава. При этом тонкость помола T цемента определяли по формуле:

$$T = (m_1/m) \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса цемента, оставшегося на сите, г; m — масса просеиваемой пробы цемента, г.

Данному исследованию подвергались опытные образцы цементов, прошедшие активацию в активаторе при проведении экспериментов по выбору рационального количества рабочих зон и конструкции аэровинта активатора [17]. Результаты экспериментов приведены в табл. 1—3.

Для наглядного изображения полученных данных построены зависимости тонкости помола от количества рабочих зон активатора (рис. 4). Проведенные исследования по определению тонкости помола цемента, активированного в аэроактиваторе с различным количеством рабочих зон методом остатка на сите, показали, что наилучшее измельче-

1. Состав цемента, активированного в активаторе с двумя рабочими зонами

Номер сита	Результаты опыта							
	№ 1		№ 2		№ 3		Среднее значение	
	г	%	г	%	г	%	г	%
10	25,7	2,57	18,2	1,82	20,6	2,06	21,5	2,15
5	72,5	7,25	53,7	5,37	59,2	5,92	61,8	6,18
2	78	7,8	69,3	6,93	65,2	6,52	70,8	7,08
1	105	10,5	60	6,0	65,3	6,53	76,8	7,68
0,5	221,7	22,17	97	9,7	101	10,1	139,9	13,99
0,25	44,4	4,44	26,8	2,68	44,5	4,45	38,6	3,86
0,1	280,3	28,03	521,2	52,12	460,1	46,01	420,5	42,05
Менее 0,1	153,1	15,31	160,3	16,03	162,1	16,21	158,5	15,85
0,08	19,3	1,93	20,5	2,05	22	2,2	20,6	2,06

2. Состав цемента, активированного в активаторе с тремя рабочими зонами

Номер сита	Результаты опыта							
	№ 1		№ 2		№ 3		Среднее значение	
	г	%	г	%	г	%	г	%
10	5,8	0,58	10,3	1,03	5,1	0,51	7	0,7
5	13,7	1,37	15,1	1,51	5,7	0,57	11,5	1,15
2	31,2	3,12	28,7	2,87	25,1	2,51	28,3	2,83
1	32,3	3,23	36	3,6	42,8	4,28	37	3,7
0,5	74,8	7,48	50,7	5,07	60,7	6,07	62	6,2
0,25	24,5	2,45	22,7	2,27	23,1	2,31	23,4	2,34
0,1	120,3	12,03	127,1	12,71	120,5	12,05	122,6	12,26
Менее 0,1	515,1	51,51	573,1	57,31	559,4	55,94	549,2	54,92
0,08	182,3	18,23	136,3	13,63	147,6	14,76	155,4	15,54

3. Состав цемента, активированного в активаторе с четырьмя рабочими зонами

Номер сита	Результаты опыта											
	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5		Среднее значение	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,3	0,03	0,2	0,02	0,2	0,02	—	—	—	—	0,23	0,02
1	2,0	0,2	3,8	0,38	2,9	0,29	—	—	—	—	2,9	0,29
0,5	11	1,1	10,5	1,05	13,3	1,33	221,1	22,11	93,9	9,39	69,96	6,996
0,25	38,6	3,86	29,1	2,91	28,5	2,85	29,9	2,99	29,3	2,93	31,72	3,17
0,1	24,6	2,46	76,6	7,66	49,0	4,9	200,4	20,04	137,6	13,76	97,64	9,7
Менее 0,1	194,6	19,46	160,5	16,05	173,3	17,33	94,7	9,47	143,2	14,32	153,26	15,3
0,08	763,6	76,36	748,7	74,87	756,2	75,62	478,2	47,82	644,5	64,45	678,24	67,8

ние достигается в активаторе, число рабочих зон которого составляет четыре.

Испытания разработанной установки активатора. Для подтверждения правильности аналитических исследований по выбору рациональных параметров аэроактиватора проведены лабораторные испытания, результаты которых заключались в приготовлении и испытании на прочность образцов активированных смесей. В процессе приготовления смесей варьировались следующие параметры: состав приготавливаемых бетонорастворных смесей; число оборотов вала ротора активатора путем изменения вариатором передаточного отношения крутящего момента; объемы пропускаемого через активатор цемента и время его прохождения.

На лабораторной установке приготавливали смеси следующих составов:

контрольный состав (КС) — на основе неактивированного цемента;

состав № 1 — на основе активированного цемента;

состав № 2 — на основе активированной смеси в составе цемента с добавлением 0,3% двуводного гипса от массы цемента;

состав № 3 — на основе активированной смеси в составе цемента с добавлением 3% двуводного гипса от массы цемента.

В процессе испытаний смесей № 1–3 и в начальный период их твердения наблюдалось большое тепловыделение в сравнении с контрольным составом. Этот процесс объясняется увеличением удельной поверхности зерен вяжущего и, как следствие, алюминатной составляющей, обладающей самой высокой экзотермией по сравнению с остальными компонентами цементного клинкера [5, 15]. Из смесей каждого состава были заформованы контрольные образцы раствора.

Результаты испытаний смеси состава № 1 по сравнению с контрольными образцами показали, что прочность смеси на сжатие в первые сутки нормального твердения увеличилась на 48,5%, а на 28 суток — на 28,3% (рис. 5).

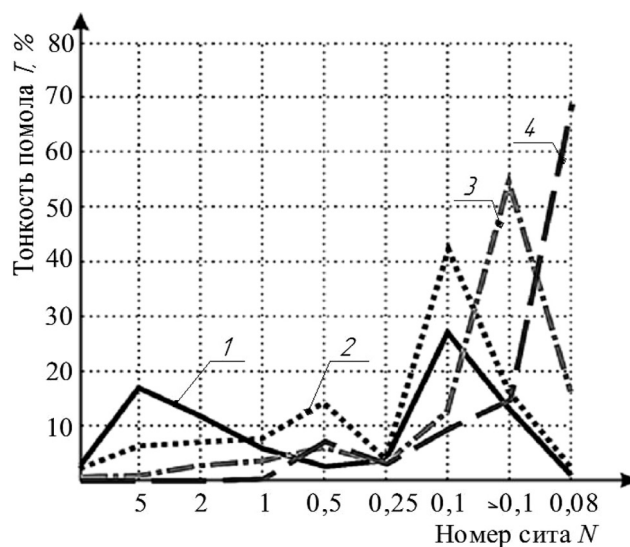


Рис. 4. Зависимость средней тонкости помола цемента от количества рабочих зон активатора: 1 — неактивированный цемент (контрольный состав); 2 — две рабочие зоны; 3 — три рабочие зоны; 4 — четыре рабочие зоны

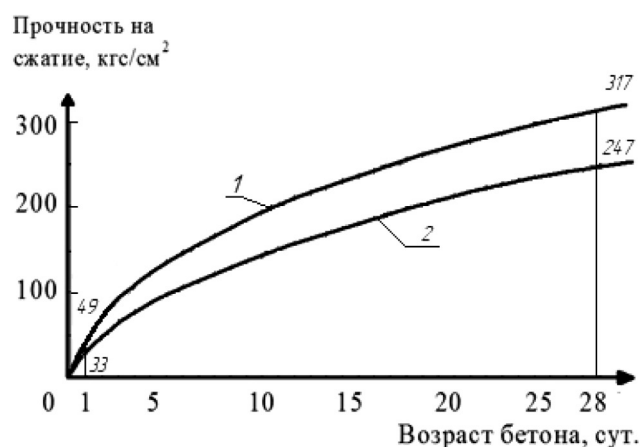


Рис. 5. Результаты сравнения состава № 1 с контрольным образцом: 1 — состав на основе активированного цемента; 2 — контрольный состав

Образцы смеси, полученной на основе активированного цемента, также имели улучшенные показатели по морозостойкости, водонепроницаемости и характеризовались пониженной водопотребностью.

Результаты испытаний смеси состава № 2 с контрольным образцом показали, что прочность смеси на сжатие в первые сутки нормального твердения увеличилась на 31,6%, а на 28 суток — на 25,8% (рис. 6).

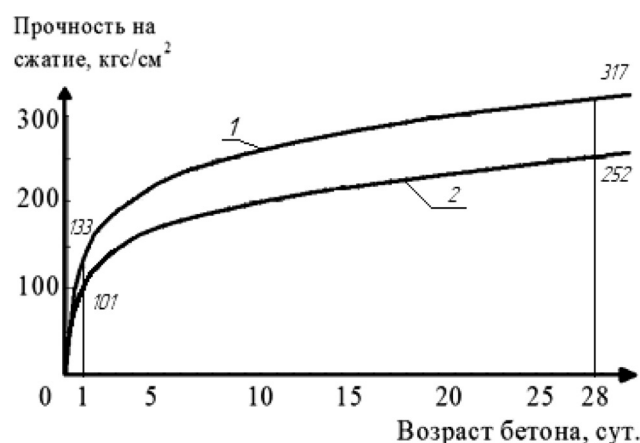


Рис. 6. Результаты сравнения состава № 2 с контрольным образцом:

1 — состав, подвергнутый виброактивации с 0,3% добавкой двуводного гипса от массы цемента; 2 — контрольный состав

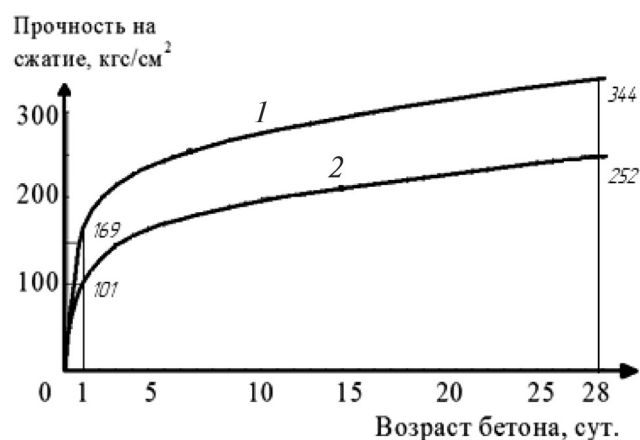


Рис. 7. Результаты сравнения состава № 3 с контрольным образцом:

1 — состав, подвергнутый виброактивации с 3% добавкой двуводного гипса от массы цемента; 2 — контрольный состав

Результаты испытаний смеси состава № 3 с контрольным образцом показали, что прочность смеси на сжатие в первые сутки нормального твердения увеличилась на 67,3%, а на 28 суток — на 36,5% (рис. 7).

Проведенный анализ по показателям эффективности показал, что по сравнению с существующим оборудованием равной производительности разработанный аэродинамический активатор обладает повышенной эффективностью за счет применения ударных центробежных сил, создаваемых лопас-

тями вентилятора, рабочими органами и режущими кромками диска, в которых они установлены. Указанные рабочие органы способны создавать высокие удельные давления при разрушении поверхностного слоя загрязняющих примесей частиц цемента при минимальном износе их поверхностей, что позволяет интенсифицировать механохимические процессы активации строительных материалов при высокой надежности технологического оборудования. Регулирование интенсивности и режима активации осуществляется путем варьирования величинами скорости вращения вала и времени выдержки активируемого материала в рабочей камере.

Выводы

1. Предложенная экспериментальная установка позволила подтвердить достоверность результатов моделирования активации путем варьирования числа рабочих зон, лопастей аэровинта и времени для получения требуемой тонкости помола. Выполненные эксперименты доказали, что предлагаемая новая конструкция активатора обеспечивает повышение прочности быстротвердеющих бетонов в 1,5—2 раза на изгиб (до 6 кг/см²) и в 2,5—3 раза на сжатие (до 106 кг/см²) по сравнению с контрольным составом.

2. Установлено, что использование механохимической активации ускоряет процесс твердения бетонных и растворных смесей в начальный период, повышает на 20—40% проектную прочность бетонов и растворов по сравнению с прочностью контрольного состава при одинаковом расходе цемента, а также сокращает расход цемента до 17% для получения бетонов и растворов, равнопрочных контрольному составу в проектном возрасте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. 2013. № 5. С. 26—29.

2. **Гуринович Л.С., Усов Б.А.** Механохимическая обработка строительных материалов // Экология и строительство. 2015. № 3. С. 22—25.
3. **Алфимова Н.И., Калатоzi В.В., Карацупа С.В.** Механоактивация как способ повышения эффективности использования сырья различного генезиса в строительном материаловедении // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 6. С. 85—89.
4. **Федоркин С.И., Макарова Е.С., Елькина И.И., Когай Э.А.** Механохимическая активация — эффективное направление утилизации вторичного сырья в производстве строительных материалов // Экономика строительства и природопользования. 2018. № 1 (66). С. 154—161.
5. **Федюк Р.С., Мочалов А.В., Лесовик В.С.** Современные способы активации вяжущего и бетонных смесей (обзор) // Вестник инженерной школы ДВФУ. 2018. № 4 (37). С. 85—99.
6. **Шурыгина Н.А., Саркисов Ю.С.** Метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии как способ оценки эффективного воздействия радиационной обработки на активность цементных систем // Всероссийский журнал научных публикаций. 2012. № 2 (12). С. 18—21.
7. **Пат. РФ 1729573.** Центробежная мельница / С.И. Федоркин, Е.В. Кононов, Г.В. Суворов // Оpubл. 30.04.92. Бюл. № 16.
8. **Баранов В.Ф.** Обзор дробильного и измельчительного оборудования основных производителей // Обогащение руд. 2012. № 3. С. 32—38.
9. **Вайсберг Л.А., Сафронов А.Н.** Дробильно-измельчительное оборудование вибрационного действия для переработки сырья и промышленных отходов // Экология и промышленность России. 2019. № 23 (7). С. 4—9.
10. **Вайсберг Л.А., Сафронов А.Н.** О применении вибрационной дезинтеграции для переработки различных материалов // Обогащение руд. 2018. № 1 (373). С. 3—11.
11. **Горлушкина Н.Н.** Системный анализ и моделирование информационных процессов и систем. СПб: Университет ИТМО, 2016. 120 с.
12. **Федоткин И.М.** Математическое моделирование технологических процессов. М.: КД Либроком, 2018. 416 с.
13. **Овчинникова О.Ф.** Современные средства имитационного моделирования производственных систем // Вестник современных исследований. 2019. № 1.13 (28). С. 121—124.
14. **Кравченко И.Н., Федоров А.О., Тростин В.П.** Моделирование конструкции аэродинамического активатора для обогащения местных строительных материалов при производстве высококачественных бетонов // Строительные и дорожные машины. 2020. № 6. С. 17—26.
15. **Сленьков В.А., Минаков Ю.А., Кононова О.В.** Эффективность применения пластифицирующих добавок в производстве тяжелого бетона // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2—1.
16. **Кудрявцева В.А.** Инновационные направления в сфере производства строительных материалов // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2012. № 2 (3). С. 24—28.
17. **Kravchenko I., Erofeev M., Fedorov A.** Research of Mechanochemical Processes of Activation of Building Materials by Air-Impact Method // E3S Web of Conferences. 2021. V. 304. P. 02009.

УДК 544.02; 544.03

Влияние УФ-излучения на деградацию композитов на основе полиэтилена низкой плотности с биоразлагаемыми добавками

М.В. Подзорова^{1,2}, канд. хим. наук, И.А. Варьян^{1,2}, Ю.В. Тертышная^{1,2}, канд. хим. наук, Н.Н. Колесникова², канд. хим. наук, А.А. Попов^{1,2}, д-р хим. наук, З.Р. Абушахманова^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (Москва, 117997, Россия)

²ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук» (Москва, 119334, Россия)

E-mail: mariapdz@mail.ru

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-35-43

Статья поступила в редакцию 25.11.2022

После доработки 12.01.2023

Принята к публикации 10.03.2023

В данной статье исследованы пленочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с содержанием 10–50% (мас.) натурального каучука (НК) и полилактида (ПЛА) при воздействии на них ультрафиолетового излучения с различной длиной волны. Установлено, что добавка натурального каучука способствует началу разрушения материала ПЭНП/НК при длине волны 254 нм, при этом в структуре 100% полиэтилена изменений не происходит. Анализ влияния длины волны 365 нм в течение 500 ч на композиции ПЭНП/ПЛА показал, что происходит снижение теплофизических характеристик и на ИК-спектрах значительно меняются интенсивности характеристических полос.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, натуральный каучук, полилактид, полимерные композиции, фотолитическая деградация.

Свойства полимеров изменяются со временем из-за различных физических, химических, термических факторов и их сочетаний [1–3]. В последние годы повышенный интерес вызывает оценка срока службы полимерных материалов, подвергающихся воздействию факторов окружающей среды. Эта проблема заключается в изменении физических и химических свойств материалов после воздействия таких факторов, как ультрафиолетовое излучение, влажность и температура. Деградация вызывает резкие изменения

в структуре, которые влияют на механические свойства полимерных материалов [4, 5].

Неразлагаемый характер синтетических полимеров, наряду со строгими экологическими законами и нормативными актами, вынудили промышленность искать другие экологически чистые и биоразлагаемые полимерные материалы [6, 7].

В результате колоссального производства и потребления синтетических полимеров, например, полиэтилена, полипропилена, встает вопрос не только влияния данных

полимеров на окружающую среду, но и разработка материалов на их основе со способностью к ускоренному разложению.

Одним из агрессивных факторов окружающей среды является ультрафиолетовое излучение. Основные реакции, происходящие при фотооксодеструкции полиэтилена, хорошо изучены в некоторых исследованиях [8–10]. Основным механизмом деструкции является реакция цепного расщепления в аморфной фазе [11, 12], куда кислород легко диффундирует. Результатом фотодеструкции полиэтилена является случайное расщепление цепи и фотоокисление, которые приводят к вторичной кристаллизации и образованию различных продуктов разложения, таких как карбоновые кислоты, кетоны и альдегиды [13, 14].

В связи с тем, что полиэтилен является одним из наиболее используемых полимеров, крайне важно изучить возможность придания ему свойств ускоренного разложения. Одним из вариантов может быть добавка биоразлагаемого полимера.

Одним из биоразлагаемых полимеров, который активно изучается и привлекает к себе всеобщее внимание, является полилактид (ПЛА) благодаря хорошей биосовместимости и экологичности [15–17]. Однако основными недостатками ПЛА являются его высокая хрупкость, низкая ударная вязкость и невысокая термическая стабильность, таким образом все эти факторы ограничивают его применение в промышленности [18], поэтому разработка композиций ПЭНП/ПЛА достаточно перспективна.

Также для ускоренного разложения полимерного материала в качестве второго компонента смеси возможно использование каучука. Натуральный каучук (НК), эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК) и бутадиенитрильный каучук (БНК) обладают уникальным сочетанием прочности, гибкости, биосовместимости и биоразлагаемости [19–23].

В работе [24] отмечается, что важным свойством, необходимым для производства термоусадочной пленки, является кристаллизация полимера в процессе растяжения, поскольку эта кристаллизация контролирует усадку готового продукта (пленки). Выдающиеся свойства невулканизированного натурального каучука также включают кристаллизацию, вызванную деформацией, в процессе растяжения. Авторы предлагают в качестве термоусадочной пленки использовать композицию ПЭНП/НК [25].

Как уже было сказано выше, одним из агрессивных факторов окружающей среды является ультрафиолетовое излучение. Достаточно обширно представлено исследование фотолитической деструкции ПЛА в работах [26–31]. Но в связи с тем, что производство традиционных пластмасс все еще на высоком уровне, важно оценить, насколько та или иная биоразлагаемая добавка влияет на деструкцию всей смеси на основе, например, полиэтилена низкой плотности.

Влияние натурального каучука на стойкость к УФ-излучению полимерной матрицы практически не изучено, поэтому в данной работе основной целью является исследование влияния ультрафиолетового излучения на полимерные материалы на основе полиэтилена с натуральным каучуком и полилактидом.

Объектами исследования были полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, марка 15803-020 ОАО «Нефтехимсэвилен», Россия), натуральный каучук (НК, марка SVR-3L, Вьетнам), содержащие 10, 20, 30, 40, 50% (мас.) НК. Все исследуемые в статье смеси готовили на смесительной установке Plasticorder PLD-651 (Brabender, Германия) в атмосфере аргона (ГОСТ 10157–79) при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ и частоте вращения ротора 30 об/мин. Пленочные образцы получали на гидравлическом прессе ПРГ-10 (ООО «ВНИР», Россия) при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ и давлении 80 кгс/см^2 на целлофановой подложке с последующей закалкой

в воде при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. В результате были получены образцы пленок круглой формы диаметром 7 см и толщиной (120 ± 10) мкм.

Так же были исследованы смеси ПЭНП (марка 15803-020, ОАО «Нефтехимсэвилен», Россия) с ПЛА (4032D, NatureWorks, США) с изменяющимся в широких пределах составом. Содержание ПЛА в полимерной матрице составляло 10, 20, 30, 40, 50% (мас.). Смеси готовили перемешиванием на Plasticorder PLD-651 (Brabender, Германия) в течение 5 мин при температуре 180°C . Также для получения пленок использовался гидравлический пресс ПРГ-10 (ООО «ВНИР», Россия), температура прессования 180°C , давление 80 кгс/см^2 с последующим быстрым охлаждением. В результате были получены образцы пленки круглой формы диаметром 7 см и толщиной (100 ± 10) мкм.

Степень кристалличности и температуру плавления образцов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10°C/мин и массе образца $(10 \pm 0,1)$ мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{\text{кр}}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{\text{кр}}(\%) = 100 \times \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{\text{кр}}$ — степень кристалличности; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, полученная экспериментально; $\Delta H_{\text{пл}}^*$ — теплота плавления идеального кристалла (для полилактида $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93,1 \text{ Дж/г}$ [31], полиэтилена — $\Delta H_{\text{пл}}^* = 293 \text{ Дж/г}$ [33]).

Измерения температурных характеристик проводили в среде аргона с использованием термогравиметрического анализатора TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария). Все образцы нагревали от 25 до 600°C со скоростью нагрева 20°C/мин .

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos Bruker (Германия) при $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600 \text{ см}^{-1}$

в отраженном свете методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Устойчивость образцов к фотодеградационной изучалась с использованием источника ультрафиолетового излучения VL-6. LC от компании Viber Lourmat (Франция). Длина волн составляла 254 и 365 нм. Выбор длины волны 254 нм основан на литературных источниках, как ускоренный метод испытаний [34]. Испытание при 254 нм — 250 ч (для композиций ПЭНП/НК), 365 нм — 500 ч (для композиций ПЭНП/ПЛА).

Полиолефины — это высокомолекулярные гидрофобные полимеры, которые не подвергаются разложению под воздействием абиотических и биотических факторов. Было показано, что УФ-облучение полиэтилена в течение 16 дней перед инкубацией в почву на 10 лет способствовало выделению $<0,5\%$ углерода по массе по сравнению с необлученным полиэтиленом, который произвел $<0,2\%$ CO_2 за этот же период [35].

Фотодегградация включает в себя естественную способность большинства полимеров к постепенной реакции с атмосферным кислородом в присутствии света. Механизм фотодегградации включает в себя поглощение ультрафиолетового света, которое затем приводит к образованию свободных радикалов. Затем происходит процесс автоокисления, что приводит, в итоге, к распаду полимера. Считается, что нестабильность полиолефинов наблюдается за счет наличия примесей (карбонил и гидропероксидных групп), которые образуются в процессе изготовления или переработки полиолефиновых продуктов.

Добавление наполнителя в полимерную матрицу приводит к значительным изменениям морфологии композитного материала и макромолекулярной подвижности пограничных слоев, что в перспективе может повлиять на деструкцию материала в целом. В работе [36] было показано, что с увеличением содержания НК в ПЭ-матрице проис-

1. Теплофизические характеристики смесей ПЭНП/НК до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм) в течение 250 ч

Состав композиций, % (мас.)	$T_{пл},$ °С (ПЭНП) $\pm 0,1$ °С	$\chi_{кр},$ % (ПЭНП) $\pm 0,5\%$	$T_{пл},$ °С (ПЭНП) $\pm 0,1$ °С	$\chi_{кр},$ % (ПЭНП) $\pm 0,5\%$
			После 250 ч	После 250 ч
100ПЭНП	108,0	25	107,5	27
90ПЭНП/10НК	106,8	20	105,2	28
80ПЭНП/20НК	106,4	22	105,4	29
70ПЭНП/30НК	105,7	21	104,7	24
60ПЭНП/40НК	105,4	23	104,2	26
50ПЭНП/50НК	105,2	15	103,2	19

ходит более равномерное рассеивание доменов при уменьшении их размеров.

В результате исследования смесей ПЭНП/НК воздействия УФ-облучения с длиной волны 254 нм в течение 250 ч установлено, что происходит изменение свойств композиций. Температура плавления ПЭНП в смесях снижается на 1,5–2 °С, степень кристалличности ПЭНП при этом увеличивается практически на 4–8%, что может быть связано с процессом окисления полиэтилена, изменением в кристаллической структуре и разрушении аморфной части за счет наличия НК в смеси (табл. 1). Характеристики чистого ПЭНП не подверглись значительным изменениям, что свидетельствует о стойкости данного полимера к УФ-излучению.

В этой работе полиэтилен и его композиты до и после разного времени воздействия ультрафиолетового излучения были проанализированы с помощью метода ИК-спектроскопии, который является одним из основных спектральных методов исследования химической структуры.

ИК-спектры МНПВО композиций ПЭНП/НК, содержащих 30 и 50% (мас.) НК, до и после УФ-облучения ($\lambda = 254$ нм, 250 ч) даны на рис. 1. Установлено, что изменения происходят в структуре обоих полимеров. На ИК-спектрах можно выделить

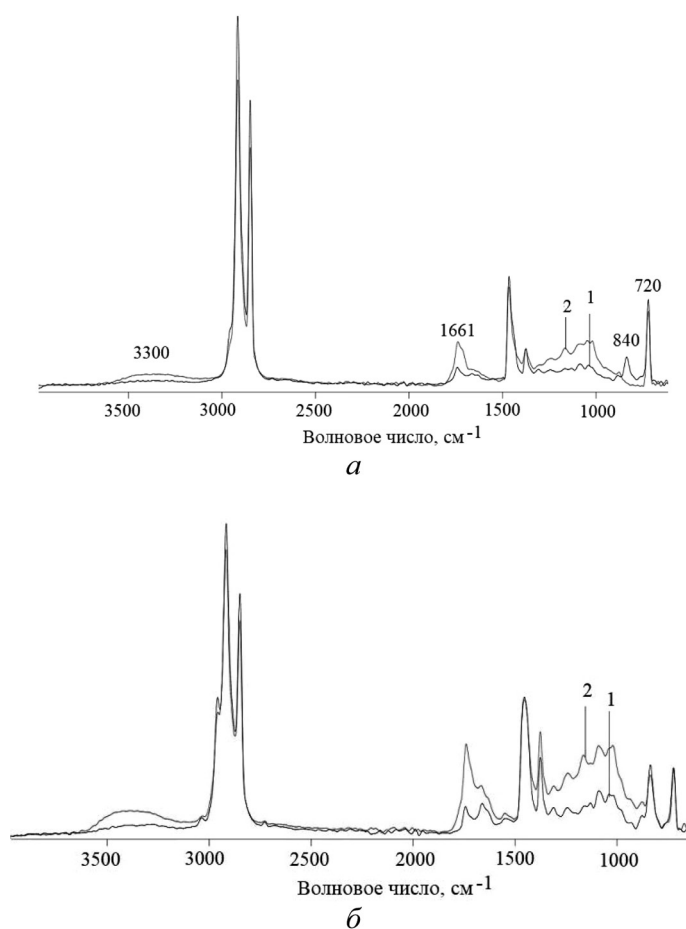


Рис. 1. ИК-спектры (МНПВО) образца 70ПЭНП/30НК (а) и 50ПЭНП/50НК (б) до (1) и после (2) воздействия 250 ч УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм)

области, относящиеся к колебаниям винильной группы ($-\text{C}=\text{C}$), это диапазон от 1000 до 900 см^{-1} , пики карбонильной группы ($-\text{C}=\text{O}$) в диапазоне от 1800 до 1500 см^{-1} и пики гидроксильной группы ($-\text{OH}$) в диа-

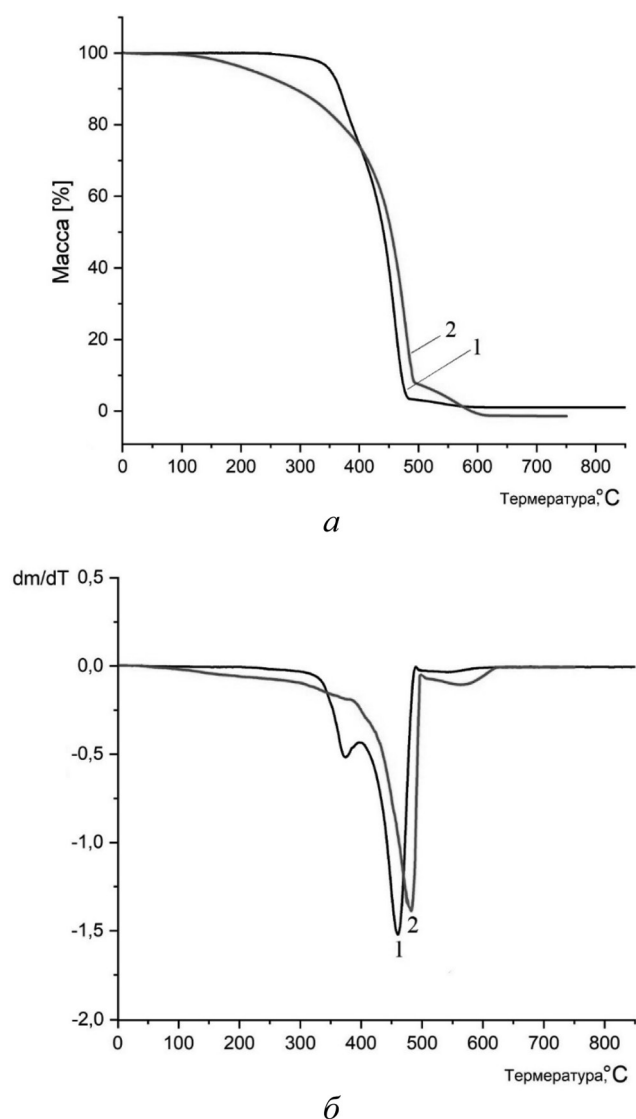


Рис. 2. ТГА (а) и ДТГ (б) образца 70ПЭНП/30НК до (1) и после (2) воздействия 250 ч УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм)

пазоне от 3600 до 3100 см^{-1} . Область 1660—1640 см^{-1} относится к деформационным колебаниям N—H и C—N амидных групп. Одной из структурных полос натурального каучука является 840 см^{-1} , относящаяся к C—H — внеплоскостному деформационному колебанию группы $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$. Уменьшение данной полосы после облучения свидетельствует о разрушении НК.

Воздействие УФ-излучения отражается и на термостабильности композиций. В качестве примера представлены кривые ТГА и ДТГ композиции с 30% (мас.) НК в смеси

(рис. 2). Согласно результатам эксперимента, после воздействия УФ-излучения ускоряется процесс потери массы. На рис. 2, б в исходном образце отчетливо видны два пика около 355 и 460 °C, относящиеся к T_{max} разрушения НК и ПЭНП соответственно. Необходимо отметить, что воздействие УФ-излучения меняет пик НК, который практически пропадает, в то время как пик ПЭНП смещается к 470 °C, что может быть связано с разрушением аморфной фазы и увеличением доли кристаллической.

Как было сказано ранее, ПЛА является потенциальным кандидатом для широкого применения в различных областях промышленности. Смеси ПЭНП/ПЛА являются перспективными за счет подверженности ПЛА ускоренному разрушению под влиянием агрессивных факторов окружающей среды [28, 33, 34]. Так как испытания композиций ПЭНП/ПЛА при воздействии длины волны 254 нм проводились ранее [27, 28], то было интересно провести анализ воздействия длины волны 365 нм — более приближенной к реальным условиям.

В процессе изучения композиций ПЭНП/ПЛА при воздействии длины волны 365 нм в течение 500 ч отмечается снижение теплофизических характеристик не только ПЛА, но и ПЭНП (табл. 2). Температура плавления ПЛА снижается на 3—4 °C, степень кристалличности — на 5%.

Изменения термических свойств фиксируются также методом ТГА (рис. 3). На рис. 3, б композиции 70ПЭНП/30ПЛА присутствует два пика: ПЛА — 350 °C и ПЭНП — 455 °C. УФ-излучение значительно влияет на термостабильность композиции. Температура разрушения ПЛА снижается на 50 °C, что свидетельствует о разрушении как аморфной, так и кристаллической части ПЛА. У ПЭНП, как и в случае образцов ПЭНП/НК, T_{max} возрастает практически на 15 °C. В то же время смещение пика разрушения ПЭНП свидетельствует о разрушении аморфной части полимера. Несмотря на то, что по данным ТГА

2. Теплофизические характеристики смесей ПЭНП/ПЛА до и после действия УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм) в течение 500 ч

Состав композиций, % (мас.)	$T_{пл}$, °С (ПЭНП/ПЛА) $\pm 0,1$ °С	$\chi_{кр}$, % (ПЭНП/ПЛА) $\pm 0,5\%$	$T_{пл}$, °С (ПЭНП/ПЛА) $\pm 0,1$ °С	$\chi_{кр}$, % (ПЭНП/ПЛА) $\pm 0,5\%$
			После 500 ч	После 500 ч
90ПЭНП/10ПЛА	105,7/164,5	20/43	105,0/163,4	18/40
80ПЭНП/20ПЛА	104,5/164,2	19/41	103,4/162,7	18/39
70ПЭНП/30ПЛА	103,8/163,4	21/50	102,5/162,0	19/47
60ПЭНП/40ПЛА	103,5/163,6	21/51	102,3/161,7	18/47
50ПЭНП/50ПЛА	103,4/163,9	19/52	102,0/161,3	16/46
100ПЛА	165,3	45	161,1	40

ПЭНП имеет более высокую температуру деформации, в нем начинается процесс фотоокисления.

Как и в случае с образцами ПЭНП/НК, контроль химической структуры до и после облучения производили методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре ПЛА (рис. 4, а) наблюдаются два пика 2995 и 2945 см^{-1} , которые относятся к асимметричным и симметричным колебаниям группы $-\text{CH}_3$ соответственно [37], а также полосы поглощения 1182, 1128, 1079 и 1042 см^{-1} , которые называют «пятипалостью», наблюдающейся в сложноэфирных соединениях. Вышеуказанные полосы соответствуют асимметричным колебаниям $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}(-\text{CH}_3)$, симметричным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ и $-\text{CH}_3$ соответственно [38].

После воздействия ультрафиолета $\lambda = 365$ нм заметно, что интенсивность характеристических полос поглощения ПЛА, например, 755 и 870 см^{-1} , принадлежащих кристаллической и аморфной фазе соответственно, снижается. Полоса спектра 720 см^{-1} , которая соответствует структурному фрагменту $-\text{CH}_2-$, указывает на присутствие полиэтилена в смеси. После УФ-облучения интенсивность этой полосы возрастает, что может свидетельствовать об увеличении вклада в ИК-спектр доли ПЭНП после разрушения матрицы ПЛА. Также на ИК-спектрах ПЛА и в смесевых композициях заметно измене-

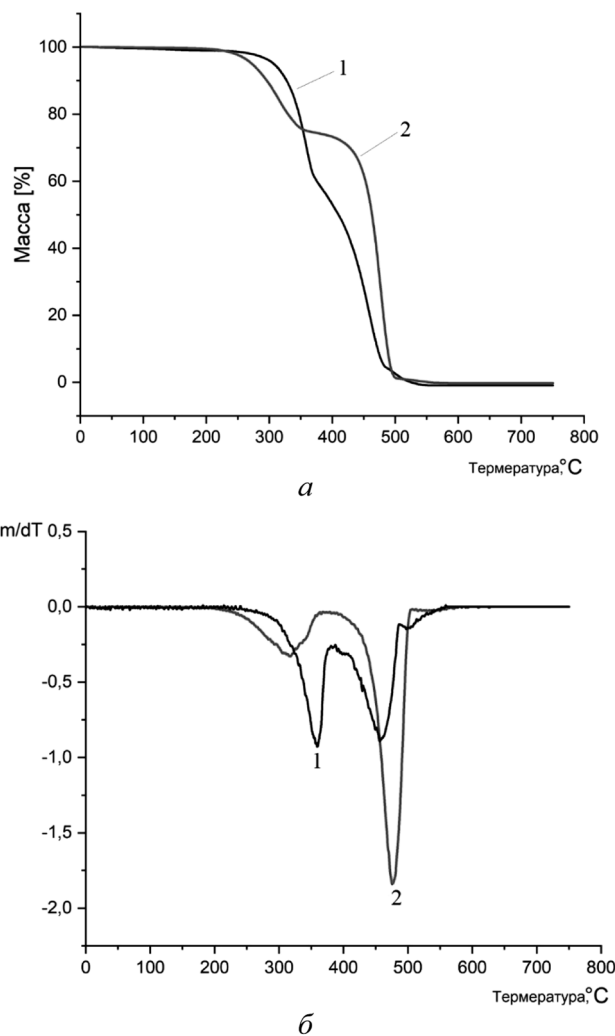


Рис. 3. ТГА (а) и ДТГ (б) образца 70ПЭНП/30ПЛА до (1) и после (2) воздействия 500 ч УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм)

ние в области 1700–1500 см^{-1} , появляется полоса 1657 см^{-1} , относящаяся к колебаниям

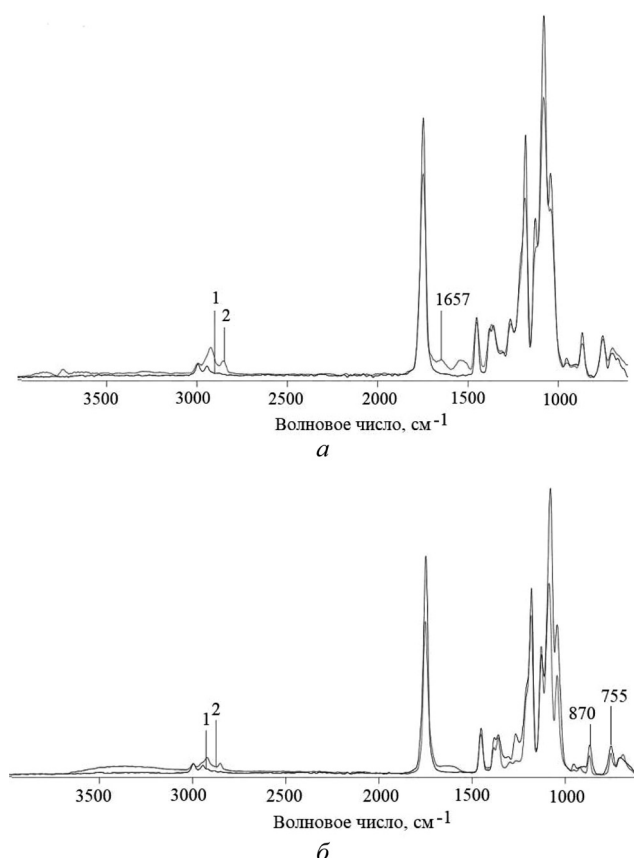


Рис. 4. ИК-спектры (МНПВО) образца 100ПЛА (а) и 70ПЭНП/30ПЛА (б) до (1) и после (2) воздействия 500 ч УФ-излучения ($\lambda = 365$ нм)

винильной группы, образующейся вследствие фотодеградации ПЛА. При воздействии УФ-излучения отмечается усиление интенсивности области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, а также появление пиков 3742 и 3820 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям образующихся одиночных ОН-групп и —ОН , связанных с другими группами [34].

Выводы

В данном исследовании рассмотрены процесс фотодеградации смесевых композиций ПЭНП/НК и ПЭНП/ПЛА. Установлено, что НК и ПЛА, которые активно подвергаются действию УФ-излучения, могут ускорять процесс разрушения ПЭНП. Показано, что на начальном этапе происходит разрушение НК или ПЛА, а затем это влечет разрушение материала в целом. Эти данные под-

тверждаются методом ИК-спектроскопии — отмечается изменение характеристических полос компонентов смесей, и методом ДСК: наблюдаются изменения в теплофизических характеристиках. Например, в композициях ПЭНП/НК происходит повышение степени кристалличности за счет более активного разрушения НК, а в смесях ПЭНП/ПЛА отмечается снижение величины $\chi_{кр}$ в связи с более значительным разрушением кристаллической фазы в матрице ПЛА, что и приводит к начальной стадии разрушения матрицы ПЭНП и материала ПЭНП/ПЛА.

Согласно результатам исследования можно заключить, что при УФ-облучении в образцах ПЭНП/НК и ПЭНП/ПЛА сначала разрушаются биоразлагаемые компоненты: НК и ПЛА, а затем матрица ПЭНП.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование. Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White J.R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect // *Comptes Rendus Chimie*. 2006. V. 9. P. 1396—1408.
2. Fairbrother A.W., Hsiang C.H., Jae H.K. et al. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. V. 165. P. 153—160.
3. Tertyshnaya Y., Levina N., Popov A. et al. Hydrolytic destruction of agrofiber made of natural polymers // *Fibre Chemistry*. 2019. V. 51. N 2. P. 117—120.
4. Avossa J., Paolesse R., Di Natale C. et al. Electrospinning of polystyrene / polyhydroxybutyrate nanofibers doped with porphyrin and graphene for chemiresistor gas sensors // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. N 2. P. 280.
5. Tabassum R., Kant R. Recent trends in surface plasmon resonance based fiber-optic gas sensors utilizing metal oxides and carbon nanomaterials as functional entities // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020. V. 310. P. 127813.
6. Muthuraj R., Misra M., Mohanty A.K. Studies on mechanical, thermal, and morphological character-

- istics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers // *Biocomposites*. 2015. P. 93—140.
7. **Siddharth M.B., Purabi B., Amit K., Vimal K.** Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low-density polyethylene [LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite // *Composites Science and Technology*. 2019. V. 71. P. 54—61.
8. **Fayolle B., Richaud E., Colin X., Verdu J.** Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state // *Journal of Materials Science*. 2008, V. 43. P. 6999—7012.
9. **Jabarin S.A., Lofgren E.A.** Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene // *Journal of Applied Polymer Science*. 1994. V. 53. P. 411—423.
10. **Roy P., Surekha P., Rajagopal C., Chourdary V.** Degradation behavior of linear low-density polyethylene films containing prooxidants under accelerated test conditions // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. V. 108. P. 2726—2733.
11. **Roy P.K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C.** Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. P. 1033—1039.
12. **Ojeda T., Freitas A., Birck K.** et al. Degradability of linear polyolefins under natural weathering // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. P. 703—707.
13. **Gardette M., Perthue A., Gardette J.L.** et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. P. 2383—2390.
14. **Heacock J.F., Mallory F.B., Gay F.P.** Photodegradation of polyethylene film // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1968. V. 6. P. 2921—2934.
15. **Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V.** Degradation of polylactide — polyethylene binary blends in soil // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. T. 92. № 6. C. 767—774.
16. **Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Podzorova M.V.**, et al. Thermal properties and dynamic characteristics of electrospun polylactide / natural rubber fibers during disintegration in soil // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1058
17. **Kaynak A.R., Erdogan A.R.** Mechanical and thermal properties of polylactide / talc microcomposites: before and after accelerated weathering // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. V. 27. P. 812—822.
18. **Bhasney S.M., Patwa R., Kumar A., Katiyar V.** Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly (lactic acid): a promising candidate for food packaging // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. V. 134. N 41. P. 45390.
19. **Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O.** The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical properties of PLA/NR and PLA / ENR blends // *Energy Procedia*. 2013. V. 34. P. 888—897.
20. **Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y.** Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology // *Polymer Testing*. 2014. V. 37. P. 94—101.
21. **Talbamrung T., Kasemsook C., Sangtean W.** et al. Effect of Peroxide and Organoclay on Thermal and Mechanical Properties of PLA in PLA/NBR melted blend // *Energy Procedia*. 2016. V. 89. P. 274—281.
22. **Varyan I.A., Mastalygina E.E., Kolesnikova N.N., Popov A.A.** Analysis of stress—strain characteristics of composite films based on polyethylene polymers with natural rubber // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1909. P. 020226.
23. **Bijarimi M., Ahmad S., Rasid R.** Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid) / epoxidized natural rubber blends // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2014. V. 46. N 4. P. 338—354.
24. **Mahaprama S., Poompradub S.** Preparation of natural rubber (NR) latex / low density polyethylene (LDPE) blown film and its properties // *Polymer Testing*. 2011. V. 30. P. 716—725.
25. **Tsuji M., Shimizu T., Kohjiya T.** TEM studies on thin films of NR and polychloroprene crystallized under molecular orientation. II. Highly prestretched thin films // *Polymer Journal*. 2000. V. 32. P. 505—512.
26. **Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y.** Enzymatic degradation of poly(l — lactic acid): Effects of UV irradiation // *Journal of Polymers and the Environment*. 2006. V. 14. P. 239—248.
27. **Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V.** Effect of UV irradiation on the structural and dynamic characteristics of polylactide and its blends with polyethylene // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2020. V. 14. P. 167—175.
28. **Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Popov A.A.** Impact of UV treatment on polylactide—polyethylene film properties // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. V. 1032. P. 012011.

- ference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. P. 012043.
29. **Li Y., Qiu S., Sun J.** et al. A new strategy to prepare fully bio-based poly(lactic acid) composite with high flame retardancy, UV resistance, and rapid degradation in soil // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 428. P. 131979.
 30. **Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Koh J.J.** et al. Bend, twist, and turn: first bendable and malleable toughened PLA green composites // *Advanced Functional Materials*. 2020. V. 30. P. 2001565.
 31. **Huang Y., Zhang C., Pan Y.** et al. Effect of NR on the Hydrolytic Degradation of PLA // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 9. P. 943.
 32. **Lim L.T., Auras R., Rubino M.** Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2009. V. 33. P. 820—852.
 33. **Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V.** Degradation of polylactide — polyethylene binary blends in soil // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. N 6. P. 767—774.
 34. **Olewnik — Kruszkowska E., Koter I., Skopin-ska-Wisniewskab J.** et al. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. V. 311. P. 144—153.
 35. **Haines J.R., Alexander M.** Microbial degradation of high molecular — weight alkanes // *Applied Microbiology*. 1974. V. 28. P. 1084—1085.
 36. **Mastalygina E., Varyan I., Kolesnikova N.** et al. Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability // *Polymers*. 2020. V. 12. N 2. P. 437.
 37. **Weng Y.X., Jin Y.J., Meng Q.Y.** et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate — coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions // *Polymer Testing*. 2013. V. 32. P. 918—926.
 38. **Lantano C., Alfieri I., Cavazza A.** et al. Natamycin based sol-gel antimicrobial coatings on polylactic acid films for food packaging // *Food Chemistry*. 2014. V. 165. P. 342—347.

Требования к статьям для журналов, включенных в Перечень ВАК

Обязательное указание в каждой статье:

- УДК
- Название статьи
- Аннотация
- Ключевые слова
- Информация об авторах: ученая степень, наименование организации
- E-mail
- Наличие пристатейных библиографических списков у всех статей в формате, установленном журналом из числа предусмотренных действующим ГОСТом

Аннотации статей, ключевые слова, полная информация об авторах должны быть указаны на русском и английском языках.

Информация

УДК 621.923

Особенности разрушения пористых материалов

В.А. Скрыбин, д-р техн. наук*Пензенский государственный университет (г. Пенза, 440026, Россия)**E-mail: vs_51@list.ru*

DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-7-44-48

Статья поступила в редакцию 21.08.2022

После доработки 15.12.2022

Принята к публикации 09.02.2023

В статье рассмотрены вопросы особенности разрушения пористых материалов, показаны основные типы разрушения порошковых материалов, приведена схема межчастичного контакта, нагруженного внешней силой, рассмотрено влияние пористости на механизм разрушения.

Ключевые слова: пористые материалы, разрушение, пористость, внешняя сила.

Широкое внедрение порошковых материалов в производство ставит перед порошковым материаловедением как одну из важнейших задач изучение механизма разрушения этих материалов. В процессе пластической деформации металл упрочняется: прочность его растет, а пластичность снижается, и при большой степени деформации происходит разрушение в результате возникновения и роста микротрещин, их слияния и, в конечном итоге, развития магистральной трещины до полного разрушения тела и образования новых поверхностей раздела — изломов. Строение изломов отражает механизм и кинетику процесса разрушения и определяется кристаллической структурой металла, его состоянием, технологией получения и условиями деформирования материала. Для изучения строения изломов используют методы фрактографического анализа [1].

Многообразие структур реальных металлов приводит к многообразию вариантов реализации процессов разрушения. Согласно существующим классификациям разрушение может быть хрупким, квазихрупким и вязким, а по структурному признаку транскристаллитным, т.е. проходящим по телу зерна, или интеркристаллитным — по границам зерен. Так как указанные признаки могут встречаться в любом сочетании, то выделяют шесть основных типов разрушения: скол, квазискол, ямочное, вязкое межзеренное, хрупкое межзеренное, межячеистое.

Как хрупкое, так и вязкое разрушение начинается с зарождения трещин, а затем происходит пластическая деформация у их вершин и рост трещин. Различие хрупкого и вязкого разрушения заключается в том, что при хрупком разрушении величина пластической зоны в устье трещины мала, а при вязком разруше-

нии велика, а сама трещина затупляется у своей вершины. Вязкое разрушение происходит с малой скоростью, а хрупкое — с большой.

При больших пластических деформациях в компактных материалах на первом этапе происходит образование и рост зародышей трещин. До некоторых пор трещины остаются устойчивыми и для их дальнейшего роста необходимы дополнительные пластические деформации. Вторая стадия начинается с момента, когда в результате слияния дислокаций трещина достигает критического размера и теряет устойчивость. Дальнейшее разрушение идет лавинообразно. Одновременно может происходить «залечивание» дефектов. Соотношение образования и исчезновения дефектов определяется природой металла, температурой деформирования, схемой напряженного состояния, степенью деформации. Интенсивность разрушения зависит от скорости образования и «залечивания» микродефектов.

Механизм деформации и разрушения пористых порошковых материалов отличается от механизма разрушения компактных материалов в первую очередь тем, что в компактных материалах пористость развивается в процессе деформирования, а в пористых имеется до начала деформации [76]. Кроме того, в отличие от литых сплавов, в порошковых материалах формируется два типа границ: меж- и внутричастичные, резко различающиеся по чистоте. Поры, межчастичные границы, различного рода включения являются структурными дефектами, которые уменьшают сечение металла, являются концентраторами напряжений и выступают в роли очагов разрушения. Наличие пор в материале приводит к перераспределению в нем напряжений и деформаций и, как следствие, к смене механизма разрушения. Появление микротрещин в порошковых изделиях, изготовленных из смесей порошков, может происходить за счет их структурной неоднородности, которая возрастает с усложнением состава.

При деформировании упрочнение пористого тела происходит за счет увеличения плотности и упрочнения твердой фазы. В твердой фазе деформационное упрочнение обусловлено теми же физическими явлениями, что

и в компактном материале. В каждом элементе объема пористого тела развитие дислокационной структуры происходит по тем же законам. Однако в отличие от компактного материала разные микрообъемы пористого тела находятся в различных структурных состояниях из-за сильной неоднородности напряжений и деформаций. В пористом теле уже при низких напряжениях в области межчастичного соединения происходит локальная пластическая деформация. Поэтому при изучении пористых материалов применяют метод усреднения, согласно которому пористое тело рассматривают состоящим из двух фаз (твердой и пор), равномерно распределенных по объему тела.

Систему межчастичного контакта двух частиц представляют в 3-мерном пространстве (рис. 1) [2, 3]. Ось x перпендикулярна плоскости сечения. Внешний контур сечения образован дугами радиусом R и одной дугой радиусом r , с центром на оси y . Геометрия модели характеризуется параметром:

$$m = M/R.$$

Параметр M , характеризующий относительную высоту межчастичного контакта, изменяется от 0 до 1. При наличии внешних растягивающих напряжений $\sigma_{\parallel}$ в направлении оси z в материале частиц возникают внутренние напряжения, приводящие к пластической деформации в области, прилегающей к межчастичному соединению. Увеличение внешней нагрузки включает в пластическую деформацию другие объемы. С уменьшением размера межчастичного контакта деформация в области межчастичного соединения растет. Разрушение порошкового материала происходит при тем меньшей макропластической деформации, чем меньше размер межчастичного соединения, т.е. чем больше пористость.

Для компактных металлов основным законом, исходя из которого производят расчет зависимости истинные напряжения — истинные деформации, является закон постоянства объема металла до и после деформации. При деформировании пористых материалов объем изменяется: при сжатии уменьшается, а при растяжении растет. Прирост пористости увеличивается по мере повышения исходной пори-

стости. Например, при пористости 7% и степени деформации 0,05% прирост пористости составляет десятые доли процента; при пористости 25% и той же степени деформации — 3—4%. Зависимость текущей пористости ϑ степени деформации ϵ имеет вид:

$$\vartheta = \vartheta_0 \exp(K\epsilon),$$

где K — интенсивность разрыхления; ϑ_0 — начальная пористость.

На процесс деформации и разрушения пористых материалов оказывает влияние не только общая пористость, но и форма пор. Так, сфероидальные поры, деформируемые перпендикулярно большему диаметру, растут значительно быстрее, чем сферические. Форма пор в процессе растяжения изменяется. На начальных этапах пластической деформации поры растут в продольном направлении. При более высоких степенях деформации развивается процесс внутреннего шейкообразования, в связи с чем возрастает поперечный размер пор. Наступление второго этапа зависит от исходной геометрической структуры: чем выше пористость и ближе поры, тем раньше возникают условия пластической неустойчивости.

Величина пористости, форма и размер пор влияют на механизм разрушения. Структура излома пористого материала в связи с количественным и качественным разнообразием межчастичных соединений и может состоять из нескольких типов фасеток вязкого разрушения. Кроме того, в изломах могут наблюдаться очаги хрупкого разрушения и свободные поверхности частиц, которые не спеклись. При увеличении пористости доля таких свободных поверхностей увеличивается. Соотношение вязкого и хрупкого разрушения определяется пористостью, состоянием межчастичных контактов.

Возрастание пористости приводит к увеличению структурной неоднородности. При пористости ниже 10% доминирует процесс коалесценции (объединение пор в порошковом изделии) пор, как это происходит при разрушении компактных материалов. Деформация тел с пористостью более 15% приводит к распространению трещин вдоль границ пор и их слиянию (рис. 2) [2—5].

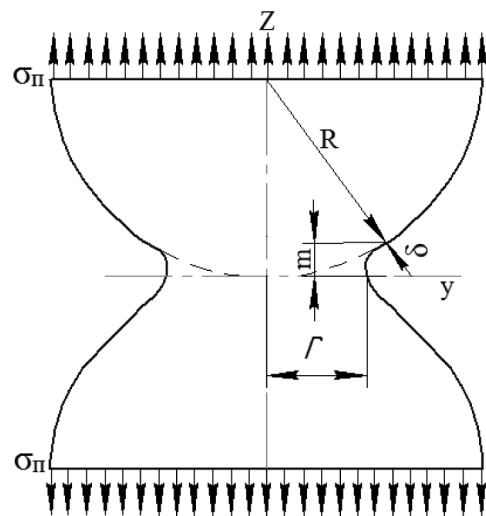


Рис. 1. Схема межчастичного контакта, нагруженного внешней силой

Структура изломов высокопористых образцов характерна для металлов с низкой сопротивляемостью к разрушению. Наличие пор, различных по форме и размерам, при нагрузке создает неоднородность по напряженному и деформированному состояниям, обуславливает изменение формы самих пор, оказывает влияние на скорость развития трещины и способствует хрупкому разрушению. В связи с тем, что поры в порошковых металлах выполняют роль надрезов, их объемное содержание и форма оказывают влияние на рельеф излома.

Для изломов высокопористых образцов, разрушение которых происходит в основном по межчастичным контактам, характерна повышенная шероховатость, степень которой определяется дисперсностью порошковых частиц. При пористости 3—5% поверхность изломов приобретает волнообразный рельеф с наличием вытянутых ямок. Разрушение в этом случае происходит не по межчастичным контактными поверхностям, а внутри частиц. При этом доля внутривчастичного разрушения увеличивается с уменьшением пористости.

На прочность и способность пластически деформироваться порошкового материала в значительной степени влияет степень консолидации частиц порошка, достигнутая в процессе спекания. Образовавшиеся в процессе спекания межчастичные границы являются более активным элементом структуры, чем границы

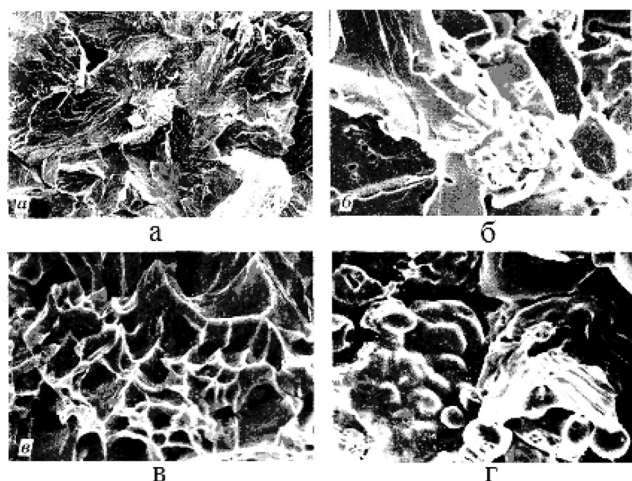


Рис. 2. Основные типы разрушения порошковых материалов:

а — скол; б — квазискол; в — по механизму слияния пор; г — межчастичное

зерен в сплавах, изготовленных по традиционной металлургической технологии. Состояние межчастичных границ, наряду с пористостью, определяет механизм зарождения дефектов, зарождение и рост трещин, процесс межзеренного разрушения [6]. Основной вид брака порошковых изделий — межчастичное разрушение. Процесс создания порошкового материала можно считать завершенным, если склонность к межчастичному разрушению полностью подавлена.

Одной из главных причин, приводящих к межчастичному разрушению, является сегрегация примесей (явление изменения состава, структуры и свойств поверхностных слоев ато-



Рис. 3. Схема механизмов разрушения порошковых материалов:

$\sigma_{\text{в}}$, $\sigma_{\text{т}}$ — пределы прочности и текучести беспористой металлической матрицы; $\sigma'_{\text{в}}$ — прочность межчастичных границ; I, II, III — зоны вязкого, смешанного и хрупкого разрушения

мов вещества в конденсированном, т.е. в твердом или жидком состояниях) на поверхности частиц

На содержание примесей влияет состояние порошка, технология его получения, хранения и подготовки к формованию; режимы спекания — температура, качество среды. Технологическими приемами, способствующими понижению склонности порошкового материала к межчастичному разрушению, являются: использование чистых порошков, спекание в качественной защитной среде, повышение давления прессования и температуры спекания.

Схема, характеризующая изменение механизма разрушения пористого материала в зависимости от состояния границ, показана на рис. 3. Разрушение порошковых материалов может происходить как без заметной пластической деформации, так и при ее наличии.

Если прочность материала межчастичных контактов $\sigma'_{\text{в}}$ окажется меньше предела текучести $\sigma_{\text{т}}$ материала беспористой матрицы, то разрушение происходит хрупко, без видимой пластической деформации. Если же прочность межчастичных границ выше предела текучести металлической зоны, то моменту разрушения предшествует пластическая деформация, а само разрушение носит смешанный или вязкий характер. Соотношение величин $\sigma'_{\text{в}}$ и $\sigma_{\text{т}}$ определяется состоянием межчастичных контактов, пористостью тела. Поэтому все технологические приемы прессования и спекания, способствующие образованию межчастичных связей, уменьшению пористости и ее сфероидизации, повышают прочность порошкового материала.

Изломы пористых низколегированных материалов на основе железа имеют в основном вязкое строение. Трещины зарождаются на периферийных участках контактов и в устьях пор. Так как межчастичные контакты в большинстве случаев обладают металлической связью, то зарождению трещин предшествует пластическая деформация. За счет движения дислокаций от периферии к центру контакта металл упрочняется и движение трещины затормаживается до тех пор, пока не достигается критическое напряжение. Перед разрушением контактная

зона сужается, образуется шейка. Излом имеет ямочный характер даже в тех случаях, когда в компактных материалах наблюдается скол.

У материала с повышенным содержанием примесей зародившаяся на границе контакта трещина быстро распространяется по всему сечению, а разрушение происходит путем отрыва частиц по исходным границам. В любом случае разрушение в пористых материалах происходит по межчастичным соединениям. Обусловлено разрушение неоднородностью напряженного состояния и локализацией пластической деформации. Такое состояние структуры делает материал особенно чувствительным к условиям нагружения — схеме деформирования, температуре, скорости.

При пониженных температурах разрушение пористых материалов происходит по двум механизмам: межчастичное разрушение путем слияния пор и внутричастичный транскристаллитный скол. Разрушение по механизму слияния пор, т.е. межчастичное, характерно для пористых материалов, так как в этом случае площадь межчастичного контакта меньше сечения частицы. Внутричастичное разрушение происходит в материалах с низкой пористостью. У пористых материалов при низких температурах не наблюдается скол межчастичных соединений. В то же время имеются участки внутричастичного скола. Механизм зарождения и развития трещины через границы зерен подобен тому, как это происходит в компактном материале. Трещина может перерезать мелкие поры внутри частицы. Если в плоскость скола попадает крупная пора, то трещина взаимодействует с ней и разрушение продолжается либо через межчастичное соединение, либо сколом по соседней частице.

Выводы

Таким образом, влияние пористости на механизм разрушения обусловлено тремя факторами.

1. Свободные поверхности в области межчастичного соединения являются стоками дислокаций и таким образом облегчают пластическую деформацию.

2. В области межчастичного соединения создается напряженное состояние, при котором разрушение происходит по ямочному механизму, а не сколом.

3. В межчастичных соединениях находится небольшое количество зерен, что также снижает вероятность зарождения скола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Адашкин А.М.** Материаловедение и технология металлических, неметаллических и композиционных материалов: Учебник. М.: Форум, 2018. 592 с.
2. **Витязь П.Л.** Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.К. Шелег. Минск: Выш. шк., 2013. 176 с.
3. **Скрябин В.А., Зверовщиков А.Е.** Металлографический анализ образцов из порошковых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 3. С. 33—37.
4. **Савицкий А.П.** Многоуровневое моделирование объемных изменений двухкомпонентных порошковых тел при спекании // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 63—68.
5. **Скрябин В.А.** Финишная обработка деталей с различным профилем, полученных методом порошковой металлургии // Машиностроитель. 2015. № 2. С. 42—46.
6. **Скрябин В.А., Зверовщиков А.Е.** Механизм формирования гетерогенной структуры порошковых инструментальных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. № 1. 2021. С. 41—44.

ООО «Наука и технологии»

Учредитель журнала ООО «Наука и технологии»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-21982 от 21 сентября 2005 г.

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО «Сид».

Сдано в набор 28.03.2023. Подписано в печать 30.05.2023.

Формат 60×88/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,86. Уч.-изд. л. ?,??. Тираж 40 экз. «Свободная цена».

Отпечатано в ООО «Сид»

Уважаемые читатели!

Продолжается подписка на ежемесячный научно-технический
и производственный журнал

«ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник»

на 2-е полугодие 2023 г.

Журнал распространяется только по подписке

Подписная цена журнала на полугодие — **42 600 руб.**

Стоимость одного журнала — **7100 руб.** НДС не облагается.

Вы можете оформить подписку на журнал с любого номера
до 25-го числа предподписного месяца:

- на сайте издательства **<http://www.nait.ru>** открыта электронная подписка на полнотекстную версию журнала с мая 2009 г.;
- **по безналичному расчету:** ООО «Наука и технологии» (ИНН 7728161750, КПП 771901001), р/с № 40702810806010000025, филиал «Центральный» Банка ВТБ (ПАО) в г. Москве, БИК 044525411, к/с № 30101810145250000411. В графе «Назначение платежа» укажите: подписка на журнал (название журнала) на (срок). Укажите адрес, ИНН, название организации (или ФИО получателя), телефон. Только при подписке по безналичному расчету подписная цена журнала включает и стоимость пересылки.
- по каталогу периодических изданий «Урал-Пресс» на сайте **www.ural-press.ru**;
- **по Объединенному каталогу**, подписной индекс **85344**, а также на сайтах **www.ppressa-rf.ru** или **www.akc.ru**. В отделе продаж на сайте по e-mail: **podpiska@pressa-rf.ru** или по тел.: **8 (495) 631-62-54**.

Редакция журнала предоставляет вам возможность опубликовать свои материалы о самых различных свойствах **черных и цветных металлов, сплавов, чугунов, композитов, пластмасс, керамики, стекол, клеев, герметиков, связующих, каучуков, лакокрасочных материалов, резин, растворителей, стройматериалов, материалов для упаковки, драгметаллов и др.**

Плата за публикацию статей с авторов, в том числе с аспирантов, не взимается.

По вопросам формирования редакционного портфеля обращайтесь по адресу:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

Тел.: (495) 988-98-67.

E-mail: korhimk@nait.ru

**По всем вопросам подписки, распространения и размещения рекламных материалов
обращайтесь по адресу:**

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60.

Тел.: (499) 995-45-23, (495) 223-09-10.

E-mail: market@nait.ru

