

Модифицирование межфазного слоя армированных полимерных композитов нанодисперсным диоксидом кремния

С. А. Кокшаров, С. В. Алеева, Н. Л. Корнилова, Е. Н. Калинин

Исследовано поведение коллоидного диоксида кремния в композиции со стирол/бутилакрилатным олигомером, прививаемым к термопластичному полиамидному адгезиву для получения разветвленной структуры связующего с проникновением ответвлений в капиллярно-поровую систему армирующего волокнистого компонента. Сопоставлены варианты дезагрегации SiO_2 с применением ультразвуковой обработки и механоактивации с воздействием высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации. В экспериментах использованы методы динамического светового рассеяния, ИК-спектроскопии, термического анализа и текстильного материаловедения для оценки упруго-деформационных свойств дублированных пакетов. Совокупность взаимодополняющих результатов подтверждает, что совместная механоактивация водной дисперсии олигоакрилата и кремнезема вызывает разрушение наносфер диоксида кремния и образование гибридного олиголимер-неорганического аддукта. В отличие от кратковременных эффектов ультразвукового диспергирования SiO_2 , совместная механоактивация компонентов решает задачи предупреждения агрегации наночастиц и равномерного распределения упрочняющего наполнителя в композите. Показана эффективность использования метода для регулирования свойств формообразующих узлов и деталей швейной продукции. При подборе олигоакрилата учитывается специфическое для швейного производства разделение стадий предварительного скрепления пакета материалов с помощью термопластичного адгезива, создания формы готового изделия и ее закрепления в процессе влажно-тепловой обработки. Получение гибридного аддукта механоактивации обеспечивает оптимальное соотношение размера частиц для рационального распределения фракций в межнитяных, межволоконных и внутриволоконных пространствах текстильной основы. Контролируемое на термограммах ДСК смещение пиков фазовых переходов и химических превращений в системе с нанодисперсным SiO_2 согласовано с температурными режимами последовательных стадий технологического процесса. Продемонстрированы возможности регулируемого изменения свойств формообразующих композиционных материалов и снижения материалоемкости швейной продукции за счет прививки модифицированного олигоакрилата с варьируемым содержанием диоксида кремния.

Ключевые слова: полимерно-волоконистые композиты, нанодисперсный диоксид кремния, акрилатная дисперсия, взаимодействие, механоактивация, модифицированные термолепные прокладочные материалы, упруго-деформационные свойства.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-4-37-55

Введение

Согласно оценкам European Textile Platform (2016), один из ключевых трендов развития текстильной индустрии связан с производством высокотехнологичных армированных композитных материалов и предусматривает освоение передо-

вых методов получения текстильных основ, многослойных и мультиматериальных композитных структур [1], в том числе обладающих переменным модулем упругости, зонированным регулированием свойств материалов в изделии (“zoned performance with garments”) и наномасштабным уровнем их внутренней организации (“fabrics go

nano in structure”) [2]. При этом новые технологические подходы, изначально ориентированные на создание конструкционных материалов для стратегически важных отраслей, все шире применяются в изготовлении расширяющегося ассортимента текстильных композитов для инженерных изделий гражданского назначения, защитной одежды и даже для продукции индустрии моды [3].

Для совершенствования непрерывно армированных композитов предложены методы проектирования новых тканых структур неортогонального строения, которые обеспечивают изотропность физико-механических свойств тканого полотна [4], либо регулируемое усиление дополнительной системой нитей в продольном направлении [5]. Особое значение имеют рациональное формирование системы макро-, мезо- и микропоровых полостей армирующего материала и их заполнение полимерным связующим для создания развитой трехмерной структуры межфазного слоя [6, 7]. Полноту использования внутреннего объема способны обеспечить современные методы интенсификации массопереноса путем инъекции смолы под давлением или вакуумной инфузии вязкой полимерной матрицы в армирующую капиллярно-пористую структуру. Применительно к этим технологиям предложены наработки по созданию инструментов проектирования свойств композитов с использованием компьютерного моделирования массопереноса полимерного связующего в системах разной геометрической сложности [8 – 10].

В развитии препреговых технологий создания армированных композитов большая роль отводится применению методов наномасштабного молекулярного дизайна межфазного слоя [11] в том числе, базирующихся на передовых достижениях в области синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры [12]. Перспективны методы получения связующего в виде молекулярных щеток и гребнеобразных структур, показанных на рис. 1. Строение графт-сополимеров предполагает присоединение к основной цепи множественных боковых радикалов, взаимодействия между которыми определяют регулируемый уровень жесткости макромолекул [13]. Равновесная жесткость привитых сополимеров в десятки раз превышает уровень показателя для основной цепи [14].

Предложены методы создания высокоразветвленных структур межфазного слоя композитов за счет самосборки связующего с внедрением прививаемых ответвлений в поровую систему текстильной основы препрегов [15, 16]. Особое внимание уделяется степени дисперсности прививаемого

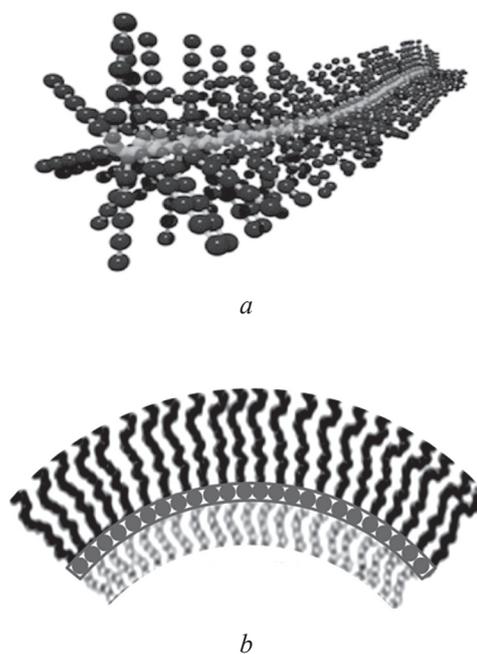


Рис. 1. Строение: *a* — молекулярных щеток, *b* — гребнеобразных полимеров.

Fig. 1. Structure of: *a* — molecular brushes, *b* — comb-like polymers.

олигомера, которая должна соответствовать размеру мезопор в волокнистых элементах. В этом случае рост показателя жесткости многократно превышает результат формирования сополимера в межнитяных и межволоконных пространствах [17]. Варьирование содержания прививаемого олигомера и градиентное его распределение по поверхности препреговой заготовки позволяет оперативно регулировать уровень жесткости отвержденного композита под требования к проектируемой конструкции изделия, зонированно изменять упругость материалов и устойчивость формы [18].

Рассмотренные методы регулируемого изменения физико-механических свойств композитов могут быть дополнены введением в полимерную матрицу нанодисперсных наполнителей с высоким модулем упругости, в частности, диоксида кремния (кремнезем, SiO_2). Сферы применения нанодисперсного SiO_2 значительно расширились в дополнение к преимущественному его использованию в создании авиационной и космической техники. Сегодня они охватывают строительство, машиностроение, лакокрасочное производство, оптику и электронику, биотехнологию, медицину и др. По данным исследовательской компании “Abercade”

[19], потребление кремнезема составляет 40 % мирового объема производства нанопорошков. Преимущества усиленных кремнеземом полимерных композитов и резино-технических изделий рассмотрены, например, в [20]. Технологические аспекты и сложности получения гибридных полимер-неорганических систем с использованием SiO_2 обсуждаются в [21].

Известная проблема применения нанодисперсного SiO_2 сопряжена с трудностями равномерного распределения наполнителя в объеме матрицы, что связывают с агрегацией частиц. Например, в процессах получения металломатричных конструкций на основе алюминия укрупнение наночастиц кремнезема целенаправленно стимулируют, поскольку агрегаты с размером 100 – 300 нм являются зародышевыми центрами кристаллизации расплавленного металла и формирования упрочняющих зерен. Специальные методы литья с наложением гравитационных центрифугирующих воздействий, благодаря разнице гидростатического давления по сечению отливки, обеспечивают получение градиентной структуры композитного материала [22, 23].

В противоположность этому при модифицировании керамических и полимерных композитов агрегацию SiO_2 отмечают как негативный фактор, который проявляется не только в неравномерности свойств гибридного материала, но и в снижении величины воздействия по сравнению с применением фракций микронного диапазона [24, 25]. Усиливающийся рост размера наночастиц по мере увеличения концентрации SiO_2 отмечают при мо-

дифицировании полистирола [26], и это считают причиной нестабильности температуры стеклования композита при варьировании содержания наполнителя [27].

Методы поверхностной модификации частиц кремнезема для повышения однородности свойств полимер-неорганических композитов рассмотрены в [28]. Альтернативные варианты предполагают предварительное диспергирование жидкофазных форм коллоидного диоксида кремния с помощью ультразвука (УЗ) [24, 29], либо механическое ультразвуковое измельчение порошковых препаратов [30]. Нами показано [31], что механоактивация гидрозоля SiO_2 за счет комплексного воздействия высоких сдвиговых напряжений, УЗ и кавитации обеспечивает не только более эффективную дезагрегацию кремнезема, но и инициирует его взаимодействие с винилакриловым препаратом.

Цель данной работы — исследование влияния механоактивации коллоидного диоксида кремния на структурные и физико-химические свойства модифицируемых олигоакрилатов, используемых для прививочной сополимеризации с термопластичными полиамидами.

Теоретическая часть

В процессах формообразования швейных изделий методы ниточного соединения прокладочных материалов с основным материалом почти полностью вытеснены препреговыми технологиями с применением термоклеевых прокладочных материалов (fusible interlining — FI), состоящих из нетка-

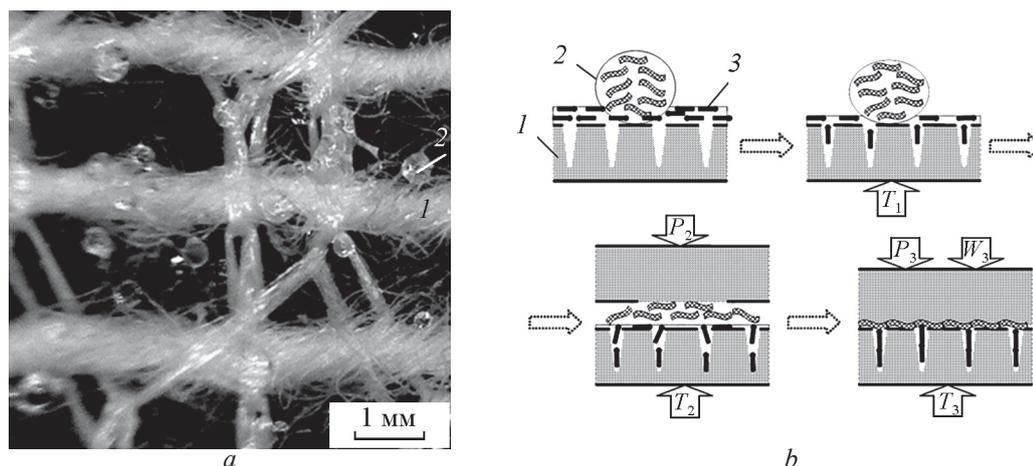


Рис. 2. Изображение макроструктуры FI-материала (a) и стадии формирования графт-сополимерного связующего в дублированном пакете композитного материала (b): 1 — FI-волокно; 2 — клеевая точка основного полимера; 3 — прививаемый олигомер.

Fig. 2. Fusible interlining (FI) material (a) and stages of the graft-copolymer binder formation in duplicated composite material package (b): 1 — FI fiber; 2 — glue point of the main polymer; 3 — grafted oligomer.

ных, тканых или трикотажных полотен с точечным нанесением термопластичного адгезива, как показано на рис. 2а. Получение формы швейной продукции по препреговой технологии включает ряд стадий: предварительное скрепление слоев пакета — дублирование; сшивку деталей и придание изделию необходимой формы; влажно-тепловую обработку (ВТО) для закрепления формы.

Особые условия реализации разработки в рассматриваемой области швейного производства связаны с тем, что образование высокоразветвленной структуры полимерного связующего и его модифицирование упрочняющим нанодисперсным наполнителем не должны вызывать повышение жесткости материала до получения необходимой формы готового изделия. Это обуславливает ряд требований к виду прививаемого олигомера (ПО) наряду с обязательной способностью к взаимодействию с клеевыми полимерами типового ассортимента FI-материалов. Как показано на рис. 2б, специфика проявляется и на подготовительных операциях, и в основном технологическом процессе.

Консистенция водной дисперсии ПО должна обеспечивать возможность шаблонного (трафаретного) введения в структуру препрега с равномерным нанесением на поверхность отдельных волокон. Степень дисперсности ПО должна обеспечивать диффузию его частиц во внутренний объем волокна в условиях сушки. Следует ориентироваться на сведения о поперечных размерах мезопор в модифицированных полиэфирных и увлажненных вязкозных волокнах до 20 – 30 нм [7, 17]. Температура сушки T_1 не должна превышать температуру плавления полимера T_m клеевых точек ($T_1 < T_m$). Условия дублирования слоев должны обеспечивать плавление адгезива T_2 без инициирования полимеризационных процессов ($T_m < T_2 < T_r$, где T_r — температура полимеризации). Перевод системы в реакционно способное состояние должен осуществляться в условиях заключительной ВТО при $T_3 > T_r$, а параметры увлажнения (W_3) и давления (P_3) должны обеспечивать полное растекание клеевых точек с равномерным соединением текстильных слоев пакета.

Для обоснования возможности введения нанодисперсного SiO_2 в структуру препрега вместе с дисперсией ПО необходимо оценить влияние кремнезема на характер их взаимодействий и размер формирующейся дисперсной фазы, на условия проявления реакционной способности. Оптимизация условий формирования межфазного слоя в структуре композитных материалов позволит определить диапазоны регулируемого измене-

ния механических свойств пакетов, что обеспечит возможность получения швейных изделий разных объемно-силуэтных форм с применением одного базового вида FI-материалов.

Материалы и методы исследования

Химическое строение основных объектов исследования представлено на рис. 3.

Гидрозолю коллоидного диоксида кремния (Guangzhon Jiechuang Trading Co. Ltd, Китай) содержит 25 – 26 % дисперсной фазы; степень чистоты SiO_2 — 99,5 %.

Акриловый препарат (ACR) — гидрозолю олигомерных продуктов сополимеризации акриловой кислоты, бутилакрилата и стирола (из группы Акратам AS; ПАО “Пигмент”, г. Тамбов, РФ). Массовая доля твердого вещества составляет не менее 50 %.

Вспомогательные материалы: порошковая форма полиамидного клея ПА-12АКР, получаемого сополимеризацией додекалактама с капролактамом и гексаметилендиаминдипатом; FI-материал — дублирин арт. R161G57/090 (Куфнер, Германия) на трикотажной основе (27 % полиэфира, 73 % вискозы; поверхностная плотность 58 г/м²) с по-

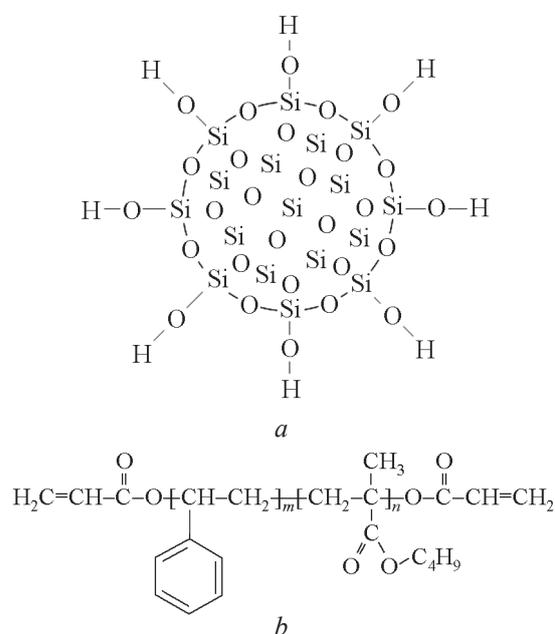


Рис. 3. Схемы строения: а — зерна кремнезема, б — акрилового препарата АСР.

Fig. 3. Structural diagrams of: a — silica grain, b — acrylic preparation ACR.

лиамидным адгезивом, плотность клеевых точек 70 ед./см²; ткань костюмная (50 % вискозы, 50 % лавсана) поверхностная плотность 180 г/см².

Диспергирование гидрозоля SiO₂ проводили при воздействии УЗ в дезинтеграторе УЗДН-2Т при частоте 22 Гц, а также на роторно-пульсационном активаторе (РПА) с комплексным воздействием высоких сдвиговых напряжений, УЗ и кавитации. Режим механоактивации дисперсии АСР выбран в интервале градиента скорости сдвига $0,5 \cdot 10^4 - 17,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ с учетом рекомендаций [17] по обеспечению диффузии его частиц в поры волокнистых материалов и сведений об устойчивости в этих условиях гидратированных гибкоцепных полимеров [32] и достижении эффектов кавитационной эрозии частиц твердофазных материалов, например, в суспензии хитина [33].

Оценку размера частиц в гидрозолях проводили методом динамического светового рассеяния (DLS – Dynamic Light Scattering) на анализаторе Zetasizer Nano ZS с учетом рекомендаций [34, 35] для анализа полифракционных систем.

Применяли два варианта получения бикомпонентных систем АСР – SiO₂: 1 — смешивание УЗ-диспергированного гидрозоля SiO₂ с определенным количеством механоактивированного АСР, 2 — совместная обработка смеси исходных препаратов в РПА. Для исследования состояния бинарных систем дисперсную фазу гидрозолей осаждали на центрифуге при частоте вращения 10000 мин⁻¹ с последующей вакуумной сушкой при 40 °С в течение 4 ч для удаления поровой несвязанной влаги.

ИК-спектры образцов получали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v ф. Bruker; расшифровку спектров проводили по отработанной методике [31]. Термический анализ поведения систем АСР – SiO₂ в условиях образования граф-сополимерных структур связующего с термопластичным полиамидным адгезивом ПА-12АКР осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (калориметр DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором).

Изменение формовочных свойств дублированных пакетов до отверждения связующего и формоустойчивости готовых деталей изделия с использованием модифицированных форм SiO₂ и варьируемым его содержанием в структуре FI-материалов оценено по следующим показателям механических свойств материалов:

жесткость при изгибе (EI , мН·см²) — консольный метод, прибор ПТ-2 (ГОСТ 10550-93);

упругость (EI , %) — метод кольца, прибор ПЖУ-12М (ГОСТ 8977-74);

формовочная способность (MA , %) — метод прилегания образца к сферической поверхности по патенту [36] в соответствии с описанием в работе [15].

Результаты и их обсуждение

Гранулометрический анализ активируемых гидрозолей

Анализ размера нанодисперсных объектов в жидких средах методом DLS основан на регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча в результате локальных неоднородностей показателя преломления жидкости, вызванных броуновским движением и, как следствие, появлением флуктуации локальной концентрации дисперсной фазы. При анализе фракционного состава гидрозолей часто используют зависимости распределения относительной интенсивности светорассеяния как, например, в [37]. Однако имеется мнение [38], что при наличии в золях частиц разного размера их корректная регистрация может оказаться невозможной. Это обусловлено экранированием мелких частиц более крупными образованиями, которые являются основным препятствием на пути луча. Необходимость учета возможных искажений показана на рис. 4 при составлении нескольких показателей изменения состояния дисперсной фазы в гидрозоле АСР после обработки в РПА.

Зависимости относительной интенсивности светорассеяния от размера частиц на рис. 4а свидетельствуют о необходимости диспергирования исходного препарата (кривая 1), но могут привести к ошибочному заключению о невозможности получения нужного результата при выбранных условиях проведения механоактивации. На кривой 2 снижение амплитуды основной моды сопровождается появлением малозначимого пика диспергированных фракций и мода преимущественного рассеяния света фракциями агломератов с увеличенными размерами частиц (r , нм).

Вместе с тем сопоставление кривых на рис. 4b подтверждает, что в гидрозоле после механоактивации доля объема фракций с размерами крупнее 100 нм, составляет лишь 11,6 %. При этом вклад частиц с размером менее 30 нм в величину суммарного объема дисперсии равен 67,4 %. Это позволяет ожидать эффективное распределение прививаемого олигоакрилата в межнитяных, межволоконных и внутриволоконных пространствах модифицируемого FI-материала.

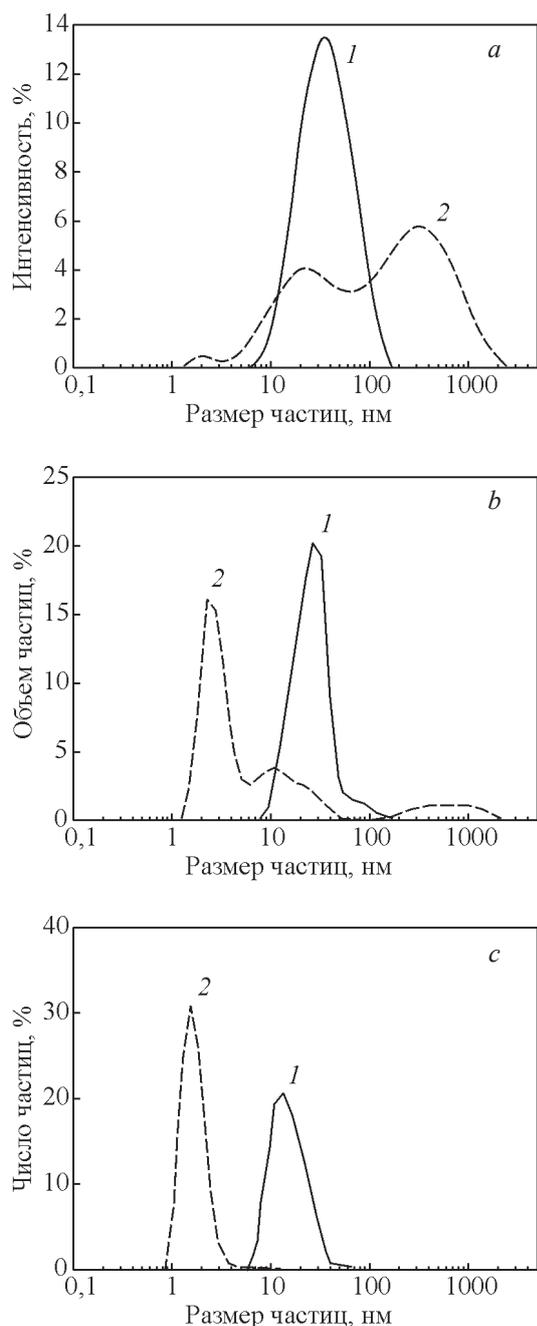


Рис. 4. Зависимости: *a* — относительной интенсивности светорассеяния, *b* — относительного объема дисперсной фазы, *c* — относительного числа частиц, в исходном гидрозоле АСР (1) и после его механоактивации (2) от размера частиц r .

Fig. 4. Dependences of: *a* — relative intensity of light scattering, *b* — relative volume of the dispersed phase, *c* — relative number of particles, in the initial ACR hydrosol (1) and after its mechanical activation (2) on the particle size r .

Показательно, что при анализе зависимостей относительного числа частиц (рис. 4с) в исходном гидрозоле пик смещается к 50 нм против 100 нм на кривой интенсивности светорассеяния. На графике механоактивированного гидрозоля практически 100 % приходится на фракции с размером менее 20 нм, что свидетельствует об эффективном диспергировании препарата. Остаточное количество ассоциатов и численность образующихся агломератов в активированном гидрозоле ниже точности статистического определения параметра (0,1 %) для каждой отдельно регистрируемой фракции в соответствии с установленным в программе шагом деления размерной шкалы.

Закономерности изменения представленных на рис. 4 характеристик дисперсной фазы не случайны и взаимосвязаны. Даже для малого числа ассоциатов увеличение параметра r в 10 раз сопровождается возрастанием объема в 10^3 раз по сравнению с таким же количеством частиц малого размера. Для мизерного числа частиц из фракции агломератов повышение значения r в 100 раз означает рост объемного показателя в 10^6 раз по отношению к уровню высокодиспергированных фракций. Поэтому агломераты, находясь в следовых количествах и составляя малую долю общего объема дисперсной фазы, способны внести преимущественный вклад в светорассеяние на фоне слабой рассеивающей способности численно доминирующих малоразмерных фракций.

Следовательно, следует признать, что приведенная в [29, 39] оценка наноматериалов методом динамического светового рассеяния по показателю числа частиц также может привести к некорректному отражению свойств объекта. Полученные результаты позволяют сделать обоснованное заключение, что наиболее объективной характеристикой состояния наночастиц в гидрозоле является спектр фракционного распределения относительного объема дисперсной фазы. Данный показатель чувствительно реагирует на изменение размерной характеристики исследуемых материалов во всем нанометровом диапазоне.

Согласно данным рис. 5, кремнезем в исходном состоянии содержит агрегаты с размерами от 70 до 170 нм. В общем объеме дисперсной фазы доля доминирующей фракции (95 – 110 нм) составляет 45,7 %. УЗ-обработка смещает положение пика в область 20 – 25 нм, что соответствует размеру индивидуальных зерен.

Для гидрозоля после механоактивации зафиксировано бимодальное распределение размера частиц. На долю фракций, превышающих верхний

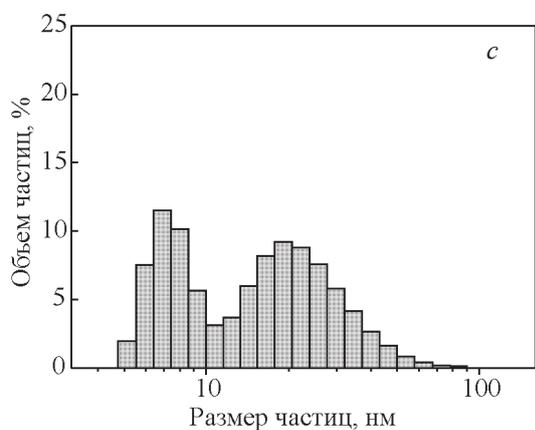
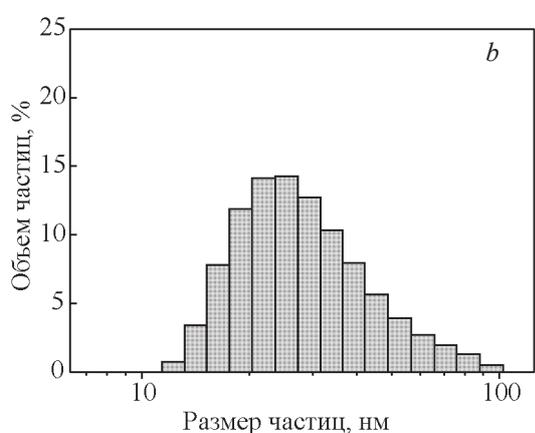
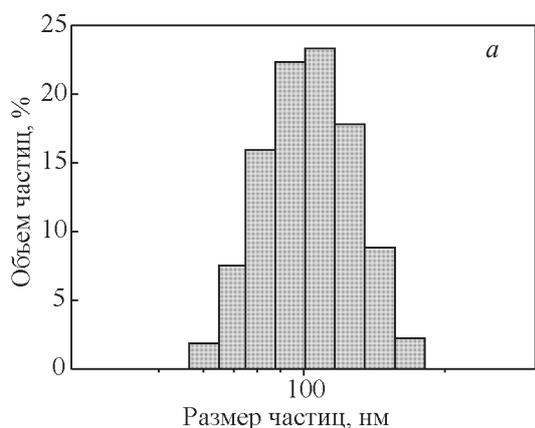


Рис. 5. Распределение частиц по размерам: *a* — в исходном гидрозоле диоксида кремния, *b* — после УЗ-диспергирования, *c* — механоактивации в РПА.

Fig. 5. Particle size distribution: *a* — in the initial hydrosol of silicon dioxide, *b* — after ultrasonic dispersion, *c* — after mechanical activation in RPA.

барьер их проницаемости в поровую структуру текстильной основы (30 нм), приходится всего лишь 16,4 %. При этом 37 % суммарного объема

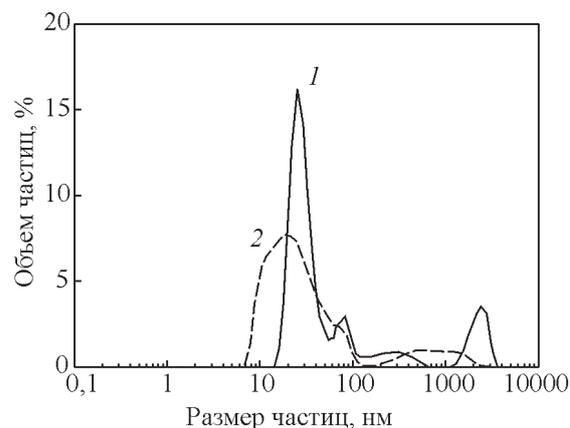


Рис. 6. Фракционный состав смеси SiO_2 : *1* — после УЗ-обработки и активированного АСР, *2* — аддукта совместной механоактивации веществ в соотношении 1:1.

Fig. 6. Fractional composition of SiO_2 mixture: *1* — after ultrasonic treatment and activated АСР, *2* — adduct of joint mechanical activation of substances in ratio of 1: 1.

частиц имеют размер менее 10 нм, что может быть связано с расщеплением зерен кремнезема, подобно вышеотмеченным фактам механоактивируемой эрозии частиц в суспензии хитина [33].

На рис. 6 показано состояние дисперсной фазы для двух технологических вариантов объединения препаратов АСР и кремнезема. Кривая *1* отражает результат смешивания объектов, для которых индивидуальные характеристики приведены соответственно на рис. 5*b* и на рис. 4*b*, кривая *1*. Вид зависимости свидетельствует об ассоциации частиц, что, прежде всего, проявляется в исчезновении малоразмерных фракций активированной дисперсии АСР. Тем не менее, 48,7 % от объема дисперсной фазы приходится на долю частиц с размером, не превышающим 30 нм.

Анализ на рис. 6, кривой *2* показал, что эффект одновременной обработки в РПА бинарного препарата также отличается от аддитивного проявления изменений в состоянии отдельных компонентов. Перераспределение фракционного состава происходит главным образом за счет понижения долевого вклада частиц с размером 10 – 20 нм. Несмотря на это, совокупный объем дисперсной фазы в диапазоне до 30 нм составляет 60,7 %. Такое соотношение фракций более предпочтительно и позволяет рассчитывать на рациональное заполнение внутриволоконных поровых пространств модифицируемого FI-материала в сочетании с достаточ-

ным количеством укрупненных фракций АСР для сополимеризации в прослойке между соединяемыми текстильными полотнами (рис. 2).

В отличие от краткосрочного эффекта УЗ-диспергирования кремнезема, полностью исчезающего в течение 48 ч, фракционный состав аддукта совместной механоактивации препаратов в указанном периоде стабильно воспроизводится.

ИК-спектрометрический анализ

Вариант введения нанодисперсного SiO₂ в структуру армированного композитного материала совместно с дисперсией прививаемого олигомера в числе практических целей предполагает повышение равномерности распределения упрочняющего наполнителя, подавление его склонности к агрегации. Метод ИК-спектроскопии использован для установления более полных представлений о влиянии дополнительного диспергирования на структурные особенности коллоидного диоксида кремния и о характере его взаимодействий с олигомерными формами стирол/бутилакрилатного сополимера.

На рис. 7 приведены спектрограммы диоксида кремния, выделенного из гидрозолей после сравнимых вариантов диспергирующей обработки.

Для расшифровки ИК-спектров пропускания диоксида кремния нами показана возможность использования в качестве внутреннего стандарта интенсивной и не изменяющей свое положение полосы асимметричных валентных колебаний ν_{as} связей Si – O – Si при 1067 см⁻¹ [31]. Сопоставления характеристических пиков на рис. 7 осуществляли по показателю относительной оптической плотности dD^i , который выражается из отношения оптической плотности искомой полосы D^i и полосы внутреннего стандарта D^{1067} , определяемых исходя из интенсивности падающего I_0^i и прошедшего I^i света за вычетом фона по положению базисной линии по формулам:

$$D^i = \lg \frac{I_0^i}{I^i},$$

$$dD^i = \frac{D^i}{D^{1067}}.$$

Наблюдаемые изменения спектра в зоне “отпечатков пальцев” (1500 – 400 см⁻¹) проявляются выявленные в ходе гранулометрических исследований особенности эффектов механоактивируемого ультрадиспергирования кремнезема. Оцифровка спектрограмм показала, что после механоактивации интенсивность полос 630 и 1960 см⁻¹, форми-

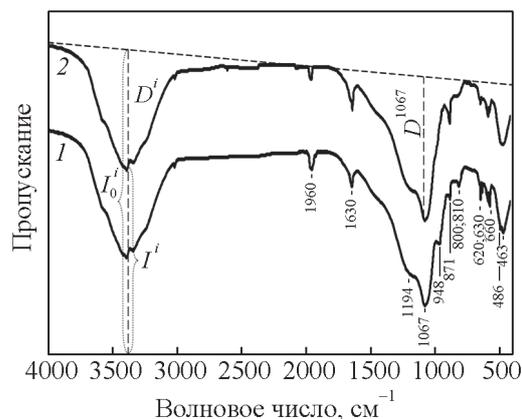


Рис. 7. ИК-спектры пропускания SiO₂ после: 1 — УЗ-обработки гидрозоля, 2 — механоактивации.

Fig. 7. IR transmission spectra of SiO₂ after: 1 — ultrasonic treatment of hydrosol, 2 — mechanical activation.

руемых валентными колебаниями связей Si – O, снижается в 1,65 и 1,47 раза. Синхронно этому изменяются пики валентных (800 и 1194 см⁻¹) и деформационных (486 и 560 см⁻¹) колебаний в мостиковых связях O – Si – O, что в совокупности отражает факт разрушения силоксановых связей в сетке тетраэдов SiO₄ при механоактивации гидрозоля. Это сопровождается нарастанием в 1,3 раза пика деформационных колебаний $\delta(\text{Si} - \text{OH})$ при

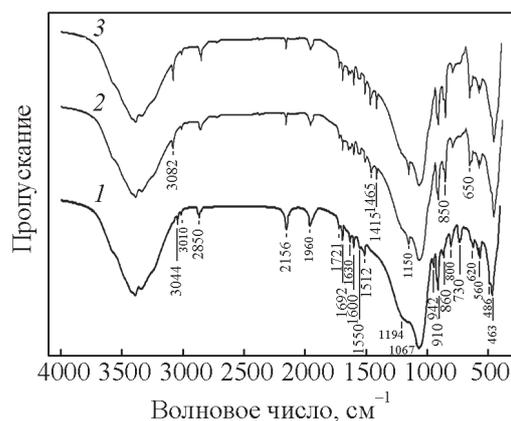


Рис. 8. ИК-спектры пропускания композиций SiO₂ – АСР в соотношении 9:1 (1, 2) и 3:1 (3): 1 — смешивание после УЗ-обработки SiO₂ и механоактивации АСР; 2, 3 — механоактивация бикомпонентного гидрозоля.

Fig. 8. IR transmission spectra of SiO₂ – АСR compositions in ratio of 9:1 (1, 2) and 3:1 (3): 1 — mixing after ultrasonic treatment of SiO₂ and mechanical activation of АСR; 2, 3 — mechanical activation of a bicomponent hydrosol.

870 см⁻¹, что свидетельствует об увеличении содержания силанольных групп. Кроме того, зафиксировано возрастание в 1,6 и 1,4 раза интенсивности полос 620 и 1630 см⁻¹, отвечающих соответственно за валентные и деформационные колебания в связанных молекулах H₂O, что отражает прирост количества поверхностно адсорбированной воды.

Таким образом, в ходе механоактивации индивидуального гидрозоль SiO₂ происходит не только дезагрегация, но и дробление наночастиц. Повышение их поверхностной энергии в результате разрыва силоксановых связей закономерно завершается гидrolитическим преобразованием

короткоживущих радикальных продуктов в силанольные группы, прирост удельного содержания которых способствует увеличению молекул воды, вовлеченных в гидратное окружение дисперсной фазы.

На рис. 8 сопоставлены спектры бикомпонентных препаратов SiO₂-ACR для сравниваемых вариантов их получения. Использование небольших добавок акрилового препарата (10 – 25 %) позволяет идентифицировать характеристические полосы колебаний олигоакрилата на фоне рассмотренных выше изменений спектрального профиля для модифицированного кремнезема. При этом дается

Таблица 1

Сопоставление интенсивности полос на ИК-спектрах композиций SiO₂ – ACR, полученных с использованием УЗ-обработки диоксида кремния (*dD*₁) или механоактивации бинарного гидрозоль в соотношении 9:1 (*dD*₂) и 3:1 (*dD*₃)

Table 1

Comparison of band intensities in IR spectra of SiO₂ – ACR compositions obtained by ultrasonic treatment of silicon dioxide (*dD*₁) or mechanical activation of binary hydrosol in the ratio 9:1 (*dD*₂) and 3:1 (*dD*₃)

Отнесение полос	Тип колебаний	Волновое число, см ⁻¹	<i>dD</i> ₁	<i>dD</i> ₂	<i>dD</i> ₃	
SiO ₂	ν (Si – O)	630	0,149/0,159	0,105/0,097	0,112	
		1960	0,085/0,065	0,042/0,044	0,041	
	ν ^s (Si-O-Si)	800	0,154/0,098	0,109/0,061	0,107	
	ν ^{as} (O – Si – O)	1194	0,69/0,686	0,588/0,547	0,588	
	δ (O – Si – O)	486	0,399/0,274	0,257/0,204	0,242	
	δ (Si – OH)	560	0,205/0,145	0,146/0,125	0,148	
	ν (H – OH) _{ads}	871	0,279/0,172	0,247/0,221	0,220	
	δ (H – OH) _{ads}	620	0,179/0,094	0,161/0,152	0,091	
ACR	ν (C – C) _{Ar}	1600	0,184	0,183	0,313	
	γ (C – C) _{Ar}	1512	0,226	0,211	0,428	
	ν (C = O)	860	0,24	0,241	0,379	
		1692	0,157	0,162	0,289	
SiO ₂ – ACR	ρ (– C = CH) ₂	730	0,137	—	—	
		942	0,245	—	—	
	ν (C = CH) ₂	1550	0,195	—	—	
		1730	0,096	—	—	
		3044	0,081	—	—	
		δ (C – H ₂ , C – H ₃)	3082	0,087	0,17	0,233
		ν (C – H) _{Alc}	2850	0,032	0,073	0,179
		δ (C – H) _{Alc}	910	0,194	0,194	0,442
		δ (SiOH ... O = C)	2156	0,198	0,049	0,049
	ν (SiO – C)	1150	—	0,615	0,868	
	ν (Si – C)	850	—	0,218	0,38	
	ν (SiO – C)	650	—	0,227	0,469	
	δ _s (SiC < H ₂)	1645	—	0,114	0,163	
	1415	—	0,213	0,343		

Примечание: в знаменателе условной дроби приведены значения показателей для соответствующих полос поглощения ИК-спектров гидрозоль SiO₂ на рис. 7.

вычленили трансформации, отражающие появление в системе новых типов взаимодействий.

Многообразие функциональных групп и видов химических связей в используемом акриловом препарате обуславливает сложный характер получаемых спектральных кривых. Пики индивидуальных колебательных процессов идентифицированы с применением атласа ИК-спектров поглощения полимеров [40]. На рис. 8 (кривая 1) отмечены полосы колебаний, формируемых основным компонентом смесей — SiO_2 . Эта группа рефлексов по количеству и расположению полностью соответствует описанию диспергированной формы кремнезема на рис. 7 (кривая 1). На рис. 8 также указаны волновые числа пиков, отнесенных к органическому компоненту. На кривой 2 отмечены новые полосы поглощения, отсутствующие на кривой 1 и характеризующие изменение состояния компонентов в механоактивируемых системах.

В табл. 1 расчетные характеристики спектрограмм сгруппированы с первоначальным отнесением пиков к проявлению колебательных откликов в каждом из компонентов системы. Затем проанализированы отклики на взаимное влияние веществ.

Следует отметить сходство в изменении значений интенсивности полос dD_1 и dD_2 для всей совокупности полос колебания силоксановых связей на спектрах бинарных систем и для активированных образцов кремнезема (значения курсивом после косой черты). Правомерно считать, что и в присутствии дисперсии АСР механоактивация приводит к деструкции наносфер диоксида кремния. При этом закономерно, что с увеличением содержания олигоакрилата значения dD_2 и dD_3 для полос колебаний в связях $\text{Si}-\text{O}$ практически совпадают. Это означает, что изменение состава смеси не меняет энергетический уровень механического воздействия на частицу SiO_2 и его последствия.

Для бикомпонентных систем имеются отличия в изменении пиков валентных и деформационных колебаний в молекулах воды, адсорбированной частицами кремнезема (620 и 1630 см^{-1}), в сравнении с данными рис. 7. Переход на режим механоактивации SiO_2 при получении композиции вызывает снижение интенсивности пиков, которое прогрессирует по мере увеличения содержания АСР. Это свидетельствует о частичном вытеснении воды полимерным компонентом в сольватной оболочке частиц кремнезема.

В группу полос препарата АСР, не реагирующих на способ подготовки кремнезема, входят пики валентных колебаний карбонильных групп

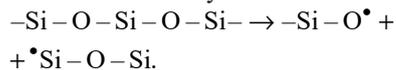
бутилакрилатных фрагментов молекулы при 1692 и 860 см^{-1} , а также валентных и скелетных $\text{C}-\text{C}$ колебаний в ароматическом кольце стирольных остатков при 1600 и 1512 см^{-1} . Интенсивность этих полос закономерно нарастает при увеличении содержания АСР в композиции.

Исчезновение на кривой 2 (рис. 8) полосы маятниковых колебаний винильной группы, присутствующей на кривой 1 (730 см^{-1}), а также совокупности пиков, отражающих валентные колебания двойной связи $\text{CH}_2=\text{C}-$ ($942, 1550, 1730 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о протекании полимеризационных процессов. Регистрируемый на кривой 1 пик группы $\text{CH}_2=\text{C}-$ при 3044 см^{-1} смещается на кривых 2 и 3 в высокочастотную область (3082 см^{-1}), отражая увеличение интенсивности валентных колебаний в группах CH_2 и CH_3 , которые образуются при разрыве двойной связи винилиденового звена олигоакрилата.

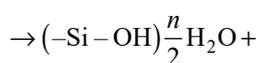
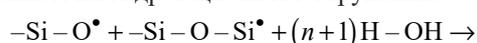
Интерес представляет наличие на кривой 1 сильной полосы 2156 см^{-1} , которая формируется колебаниями силанольных групп, участвующих в образовании водородной связи с карбонилем акрилата. По-видимому, взаимодействия между механоактивированным препаратом АСР и кремнеземом, подвергнутым УЗ-диспергированию, протекают по механизму физической адсорбции. Обратимость взаимодействий не позволяет надеяться на длительную стабильность системы без рецидива агрегации наночастиц SiO_2 .

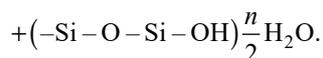
Особое значение имеет появление на кривых 2 и 3 группы полос, которые свидетельствуют о возникновении в механоактивированных системах новых типов межатомных взаимодействий. Пик 1150 см^{-1} характеризует возникновение ковалентной связи между кислородом силоксановых групп с атомом углерода $\text{SiO}-\text{C}$. Полосы 650 и 850 см^{-1} отражают возникновение связи $\text{Si}-\text{C}$, а пики 1415 и 1645 см^{-1} формируются ножничными колебаниями атомов водорода в группах $\text{SiC} < (\text{H})_2$.

Химизм механоиницируемых превращений можно представить схемами следующих превращений. Внешнее высокоэнергетическое воздействие вызывает кавитационную эрозию зерна диоксида кремния по механизму гомолитического распада:

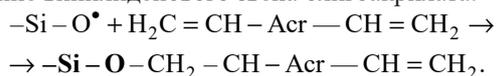


В водной среде радикальные частицы мгновенно преобразуются в силанольные группы с формированием их гидратационного окружения:

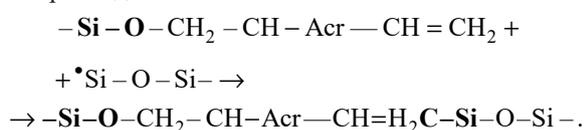




При обработке в РПА бикомпонентного препарата возможен альтернативный вариант. В условиях высокоскоростной динамической нагрузки велика вероятность соударения радикалов с частицами АСР, что создает предпосылки для присоединения силоксановых радикалов к ненасыщенной группе винилиденового звена олигоакрилата:

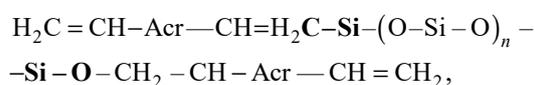


В условиях данного эксперимента с многократным избытком кремнезема вероятно вовлечение обеих концевых групп АСР в реакцию радикального присоединения:



О реальности полного блокирования основных реакционных центров свидетельствует ранее отмеченное исчезновение группы полос валентных $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ и маятниковых $\rho(\text{C}=\text{CH}_2)$ колебаний винильной группы на кривых 2 и 3. В этом случае олигомер утрачивает способность к целевой реакции радикальной сополимеризации с основным полимером термопластичного адгезива. Но в реально используемых композициях содержание АСР будет, как минимум, в 3 раза превышать массу вводимого SiO_2 , что оставляет хорошие шансы на участие модифицированного олигоакрилата в сополимеризации и формировании разветвленного межфазного слоя полимерного связующего.

Кроме того, осколок раздробленного зерна кремнезема может одновременно участвовать во взаимодействиях с разными молекулами олигоакрилата:



создавая зародыш гибридных звеньев, которые способны сначала к внедрению в пороховую структуру волокнистого материала, а затем к построению удлиненных цепочек боковых ответвлений графт-сополимера.

Инициирование химического взаимодействия компонентов является оптимальным вариантом решения задачи по повышению устойчивости нанодисперсных форм диоксида кремния. Выявленные эффекты объясняют факт высокой стабильности фракционного состава в механоактивированном би-

компонентном гидрозоле, что было отмечено нами при завершении анализа гранулометрических исследований.

Термический анализ

Развиваемые нами подходы к получению гибридной формы олигоакрилатных препаратов с нанодисперсным SiO_2 могут найти разнообразные варианты адаптированного применения, например, в трендовых технических направлениях повышения защитных свойств пленочных покрытий на автомобильные стекла [41] или УФ- и радиационной стойкости окраски на полимерных и металлических конструкциях [42]. В каждом случае адаптация будет учитывать особенности строения олигоакрилата, его коллоидно-химическое поведение, условия проявления реакционной способности и др.

В данной работе использование метода термического анализа позволяет получить необходимую информацию о поведении модифицированного акрилатного препарата в условиях меняющегося температурного поля, о температурных параметрах фазовых переходов и химических превращений в композициях с термопластичными полиамидными адгезивами, применяемыми при производстве ГИ-материалов. Основной прикладной задачей является определение температурных параметров изменения состояния полимерных объектов для обоснования их пригодности в специфических условиях создания и закрепления объемно-силуэтных форм швейных изделий.

В оценке пригодности препаратов прививаемого олигомера нельзя *a priori* предвидеть его поведение в присутствии нанодисперсного наполнителя. Рассматриваемый в статье вариант применения акрилового препарата Акратам АS явился положительным итогом тестирования широкой группы препаратов по нескольким критериям, среди которых результаты термического анализа оказались наименее очевидны и предсказуемы. Это иллюстрируют представленные на рис. 9 результаты неизотермического исследования исходного препарата АСР и механоактивированного аддукта АСР- SiO_2 в соотношении 3:1.

Результаты ДСК анализа бикомпонентного препарата, прежде всего,стораживают появлением в диапазоне 66,5 – 71,5 °С излома, который обусловлен плавным изменением теплоемкости в образце и отражают протекание релаксационных процессов расстекловывания системы [43]. Следовательно, условия центрифугирования ме-

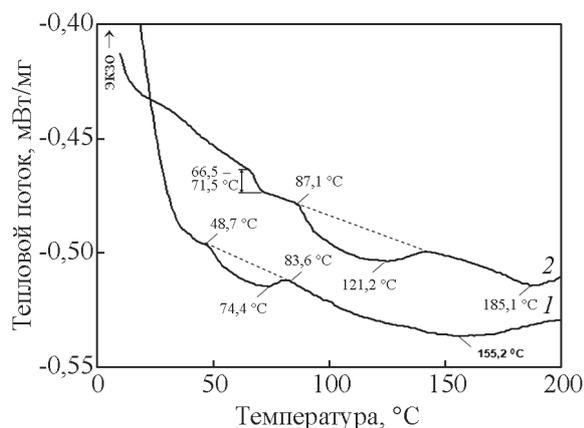


Рис. 9. ДСК-анализ: 1 — препарата ACR, 2 — аддукта ACR-SiO₂ 3:1.

Fig. 9. DSC analysis for: 1 — ACR preparation, 2 — ACR – SiO₂ adduct 3:1.

ханоактивированного гидрозоля ACR – SiO₂ и последующей вакуумной сушки для получения кристаллической формы анализируемого образца способствуют взаимной ориентации и прочному взаимодействию гибридных олигомерных образований с химически закрепленными наночастицами SiO₂, что не произошло в исходном ACR.

Отличие обусловлено тем, что в исходном олигоакрилате межчастичные взаимодействия могут осуществляться только за счет стекинга — межплоскостных кооперативных взаимодействий π -орбиталей атомов углерода в ароматическом кольце стирольных блоков в молекуле ACR. В дополнение к этому гибридный аддукт приобретает возможность формирования водородных связей с участием карбонильной группы бутилакрилатных фрагментов в органическом звене и множества силанольных групп в присоединенных осколках раздробленных зерен кремнезема. Высока вероятность, что наложение гравитационных полей при центрифугировании механоактивированного гидрозоля ACR – SiO₂ способствует упорядоченному расположению частиц с возможностью многоочечных взаимодействий между функциональными группами, в результате в процессе удаления влаги происходит переход системы в кристаллическое состояние.

Выявленный факт представляет несомненный научный интерес и может найти применение, например, как новый управляющий фактор в синтезе сегментированных эластомерных материалов [44]. В данной работе получение кристаллической формы прививаемого олигомера не требуется и

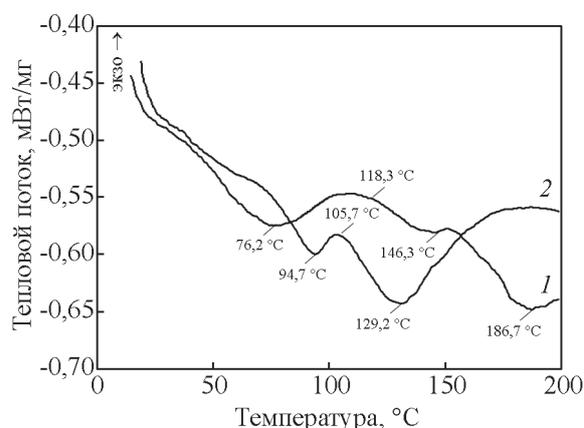


Рис. 10. ДСК-анализ аддуктов сокристаллизации полиамидного клея ПА-12АКР с исходным препаратом ACR (1) и композицией ACR-SiO₂ в соотношении 3:1 (2).

Fig. 10. DSC analysis for co-crystallization adducts of polyamide glue PA-12AKP with initial preparation ACR (1) and composition ACR – SiO₂ in ratio 3:1 (2).

практически исключено в связи с внедрением модифицированного олигоакрилата в поровую структуру волокнистого материала. Позитивные аспекты модифицирования препарата ACR выражаются в возможности повышения температуры сушки материала до 87 °C, в смещении пика пленкообразования (иницирование реакционной способности) в зону 120 °C, более соответствующую режимам ВТО, а также в отсутствии проявления термодеструкции до 180 °C.

Результаты моделирования сополимеризации олигоакрилатов с полиамидным клеем ПА-12АКР, применяемым при получении типового ассортимента FI-материалов, представлены на рис. 10.

Образцы получали введением 10 масс. % порошковой формы клеевого полимера в гидрозоли олигоакрилатов с отливкой образцов на стеклянных шаблонах и сушкой при 50 °C. Условия подготовки образцов имитируют процесс сольватации клеевых точек (рис. 2) в нитях FI-материала после нанесения гидрозоля прививаемого олигомера.

Эндотермический пик с максимумом при 76,2 °C на кривой 1 (рис. 10) отражает конгруэнтное (без взаимодействия с акрилатом) плавление полиамида. Вывод основан на том, что после остановки нагрева при 100 °C, охлаждения образца и повторного подъема температуры ход кривой полностью воспроизводится. Пленкообразование в системе начинается при 118,3 °C. Сополимеризация при использовании в качестве инициатора галоген-

нидкомплексоната переходных металлов и отверждение связующего завершаются при 186,7 °С.

Присутствие в системе минерального наполнителя сдерживает плавление клеевого полимера, что позволяет поднять температуру промежуточной сушки модифицируемого препрега T_1 (рис. 2) до 85 – 90 °С. Нагрев на стадии дублирования потребует осуществлять до $T_2 = 95 – 100$ °С. Процессы пленкообразования полиамида и образования графт-сополимера проходят в одну стадию с пиком при 129 °С, что определяет минимальное значение параметра T_3 для стадии ВТО.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет отнести модифицированный препарат Акратам АS к группе перспективных армирующих добавок для использования в швейном производстве.

Механические испытания

Анализ технической эффективности использования механоактивированной формы упрочняющего наполнителя проведен применительно к режимам получения градиентно-армированных FI-материалов [18] с регулируемым нанесением количества дисперсии прививаемого олигомера методами текстильной печати. Варьирование топологии нанесения армирующей дисперсии обеспечивает возможность до 10 раз повышать жесткость многослойного композитного материала и согласованно

регулировать качество продукции в соответствии с выявленными закономерностями изменения упругости и прочности соединения слоев пакета, формообразующей способности полуфабрикатов и формоустойчивости готовых изделий.

В практике швейного производства регулирование жесткости материала с учетом величины деформирующих нагрузок в разных зонах изделия достигается путем изменения числа слоев FI-материалов. В табл. 2 показаны возможности оптимизации свойств композита, образованного склеиванием вискозно-полиэфирной костюмной ткани с дублирином арт. R161G57/090. Анализируемые показатели отражают способность готовых материалов сопротивляться деформирующим нагрузкам (жесткость, EI) и восстанавливаться после снятия нагрузки (упругость, EI). Вместе с тем контролировали способность дублированных полуфабрикатов до отверждения связующего облегать сферическую поверхность без складок и заломов (формовочная способность, MA).

Приведенные аппроксимирующие зависимости демонстрируют, что с увеличением числа слоев типового пакета темп нарастания упругости материала в 3 раза уступает приращению показателя EI . При этом формуемость полуфабриката прогрессирующе падает, достигая трехкратного ухудшения в пятислойном пакете. Вариант с получением графт-сополимерной структуры связующего обеспечивает двукратное повышение темпов прираще-

Таблица 2

Влияние способа модифицирования связующего в структуре дублирина на совокупность упруго-деформационных свойств многослойного композитного материала

Table 2

Effect of binder modification method in structure of fusible interlining on elastic-deformation properties of multilayer composite material

Состав связующего	Показатель, размерность	Величина показателя для пакетов с количеством слоев дублирина, n						Аппроксимация приращения
		0	1	2	3	4	5	
ПА-12АКР	EI , мН·см ²	2,8	8,1	12,1	16,2	22,2	26,8	$\Delta EI = 4,75n$
	EI , %	47	49	53	58	64,5	72	$\Delta EI = 1,7n + 0,69n^2$
	MA , %	30,2	28,9	24,6	21,7	16,8	10,4	$\Delta MA = -1,5n - 0,5n^2$
А-12АКР + АСР (1,5 масс. %)	EI , мН·см ²	2,8	11,3	19,8	28,1			$\Delta EI = 8,44n$
	EI , %	47	58	71	85			$\Delta EI = 11,3n + 0,5n^2$
	MA , %	30,2	28,2	24,1	21,3			$\Delta MA = -2,5n - 0,2n^2$
ПА-12АКР + АСР-SiO ₂ (9:1)	EI , мН·см ²	2,8	18,7	34,6				$\Delta EI = 15,9n$
	EI , %	47	74	88				$\Delta EI = 33,5n - 6,5n^2$
	MA , %	30,2	28,2	24,1				$\Delta MA = -3,5n$
ПА-12АКР + АСР-SiO ₂ (3:1)	EI , мН·см ²	2,8	28,9	50,2				$\Delta EI = 26,8n$
	EI , %	47	86	91				$\Delta EI = 56n - 17n^2$
	MA , %	30,2	28,1	24,1				$\Delta MA = -3,5n$

ния жесткости по сравнению с базовым образцом. При этом динамика повышения ΔEI возрастает в 6,6 раза, а изменения MA очень незначительны.

Применение гибридной формы прививаемого олигоакрилата с удельным содержанием SiO_2 10 и 25 % позволяет ускорить набор жесткости соответственно в 3,3 и 5,6 раза. При этом в последнем варианте один слой модифицированного дублерина обеспечивает более высокий уровень показателя EI в сравнении с пятислойным типовым пакетом.

Особое значение имеет изменение характера роста упругости отвержденного композита. Начальный рост ΔEI в 19,7 раза для 10 %-й добавки SiO_2 и в 32,9 раза для соотношения ACR- SiO_2 (3:1) сопровождается дальнейшим снижением темпов прироста. Максимальный уровень упругости композита в первом варианте достигается при величине $n = 3$, а для 25 %-й добавки SiO_2 — при $n = 2$.

Технологически важным обстоятельством является подтвержденный факт отсутствия неблагоприятного влияния добавок SiO_2 на формовочные свойства полуфабриката. По сравнению с базовым вариантом пятислойного пакета улучшение упруго-деформационных свойств отвержденного композита достигается однослойными пакетами при снижении отклонений показателя формовочной способности (ΔMA) в 9,4 раза или в 3,2 раза при использовании двух слоев модифицированного дублерина.

Выводы

1. Предложен метод введения в структуру композитных материалов с высокоразветвленным сополимерным связующим нанодисперсного диоксида кремния в композиции с прививаемым олигоакрилатом — механоактивация с комплексным воздействием высоких сдвиговых напряжений, ультразвука и кавитации.

2. Методом динамического светорассеяния показано, что в сравнении с УЗ обработкой кремнезема механоактивация обеспечивает более глубокое диспергирование, связанное с дроблением наносфер SiO_2 . В аддукте совместной обработки кремнезема с олигоакрилатом частицы имеют более крупные размеры, чем в активированных гидрозолях отдельных компонентов. При этом более 60 % объема дисперсной фазы сохраняет способность к проникновению в поры волокон текстильного материала.

3. Методом ИК-спектроскопии выявлено протекание в механоактивированных бикомпонентных системах разрыва силоксановых связей в зерне

кремнезема и его взаимодействия с олигоакрилатом с образованием новых связей $Si - C$ и $SiO - C$.

4. Данные ДСК-анализа подтверждают изменение химического состояния аддукта совместной механоактивации при сохранении его способности к взаимодействию с полиамидным адгезивом. Оценено смещение температуры фазовых переходов и химических превращений в системе для оптимизации условий сополимеризации.

5. Применение рассматриваемого метода при модифицировании термостойких материалов для швейного производства обеспечивает регулируемый прирост жесткости, придаваемой каждым слоем пакета, до 5,6 раза и показателя упругости до 33 раз, что позволяет снизить необходимое число слоев и материалоемкость дублированных деталей изделия.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант №20-43-370007р_а) с использованием приборной базы ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

Литература

1. Işmal Ö.E., Roshan P. Composite textiles in high-performance apparel. In book: High-Performance Apparel, 2018, pp. 377 – 420.
2. 5 textiles trends for spring/summer 2019. Электронный ресурс: <https://www.ispo.com/en/awards/textrends/textiles-trends-spring-summer2019>
3. Zhang Q., Kan C-W. A Review of Fusible Interlinings Usage in Garment Manufacture Polymers, 2018, v. 10, pp. 1230 – 1262.
4. Кожевникова Л.В., Карева Т.Ю., Кожевников С.О., Кулида Н.А. Прогнозирование разрывных нагрузок тканей ортогонального и неортогонального строения. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 2017, № 5, с. 100 – 103.
5. Грузина Е.О., Карева Т.Ю. Разработка тканей новых структур, усиленных по основе. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 2018, № 1, с. 80 – 85.
6. Wu J., Hu D., Li W., Cai X. A review on non-darcy flow–forchheimer equation, hydraulic radius model, fractal model and experiment. Fractals, 2016, v. 24, iss. 2, no. 1630001.
7. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2016, т. 59, № 6, с. 105 – 111.
8. Fais C. Lightweighting automotive design with HP-RTM. Reinforc. Plast., 2011, v. 55, no. 5, pp. 29 – 31.
9. Dong C.S. A modified rule of mixture for the vacuum-assisted resin transfer moulding process simulation.

- Composites Science and Technology, 2008, v. 68, no. 9, pp. 2125 – 2133.
10. Simacek P., Suresh A. Modeling flow in compression resin transfer molding for manufacturing of complex lightweight high-performance automotive parts. *Journal of composite materials*, 2008, no. 42, pp. 2523 – 2545.
 11. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004, 407 с.
 12. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications. *Chem. Rev.*, 2001, v. 101, no 12, pp. 3747 – 3792.
 13. Feng H., Lu X., Wang W., Kang N-G, Mays JW. Block Copolymers: synthesis, self-assembly, and applications. *Polymers*, 2017, v. 9, no. 10, pp. 494 (31 p).
 14. Филиппов А.П., Беяева Е.В., Красова А.С., Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Ильгач Д.М., Якиманский А.В. Синтез и исследование свойств в растворах привитых блок-сополимеров полиимида и полиметилметакрилата. *Высокомолек. соед. А*, 2014, т. 56. № 1. с. 3 – 12.
 15. Kornilova N., Koksharov S., Arbuzova A., Shukla A., Mundkur S. Development of reinforced interlining materials which regulate elastic properties. *Ind. J. Fibre & Text. Res.*, 2017, v. 42, pp. 150 – 159.
 16. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Shammut Ju.A., Radchenko O.V. Synthesis of a highly chained polymeric connecting in the structure of a multilayered package for garments. *Key Engineering Materials*, 2019, v. 816, pp. 219 – 227.
 17. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя. *Рос. хим. ж.*, 2015, т. 59, № 3. с. 112 – 123.
 18. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л. Получение градиентно-армированных прокладочных материалов методом текстильной печати. *Вестник СПГУТД*, 2019, № 3, с. 21 – 26.
 19. Нанопорошки: описание и объемы производства. Электронный ресурс: <http://www.abercade.ru/research/analysis/67.html>.
 20. Функциональные наполнители для пластмасс. Под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. СПб: НОТ, 2010, 462 с.
 21. Jayasuriya Ch.K., Premashandra J.K. Properties of polymers reinforced with silica. *Physical Properties of Polymers. Handbook*, Edited by J. E. Mark. N-Y.: Springer, 2007, v. 32, pp. 551 – 560.
 22. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Дискретно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства. *Металлы*, 2001, № 6, с. 85 – 98.
 23. Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Симонова Е.В., Капланский Ю.Ю., Лопатин В.Ю. Композиционный материал на основе алюминия, упрочненный наночастицами SiO₂, в поле действия центробежной силы. *Перспективные материалы*, 2015, № 5, с. 15 – 25.
 24. Ларичкин В.В., Немущенко Д.А., Кальнеус В.А., Куницына Е.А., Леготин А.В., Слесаренко Р.А. Исследование влияния добавки нанопорошка SiO₂ на физико-механические свойства золокерамики. *Перспективные материалы*, 2014, № 11, с. 56 – 62.
 25. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Карманов В.И., Терешатов В.В. Быстроотверждающиеся полиуретаны, модифицированные мезопористыми наноматериалами на основе диоксида кремния. *Перспективные материалы*, 2013, № 10, с. 5 – 12.
 26. Kontou E., Anthoulis G. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007. v. 105. pp. 1723 – 1731.
 27. Vaziri H., Omaraci I., Abadyan M. et al. Thermophysical and rheological behavior of polystyrene/silica nanocomposites: Investigation of nanoparticle content. *Mater. Design.*, 2011, v. 32. pp. 4537 – 4542.
 28. Conradi M. Nanosilica-reinforced polymer composites. *Materials and technology*, 2013, v. 47, no 3, pp. 285 – 293.
 29. Кондрашова Н.Б., Нечаев А.И., Саенко Е.В., Звездин В.Н., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Сравнительная оценка структурных особенностей и размера частиц кремнезёмов, полученных различными способами. *Перспективные материалы*, 2014, № 2, с. 33 – 40.
 30. Герасимова Л.Г., Кузьмич Ю.В., Щукина Е.С., Семущин В.В. Структурно-морфологические изменения в системе гидроксид титана – кремнезём – натриевая щелочь в условиях ультразвукового измельчения. *Перспективные материалы*, 2014, № 10, с. 72 – 78.
 31. Алеева С.В., Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Горелова А.Е. Взаимодействия в механоактивируемых гидрозолях коллоидного диоксида кремния и олигоактилатов. *Журнал физической химии*, 2020. т. 94. № 6. с. 938 – 942.
 32. Алексеева О.В., Рожкова О.В., Прусов А.Н., Падохин В.А., Аникин Я.А. Реологические свойства водных растворов смесей натрийкарбоксиметил- и метоксипропилцеллюлозы. *Химические волокна*, 2006, № 5, с. 21 – 24.
 33. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Липатова И.М. Влияние механической активации на структуру и сорбционную способность хитина. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2017, т. 53, № 5, с. 480 – 485.
 34. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Метелева О.В. Методика подготовки растворителя для оценки нанодисперсных объектов методом динамического светового рассеяния. *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, 2014, № 1, с. 167 – 170.
 35. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*, 2015, т. 58, № 1, с. 33 – 36.
 36. Горелова А.Е., Комарова А.А., Корнилова Н.Л. Способ определения формовочной способности текстильного материала. Патент Российской Федерации №2343477 С2, МПК G01N 33/36.

- Патентообладатель ГОУВПО «Ивановская государственная текстильная академия», № 2006146376/12; заявл. 25.12.2006; опубл. 10.01.2009, Бюл. № 1, с. 10.
37. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Агафонов А.В. Влияние концентрации диоксида кремния на термодинамические свойства композитов на основе полистирола. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 2, с. 198 – 201.
 38. Алексенский А.Е., Швидченко А.В., Эйдельман Е.Д. Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях. *Письма в ЖТФ*, 2012, т. 38, № 23, с. 1 – 10.
 39. Михайлов М.М., Ремнев Г.Е., Утебеков Т.А., Сазонов Р.В., Джабиев С.А., Юрьев С.А. Повышение радиационной стойкости порошков TiO₂ модифицированием наночастицами SiO₂. *Перспективные материалы*, 2012, № 6, с. 17 – 22.
 40. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, pp. 269 – 336.
 41. Malaki M., Hashemzadeh Ya., Karevan M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2016, v.101, pp. 477 – 485.
 42. Duan Y., Huo Y., Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017, v. 4, no. 535, pp. 225 – 231.
 43. ГОСТ Р 55135-2012. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования, 2012, 15 с.
 44. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., Zhou B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2011, v. 257, pp. 4719 – 4724.
 45. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л. Получение градиентно-армированных прокладочных материалов методом текстильной печати. *Вестник СПГУТД*, 2019, № 3, с. 21 – 26.
 - учебных заведений. *Seriya Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* (in Russ), 2017, no. 5, pp. 100 – 103.
 5. Gruzina Ye.O., Kareva T.Yu. Razrabotka tkaney novykh struktur, usilennykh po osnove [Development of new fabrics structures, strengthened by basis]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* (in Russ), 2018, no. 5, pp. 80 – 85.
 6. Wu J, Hu D, Li W, Cai X. A review on non-darcy flow–forchheimer equation, hydraulic radius model, fractal model and experiment. *Fractals*, 2016, vol. 24, iss. 2, art. 1630001.
 7. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Modifikatsiya poliefirnogo volokna dlya sozdaniya kompozitnykh materialov s reguliruyemoy zhestkost'yu [Modification of polyester fibers to create materials with adjustable rigidity]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology* (in Russ), 2016, vol. 59, no. 6, pp. 105 – 111.
 8. Fais C. Lightweiting automotive design with HP-RTM. *Reinforc. Plast.*, 2011, vol. 55, no. 5, pp. 29 – 31.
 9. Dong C.S. A modified rule of mixture for the vacuum-assisted resin transfer moulding process simulation. *Composites Science and Tecnology*, 2008, vol. 68, no. 9, pp. 2125 – 2133.
 10. Simacek P., Suresh A. Modeling flow in compression resin transfer molding for manufacturing of complex lightweight high-performance automotive parts. *Journal of composite materials*, 2008, no. 42, pp. 2523 – 2545.
 11. Matthews F.L., Rawlings R.D. *Composite materials. Engenering and science*, 1st edition, Woodhead Publishing, 1999, 480 p.
 12. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H. Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, no. 12, pp. 3747 – 3792.
 13. Feng H., Lu X., Wang W., Kang N.-G., Mays J.W. Block copolymers: synthesis, self-assembly, and applications. *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 10, pp. 494 (31 p.).
 14. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S., Simonova M.A., Tarabukina E.B., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bogorad N.N., Yakimansky A.V. Synthesis and investigation of the solution behavior of graft block copolymers of polyimide and poly(methyl methacrylate). *Polymer Science. Series A*, 2014, vol. 56, no. 1, pp. 1 – 9.
 15. Kornilova N., Koksharov S., Arbuzova A., Shukla A., Mundkur S. Development of reinforced interlining materials which regulate elastic properties. *Ind. J. Fibre & Text. Res.*, 2017, vol. 42, pp. 150 – 159.
 16. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Shammur Ju.A., Radchenko O.V. Synthesis of a highly chained polymeric connecting in the structure of a multilayered package for garments. *Key Engineering Materials*, 2019, vol. 816, pp. 219 – 227.
 17. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Development of reinforced composite materials with a nanoporous textile substrate and a brush-structured

- polymer interfacial layer. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no. 6, pp. 1428 – 1438.
18. Koksharov S.A., Kornilova N.L. Polucheniye gradiyentno-armirovannykh prokladochnykh materialov metodom tekstil'noy pechati [Development of gradient reinforced interlining materials using the textile printing method]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizayna. Seriya 1. Yestestvennye i tekhnicheskiye nauki — Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1. Natural and technical science* (in Russ), 2019, no 3, pp. 21 – 26.
 19. Nanopowders: the description and volumes of manufacture <http://www.abercade.ru/en/materials/analytcs/130.html>
 20. Xanthos M. Functional fillers for plastics. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 531 p.
 21. Jayasuriya Ch.K., Premashandra J.K. Properties of polymers reinforced with silica, physical properties of polymers, Handbook, ed. by J.E. Mark. N-Y, Springer, 2007, vol. 32, pp. 551 – 560.
 22. Chernyshova T.A., Kobeleva L.I., Bolotova L.K. Diskretno armirovannyye kompozitsionnyye materialy s matritsami iz alyuminiyevykh splavov i ikh tribologicheskyye svoystva [Discretely reinforced composite materials with aluminium alloy matrix and their tribological properties], *Metally (in Russian) — Russian metallurgy*, 2001, no. 6, pp. 85 – 98.
 23. Kostikov V.I., Yermeyeva Zh.V., Simonova Ye.V., Kaplansky Yu.Yu., Lopatin V.Yu. Kompozitsionnyy material na osnove alyuminiya, uprochnennyy nanochastitsami SiO₂, v pole deystviya tsentrobezhnoy sily [Composite material on aluminum base hardened by SiO₂ nanoparticles under effect of centrifugal force], *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2015, no 5, pp. 15 – 25.
 24. Larichkin V.V., Nemuschenko D.A., Kal'neus V.A., Kunicina E.A., Legotin A.V., Slesarenko R.A. Issledovaniye vliyaniya dobavki nanoporoshka SiO₂ na fiziko-mekhanicheskiye svoystva zolokeramiki [Research of physical and mechanical properties of ash-ceramic with nanoparticles SiO₂ as functional addition], *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2014, no. 11, pp. 56 – 62.
 25. Volkova Ye.R., Kondrashova N.B., Karmanov V.I., Tereshatov V.V. Bystrootver-zhdayushchiyeya poliuretany, modifitsirovannyye mezoporistymi nanomaterialami na osnove dioksida kremniya [Quick-hardening polyurethanes modified with silica-based mesoporous nanomaterials]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2013, no. 10, pp. 5 – 12.
 26. Kontou E., Anthoulis G. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 105, pp. 1723 – 1731.
 27. Vaziri H., Omaraei I., Abadyan M. et al. Thermophysical and rheological behavior of polystyrene/silica nanocomposites: Investigation of nanoparticle content. *Mater. Design.*, 2011, vol. 32, pp. 4537 – 4542.
 28. Conradi M. Nanosilica-reinforced polymer composites. *Materials and technology*, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 285 – 293.
 29. Kondrashova N.B., Nechayev A.I., Sayenko Ye.V., Zvezdin V.N., Val'tsifer V.A., Strel'nikov V.N. Sravnitel'naya otsenka strukturnykh osobennostey i razmera chastits kremnezomov, poluchennykh razlichnymi sposobami [Comparative evaluation of structural features and size of silica particles produced by different methods]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2014, no. 2, pp. 33 – 40.
 30. Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Shchukina E.S., Semushin V.V. Strukturno-morfologicheskyye izmeneniya v sisteme gidroksid titana – kremnezem – natriyevaya shcheloch' v usloviyakh ul'traizmel'cheniya [Structural and morphological changes in titanium hydroxide – silica – sodium alkali system under ultramilling conditions]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials* (in Russ), 2014, no. 10, pp. 72 – 78.
 31. Aleeva S.V., Koksharov S.A., Kornilova N.L., Gorelova A.E. Interactions in mechanoactivated hydrosols of colloidal silica and oligoacrylates, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94, no. 6, pp. 1268–1271.
 32. Alekseeva O.V., Rozhkova O.V., Prusov A.N., Padokhin V.A., Anikin Ya.A. Rheological properties of aqueous solutions of sodium carboxymethylcellulose and methylhydroxypropylcellulose blends. *Fibre Chemistry*, 2006, vol. 38, no. 5, pp. 396 – 399.
 33. Losev N.V., Makarova L.I., Lipatova I.M., Nikiforova T.E. The effect of mechanical activation on the structure and sorption activity of chitin. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 5, pp. 801 – 806.
 34. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Meteleva O.V. Metodika podgotovki rastvoritelya dlya otsenki nanodispersnykh ob'ektov metodom dinamicheskogo svetovogo rasseyaniya [Method of solvent preparation for evaluation of nano-dispersive objects by dynamic light scattering method] *Isvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* (in Russ), 2014, no. 1, pp. 167 – 170.
 35. Koksharov S.A. O primeneniі metoda dinamicheskogo svetovogo rasseyaniya dlya otsenki razmera nanochastits v bikomponentnom gidrozole [On the application of dynamic light scattering method for estimating the size of nanoparticles in a bicomponent hydrosol] *Isvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnolodiya* (in Russian), 2015, vol. 58, no. 1, pp. 33 – 36.
 36. Gorelova A.E., Komarova A.A., Kornilova N.L. *Sposob opredeleniya formovochnoy sposobnosti tekstil'nogo materiala* [The method of measurement molding ability of textile liner]. Patent RU 2343477 C2. Priority 2006-12-25, publ. 2009-01-10. <https://patents.google.com/patent/RU2343477C2/ru>.
 37. Alekseeva O.V., Noskov A.V., Guseinov S.S., Agafonov A.V. The effect of silicon dioxide concentration on thermodynamic properties of polystyrene-based composites. *Protection of Metals and Physical*

- Chemistry of Surfaces, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 253 – 256.
38. Aleksenskii A.E., Shvidchenko A.V., Eidel'man E.D. The applicability of dynamic light scattering to determination of nanoparticle dimensions in sols. *Tech. Phys. Lett.*, 2012, vol. 38, no. 23, pp. 1 – 10.
39. Mikhaylov M.M., Remnev G.Ye., Utebekov T.A., Sazonov R.V., Dzhabiyev S.A., Yur'yev S.A. Povysheniye radiatsionnoy stoykosti poroshkov TiO₂ modifitsirovaniyem nano-chastitsami SiO₂ [Increase of radiation resistance of TiO₂ powders by modifying of SiO₂ nanoparticles]. *Perspektivnye Materialy — Advanced Materials (in Russ)*, 2012, no. 6, pp. 17 – 22.
40. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, pp. 269 – 336.
41. Malaki M., Hashemzadeh Ya., Karevan M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 101, pp. 477 – 485.
42. Duan Y., Huo Y., Duan L. Preparation of acrylic resins modified with epoxy resins and their behaviors as binders of waterborne printing ink on plastic film. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2017, vol. 4, no. 535, pp. 225 – 231.
43. ISO 11357-2:1999. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 2. Determination of glass transition temperature. 1999, 5 p.
44. Gao X., Zhu Y., Zhao X., Wang Z., An D., Ma Y., Guan S., Du Y., Zhou B. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 4719 – 4724.
45. Koksharov S.A., Kornilova N.L. Polucheniye gradiyentno-armirovannykh prokladochnykh materialov metodom tekstilnoy pechati [Obtaining of gradient-reinforced cushioning materials by textile printing]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizayna — Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design*, 2019, no. 3, pp. 21 – 26.

*Статья поступила в редакцию — 22.05.2020 г.
после доработки — 22.06.2020 г.
принята к публикации — 23.06.2020 г.*

Кокшаров Сергей Александрович — *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области жидкофазной функционализации волокнистых и композитных материалов, лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники. E-mail: ksa@isc-ras.ru.*

Алеева Светлана Владимировна — *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области структурной модификации полимерных и волокнистых материалов. E-mail: sva@isc-ras.ru.*

Корнилова Надежда Львовна — *Ивановский государственный политехнический университет (153000, Иваново, Шереметевский пр., 21), доктор технических наук, начальник инженерингового центра текстильной и легкой промышленности, профессор кафедры технологии швейных изделий, специалист в области конструирования и технологии швейных изделий, формирования пакетов материалов и композитов. E-mail: nkorn@mail.ru.*

Калинин Евгений Николаевич — *Ивановский государственный политехнический университет (153000, Иваново, Шереметевский пр., 21), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник НОЦ “Центр компетенций текстильной и легкой промышленности”, профессор кафедры мехатроники и радиоэлектроники, специалист в области численного моделирования сложных динамических систем, лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники. E-mail: enkalini@gmail.com.*

Modification of the interfacial layer of reinforced polymer composites with nanodispersed silicon dioxide

S. A. Koksharov, S. V. Aleeva, N. L. Kornilova, E. N. Kalinin

The behavior of colloidal silicon dioxide in a composition with a styrene / butyl acrylate oligomer, grafted onto a thermoplastic polyamide adhesive to obtain a branched binder structure with penetration of branches into the capillary-pore system of the reinforcing fiber component, was studied. The variants of disaggregation of SiO₂ using ultrasonic treatment and mechanical activation with exposure by high shear stresses, ultrasound and cavitation are compared. Methods of dynamic light scattering, IR spectroscopy, thermal analysis, and textile materials science were used to evaluate the elastic-deformation properties of duplicated packets. The set of complementary results confirms that the combined mechanical activation of an aqueous dispersion of oligoacrylate and silica causes the destruction of silica nanospheres and the formation of a hybrid oligolymer-inorganic adduct. In contrast to the short-term effects of ultrasonic dispersion of SiO₂, joint mechanical activation of the components solves the problems of preventing aggregation of nanoparticles and uniform distribution of the reinforcing filler in the composite. The effectiveness of using the method for regulating the properties of forming units and parts of sewing products is shown. When selecting oligoacrylate, specific for sewing production separation of the stages of preliminary bonding of materials using thermoplastic adhesive, the creation of a finished product form and its fixing during wet-heat treatment, is taken into account. The preparation of a hybrid adduct of mechanical activation provides an optimal ratio of particle size for rational distribution of fractions in interfacial, interfiber, and intrafiber spaces of the textile web. The shift of the peaks of phase transitions and chemical transformations in a system with nanodispersed SiO₂, controlled on DSC thermograms, is consistent with the temperature regimes of successive stages of the technological process. The possibilities of a controlled change in the properties of forming composite materials and a decrease in the material consumption of sewing products by grafting a modified oligoacrylate with a variable content of silicon dioxide are demonstrated.

Keywords: polymer-fiber composites, nanodispersed silicon dioxide, acrylate dispersion, interaction, mechanical activation, modified hot-melt adhesive materials, elastic-deformation properties.

Koksharov Sergey — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo, 153045, Akademicheskaya St., 1), Dr Sci (Eng), chief researcher, specialist in the field of liquid-phase functionalization of fibrous and composite materials, laureate of the RF Government Prize in science and technology. E-mail: ksa@isc-ras.ru.

Aleeva Svetlana — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo, 153045, Akademicheskaya St., 1), Dr Sci (Eng), leading researcher, specialist in the field of structural modification of polymeric and fibrous materials. E-mail: sva@isc-ras.ru.

Kornilova Nadezhda — Ivanovo State Polytechnical University (Ivanovo, 153000, Sheremetevsky ave., 21), Dr Sci (Eng), head of the Engineering center of textile and light industry, professor of sewing technology department, specialist in the design and technology of sewing products, forming packages of materials and composites. E-mail: nkorn@mail.ru.

Kalinin Evgeny — Ivanovo State Polytechnic University (Ivanovo, 153000, Sheremetevsky ave., 21), Dr Sci (Eng), leading researcher at the REC center for the competence of textile and light industry, professor of the department of Mechatronics and radioelectronics, specialist in numerical modeling of complex dynamic systems, laureate of the Prize of the Government of the RF in the field of science and technology. Email: enkalini@gmail.com.