



Научная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 547.979.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.027



ВЛИЯНИЕ ФТАЛОЦИАНОВЫХ ПИГМЕНТОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННЫМ КОМПРЕССИОННЫМ ДВУХСТАДИЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВСПЕНИВАНИЕМ

Ирина Павловна Худякова¹, Алина Александровна Пономарева²,
Елена Геннадьевна Поповских³

^{1,2} Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», Санкт-Петербург, Россия

^{1,3} Международный промышленный технологический холдинг «Gavary Group», г. Москва, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В данной статье представлены результаты исследования влияния фталоциановых пигментов на свойства композиционного материала, основанного на полиэтилене высокого давления (ПЭВД), полученного методом двухстадийного химического вспенивания. Основное внимание уделено анализу структурных изменений вспененного материала. Проведенные эксперименты демонстрируют, что введение фталоциановых пигментов способствует изменению физико-механических характеристик (прочность и удлинение при разрыве), водопоглощения и структурных параметров полученных материалов (размер пористой ячейки). Полученные результаты открывают новые возможности для формирования ПЭВД материалов методом двухстадийного химического вспенивания с прогнозируемыми характеристиками.

Ключевые слова: фталоциановые пигменты, структурные параметры, водопоглощение, прочность и удлинение при разрыве, вспенивание ПЭВД.

Благодарности: Автор выражает благодарность своим коллегам и руководителям международного технологического холдинга «Gavary Group» за техническую поддержку в написании статьи.

Для цитирования: Худякова И. П., Пономарева А. А., Поповских Е. Г. Влияние фталоциановых пигментов на свойства композиционного материала на основе полиэтилена высокого давления, полученным компрессионным двухстадийным химическим вспениванием // Ползуновский вестник. 2025. № 3, С. 159–162. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.027. EDN: <https://elibrary.ru/WLLIBS>.

Original article

INFLUENCE OF PHTHALOCYANINE PIGMENTS ON PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL OBTAINED BY TWO-STAGE CHEMICAL COMPRESSION FOAMING

Irina P. Khudiakova¹, Alina A. Ponomareva², Elena G. Popovskikh³

^{1,2} Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “National Research University ITMO”, Saint Petersburg, Russia

^{1,3} International Industrial Technology Holding “Gavary Group”, Moscow, Russia

² Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University”, Saint Petersburg, Russia

Abstract. This article presents the results of a study of the effect of phthalocyanine pigments on the properties of a composite material based on low-density polyethylene (LDPE) obtained by two-stage chemical foaming. The main attention is paid to the analysis of structural changes in the foamed material. The experiments demonstrate that the introduction of phthalocyanine pigments contributes to a change in the physical and mechanical characteristics (strength and elongation at break), water absorption and structural parameters of the obtained materials (pore cell size). The results obtained open up new possibilities for the formation of LDPE materials by two-stage chemical foaming with predictable characteristics.

Keywords: Phthalocyanine pigments, structural parameters, water absorption, strength and elongation at break, foaming of LDPE.

Acknowledgements: the author expresses gratitude to his colleagues and the heads of the international technology holding “Gavary Group” for technical support in writing the article.

© Худякова И. П., Пономарева А. А., Поповских Е. Г., 2025

For citation: Khudiakova, I.P., Ponomareva, A.A. & Popovskikh, E.G. (2025). Influence of phthalocyanine pigments on properties of a composite material obtained by two-stage chemical compression foaming. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 159-162. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.03.027. EDN: <https://elibrary.ru/WLLIBS>.

ВВЕДЕНИЕ

Фталоциановые пигменты представляют собой класс органических соединений, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным оптическим и химическим свойствам. В последние годы они привлекли внимание исследователей в области влияния на структуру и физико-механические свойства в композиционных материалах, в частности, произведенных на полимерной матрице из первичного [1] и вторичного полипропиленов [2], поликапроамида [3], полиамида 6 [4], а также были исследованы антифрикционные свойства полимочевинных смазок, окрашенных фталоциановыми пигментами [5]. Химическое вспенивание является одной из перспективных технологий получения материалов, позволяющей достичь оптимального сочетания плотности и прочности [6]. Вспененные материалы на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВД), окрашенные фталоциановыми пигментами, демонстрируют изменения механических характеристик, что требует проведения дополнительных исследований для успешного использования таких материалов в различных областях. В данной статье рассматривается влияние фталоциановых пигментов на основные эксплуатационные характеристики композиционного материала на основе ПЭВД, полученного методом компрессионного двухстадийного химического вспенивания. Особое внимание уделяется анализу структурных изменений, происходящих в материале, и их влиянию на конечные физико-механические свойства. Результаты исследования могут способствовать разработке новых материалов с улучшенными характеристиками для применения в различных областях: автомобилестроении, строительстве для производства тепло- и шумоизоляции, упаковочной промышленности.

МЕТОДЫ

В работе исследовались белый и окрашенные вспенивающиеся композиции на основе ПЭВД 15813-020. В качестве порофора использовали азодикарбонамид, активатор вспенивания – стеарат цинка, сшивающий агент – дикумилпероксид. Для определения влияния пигментов на свойства был произведен сравнительный анализ окрашенных материалов с добавлением Blue 15:3 (далее Голубой) и Green 7 (далее Зеленый) в количестве 0,14 мас. % по отношению к полимеру, и эталон –

Таблица 1 – Значения коэффициентов расширения / Table 1 – Values of expansion coefficients

Образец	Длина, мм	Ширина, мм	Коэффициент расширения	Истинная плотность после 1 стадии, кг/м ³
Белый	310	310	1,87	187
Голубой	255	255	1,54	276
Зеленый	280	280	1,67	229

Обращая внимание на разницу в коэффициентах расширения и, как следствие, плотность полуфабрикатов, логично предположить, что добавленные пигменты влияют на технологию получения материала двухстадийного вспенивания, а также, что конечные свойства материалов будут претерпевать изменения. Таким образом, проведены исследования прочностных характеристик полученных материалов, которые представлены в *табл. 2*. Следует отметить, что после второй стадии вспенивания каждый из представленных образцов достиг необходимой плотности 25 кг/м³. Характеристики, представленные в

композиционный материал с идентичным составом без добавления пигментов (далее Белый). Оценка влияния производилась с помощью исследования следующих показателей: морфология ячеек (определялась по оптическим фотографиям), прочность и удлинение при разрыве, а также показатель водопоглощения. Морфология ячеек оценивалась оптически – микроскопом Levenhuk DTX 500 LCD (Мустек Электроникс Ко., КНР). Прочностные характеристики исследовались в соответствии с ГОСТ 15873-70 на разрывной машине И11М-85 (ООО Точприбор, Россия). Показатель водопоглощения измерялся в соответствии с ГОСТ 4650-2014. Смесь была изготовлена на смесителе роторного типа. Так как процесс производства по технологии двухстадийного вспенивания базируется на последовательном применении двух вулканизационных прессов, то на начальном этапе смесь была помещена с избытком массы в полость пресс-формы, установлены давление и температура, при которой происходило разложение порофора и активировался процесс сшивки макромолекул полимерной матрицы. В процессе образования вулканизационной сетки материала, которая удерживает молекулы газа внутри структуры, также одновременно происходит формование, придающее изделию нужную форму. Затем полуфабрикат был перемещен в другую пресс-форму, где продолжилось разложение порофора. Вторая пресс-форма имеет полость, объем которой в несколько раз превышает объем заготовки, полученной на первом этапе. Поскольку полость второй пресс-формы определяет окончательный размер и плотность вспененного материала, в данной технологии соотношение объемов гнезд форм для первой и второй стадии составляет 1 : 38. После завершения реакции во второй пресс-форме (полное заполнение полости) производилось охлаждение и по достижении комнатной температуры вспененный материал извлекли из пресса [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Одним из ключевых показателей для технологии двухстадийного вспенивания является коэффициент расширения полуфабриката после первой стадии, так как данное значение оказывает влияние на цикл производства и характеристики материала. В таблице 1 представлены данные трех образцов: эталон (без пигмента), с добавлением Blue 15:3 и Green 7.

табл. 2, 3, 4, исследовались у окрашенных и бесцветного образцов после второй стадии формования.

Таблица 2 – Прочностные характеристики образцов
Table 2 – Strength characteristics of samples

Образец	Прочность при растяжении, Мпа	Относительное удлинение при разрыве, %
Белый	0,15	144
Голубой	0,185	110
Зеленый	0,175	133

Данные по исследованию водопоглощения представлены в таблице 3.

ВЛИЯНИЕ ФТАЛОЦИАНОВЫХ ПИГМЕНТОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННЫМ КОМПРЕССИОННЫМ ДВУХСТАДИЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВСПЕНИВАНИЕМ

Таблица 3 – Показатель водопоглощения образцов
Table 3 – Water absorption index of samples

Образец	Показатель водопоглощения, %
Белый	1,2
Зеленый	1,15
Голубой	1

Учитывая разницу значений по водопоглощению и прочностных характеристик бесцветного и окрашенного материалов, было проведено исследование морфологии ячеек, которая представлена на рис. 1 (а – белый, б – голубой, с – зелёный), так как механические свойства зависят, в частности, от размера и геометрии пор [9].

Численные значения размеров единичных ячеек в полученных образцах, которые оценивались по оптическим фотографиям в графической программе для обработки, официально приложенной к оптическому микроскопу, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Морфология ячеек образцов
Table 4 – Morphology of image cells

Образец	Диаметр ячейки, мм
Белый	0,06±0,013
Голубой	0,026±0,005
Зеленый	0,026±0,005

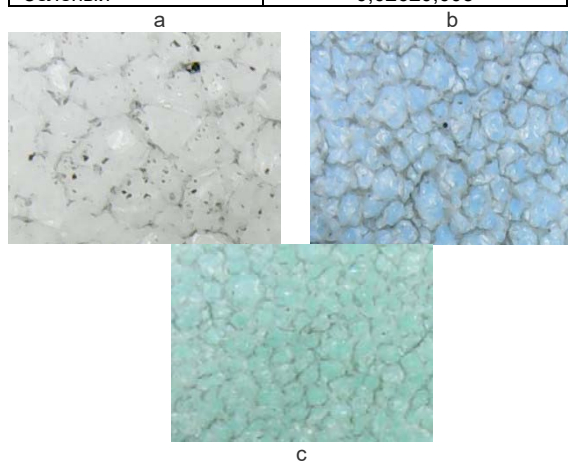


Рисунок 1 – Морфология ячеек

Figure 1 – Cell morphology

Размер ячеек и пор эталона относительно окрашенных образцов значительно больше, что также свидетельствует о влиянии пигментов. Стоит обратить внимание на то, что размер ячеек материалов, полученных по технологии двухстадийного вспенивания, зависят от следующих факторов: давления, температурного режима, времени [8] и концентрации сшивающего агента [9]. Учитывая идентичность рецептуры, за исключением добавления или отсутствия пигментов и технологических параметров, был сделан вывод, что фталоцианиновые пигменты выступают не только в роли окрашивающего агента. На данном этапе имеет смысл обратиться к молекулярным структурам пигментов, которые отображены на рисунке 2 (а – Blue 15:3, б – Green 7).

Исходя из молекулярной структуры пигмента, можно предположить, что катион металла, в частности, медь с валентностью 2, выступает в роли катализатора процесса разложения пероксидов, образуя активные радикалы [9]. Данный механизм представлен на рисунке 3.

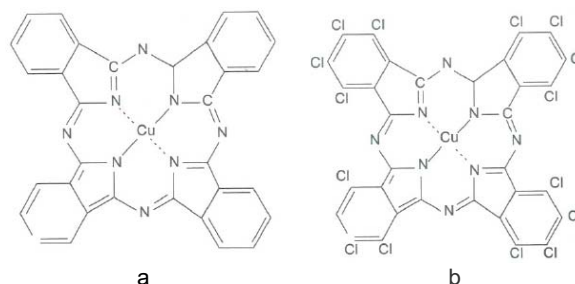


Рисунок 2 – Молекулярная структура пигментов [11]

Figure 2 – Molecular structure of pigments [11]



Рисунок 3 – Механизм иницирования ионами металлов

Figure 3 – Mechanism of initiation by metal ions

ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, морфология ячеек указывает на то, что размер пор у окрашенных образцов значительно ниже, чем у эталона. Несмотря на то, что пигменты Blue 15:3 и Green 7 относятся к одному классу органических пигментов, тем не менее, влияют на конечные свойства по-разному. Можно предположить, ссылаясь на состав макромолекулы Green 7, что в присутствии хлора в количестве 16 атомов на одну макромолекулу затрудняется процесс иницирования ионами металла разложения пероксида. С целью дальнейшего исследования влияния пигментов данного класса на свойства композиционного материала, полученного компрессионным двухстадийным химическим вспениванием, необходимо провести исследования степени сшивки и оценить кинетику вулканизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полиэтилен – широко используемый пластик, обладающий широким спектром свойств, зависящих от молекулярной массы, кристалличности, разветвленности цепи и сшивки. ПЭВД обладает более прочными свойствами материала, он тверже, менее прозрачный и более устойчив к высоким температурам. Этот легкий, нетоксичный материал легко перерабатывается и все чаще служит альтернативой менее экологически чистым веществам, поэтому изучение влияния компонентов на конечные свойства получаемых ПЭВД материалов является актуальной задачей. Исследования показали, что окрашивание ПЭВД композиций фталоциановыми пигментами, в частности Blue 15:3 и Green 7, с последующим вспениванием повлияло на конечные свойства материала, уменьшив размер структурных ячеек по сравнению с неокрашенным образцом. Прочность при растяжении выросла с добавлением пигментов, а удлинение, соответственно, снизилось. Значение водопоглощения также снизилось при окрашивании, при этом наименьшее водопоглощение показал образец, полученный с добавлением пигмента Blue 15:3.

Понимание механизмов влияния фталоциановых пигментов на свойства композиционного материала, основанного на полиэтилене высокой плотности (ПЭВД), получаемого методом двухстадийного химического вспенивания, позволит отработать технологии создания материалов с прогнозируемыми свойствами, что в будущем скажется на качестве и сроках эксплуатации выпускаемой из этих материалов продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние фталоцианинового пигмента на структуру ПП / Панкрашин А.В. [и др.] // Пластические массы. 2010. № 9. С. 57–61.
2. Базунова М.В., Ахметханов Р.М., Захаров В.П. Оценка фотоокислительной устойчивости красителей в композитах на основе вторичного полипропилена, наполненного природными компонентами растительного происхождения // Вестник Башкирского университета. 2021. № 1. С. 93–97. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.15.
3. Синтез и свойства поликапроамида, окрашенного фталоциановым красителем / А.Н. Федорчук, А.Н. [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 18. С. 126–128.
4. Влияние органических красящих веществ различного типа на структуру и свойства окрашенного полиамида 6 / Панкрашин А.В. [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 2. С. 69–73.
5. Исследование влияния пигментов различного происхождения на антифрикционные свойства полимочевинных смазок / Кошелев В.Н. [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. № 7. С. 68–74.
6. Klempner D., Sendjarevic V. Foams and foam Technology. 2. Munich : Hanser Publishers, 2004. 584 с.
7. Роль технологических факторов в формировании структуры открытопористых вспененных материалов на основе этилен-пропилен-диеновых сополимеров путем компрессионного вспенивания / Толстов А.М. [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2024. № 9. С. 29–35. DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-9-29-35.
8. Visualization observation of cells growth in low-density polyethylene foaming processes/ Shan Wu [и др.] // Polymer Testing. 2017. № 63. С. 367–374.
9. Клемпнер Д., Сэндиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания. Санкт-Петербург : Профессия, 2009. 599 с.
10. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Санкт-Петербург : Профессия, 2016. 1083 с.
11. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. СПб. : Профессия, 2019. 288 с.

Информация об авторах

И. П. Худякова – аспирант центра химической инженерии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», инженер-технолог 1 категории отдела исследований и разработок «Gavary Group».

А. А. Пономарева – кандидат технических наук, доцент центра химической инженерии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», доцент ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Е. Г. Поповских – инженер-технолог отдела исследований и разработок «Gavary Group».

REFERENCES

1. Pankrashkin, A.V., Ivanov, A.N., Chalykh, A.E., Matveev, V.V. & Kalugina, E.V. (2010). The effect of blue phthalocyanine pigment on the structure of PP. Plastic masses, 9, 57-61. (In Russ.).

2. Bazunova, M.V., Akhmetkhanov, R.M. & Zakharov, V.P. (2021). Assessment of the photo-oxidative stability of dyes in composites based on recycled polypropylene filled with natural components of plant origin. Bulletin of Bashkir University, 26 (1), 93-98. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.15. (In Russ.).
3. Fedorchuk, A.N., Kosolapov, A.N., Spiridonova, R.R. & Samuilov, Ya.D. (2012). Synthesis and properties of polycapraamide stained with phthalocyanine dye. Bulletin of Kazan Technological University, 15 (18), 126-128.
4. Pankrashkin, A.V., Ivanov, A.N., Kalugina, E.V., Chalykh, A.E. Matveev, V.V. & Ushakova, O.B. (2014). The effect of organic coloring substances of various types on the structure and properties of colored polyamide 6. Structures made of composite materials, 2, 69-73.
5. Koshelev, V.N., Tonkonogov, B.P., Kilyakova, A.Y., Aleksanyan, K.G., Movsumzade, E.M., Aleksanyan, D.R. & Glicheva, K.R. (2016). Investigation of the effect of pigments of various origins on the antifriction properties of polyurea lubricants. News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology, 59 (7), 68-74.
6. Klempner, D. & Sendjarevic, V. (2004). Foams and Foam Technology. Munich : Hanser Publishers.
7. Tolstov, A.M., Naumova, J.A., Popovskikh, E.G. & Khudiakova, I.P. (2024). The role of technological factors in the formation of the structure of open-cell foamed materials based on ethylene-propylene-diene copolymers by compression foaming. All materials. Encyclopedic reference, (№ 9), 29-35. (In Russ.). DOI: 10.31044/1994-6260-2024-0-9-29-35.
8. Shan, Wu, Li, He, Chun, Zhang, Wei, Gong, Yue, He & Yuan, Luo. (2017). Visualization observation of cells growth in low-density polyethylene foaming processes. Polymer Testing, 63, 367-374.
9. Klempner, D. & Sendjarevich, V. (2009). Polymer foams and foaming technology. Saint-Petersburg : Profession. (In Russ.).
10. Zweifel, H., Maer, R.D. & Schiller, M. (2016). Additions to polymers. Saint-Petersburg : Profession. (In Russ.).
11. Muller, A. (2019). Staining of polymer materials Saint-Petersburg : Profession. (In Russ.).

Information about the authors

I.P. Khudyakova - graduate student of the Center for Chemical Engineering of the Federal State Educational Institution of Higher Education "National Research University of ITMO", engineer R&D department of the «Gavary Group».

A.A. Ponomareva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Center for Chemical Engineering of the Federal State Educational Institution of Higher Education "National Research University of ITMO", Associate Professor of the Federal State Educational Institution of Higher Education "Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University".

E.G. Popovskikh - engineer R&D department of the «Gavary Group».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2024; одобрена после рецензирования 24 июня 2025; принята к публикации 10 июля 2025.

The article was received by the editorial board on 27Nov 2024; approved after editing on 24 June 2025; accepted for publication on 10 July 2025.