ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XII, № 5, 2022

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **С.Ю. ХАШИРОВА**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **А.М. КАРМОКОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

Редакционная коллегия
Ашхотов О.Г., Берлин А.А., Борукаев Т.А., Дедков Г.В., Киреев В.В.,
Койфман О.И., Кушхов Х.Б., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Музафаров А.М.,
Сухинов А.И., Хоконов М.Х., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.
Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.
Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

Адрес редакции: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Телефоны: (88662) 722313
E-mail: rio@kbsu.ru, http://izvestia.kbsu.ru

© Авторы, 2022
© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2022

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **S.Yu. KHASHIROVA**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **A.M. KARMOKOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Executive secretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board
Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Kireev V.V.,
Koifman O.I., Kushkhov Kh.B., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Muzafarov A.M.,
Sukhinov A.I., Khokonov M.Kh., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019
Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720
Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

Editorial address: Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004

Phone number: (88662)722313
E-mail: rio@kbsu.ru , http://izvestia.kbsu.ru

© Authors, 2022
© Kabardino-Balkarian State University, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Долбин И.В., Доронкина И.Г., Дубовицкая Л.Л., Козлов Г.В. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах ……. 5

Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Давыдова В.В., Козлов Г.В. Эффективный модуль упругости тактоидов органолины в полимерных нанокомпозитах…… 10

Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Полонкоева М.М., Куготова А.М. Теория лазерной абляции 14

Низина Т.А., Низин Д.Р., Селяев В.П., Канаева Н.С. Моделирование влияния длительности натурного экспонирования и интенсивности актинометрических параметров на изменение физико-механических показателей эпоксидных полимеров с учетом их влагосодержания …… 19

ХИМИЯ

Бегиева М.Б., Гудова Ю.Х., Архагова З.З., Органокова А.А., Бляшев А.В., Бегиева М.Х. Хараев А.М. Физико-химические свойства интерполиэлектролитных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана ……... 27

Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Шаов А.Х. Физико-математические свойства композитов на основе ПЭНП и ПБТ, модифицированные органоглиной ……... 33

Брызгалов М.А. Нейломикрофибра и нейлобетон ……. 39

Власов Р.Р., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокомпозиционных полиуретановых покрытий, модифицированных функционализированными многослойными углеродными нанотрубками ……... 44

Волков А.О., Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В. Влияние оксида цинка, легированного алюминием, на свойства эластомерной композиции на основе бетадиен-нитрильного каучука …….. 49

Гришин Д.Ф. Синтез функциональных полимеров и макромолекулярных структур в условиях контролируемой радикальной полимеризации …… 54

Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б. Полимеризация винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров ……... 66

Соловьев А.А. Исследование тепловых потоков в закрытой камере FDM 3D-принтера с кинематикой DELTA BOT ……. 70

Тимошина Ю.А. Применение плазменной модификации для повышения свободной поверхностной энергии и адгезионных свойств полимерных материалов ……... 75

Федосеев В.Б. Оценка фрактальной размерности пористой структуры при перколяции слоя конечной толщины …….. 79

Феклисов П.Д., Шуваева А.В., Крупкин Е.А., Наумова Ю.А., Марков А.В. Анализ макрокинетики вспенивания эластомерных материалов ……... 84

Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А. Влияние 2D-наноуглеродов на теплостойкость силиконовых резин ……. 90

Хасбулатова З.С., Асуева Л.А. Способы синтеза полиэфиров и их свойства ……. 94

Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Роль неорганических полимеров оксидов ванадия в процессе получения композиционных материалов на основе алюминия …….. 98

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университет ……. 102

CONTENTS

PHYSICS

Dolbin I.V., Doronkina I.G., Dubovitskaya L.L., Kozlov G.V. The structural fundamentals of interfacial flhesion (nanoadhesion) in particulate-filled polymer nanocomposites …… 5
Dolbin I.V., Kudrova E.G., Davydova V.V., Kozlov G.V. The effective elastic modulus of organoclay tactoids in polymer nanocomposites ……. 10
Kunizhev B.I., Torshkhoeva Z.S., Polonkoeva M.M., Kugotova A.M. Theory of laser ablation ……... 14
Nizina T.A., Nizin D.R., Selyaev V.P., Kanaeva N.S. Simulation of the effect of full-scale exposure duration and intensity of actinometric parameters on change of physical and mechanical properties of epoxy polymers taking into account their moisture content ……. 19

CHEMISTRY

Begieva M.B., Gudova Yu. Kh., Arkhagova Z.Z., Organokova A.A., Blyashev A.V., Begieva M.Kh., Kharaev A.M. Physico-chemical properties of interpolyelectrolyte complexes based on low-molecular chitosan …… 27
Borukaev T.A., Salamov A.Kh., Shaov A.Kh. Physical and mechanical properties of composites based on ldpe and pbt modified with organoclay ……... 33
Bryzgalov M.A. Nylomicrofiber and nylo concrete …… 39
Vlasov R.R., Ryabov S.A., Buzaeva M.V. Synthesis and study of the properties of nanocomposite polyurethane coatings modified with functionalized multiwalled carbon nanotubes ……... 44
Volkov A.O., Naumova Y.A., Kozlova A.O., Konovalova K.D, Kovaleva L.A., Dorokhov A.V. The effect of aluminum-doped zinc oxide on the properties of an elastomeric composition based on nitrile rubber …… 49
Grishin D.F. Synthesis of functional polymers and macromolecular structures under conditions of controlled radical polymerization …….. 54
Malkanduev Yu.A., Kokoeva A.A., Dzhalilov A.T., Begieva M.B. Polymerization of vinyl monomers in the presence of laminated polymers …….. 66
Solovyev A.A. The investigation of heat flow in the delta bot FDM 3D-printer with isolated heat chamber …. 70
Timoshina Yu.A. Plasma modification to increase the free surface energy and adhesive properties of polymeric materials ……... 75
Fedoseev V.B. Estimation of the fractal dimension of a porous structure during the percolation of a layer of finite thickness …….. 79
Feklisov P.D., Shuvaeva A.V., Krupkin E.A., Naumova Yu.A., Markov A.V. Analysis of foaming macrokinetics of elastomeric materials ……. 84
Frantsuzova Yu.V., Voznyakovsky A.P., Neverovskaya A.Yu., Kotelkova E.O., Bolshunova E.A. Influence of 2D-nanocarbons on heat resistance of silicone rubbers ……... 90
Khasbulatova Z.S., Asueva L.A. Methods of synthesis of polyesters and their properties ……... 94
Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N., Eselevich D.A. Konyukova A.V. The role of inorganic polymers of vanadium oxides in the process of obtaining composite materials based on aluminum …….. 98
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» ……... 102

ФИЗИКА

УДК 541.64: 546.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСНОВЫ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ (НАНОАДГЕЗИИ) В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

[1]Долбин И.В.*, [2]Доронкина И.Г., [2]Дубовицкая Л.Л., [1]Козлов Г.В.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах зависит от размера исходных наночастиц и быстро снижается по мере их агрегации. Переход от микро- к наноповедению нанонаполнителя происходит при достижении долей поверхностей раздела нанонаполнитель-полимерная матрица своей критической величины, которая служит критерием реализации эффекта наноадгезии.

Ключевые слова: нанокомпозит, дисперсный нанонаполнитель, межфазная адгезия, агрегация, наноадгезия, поверхность контакта, поверхности раздела.

THE STRUCTURAL FUNDAMENTALS OF INTERFACIAL FLHESION (NANOADHESION) IN PARTICULATE-FILLED POLYMER NANOCOMPOSITES

[1]Dolbin I.V., [2]Doronkina I.G., [2]Dubovitskaya L.L., [1]Kozlov G.V.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Russian State University of Tourism and Service

It has been shown that level of interfacial adhesion in particulate-filled polymer nanocomposites depends on size of initial nanoparticles and reduces rapidly at their aggregation. The transition from micro- up to nanobehaviour of nanofiller occurs at achievement by fraction division surfaces nanofiller-polymer matrix of its critical value, which serves as criterion of realization of nanoadhesion effect.

Keywords: nanocomposite, particulate nanofiller, interfacial adhesion, aggregation, nanoadhesion, contacting surface, division surface.

Как известно [1], взаимодействие нанонаполнитель-полимерная матрица определяется двумя группами факторов: физическими и/или химическими и структурными. Поверхность дисперсных частиц нанонаполнителя, с которой взаимодействует полимерная матрица, является фрактальным объектом [2]. Это означает, что число мест контакта нанонаполнитель-полимерная матрица N_u зависит от размерности доступной для такого контакта (неэкранированной) поверхности частицы d_u и определяется следующим образом [3]:

$$N_u \sim R_{агр}^{d_u}, \qquad (1)$$

где $R_{агр}$ – радиус агрегата исходных частиц нанонаполнителя.

Однако, соотношение (1) дает величину $N_и$ только для одной частицы (агрегата частиц) нанонаполнителя, тогда как в реальном нанокомпозите существует их большое количество. Суммарное количество мест контакта $N_и^{сум}$ можно определить следующим образом [1]:

$$N_и^{сум} \sim \frac{N_и}{\varphi_н}, \tag{2}$$

где $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя.

Оценить уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах можно с помощью безразмерного параметра b_α, который дает не только количественную, но и качественную градацию указанного уровня [1]. Так, условие b_α=0 определяет отсутствие межфазной адгезии, b_α=1,0 означает совершенную (по Кернеру) адгезию и b_α>1,0 дает критерий реализации типичного для полимерных нанокомпозитов эффекта – наноадгезии. Ранее было показано, что увеличение $N_и^{сум}$ приводит к росту b_α согласно соотношению [1]:

$$b_\alpha \sim N_и^{сум}. \tag{3}$$

По существу, соотношение (3) определяет влияние на b_α структурного фактора. Целью настоящей работы является исследование влияния структурного фактора на уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства марки «Каплен» 01030 со средневесовой молекулярной массой (2–3)×10^5 и индексом полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя применялись: наноразмерный карбонат кальция ($CaCO_3$) в виде компаунда марки Nano-Cal P-1014 (производство Китай) с размером частиц 80 нм и массовым содержанием 1–7 масс. % и глобулярный наноуглерод (ГНУ) производства группы компаний «Объединенные системы», г. Москва, Российская Федерация, с размером частиц 5–6 нм, удельной поверхностью 1400 $м^2$/г и массовым содержанием 0,25–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/$CaCO_3$ и ПП/ГНУ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 483 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-2018. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} $с^{-1}$.

Величину параметра b_α можно определить в рамках молекулярной концепции усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов с помощью следующего уравнения [1]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + \frac{0{,}19 W_н l_{ст} b_\alpha}{D_ч^{1/2}}, \tag{4}$$

где $E_н$ и $E_м$ – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления), $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя, $l_{ст}$ – длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, $D_ч$ – диаметр исходных частиц нанонаполнителя.

Величина $l_{ст}$ определяется следующим образом [4]:

$$l_{ст} = l_0 C_\infty, \tag{5}$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПП [4], C_∞ – характеристическое отношение, которое связано с фрактальной размерностью d_f структуры нанокомпозита уравнением [4]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \tag{6}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d = 3).

В свою очередь, величина d_f определяется согласно уравнению [5]:

$$d_f = (d-1)(d+\nu), \tag{7}$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [6]:

$$\frac{\sigma_T}{E_н} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \tag{8}$$

где σ_T – предел текучести нанокомпозита.

Для определения параметров, входящих в уравнения (1) и (2), использованы следующие методики. Диаметр агрегатов частиц нанонаполнителя $D_{агр}$ ($R_{агр}=D_{агр}/2$) определен с помощью следующего уравнения [7]:

$$k(\rho)\lambda = \left[\left(\frac{0{,}251\pi D_{агр}^{1/3}}{W_н}\right)^{1/3} - 2\right]\frac{D_{агр}}{2}, \tag{9}$$

где $k(\rho)$ – параметр агрегации, λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в полимерном нанокомпозите. Подробная методика определения параметра $k(\rho)$ приведена в работе [7].

Размерность неэкранированной поверхности агрегатов частиц нанонаполнителя d_u определяется следующим образом [3]:

$$d_u = (d_n - 1) + \frac{d-d_n}{d_w}, \tag{10}$$

где d_w – размерность траекторий частиц (в данном случае – сегментов полимерной матрицы), которую можно определить согласно правилу Аарони – Штауффера [1]:

$$d_w = d_n + 1. \tag{11}$$

В свою очередь, размерность поверхности агрегатов частиц нанонаполнителя d_n определяется с помощью уравнения [1]:

$$S_u = 1{,}5\times10^3 R_{агр}^{d_n-d}, \tag{12}$$

где S_u – удельная поверхность агрегатов частиц нанонаполнителя, которая может быть определена следующим образом [8]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_н D_{агр}}, \tag{13}$$

где $\rho_н$ – плотность нанонаполнителя, оцениваемая для наночастиц согласно формуле [1]:

$$\rho_н = 188(D_ч)^{1/3},\ \text{кг/м}^3. \tag{14}$$

В уравнениях (12) и (14) величина S_u дается в м^2/г, $R_{агр}$ и $D_ч$ – в нм.

И наконец, величину $\varphi_н$ можно определить из хорошо известного уравнения [1]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}. \tag{15}$$

На *рис. 1* приведены зависимости b_α от параметра ($N_u/\varphi_н$), который дан в относительных единицах, для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/$CaCO_3$. Как можно видеть, эти зависимости достаточно хорошо аппроксимируются прямыми, проходящими через начало координат, но имеющими очень различающийся наклон (более чем на порядок). Нормализовать эти зависимости можно в предположении, что их наклон определяется диаметром исходных частиц нанонаполнителя $D_ч$. Тогда, полагая, что верхняя размерная граница интервала наночастиц равна 100 нм [9], получим:

$$b_\alpha = \frac{3{,}78\times10^{-3}}{D_ч}\left(\frac{N_u}{\varphi_н}\right). \tag{16}$$

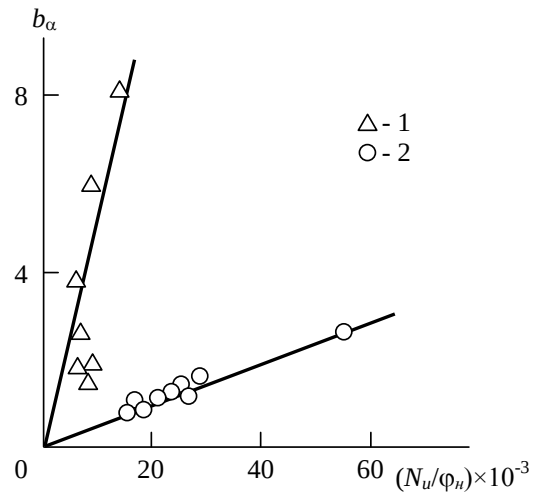


Рис. 1. Зависимости параметра b_α от комплексной характеристики $N_и/\varphi_н$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/$CaCO_3$ (2)

На *рис. 2* приведена зависимость b_α от нормированной переменной $3{,}78\times10^{-3}/D_ч(N_и/\varphi_н)$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, в этом случае получена общая корреляция b_α и указанного структурного параметра, но для нанокомпозитов ПП/ГНУ при $W_н \geq 2$ масс. % величина b_α уже не зависит от структуры нанонаполнителя и равна ~ 1,77–1,88. Для нанокомпозитов ПП/$CaCO_3$ эта вариация при тех же значениях $W_н$ также невелика и составляет 1,02–1,63. Рассмотрим причины этого эффекта. Как известно [10], нанокомпозиты от традиционных композитов отличает большая доля поверхностей раздела фаз, которая является решающим фактором в определении их структуры и свойств. Предполагается, что в случае нанокомпозитов относительная доля поверхности раздела фаз $\varphi_{разд} \geq 0{,}5$. Величина $\varphi_{разд}$ определяется следующим образом [10]:

$$\varphi_{разд} = \frac{3l_{мф}}{D_{агр}}, \tag{17}$$

где $l_{мф}$ – толщина межфазного слоя на границе раздела нанонаполнитель-полимерная матрица.

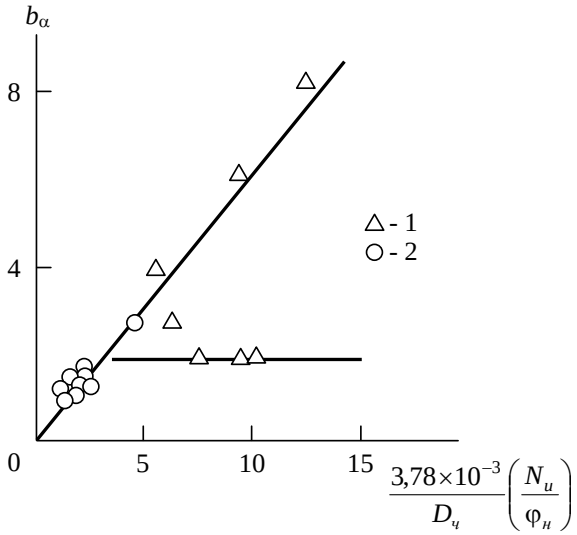


Рис. 2. Зависимость параметра b_α от нормализованной комплексной характеристики $(3{,}78\times10^{-3}/D_ч)(N_и/\varphi_н)$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/$CaCO_3$ (2)

Для расчета величины $l_{мф}$ сначала определяется относительная доля межфазных областей $\varphi_{мф}$ с помощью следующего перколяционного соотношения [1]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(\varphi_н + \varphi_{мф}\right)^{1,7}. \tag{18}$$

Затем можно рассчитать величину $l_{мф}$, используя уравнение [1]:

$$\varphi_{мф} = \varphi_{н}\left[\left(\frac{R_{агр} + l_{мф}}{R_{агр}}\right)^{3} - 1\right]. \qquad (19)$$

На *рис. 3* приведена зависимость $b_{\alpha}(\varphi_{разд})$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, для наносистем ($\varphi_{разд} \geq 0{,}5$) наблюдается быстрый рост b_{α} по мере увеличения $\varphi_{разд}$, тогда как для микросистем ($\varphi_{разд} < 0{,}5$) повышение b_{α} по мере роста $\varphi_{разд}$ слабое и величина b_{α} в этом случае варьируется в пределах ~ 1,0-1,8 для обоих рассматриваемых нанокомпозитов.

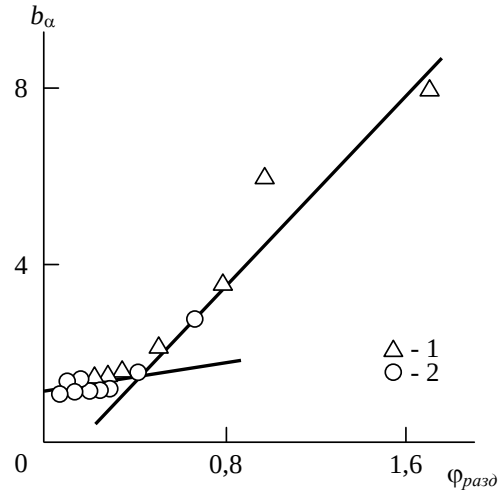


Рис. 3. Зависимость параметра b_{α} от относительной доли поверхности раздела нанонаполнитель-полимерная матрица $\varphi_{разд}$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/$CaCO_3$ (2)

Характерно, что переход от нано- к микросистемам происходит в интервале $D_{агр}$ = 70 – 100 нм, что соответствует указанной выше верхней границе размерного интервала наночастиц [9]. Нетрудно видеть, что данные *рис. 3* объясняют причину появления эффекта наноадгезии: таковой является увеличение поверхности раздела фаз нанонаполнитель-полимерная матрица выше предельной величины, допустимой для микросистем.

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах определяется размером исходных частиц нанонаполнителя, но его величина быстро снижается по мере агрегации указанных частиц. Иначе говоря, уровень межфазной адгезии контролируется характеристиками как исходных наночастиц, так и их агрегатов. Переход от нано- к микроповедению нанонаполнителя определяется достижением предельной величины поверхности раздела нанонаполнитель-полимерная матрица, которая является критерием реализации эффекта наноадгезии.

Библиография

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

2. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces // Nature. 1984. V. 308, N 5959. P. 261–263.

3. Meakin P., Coniglio A., Stanley H.E., Witten T.A. Scaling properties for the surfaces of fractal and nonfractal objects: an infinite hierarchy of critical exponents // Phys. Rev. A. 1986. V. 34, N 4. P. 3325–3340.

4. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.

5. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.

6. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.

7. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Кочнев А.М. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 128 с.

8. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

9. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.

10. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.

УДК 541.64: 546.26

ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ТАКТОИДОВ ОРГАНОЛИНЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

[1]Долбин И.В.*, [2]Кудрова Е.Г., [2]Давыдова В.В., [1]Козлов Г.В.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Показано, что модуль упругости нанокомпозитов полимер/органоглина не зависит от соответствующего параметра для нанонаполнителя, а определяется жесткостью межфазных областей, которая превышает жесткость полимерной матрицы примерно на порядок. Структура агрегатов (тактоидов) органоглины (интеркалированная или эсфолиированная) существенно влияет на их модуль упругости.

Ключевые слова: полимер, нанокомпозит, органоглина, тактоид, модуль упругости, межфазные области.

THE EFFECTIVE ELASTIC MODULUS OF ORGANOCLAY TACTOIDS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

[1]Dolbin I.V., [2]Kudrova E.G., [2]Davydova V.V., [1]Kozlov G.V.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Russian State University of Tourism and Service

It has been shown that the elastic modulus of nanocomposites polymer/organoclay is independent on corresponding parameter for nanofiller, but it is defined by stiffness of interfacial regions, which is larger over one order than stiffness of polymer matrix. The aggregates (tactoids) structure (intercalated one exfoliated one) influences substantially on their modulus of elasticity.

Keywords: polymer, nanocomposite, organoclay, tactoid, elastic modulus, interfacial regions.

Как хорошо известно [1], верхняя граница модуля упругости полимерных композитов $E_к$ в рамках микромеханических моделей определяется следующим образом:

$$E_к = E_м(1-\varphi_н) + E_{нап}\varphi_н, \quad (1)$$

где $E_м$ и $E_{нап}$ – модули упругости матричного полимера и наполнителя, соответственно, $\varphi_н$ – объемное содержание наполнителя.

Уравнение (1) представляет собой так называемую параллельную модель, предполагающую, что в обоих фазах композита реализуется однородная деформация. Однако на практике уравнение (1) дает сильно завышенные значения модуля упругости $E_к$. Одной из причин этого эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей [2], которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя. Кроме того, существует эффект переноса приложенного механического напряжения на межфазной границе полимер-наполнитель, который тем сильнее, чем выше уровень межфазной адгезии на указанной границе [3]. Целью настоящей работы является определение факторов, влияющих на эффективный модуль упругости агрегатов (тактоидов) органоглины в полимерных нанокомпозитах.

Для решения поставленной задачи были отобраны литературные данные для нанокомпозитов полимер/органоглина с максимально возможной вариацией модуля упругости матричного полимера $E_м$. Использованы данные для 11 нанокомпозитов полимер/органоглина на основе следующих полимеров: поливинилхлоридный пластикат [3], полиэтилен низкой плотности [4], линейный полиэтилен низкой плотности [5], полилактонная кислота [6], полипропилен [7, 8], полиэтилен высокой плотности [9, 10], полиэтилентереф-

талат [11], полиамид-6 [12] и полиимид [13]. Для указанных полимеров величина $E_м$ варьировалась в пределах 64–3800 МПа, т.е. примерно в 60 раз, а модуль упругости нанокомпозитов $E_н$ на их основе – в интервале 150–10 300 МПа.

Авторы [14] предложили использовать для определения модуля упругости $E_н$ нанокомпозитов модифицированный вариант уравнения (1):

$$E_н = E_м(1-\varphi_н) + bE_{нан}\varphi_н, \tag{2}$$

где $E_м$ и $E_{нан}$ – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, $\varphi_н$ – объемное содержание нанонаполнителя, b<1 – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном нанокомпозите. Параметр $bE_{нан}$ по существу представляет собой эффективный модуль нанонаполнителя или, более точно, его агрегатов (в случае органоглины – тактоидов).

Величину $\varphi_н$ можно определить согласно хорошо известной формуле [2]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}, \tag{3}$$

где $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_н$ – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [2]:

$$\rho_н = 188(D_ч)^{1/3},\ \text{кг/м}^3, \tag{4}$$

где $D_ч$ – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр $D_ч$ определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины – длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 1 нм, соответственно [2].

Для полимерных нанокомпозитов перенос приложенного к образцу механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется уровнем межфазной адгезии, характеризуемым безразмерным параметром b_α, который можно рассчитать с помощью следующего перколяционного соотношения [2]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11(c\varphi_н b_\alpha)^{1,7}, \tag{5}$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [2], а отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита.

Отметим, что параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие b_α=0 означает отсутствие межфазной адгезии, b_α=1,0 – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие b_α>1,0 дает критерий реализации эффекта наноадгезии [2].

Расчет согласно уравнению (2) продемонстрировал большое изменение параметра $bE_{нан}$ в пределах 1,26–146 ГПа для рассматриваемых нанокомпозитов. Напомним, что для органоглины величина $E_{нан}$≈400 ГПа [2]. Характерно, что величина $bE_{нан}$ тем выше, чем больше модуль упругости матричного полимера $E_м$. Поэтому было сделано предположение, что эффективный модуль упругости нанонаполнителя $bE_{нан}$ определяется двумя параметрами: уровнем межфазной адгезии, характеризуемым параметром b_α, и модулем упругости собственно агрегата (тактоида) органоглины $E_{такт}$. Тогда уравнение (2) можно записать следующим образом:

$$E_н = E_м(1-\varphi_н) + b_\alpha E_{такт}\varphi_н. \tag{6}$$

На *рис. 1* приведено соотношение модулей упругости тактоида органоглины $E_{такт}$, рассчитанного согласно уравнению (6), и модуля упругости матричного полимера $E_м$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как следует из данных этого рисунка, между параметрами $E_{такт}$ и $E_м$ наблюдается линейная корреляция, которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{такт} = 8{,}33E_м. \tag{7}$$

Уравнение (7) предполагает, что параметр $E_{такт}$ по своему физическому смыслу является модулем упругости областей полимера между пластинами органоглины в тактоиде, который выше модуля упругости исходного матричного полимера $E_м$ за счет изменения конформации полимерных цепей в таком ограниченном пространстве.

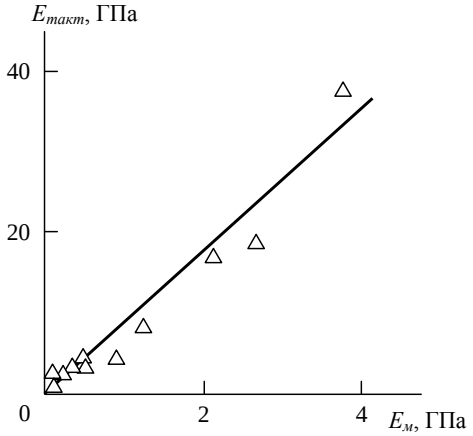


Рис. 1. Зависимость модуля упругости тактоидов органоглины $E_{такт}$ от модуля упругости матричного полимера $E_м$ для нанокомпозитов полимер/органоглина

Отметим, что авторы [2] рассматривают эти области как межфазные, а их гораздо более высокий (почти на порядок) модуль упругости по сравнению с объемной полимерной матрицей делает эти области таким же армирующим структурным элементом нанокомпозита как и собственно нанонаполнитель. Это обстоятельство позволило получить следующее модифицированное уравнение для определения степени усиления $E_н/E_м$ полимерных нанокомпозитов [2]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(\varphi_н + \varphi_{мф}\right)^{1,7}, \tag{8}$$

где $\varphi_{мф}$ – относительная доля межфазных областей, которая в первоначальном варианте для случая композитов не учитывалась.

Авторы [16] использовали наноскопические методики для экспериментального определения модуля упругости межфазных областей $E_{мф}$ и получили следующие значения этого параметра для нанокомпозитов бутадиен-стирольный каучук/наношунгит: $E_{мф}$=810-1147 МПа, который сравним с модулем упругости наношунгита $E_{нан}$=1485 МПа и превышает модуль матричного полимера ($E_м$=135 МПа) в 6,0-8,5 раз, что хорошо согласуется с данными *рис. 1*.

На *рис. 2* приведено сравнение полученных экспериментально $E_н$ и рассчитанных согласно уравнениям (6) и (7) $E_н^T$ величин модуля упругости для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина [9].

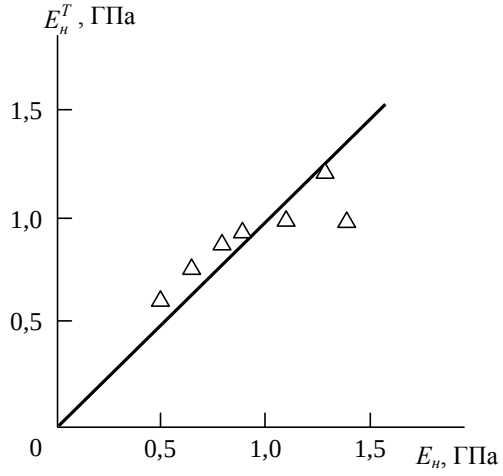


Рис. 2. Сравнение полученных экспериментально $E_н$ и рассчитанных согласно уравнениям (6) и (7) $E_н^T$ значений модуля упругости для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина.

Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента за исключением одной точки данных, которая показала заниженную величину $E_н^T$. Указанный нанокомпозит имеет эсфолиированную структуру органоглины, тогда как остальные – интеркалированную. Следовательно, изменение структуры органоглины в полимерном нанокомпозите означает существенное (почти в два раза) изменение постоян-

ного коэффициента в уравнении (7), который равен 8,33 для интеркалированной органоглины и ~ 16,5 – для эсфолиированной. Вероятно, этот эффект обусловлен гораздо лучшими условиями упаковки (ориентации) полимерных цепей на свободных поверхностях эсфолиированной органоглины по сравнению с «внутригаллерейными» прослойками тактоида интеркалированной органоглины, где существуют сильные стерические ограничения для упаковки цепей.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что модуль упругости нанокомпозитов полимер/органоглина не зависит от модуля упругости собственно органоглины, а определяется жесткостью межфазных областей. Кроме того, существенную роль в усилении указанных нанокомпозитов, а именно, в переносе механического напряжения на межфазной границе полимерная матрица-органоглина играет уровень межфазной адгезии. Показано, что модуль упругости межфазных областей примерно на порядок превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы, что делает указанные области армирующим элементом структуры нанокомпозита наряду с органоглиной. Существенное влияние на величину модуля упругости тактоидов органоглины оказывает ее структура (интеркалированная или эсфолиированная).

Библиография

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, N 12. P. 4933–4942.

2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

3. Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных нанокомпозитах // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 20. С. 97–101.

4. Durmus A., Woo M., Kasgöz A., Macosko C.W., Tsapatsis M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties // Europ. Polymer J. 2007. V. 43, N 11. P. 3737–3749.

5. Hotta S., Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays // Polymer. 2004. V. 45, N 23. P. 7639–7654.

6. Chang J.-H., An Y.U., Cho D., Giannelis E.P. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica // Polymer. 2003. V. 44, N 11. P. 3715–3720.

7. Gianelli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R.C. Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites // Polymer. 2005. V. 46, N 22. P. 7037–7046.

8. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 11. С. 1885–1899.

9. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D'Souza N.A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity // Polymer. 2005. V. 46, N 23. P. 7323–7333.

10. Pegoretti A., Dorigato A., Penati A. Tensile mechanical response of polyethylene-clay nanocomposites // EXPRESS Polymer Lett. 2007. V. 1, N 3. P. 123–131.

11. Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.L., Im S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers // Polymer. 2004. V. 45, N 3. P. 919–926.

12. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. Effect of melt processing on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites // Polymer. 2001. V. 42, N 24. P. 9513–9522.

13. Liang Z.-M., Yin J., Xu H.-J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable rigid-rod aromatic amine modifiers // Polymer. 2003. V. 44, N 5. P. 1391–1399.

14. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпокси-аминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.

15. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

16. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наноразмерными наполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление. // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15, № 6. С. 21–34.

УДК 629.7.023.225:691.175

ТЕОРИЯ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

[1]Кунижев Б.И., [2]Торшхоева З.С*., [1]Полонкоева М.М., [1]Куготова А.М.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
[2]Ингушский государственный университет

*torshhoeva.zina@yandex.ru

В работе исследован процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации, обычно осложненный наличием конденсированной фазы в продуктах разрушения (лазерная абляция).

Получена зависимость толщины аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров как функции дозы облучения.

Показано, что лазерная абляция является одним из основных механизмов лазерной деструкции полимеров под действием лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерная абляция, лазерное облучение, полимеры, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен.

THEORY OF LASER ABLATION

[1]Kunizhev B.I., [2]Torshkhoeva Z.S., [1]Polonkoeva M.M., [1]Kugotova A.M.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Ingush State University

In this work, the process of destruction of a solid substance, similar to evaporation or sublimation, is studied, usually complicated by the presence of a condensed phase in the destruction products (laser ablation). The dependence of the thickness of polyimide ablated per pulse under the action of excimer ArF, KrF, XeCl and XeF lasers as a function of the irradiation dose is obtained.

It is shown that laser ablation is one of the main mechanisms of laser destruction of polymers under the action of laser radiation.

Keywords: laser radiation, laser ablation, polymer, polymethyl methacrylate, polytetrafluoroethylene.

При воздействии лазерного излучения на полимер одновременно происходят процессы термической, термоокислительной и механической деструкции, в результате чего происходит испарение фрагментов макромолекул (вплоть до олигомеров), а в некоторых случаях наблюдается и отрыв частиц полимера и наполнителя газовой или плазменной струей [1, 2]. Кроме того, абляция вещества сопровождается большим числом сопутствующих эффектов: конденсацией пара, диспергированием жидкой фазы и т. д.

Все полимеры в зависимости от их поведения при облучении лазерным лучом можно разбить на три группы:

– полимеры, которые плавятся и разбрызгиваются (группа А);

– полимеры, образующие на поверхности слой кокса (группа Б);

– полимеры, переходящие в газообразное состояние без остатка (группа В) [3].

Полиметилметакрилат, также, как и полистирол) принадлежит и к группе А, и к группе В.

В полиметилметакрилате при интенсивности излучения *I* менее 5–7 Вт/см^2 деструкции вообще не наблюдается. При I>7–10 Вт/см^2 начинается процесс абляции с $E_{абл}$>10 кДж/г. Далее происходит интенсификация процесса абляции с одновременным снижением энергии абляции до постоянного значения в пределах 3,3–35 кДж/г. При повышенных температурах поверхности меняется механизм разложения этого полимера. При малых плотностях мощности в случае лазерной абляции вероятнее всего реализуется процесс распада полиметилметакрилата с энергией активации 92 кДж/моль, а при повышении значений I до 50–60 Вт/см^2 дополнительно инициируются процессы деструкции по закону случая и деполимеризации основной полимерной цепи, причем динамическое равновесие сдвинуто в сторону процесса с большей энергией активации (252 кДж/моль).

Политетрафторэтилен имеет самое широкое применение. Он принадлежит к группе В. Для него можно выделить три аспекта:

– аномально большие скорости потери массы;

– избирательное действие лазерного излучения (в зоне облучения остаются так называемые «нити», имеющие повышенную стойкость к лазерному излучению);

– несоответствие качественного и количественного состава продуктов деструкции температуре в зоне облучения [2].

Как показано в [4], блочный политетрафторэтилен представляет собой двухкомпонентную структуру: меньшая часть – «нити» составляет примерно 10 % по массе, обладает высокой лучевой прочностью и аблирует по термическому механизму Можно предположить, что макромолекулы в этих образованиях уложены в наиболее совершенную кристаллическую решетку и сохраняют дальний порядок даже после точки плавления. Большая часть имеет низкую лучевую стойкость, и для нее процесс деструкции протекает в две стадии: нагрев до относительно невысоких температур и каскадное фотовозбуждение макромолекул в колебательном квазиконтинууме вплоть до диссоциации связей [2].

Модели, используемые в теории лазерной абляции, определяются сложными нелинейными системами уравнений в частных производных, решение которых требует применения численных методов. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. В то же время достаточно полное описание процессов лазерной абляции удается получить, используя редуцированные модели, сводящиеся к решению систем нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Такие модели оказываются удобными для количественного анализа экспериментальных результатов и позволяют лучше понять физику явления [1].

При теоретическом описании абляции полимеров при воздействии непрерывным лазером или лазером с миллисекундным импульсом чаще всего используется давно известная «тепловая модель», которая хорошо описывает квазистационарный режим абляции. В данное время широко исследуется абляции под действием ультракоротких лазерных импульсов пикосекундного и фемтосекундного диапазонов. Для таких импульсов не достигается квазистационарный режим абляции.

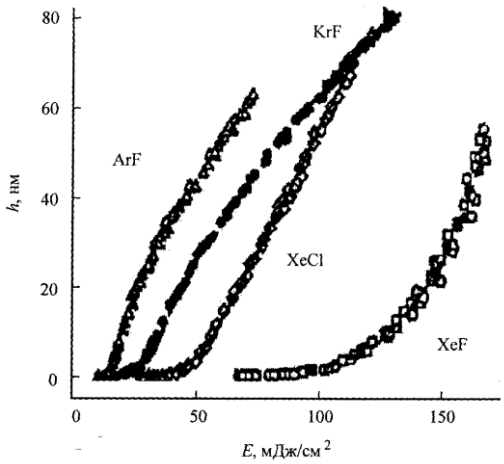


Рис. 1. Толщина аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров (длины волн 193, 248, 308, 351 нм, соответственно)

Кинетика теплового испарения конденсированных тел описывается законом:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \tag{1}$$

где υ_o и T – константы.

При воздействии лазерного импульса температура T и скорость лазерной абляции v изменяются со временем. Измерить непосредственно $T(t)$ и $v(t)$ в экспериментах с короткими лазерными импульсами чрезвычайно сложно. Как правило, с достаточно хорошей точностью можно определить толщину слоя h, удаленного за импульс материала, как функцию дозы облучения E [1].

$$h = h(E);\ h = \int_0^{\infty} v(t)dt;\ E = \int_0^{\infty} I(t)dt. \tag{2}$$

Интегральная кривая $h=h(E)$ малочувствительна к изменению механизма абляции. Поэтому экспериментальные данные можно удовлетворительно описать с помощью законов сохранения, не учитывающих кинетику процесса.

Для материалов, сильно поглощающих лазерное излучение, зависимость $h = h(E)$ содержат три характерных участка, относящихся к допороговому процессу $E < E_{абл}$, абляция в непосредственной близости от порога $E \sim E_{абл}$, и режиму развитой абляции $2.5\ E_{абл} < E < 5E_{абл}$.

Обычно температура поверхности достигает максимума в некоторый момент времени t_{max} (порядка длительности лазерного импульса τ_1) и плавно меняется вблизи максимума.

Поэтому толщину слоя вещества, удаленную за один импульс, можно приближенно определить по формуле (случай $E \sim E_{абл}$):

$$h \approx \sqrt{2\pi v_0 \tau_1}\sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}}\exp\left(-\frac{T_a}{T_{max}}\right). \tag{3}$$

Если временная форма импульса не меняется, а изменение интенсивности излучения достигается за счёт фокусировки или применения специальных фильтров, то в лазерной области:

$$h \approx \sqrt{2\pi v_0 \tau_1}\sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}}\exp\left(-\frac{B}{E}\right), \tag{4}$$

где B – константа.

Выше порога лазерной абляции ($E>E_{абл}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии [1]:

$$h \approx \frac{1-R}{L}\left(E - E_{абл}\right), \tag{5}$$

где R – коэффициент отражения излучения; L – скрытая теплота испарения, приходящаяся на единицу объема твердого тела.

При высоких дозах лазерного облучения ($E_{абл}<E<5E_{абл}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка испаряемой поверхности парогазовым облаком продуктов абляции. В этом случае толщина

$$h \approx \frac{1}{a_g}\ln\frac{E\ln\left(a_g A\right)}{B}, \tag{6}$$

где a_g – эффективный коэффициент поглощения излучения в паре, нормированный на плотность твердого тела, и

$$A \approx \sqrt{2\pi v_0 \tau_1}\sqrt{\frac{T_{max}}{T_a}}.$$

Температуру лазерной абляции трудно измерить с хорошей точностью, поэтому особую актуальность приобретает задача ее точного вычисления. Эта задача достаточно сложна. Вычисления, основанные на решении линейного уравнения теплопроводности, чересчур упрощены и иногда не годятся даже для качественных оценок. Численные расчеты с применением разностных методов для уравнений в частных производных громоздки и не всегда пригодны для быстрого анализа экспериментальных данных. Рассмотрим разработанную модель, описывающую лазерную абляцию диэлектриков двумя последовательными ультракороткими импульсами [5].

Лазерный импульс падает перпендикулярно поверхности материала по оси z. Поглощение излучения описывается в рамках многоуровневой модели среды с учетом индуцированного излучения и безызлучательной релаксации. Система балансных уравнений населенности энергетических уровней для трехуровневой модели среды представлена на *рис. 2* (в модели не учтено индуцированное излучение на переходе между вторым и третьим уровнями):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = V\frac{\partial n_1}{\partial z} - \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega}I(n_1 - n_2) + \frac{n_1}{t_{21}},$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = V\frac{\partial n_2}{\partial z} - \frac{\sigma_{12}}{\hbar\omega} I(n_1 - n_2) + \frac{\sigma_{23}}{\hbar\omega} I n_2 - \frac{n_2}{t_{21}} + \frac{n_3}{t_{32}},$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_0, \tag{7}$$

где n_1, n_2, n_3 – населенности уровней; n_0 – концентрация хромофоров в среде; – сечения переходов; t_{21}, t_{32} – время безызлучательной релаксации электронно-возбужденных состояний; V – скорость фронта абляции.

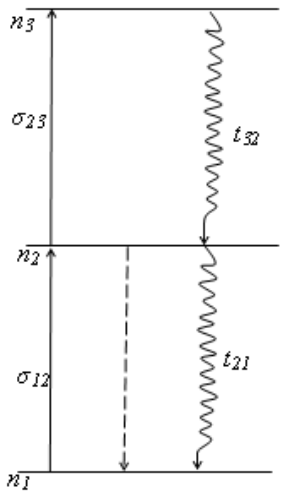


Рис. 2. Трехуровневая модель электронной структуры хромофора

Уравнения написаны в системе координат, начало отсчета которой расположено на фронте абляции. Распределение интенсивности лазерного излучения I определяется уравнением:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\left(\sigma_{12}(n_1 - n_2) + \sigma_{23} n_2\right) I. \tag{8}$$

Распределение температуры T задается уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = V\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{\rho c_p(T)\partial z}\left[k(T)\frac{\partial T}{\partial z}\right] + \frac{Q}{\rho c_p(T)}, \tag{9}$$

где ρ – плотность; $c_p(T)$ – теплоемкость; $k(T)$– теплопроводность; $Q = \hbar\omega\left(n_2/t_{21} + n_2/t_{32}\right)$ – источник тепла, описывающий нагрев материала при безызлучательных переходах с 3-го и 2-го уровней.

Скорость движущейся границы фронта абляции для поверхностной тепловой модели определяется соотношением:

$$v = v_a \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T_s}\right),$$

где k_B – константа Больцмана; $T_s = T|_{z=0}$ – температура поверхности материала; E_{act}, – энергия активации разрушения молекул материала в процессе абляции; V_a – константа, близкая к скорости звука.

Если плотность энергии каждого из двух импульсов ниже порога абляции, то в граничном условии для уравнения (8) экранировку лазерного излучения продуктами абляции можно не учитывать:

$$I|_{z=0} = I_0(t),$$

где $I_0(t)$ – интенсивность исходного излучения в последовательности импульсов. Граничные условия для уравнения теплопроводности (9) имеют вид:

$$k(T)\frac{\partial T}{\partial z}|_{z=0} = \rho\Delta H V, T(z \to \infty) = T_\infty,$$

где ΔH – сублимационная энтальпия (предполагается, что ΔH не зависит от температуры).

Кроме того, для уравнений (7) и (9) задаются начальные условия:

$$n_2(t=0)=n_3(t=0)=0, \qquad n_1(t=0)=n_{0,}\ T(t=0)=T_{\infty}$$

В модели абляции не учитывались изменение энергии активации при электронном возбуждении молекул, объемные эффекты и влияние механических напряжений на лазерную абляцию [6].

Заключение

Выше порога лазерной абляции ($E>E_{абл}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии. При высоких дозах лазерного облучения ($E_{абл}<E<5E_{абл}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка испаряемой поверхности парогазовым облаком продуктов абляции.

Приведена зависимость $h=h(E)$ (толщины аблированного за импульс полиимида под действием излучения эксимерных ArF, KrF, XeCl и XeF лазеров) как функции дозы облучения.

Библиография

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физической науки. 2002. Т. 127, № 3. С. 302–333.

2. Саид-Галиев Э.Д., Никитин Л.Н. Абляция полимеров и композитов под действием излучения // Механика композитных материалов. 1992. № 2. С. 152–157.

3. Торшхоева З.С., Кунижев Б.И., Куготова А.М., Ахриев А.С., Цечоева А.Х., Тешев Р.Ш. Механизм лазерной абляции полимеров // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10, № 1. С. 5–9.

4. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 1. С. 143–149.

5. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы. СПб.: Наука, 2006. С. 355–369.

6. Malyshev A.Yu., Bityurin N.M. Laser ablation of strongly absorbing dielectrics irradiated by two subpicosecond laser pulses // Квантовая электроника. 1999. Т. 26, № 2. С. 134–138.

УДК 691.175:620.178.311.84

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАТУРНОГО ЭКСПОНИРОВАНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ИХ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

[1,2]Низина Т.А.*, [1,2]Низин Д.Р., [1,2]Селяев В.П., [1]Канаева Н.С.

[1]Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва
[2]Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН

*nizinata@yandex.ru

Представлены результаты анализа климатической стойкости эпоксидных полимеров, получаемых на основе модифицированной смолы Этал-247, отверждаемой Этал-45М, под действием натурных климатических факторов в условиях умеренно-континентального климата. Выявлено влияние влажностного состояния, длительности климатического старения и интенсивности актинометрических параметров на изменение предела прочности и модуля упругости при растяжении, относительного удлинения при максимальной нагрузке и разрыве. Предложены математические модели и определены их числовые коэффициенты, позволяющие с высокой степенью достоверности описать изменение упруго-прочностных показателей исследуемого полимера в зависимости от влагосодержания образцов, длительности натурного экспонирования и интенсивности актинометрических показателей.

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, климатическое старение, влагосодержание, упруго-прочностные характеристики, актинометрические показатели, математические модели.

SIMULATION OF THE EFFECT OF FULL-SCALE EXPOSURE DURATION AND INTENSITY OF ACTINOMETRIC PARAMETERS ON CHANGE OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS TAKING INTO ACCOUNT THEIR MOISTURE CONTENT

[1,2]Nizina T.A., [1,2]Nizin D.R., [1,2]Selyaev V.P., [1]Kanaeva N.S.

[1]National Research Mordovia State University
[2]Research Institute of Building Physics of the Russian Academy of Architecture and Building Science

The article presents the results of the analysis of the climatic resistance of epoxy polymers based on the modified Etal-247 resin cured by Etal-45M exposed to natural climatic factors in a temperate continental climate. We reveal the influence of the moisture state, duration of climatic aging and intensity of actinometric parameters on the change in the tensile strength and modulus of elasticity in tension, elongation at maximum load and rupture. We proposed mathematical models and determined their numerical coefficients, which make it possible to describe with a high degree of reliability the change in the elastic-strength parameters of the polymer under study depending on moisture content of the samples, duration of full-scale exposure, and intensity of actinometric parameters.

Keywords: epoxy polymers, climatic aging, moisture content, elastic-strength characteristics, actinometric parameters, mathematical models.

Полимерные материалы нашли широкое применение практически во всех существующих областях промышленности. По аналогии с другими материалами основное требование, предъявляемое к изделиям и конструкциям на полимерной основе, заключается в обеспечении бесперебойной работы на протяжении всего срока эксплуатации. Однако решение поставленной задачи крайне осложнено в условиях действия натурных климатических факторов, влиянию которых подвержены практически все изделия и конструкции вне зависимости от своего функционального назначения. Это обусловлено высокой сложностью климатического воздействия как для анализа, так и для воспроизведения в лабораторных условиях с достаточной точностью и полнотой [1–5].

Поскольку полное воспроизведение действия окружающей среды в искусственных условиях в силу значительной вариативности действующих факторов и их комбинаций не представляется возможным, основным источником получения достоверной информации о феноменах, возникающих в структуре полимеров в процессе климатического старения, являются натурные климатические исследования [6–13]. Один из

таких феноменов заключается в обратимости изменения физико-механических свойств полимерных материалов в зависимости от содержания сорбированной влаги. Согласно данным, представленным в научной литературе, а также авторским исследованиям, разброс прочностных показателей в предельных влажностных состояниях (влагонасыщенном и высушенном) может достигать 30 % для полимерных композитов и 50 % для ненаполненных полимеров на основе эпоксидных смол [12, 14–17]. Как следствие, в процессе эксплуатации изделий и конструкций на полимерной основе необходимо учитывать не только необратимые изменения свойств, вызванные деградацией поверхностных слоёв изделия, фотодеструкцией и химическими превращениями полимерной матрицы, но и обратимые изменения, обусловленные процессами сорбции и десорбции атмосферной влаги.

Цель работы заключается в моделировании изменения физико-механических показателей эпоксидных полимеров на основе количественных значений интенсивности актинометрических параметров окружающей среды, а также влагосодержания образцов. Объект исследования представляет собой образцы ненаполненного полимера на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45М (производитель – АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»). Смола Этал-247 характеризуется массовой долей эпоксидных групп не менее 21,4–22,8 % и вязкостью по Брукфильду (при 25 °С) в диапазоне 650÷750 СПз. Отвердитель Этал-45М представляет собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Экспонирование образцов проводилось на испытательных стендах научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (г. Саранск, умеренно континентальный климат) с 05.01.2019 г. в течение 765 суток. В ходе натурного экспонирования производилась фиксация основных метеорологических факторов (температура и относительная влажность воздуха, давление, осадки, скорость и направление ветра и др.) с частотой 20 минут, актинометрических показателей – 10 минут в круглосуточном режиме.

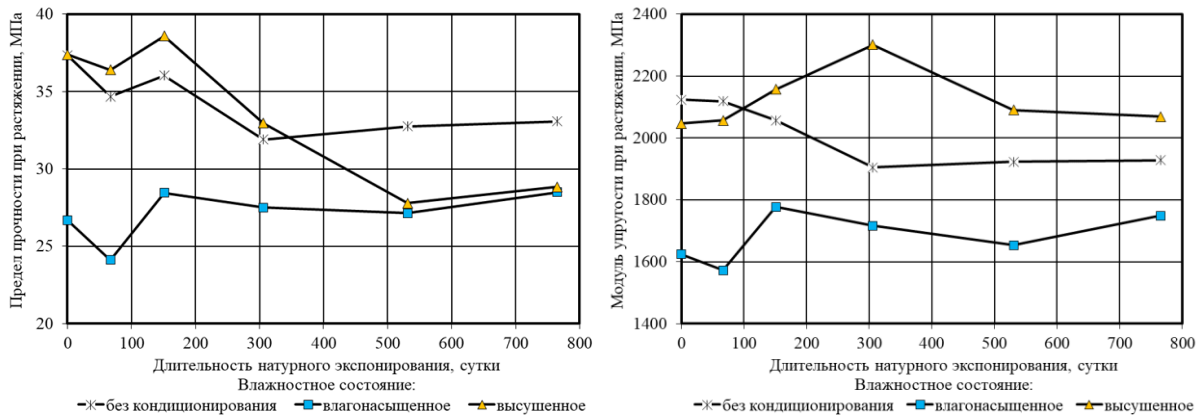
Кондиционирование образцов осуществлялось в соответствии с ГОСТ 12423-2013 «Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов». Для установления влияния влажностного состояния на изменение физико-механических показателей эпоксидных полимеров под действием натурных климатических факторов, серия из 36 параллельно экспонированных образцов делилась на 3 равные партии, которые испытывались: сразу после снятия с испытательной площадки (серия «без кондиционирования»); после увлажнения до постоянной массы при относительной влажности 98±2 % (серия «влагонасыщенные») и после сушки до постоянной массы при 60 ^{o}С (серия «высушенные») в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния».

Изменение значений влагосодержания образцов эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М в зависимости от длительности натурного экспонирования и влажностного состояния серий образцов приведены в табл. 1. Результаты изменения свойств образцов эпоксидного полимера (предел прочности и модуль упругости при растяжении, относительное удлинение при максимальной нагрузке, относительное удлинение при разрыве) состава Этал-247/Этал-45М в процессе натурного экспонирования с учетом их влажностного состояния представлены на *рис. 1, 2*. Установлено (*рис. 1*), что повышение влажности контрольных образцов с 0,79 до 2,72 % (влагонасыщенное состояние) приводит к снижению предела прочности при растяжении с 37,3 до 26,7 МПа, что соответствует остаточной прочности 71,5 % (от контрольных значений в равновесно-влажностном состоянии). Натурное экспонирование полимерных образцов исследуемого состава без дополнительной сушки и увлажнения сопровождается снижением прочностных показателей за всё время экспонирования (765 суток) не более чем на 15 %. При этом влагонасыщение образцов способствует дополнительному уменьшению предела прочности при растяжении, достигающему 24–35 % от исходного значения (до начала натурного экспонирования).

Таблица 1

Влагосодержание образцов эпоксидных полимеров в момент испытания

Длительность натурного экспонирования, сутки	Влагосодержание образцов (%) в момент испытания:		
	без кондиционирования	влагонасыщенные	высушенные
0	0,79	2,72	0,00
67	0,67	2,09	0,00
151	0,69	2,44	0,00
306	1,09	2,18	0,00
531	0,79	2,19	0,00
765	1,35	2,23	0,00



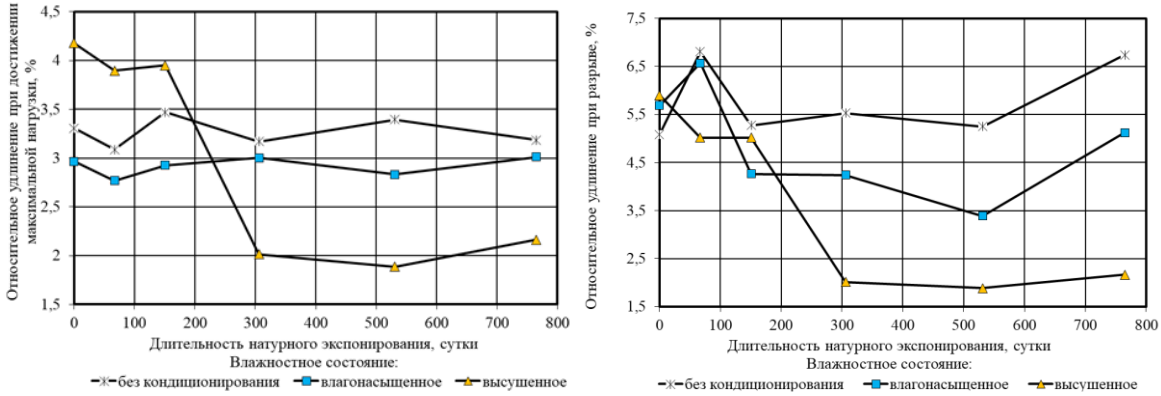
а) *б)*

Рис. 1. Изменение упруго-прочностных характеристик при растяжении (*а* – предел прочности; *б* – модуль упругости) полимерных образцов состава Этал-247/Этал-45М в процессе натурного климатического старения в различных влажностных состояниях (без кондиционирования, влагонасыщенное, высушенное)

Прочностные показатели высушенных образцов, длительность натурного климатического воздействия которых не превышает 306 суток, выше аналогичных показателей для образцов, не подвергнутых дополнительному высушиванию. Подобное восстановление свойств относят к обратимому изменению прочностных показателей вследствие удаления свободной влаги. Помимо этого, с увеличением длительности натурного экспонирования наблюдается постепенное сужение диапазона варьирования прочностных показателей полимерных образцов во влагонасыщенном и высушенном состояниях. Для временных интервалов 531 и 765 суток различие составляет всего 0,3–0,65 МПа (*рис. 1а*). При этом предел прочности при растяжении для образцов, не подвергнутых дополнительному кондиционированию, выше аналогичного показателя в предельных влажностных состояниях на 15–18 %.

Очевидно для данной длительности натурного климатического воздействия наличие в структуре полимерной матрицы сорбированной влаги выступает в качестве механизма, компенсирующего необратимые изменения. При этом для образцов в возрасте более 531 суток очевидно наличие некоторой точки оптимума влагосодержания, которой соответствует наибольшее значение предела прочности при растяжении. По аналогии с пластифицирующим действием влаги можно предположить постепенное снижение вклада синергетического эффекта, проанализированного в работе [18], от максимального значения в точке, соответствующей влагонасыщенному состоянию, до нуля в точке, соответствующей высушенному состоянию.

Также выявлено резкое снижение деформативных характеристик высушенных образцов при достижении сроков натурного экспонирования 306 суток и более (*рис. 2*). Климатическое воздействие на временном интервале от 151 до 306 суток характеризуется двукратным снижением относительных удлинений при растяжении и разрыве высушенных образцов, что, предположительно, связано с их дополнительным охрупчиванием вследствие удаления сорбированной влаги, играющей в данном случае роль компенсатора необратимых изменений, происходящих в структуре полимерной матрицы в процессе натурного климатического старения.



а) *б)*

Рис. 2. Изменение деформативных характеристик (а – относительное удлинение при максимальной нагрузке; б – относительное удлинение при разрыве) серий полимерных образцов состава Этал-247/Этал-45М в процессе натурного климатического старения в различных влажностных состояниях (без кондиционирования, влагонасыщенное, высушенное)

На *рис. 3* приведены кривые кинетики накопления суммарной солнечной радиации, а также ультрафиолетовых излучений диапазонов А и В в процессе натурного экспонирования. Из анализа представленных данных видно, что скорость накопления актинометрических показателей существенно меняется от времени года, снижаясь практически до нуля в зимние и поздние осенние месяцы и существенно возрастая в весенние и летние календарные месяцы.

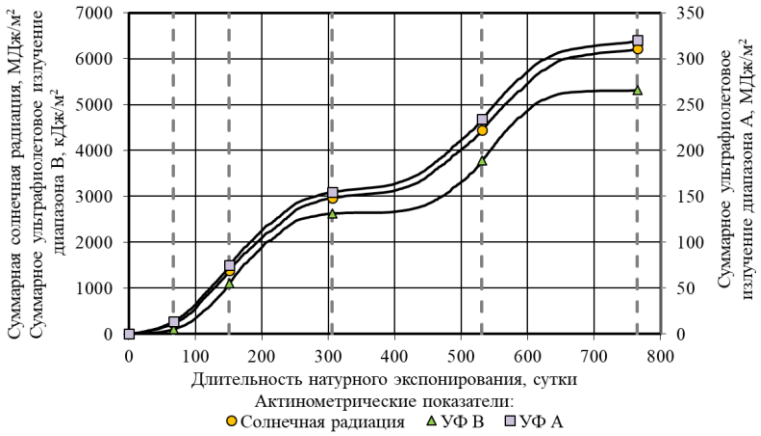


Рис. 3. Изменение актинометрических показателей (суммарная солнечная радиация, суммарные ультрафиолетовые излучения диапазонов А и В) в процессе натурного экспонирования (вертикальными штриховыми линиями серого цвета показаны временные точки съема образцов и проведения их механических испытаний)

Без сомнений, фиксируемые в определенные сроки упруго-прочностные показатели представляют собой функции, зависящие от длительности и интенсивности агрессивного воздействия факторов окружающей среды, а также влажностного состояния образцов. Произведем моделирование свойств полимерного композита с помощью полинома вида:

$$Y(W,X) = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot W + \alpha_2 \cdot X + \alpha_{12} \cdot W \cdot X + \alpha_{11} \cdot W^2 + \alpha_{22} \cdot X^2, \quad (1)$$

где Y – исследуемые упруго-прочностные показатели (предел прочности и модуль упругости при растяжении (МПа), относительное удлинение при максимальной нагрузке (%), относительное удлинение при разрыве (%)); W – влагосодержание образцов, %; X – переменный фактор, отождествляемый в зависимости от вида анализируемых кривых с длительностью экспонирования (T, сутки), суммарной солнечной радиацией (Q, МДж/м^2) или суммарным ультрафиолетовым излучением диапазона А (U_A, МДж/м^2), В (U_B, кДж/м^2); a_0, a_1, a_2, a_{12}, a_{11}, a_{22} – коэффициенты полиномиального уравнения, описывающие степень агрессивного воздействия переменных факторов на изменение упруго-прочностных характеристик эпоксидного полимера.

Данное полиномиальное уравнение описывает влияние влагосодержания образцов и одного из климатических факторов (T, Q, U_A, U_B) на изменение свойств эпоксидного полимера в ходе натурного экспонирования. Числовые значения коэффициентов полинома (1) и коэффициентов детерминации (R^2) приведены в табл. 2. В целом, уровни коэффициентов детерминации мало меняются в зависимости от варьируемого климатического фактора. При этом наихудшая достоверность получена при описании математической моделью изменения относительного удлинения полимера при максимальной нагрузке (R^2 не превышает 0,583–0,597). Коэффициенты детерминации для других исследуемых характеристик варьируются от 0,717 до 0,831.

Таблица 2

Значения коэффициентов полиномиального уравнения (1), описывающего влияние влагосодержания образцов, длительности экспонирования (T), интенсивности суммарной солнечной радиации (Q) и ультрафиолетовых излучений диапазона А (U_A) и В (U_B) на изменение упруго-прочностных показателей эпоксидного полимера в процессе натурного экспонирования

Коэффициенты полиномиального уравнения (1)	Климатический фактор			
	T, сутки	Q, МДж/м^2	U_A, МДж/м^2	U_B, кДж/м^2
Предел прочности при растяжении, МПа				
α_0	38,39	37,93	37,97	37,80
α_1	–3,34	–4,22	–4,28	–4,23

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
α_2	–7,71	–5,84	–5,73	–5,59
α_{12}	5,91	6,16	6,13	6,19
α_{11}	–10,35	–9,49	–9,48	–9,39
α_{22}	1,55	0,68	0,62	0,57
R^2	**0,801**	**0,781**	**0,782**	**0,781**
Модуль упругости при растяжении, МПа				
α_0	2151,5	2141,1	2140,4	2140,0
α_1	–433,2	–439,4	–439,0	–436,8
α_2	–18,0	22,6	26,8	26,2
α_{12}	30,8	28,7	28,0	27,0
α_{11}	–123,4	–114,0	–114,1	–115,1
α_{22}	–4,3	–23,0	–25,1	–24,6
R^2	**0,830**	**0,830**	**0,831**	**0,830**
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %				
α_0	3,90	3,85	3,86	3,83
α_1	–0,26	–0,43	–0,45	–0,44
α_2	–1,53	–1,32	–1,30	–1,29
α_{12}	1,18	1,26	1,25	1,27
α_{11}	–0,88	–0,74	–0,73	–0,71
α_{22}	0,32	0,21	0,20	0,20
R^2	**0,583**	**0,588**	**0,587**	**0,597**
Относительное удлинение при разрыве, %				
α_0	5,51	5,38	5,40	5,31
α_1	8,50	8,32	8,34	8,27
α_2	–4,56	–4,27	–4,23	–4,23
α_{12}	0,91	0,90	0,89	0,91
α_{11}	–8,96	–8,72	–8,75	–8,65
α_{22}	1,56	1,48	1,46	1,49
R^2	**0,717**	**0,730**	**0,726**	**0,736**

С целью повышения достоверности математических моделей была предпринята попытка по включению в полином трех варьируемых факторов: влагосодержание образцов (*W*); длительность натурного экспонирования (*T*) и одного из контролируемых актинометрических показателей (Q, U_A, U_B). Общий вид полиномиального уравнения, числовые значения коэффициентов которого приведены в табл. 3, имеет вид:

$$Y(W,T,X) = \beta_0 + \beta_1 \cdot W + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot X + \beta_{12} \cdot W \cdot T + \\ + \beta_{13} \cdot W \cdot X + \beta_{23} \cdot T \cdot X + \beta_{11} \cdot W^2 + \beta_{22} \cdot T^2 + \beta_{33} \cdot X^2, \quad (2)$$

где Y, X – то же, что и для (1); β_o, β_1, β_2, β_3, β_{12}, β_{13}, β_{23}, β_{11}, β_{22}, β_{33} – коэффициенты полиномиального уравнения, описывающие степень агрессивного воздействия переменных факторов на изменение упруго-прочностных характеристик эпоксидного полимера.

Таблица 3

Значения коэффициентов полиномиального уравнения (2), описывающего влияние влагосодержания образцов, длительности экспонирования (T) и актинометрических показателей (интенсивность суммарной солнечной радиации (Q) и ультрафиолетовых излучений диапазона А ($U_А$) и В ($U_В$)) на изменение упруго-прочностных показателей эпоксидного полимера в процессе натурного экспонирования

Коэффициенты полиномиального уравнения (2)	Актинометрические показатели		
	Q, МДж/м^2	$U_А$, МДж/м^2	$U_В$, кДж/м^2
Предел прочности при растяжении, МПа			
β_0	39,04	39,10	38,94
β_1	–1,12	–1,35	–0,84
β_2	–41,03	–36,03	–49,29
β_3	36,85	30,92	47,54
β_{12}	–12,02	–9,43	–10,43
β_{13}	18,07	15,40	16,45
β_{23}	–22,21	131,03	–215,91
β_{11}	–13,15	–13,06	–13,20
β_{22}	41,48	–44,45	148,85
β_{33}	–21,04	–87,15	62,77
R^2	**0,916**	**0,914**	**0,918**
Модуль упругости при растяжении, МПа			
β_0	2161,5	2159,5	2163,5
β_1	–391,0	–385,1	–396,6
β_2	–1577,7	–1293,0	–1971,8
β_3	1613,4	1282,9	2117,6
β_{12}	353,3	397,8	362,0
β_{13}	–332,9	–376,9	–341,5
β_{23}	–9019,1	–4277,4	–13350,2
β_{11}	–171,8	–173,3	–170,6
β_{22}	5432,3	2745,1	8078,1
β_{33}	3509,9	1500,5	5088,3
R^2	**0,877**	**0,878**	**0,878**
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %			
β_0	3,93	3,95	3,89
β_1	–0,02	–0,11	0,08
β_2	–2,20	–1,64	–3,10
β_3	1,53	1,00	2,52
β_{12}	–5,18	–4,62	–4,66
β_{13}	6,45	5,86	5,91
β_{23}	11,13	32,86	–13,22
β_{11}	–1,21	–1,18	–1,23
β_{22}	–1,80	–13,84	11,03
β_{33}	–9,65	–19,26	1,71
R^2	**0,722**	**0,715**	**0,738**

Окончание таблицы 3

Относительное удлинение при разрыве, %			
β_0	5,12	5,09	5,12
β_1	8,22	8,27	8,22
β_2	–4,42	–1,66	–6,28
β_3	1,94	–0,44	3,60
β_{12}	2,55	4,08	0,32
β_{13}	–1,70	–3,24	0,56
β_{23}	–78,52	–37,75	–80,16
β_{11}	–8,56	–8,56	–8,58
β_{22}	45,45	22,90	47,11
β_{33}	33,30	15,04	33,25
R^2	**0,747**	**0,749**	**0,746**

Установлено, что переход к полиному, в котором помимо влагосодержания образцов и длительности натурного экспонирования, учитывается еще и интенсивность воздействия одного из актинометрических показателей, позволяет повысить коэффициент детерминации до: 0,914–0,918 для предела прочности; 0,877–0,878 для модуля упругости при растяжении; 0,715–0,738 для относительного удлинения при максимальной нагрузке; 0,746–0,749 для относительного удлинения при растяжении. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности комплексного учета при разработке математических моделей, описывающих изменение свойств полимеров в процессе натурного климатического воздействия, как длительности натурного экспонирования, так и количественных значений актинометрических показателей.

Выводы

На основе проведенных исследований установлено, что содержание сорбированной влаги представляет собой основной источник обратимых изменений упруго-прочностных показателей образцов полимерных материалов. Удаление из структуры полимера состава Этал-247/Этал-45М сорбированной влаги на начальных этапах натурного экспонирования сопровождается повышением как его прочностных, так и деформативных характеристик. При этом, начиная с 306 суток, для высушенных образцов наблюдается практически двукратное снижение деформативных характеристик, что, очевидно, связано с их охрупчиванием. Повышение длительности натурного климатического воздействия до 531 суток и выше приводит к изменению характера воздействия сорбированной влаги и на прочностные показатели исследуемого полимера. В частности, предел прочности при растяжении образцов, испытываемых сразу после снятия образцов с испытательных стендов (без дополнительного кондиционирования), на 15–18 % выше прочностных показателей в предельных (влагонасыщенном и высушенном) влажностных состояниях. Сделано предположение, что, начиная с определенной длительности натурного климатического старения, наличие в структуре полимерной матрицы сорбированной влаги выступает в качестве механизма, компенсирующего необратимые изменения.

Предложены математические модели, позволяющие с высокой степенью достоверности описать изменение упруго-прочностных показателей эпоксидного полимера состава Этал-247/Этал-45М в зависимости от влагосодержания образцов, длительности натурного экспонирования и интенсивности актинометрических показателей. Доказано, что наилучшие результаты достигаются при включении в полиномиальное уравнение трех вышеперечисленных показателей.

Библиография

1. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. influence of significant factors // Russian Metallurgy (Metally). 2020. V. 4. P. 364–372.

2. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Добрянская О.А., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Методические вопросы проведения натурных климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. М., 2010. № 4 (17). С. 25–31.

3. Lettieri M., Frigione M. Natural and artificial weathering effects on cold-cured epoxy resins // Journal of Applied Polymer Science. 2011. V. 119, N 3. P. 1635–1645.

4. Marouani S., Curtil L., Hamelin P. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinyl ester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures // Composites Part B: Engineering. 2012. V. 43, N 4. P. 2020–2030.

5. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 16–26.

6. Бабенко Ф.И., Герасимов А.А. Механизмы разрушения и прочность конструкционных пластмасс в холодном климате с учетом старения // Наука и образование. 2006. № 1. С. 84–87.

7. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.

8. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. М.: Наука, 1983. 214 с.

9. Kong E.S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites // Advances in Polymer Science. 1980. V. 80. P. 125–171.

10. Низин Д.Р. Климатическая стойкость защитно-декоративных покрытий на основе модифицированных эпоксидных связующих: дисс. … канд. техн. наук. Казань, 2017. 216 с.

11. Nizin D.R., Nizina T.A., Selyaev V.P., Chernov A.N., Gorenkova A.I. Natural Climatic Aging of Epoxy Polymers Tasking into Account the Seasonality Impact // Key engineering materials. 2019. V. 799. P. 159–165.

12. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. 188 с.

13. Климатические испытания строительных материалов / под общ. ред. д-ра техн. наук проф. О.В. Старцева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.Т. Ерофеева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.П. Селяева. М.: Издательство АСВ, 2017. 558 с.

14. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer testing. 2018. V. 65. P. 281–296.

15. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. № 5. С. 110–118.

16. Селяев В.П., Старцев В.О., Низина Т.А., Старцев О.В., Низин Д.Р., Молоков М.В. Анализ пластифицирующего воздействия влаги на климатическую стойкость эпоксидных полимеров, модифицированных алифатическим разбавителем Этал-1 // Вестник Приволжского территориального отделения РААСН. Вып. 21. Нижний Новгород: ННГАСУ, 2018. С. 200–205.

17. Nizina T.A., Nizin D.R., Selyaev V.P., Kanaeva N.S., Orlova Y.A. Analysis of the moisture content effect on the specific index and damage accumulation kinetics in the structure of polymeric materials during natural climatic aging // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 2022. V. 18 (1). P. 99–108.

18. Nizina T.A., Kanaeva N.S., Nizin D.R. The effect of moisture state on kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples under tensile stresses // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. V. 151. P. 208–214.

ХИМИЯ

УДК 541.64: 546.26

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ХИТОЗАНА

Бегиева М.Б.*, Гудова Ю.Х., Архагова З.З., Органокова А.А., Бляшев А.В., Бегиева М.Х., Хараев А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*madibeg@mail.ru

Обсуждены особенности образования интерполимерных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана и неионогенного водорастворимого полимера в водных растворах. Комплексообразующие свойства исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов $CuSO_4$ и $CoCl_2$ на катионы Cu^{2+} и Co^{2+}. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях $\lambda_{мах}$, pH = const, увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для определения состава комплекса установлено минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс. Приведены данные ИК-спектроскопии полученных комплексов.

Ключевые слова: хитозан, мономер, полимер, интерполимерные комплексы, полиэлектролиты, полимеры, комплексы.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXES BASED ON LOW-MOLECULAR CHITOSAN

Begieva M.B., Gudova Yu. Kh., Arkhagova Z.Z., Organokova A.A., Blyashev A.V., Begieva M.Kh., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The features of the formation of interpolymer complexes based on low molecular weight chitosan and a nonionic water-soluble polymer in aqueous solutions are discussed. Complexing properties were studied by spectrophotometric method using aqueous solutions of salts of low-molecular electrolytes $CuSO_4$ and $CoCl_2$ for Cu^{2+} and Co^{2+} cations. The study of the dependence of optical density on the concentration of the reagent was carried out under the selected optimal conditions λmax, pH = const, increasing the concentration of the reagent for complete binding of metal ions into the complex under study. To determine the composition of the complex, the minimum amount of reagent required for complete binding of the metal ion to be determined into the complex was established. The data of IR spectroscopy of the obtained complexes are presented.

Keywords: chitosan, monomer, polymer, interpolymer complexes, polyelectrolytes, polymers, complexes.

Интерполимерные (полимер-полимерные) комплексы образуются при взаимодействии химически структурно комплементарных макромолекул.

Изучение процессов взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) на протяжении многих лет является одной из актуальных задач химии и технологии полимеров. Обусловлено это сочетанием уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств ИПК, благодаря которым эти соединения перспективны как для самостоятельного использования в различных областях техники, медицины и биотехнологии, так и в виде модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов и покрытий, в том числе призванных работать в контакте с человеческим организмом [1–10].

Особый интерес для последнего направления представляют поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей.

Актуальность проблемы состоит в исследовании возможности вступать в реакции комплексообразования водорастворимых поликомплексов, содержащих свободные функциональные группы с ионами переходных металлов, и связано это не только с технологиями концентрирования и выделения ионов металлов из растворов и водоочистки, но также и с проблемами создания биологических систем. Медь, кобальт, серебро, железо называют «металлами жизни», комплексы которых, используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кровотворения.

В связи с этим целью работы являлось получение интерполиэлектролитных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана и исследование комплексообразующих свойств полученных комплексов на ионы меди и кобальта при низких концентрациях растворов солей.

1. Хитозан – аминосахар, производное линейного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно связанных β-(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин. Получали хитозан из хитина речного пресноводного рака Pontastacus cubanicus (Birst. et Win.) по методике [11].

2. Измерение характеристической вязкости полимеров. Характеристической вязкостью [ή] называется предельное значение отношения $ή_{уд.}/C$ при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическая вязкость определяется путем графической экстраполяции значений $ή_{уд}/C$, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации. Относительные и удельные вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрации. Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка – Хувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярнои массы: $[ή] =1,38\times10^{-4} M^{0.86}$, где К и α – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре. Обычно, в зависимости от природы растворителя величина α колеблется в пределах 0,5:0,8. Постоянная для идеально гибких цепных молекул равна 1/2. Для плотно свернутых в шары молекул она должна быть равна нулю, а для молекул с ограниченной гибкостью α > 1/2. Из уравнения Марка – Хувинка следует, что логарифмы характеристической вязкости являются линейной функцией логарифма молекулярной массы: $lg[ή] = lgK + ά\ lgM$ [12]

3. Спектры ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре IR- PRESTIGE в области 4000-400 $см^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивается с медицинским вазелином Р№ 0033/17 и помещают между пластинами KBr с толщиной пластины 0,6 см, пропускание 95 %.

Исследования комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с ионами кобальта и меди при различных значениях pH среды, концентрации реагента и время стояния растворов проводили согласно методике [13].

Низкомолекулярный хитозан получали по методике [11] из хитина ракообразных по схеме 1. Полученный хитозан имеет высокую степень деацетилирования – 92 %, низкое значение молекулярной массы (Мм) около 945 кДа за счет разрыва гликозидных связей и частичной деструкции полимера.

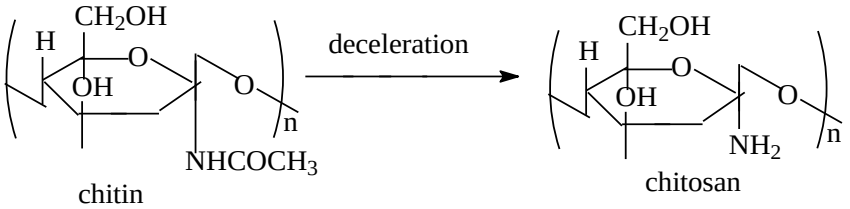


Схема 1

При исследовании ИК-спектра хитозана (*рис. 1*) полученного при деацетилировании хитина были обнаружены следующие характерные сигналы поглощения, $см^{-1}$: сигнал в области 2918–2872 $см^{-1}$ за счет валентных колебаний пиранозного кольца и присоединенного к нему – CH_2OH, вызванного валентными

колебаниями метиленовых групп. Сигналы поглощения в области 1649–1588,3 см$^{-1}$, интенсивность поглощения в области 1488–1560 см$^{-1}$ (δNH_2) обусловлены валентными колебаниями амидных I и амидных связей II, уменьшение сигнала поглощения в этом области указывает на процесс деацетилирования.

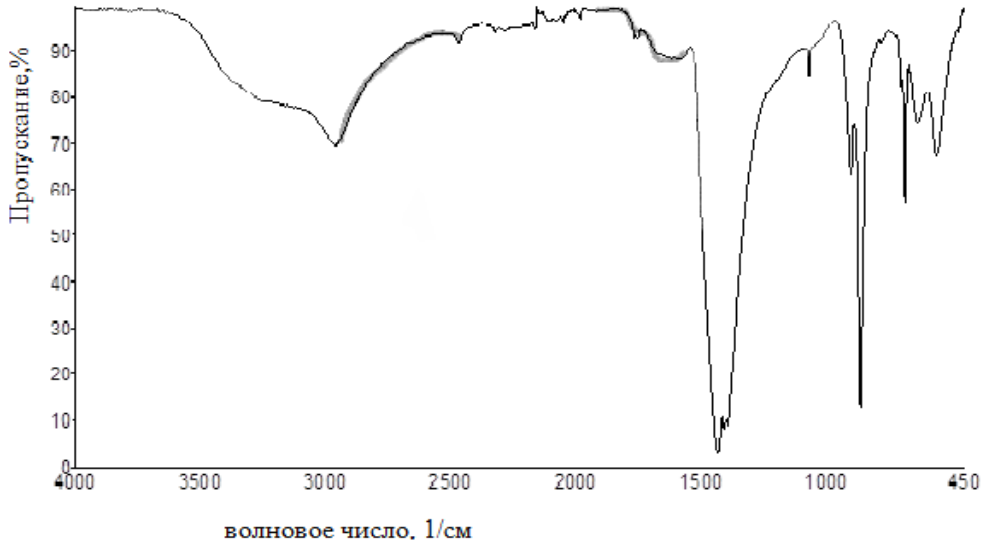


Рис. 1. ИК-спектр низкомолекулярного хитозана

Изменения интенсивности сигналов поглощения в диапазоне 900–1100 см$^{-1}$ указывали на уменьшение длины и молекулярной массы полимерной цепи при деацетилировании. На ИК-спектре хитозана не наблюдаем полосы поглощения при 1654 см$^{-1}$ характерное для валентных колебании карбонильной группы (νC=O). Полученные данные согласуются с литературными, и подтверждают наше предположение о получении низкомолекулярного хитазана [14].

Для получения интерполиэлектролитного комплекса была использована модельная система поливиниловый спирт (ПВС)-вода по принципу действия водорастворимый полимер, неионизирующий в водной среде, следовательно, должны быть образованы слабо комплексообразующие пары: неионный полимер ПВС-хитозан.

Некоторые образцы ИПЭК обладали плохой растворимостью, по-видимому, это связанно с образованием межмолекулярных и внутримолекулярных связей в системе ПВС-хитозан. На *рис. 2* представлен ИК-спектр выделенных ИПЭК с хорошей растворимостью в воде, молекулярные массы, которых были определены в интервале (ММ=1145–12450) вискозиметрическим методом на приборе Убеллоде.

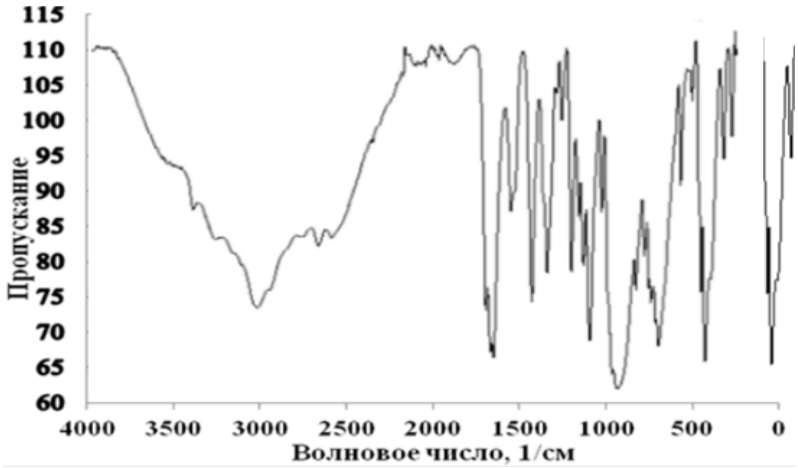


Рис. 2. ИК-спектр комплекса ПВС-хитазан

В системе ПВС-хитазан (*рис. 2*) наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: широкая при 3050 см$^{-1}$ характерная для – протонированной группы – NH_3^+ см$^{-1}$.Основные изменения происходят в области 1550-1800 см$^{-1}$, указывая на взаимодействие аминогрупп хитозана и гидроксильных групп ПВС. Интенсивность полосы в области 1744 см$^{-1}$, характерной для карбоксильных и интенсивность полосы в области 1654 см$^{-1}$ характерных для карбонильных групп (νC=O) мы не наблюдаем. Эти данные являются дополнительным свидетельством о получении хитозана с высокой степенью деацелирования. Интенсивность полосы, характерной для амида II значительно увеличивается, и полоса смещается к более низкой частоте, чем в спектре хитозана, что указывает на формирование интерполиэлектролитных (ИПЭК) при электростатическом взаимодействии между аминогруппами хитозана и гидроксильными группами ПВС.

Комплексообразующие свойства на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах проводили исследованием зависимости оптической плотности растворов от длин волн, исследованием зависимости оптической плотности от концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов 0,01–0,1 М, 0,1–1,0 %-го раствора ИПЭК и раствора комплекса с ионами металлов, pH растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин ($\lambda_{мах}$) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения. Математическая обработка результатов производились методом наименьших квадратов. Как видно из *рис. 3, 4* наиболее максимальные значения $\lambda_{мах}$ находятся в интервале $\lambda_{мах}$ = 590–625 нм для ионов Cu^{2+} и $\lambda_{мах}$ = 450–480 нм для ионов Co^{2+}. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях $\lambda_{мах}$, pH = const увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости D=*f*(c). Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированых значениях pH среды (pH-4-5), а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера [15].

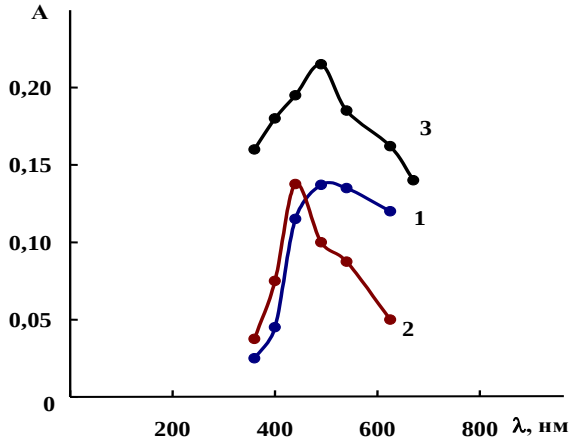


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,1 М раствор соли кобальта $CoCl_2$; 2 − раствор ИПЭК; 3 − раствор комплекса с ионами Co^{2+}

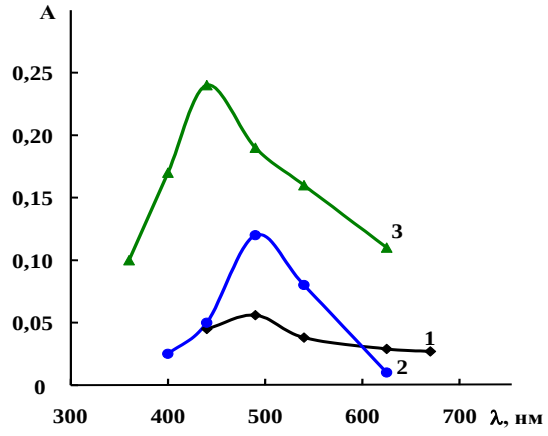


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны: 1 – 0,1 М раствор соли меди $CuSO_4$; 2 − раствор ИПЭК; 3 − раствор комплекса с ионами Cu^{2+}

Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения существенно влияет на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ($\lambda_{мах}$= 448 нм для ионов Co^{+2} и $\lambda_{мах}$ = 548 нм для ионов Cu^{+2} , при pH = 5–6).

В ходе исследования были определены молярный коэффициент светопоглощения, состав комплекса и константа устойчивости по формуле $\varepsilon_\lambda = A/C\times l$, где ε_λ − молярный коэффициент светопоглощения лучей, A − значение оптической плотности, C – концентрация раствора, *l* − толщина слоя раствора (1 см) [15].

Как видно из табл. 1 и 2, с увеличением концентрации раствора низкомолекулярного электролита значение молярного коэффициента светопоглощения в комплексе увеличивается, при этом наблюдаем резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения для ионов Cu^{+2} при pH = 10, что свидетельствует о полном связывании ионов Cu^{+2}, и в дальнейшем наблюдаем помутнение с образованием осадка.

Таблица 1

Значение молярного коэффициента поглощения светопоглощения растворами комплексов (pH = 5,8, T = 25 °C)

ε_λ/Реагент, 1 % водный раствор	концентрация растворов		концентрация растворов через 48 часов	
	0,01 М раствор $CoCl_2$	0,1 М раствор $CoCl_2$	0,01 М раствор $CuSO_4$	0,1 М раствор $CuSO_4$
низкомолекулярный хитозан	4500	7600	4200	7300
ПВС: хитозан (10:90)	3500	4000	3 450	4000
ПВС: хитозан (50:50)	2000	6500	2000	6100
ПВС: хитозан (90:10)	2000	3000	2000	2800

Таблица 2

Значение молярного коэффициента светопоглощения растворами комплексов при разных значениях pH-среды

ε_λ /Реагент, 1 % водный раствор	Концентрация растворов при pH = 2, T = 25 °C		Концентрация растворов при pH = 2, T = 25 °C	
	0,01 М раствор $CoCl_2$	0,1 М раствор $CoCl_2$	0,01 М раствор $CuSO_4$	0,1 М раствор $CuSO_4$
низкомолекулярный хитозан	4500	5000	2500	3500
ПВС: хитозан (10:90)	5000	5000	2500	4000
ПВС: хитозан (50:50)	1867	2000	2000	4000
ПВС: хитозан (90:10)	1877	2500	3200	5000

Расчет количественного содержания катионов металлов в комплексе определяли с помощью калибровочного графика (табл. 3).

Таблица 3

Содержание массовой доли меди и кобальта в комплексе

ε_λ/Реагент, 1 % водный раствор	Массовая доля Co в комплексе w(Co), мг/л; $\lambda_{мах}$ = 448 нм	Массовая доля Cu в комплексе w(Cu), мг/л; $\lambda_{мах}$ =548 нм
низкомолекулярный хитозан	6,1	0,20
ПВС: хитозан (10:90)	3,6	0,5
ПВС: хитозан (50:50)	5,5	2,2
ПВС: хитозан (90:10)	5,2	1,5

Из табл. 3 видно, что наиболее ярко выраженные комплексообразующие свойства проявляет система ИПЭК системы ПВС:хитозан (50:50) , как для ионов металла кобальта Co^{2+}, так и для ионов металла меди Cu^{2+}.

Основной задачей в разработках наноситем с участием катионов металлов является получение устойчивых нанодисперсий с воспроизводимыми свойствами. Ввиду избыточной поверхностной энергии наночастиц, нанодисперсии получаемые материалы довольно нестабильны и это проблема достаточна актуальна.

Система ПВС: хитозан (50:50) наиболее эффективна и избирательно образует устойчивые стабилизированные комплексы с ионами кобальта Co^{2+}, что свидетельствует о возможности их дальнейшего использования в нанотехнологиях и в биоинженерной технологии, позволяя расширить способы создания гибридных материалов биомедицинского назначения.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить:

1. Анализ спектрометрических данных свидетельствует о том, что синте-зированные ИПЭК на основе низкомолекулярного хитозана обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами на двухвалентные катионы металлов Cu^{+2} и Co^{+2}.

2. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования ИПЭК с катионами металлов в широком интервале внешних условий.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследовании.

Библиография

1. Бектуров Е.А., Бимепдина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах (обзор) // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 2. С. 244–281.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. The complexes of water-soluble polymers with different high- and low-molecular-weight compounds // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
4. Tsuchida E., Abe K. A comparative study of thermodynamic parameters of interpolymer complexes of an acrylic copolymer and a polymer blend with a polyelectrolyte // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы.// Вести. АН КазССР. 1989. № 10. С. 43.
6. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13, N 7. P. 1505.
7. Baranovsky V, Petrova T., Rashkov I. The published experimental data on the interpolymer reactions that involve nonionic polymers and poly(carboxylic acids) in aqueous solutions in the presenc // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. P. 1045.
8. Bizley S.C, Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. Optimization of layer-by-layer application of interpolymer complexes on solid substrates using Biacore // Soft. Matter. 2014. N 10. P. 8254.
9. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981. 248 с.
10. Бегиева М.Б., Нырова Ф.М., Цороева З.И., Гудова Ю.Х., Бегиева М.Х., Бляшев А.В. Интерполиэлектролитные комплесы // Материалы XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик: Принт-Центр, 2019. С. 415–419.
11. Патент РФ № 2246880. Способ получения хитозана из хитина ракообразных / Ежова Е.А., Панов К.Н., Кривошеина Л.И., Быкова В.М., Глазунов О.И. Опубликовано: 27.02.2005 г.
12. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Сагайдачный В.А., Морозов Н.Н. Инструментальные методы определения степени деацетилирования хитина // Вестник МГТУ. 2012. Т. 15, № 1. С. 107–113.
13. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. Учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2003. 62 с.
14. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Метелев А.В., Давиденко А.В., Чанг Х.Т.Т. // ИК-спектроскопия в изучении состава композитов, полученных из растительного и животного сырья // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2011. № 15 (110). С. 95–98.
15. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 378 с.

УДК 547

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭНП И ПБТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНОГЛИНОЙ

[1]Борукаев Т.А.[*], [2]Саламов А.Х., [1]Шаов А.Х.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Ингушский государственный университет

*boruk-chemical@mail.ru

Получены композитные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и полибутилентерефталата, модифицированные органоглиной. Исследованы физико-механические свойства, полученных композитов. Обнаружено, что введение в полимерную смесь полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат органомодифицированной глины, приводит к существенному изменению основных свойств: вязкости расплава; плотности; теплостойкости и деформационно-прочностных свойств композитов. При этом изменение свойств обусловлено влиянием органоглины на морфологию композитов полиэтилен низкой плотности/полибутилентерефталат.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, полибутилентерефталат, смеси, модификация, органоглина, свойства.

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON LDPE AND PBT MODIFIED WITH ORGANOCLAY

[1]Borukaev T.A., [2]Salamov A.Kh., [1]Shaov A.Kh.

[1]Kabardino-Balkar state University
[2]Ingush state University

Composite materials based on low-density polyethylene and polybutyleneterephthalate modified with organoclay have been obtained. The physico-mechanical properties of the resulting composites have been studied. It was found that the introduction of organomodified clay into the polymer mixture of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate leads to a significant change in the main properties: melt viscosity; density; heat resistance and deformation-strength properties of composites. At the same time, the change in properties is due to the influence of organoclay on the morphology of low-density polyethylene/polybutyleneterephthalate composites.

Keywords: low density polyethylene, polybutyleneterephthalate, mixtures, modification, organoclay, properties.

Введение

В современной промышленности эффективно используют полимерные композитные материалы, полученные на основе различных полимеров [1]. Такой подход позволяет получать материалы с определенными характеристиками и свойствами, которые могут отвечать современным требованиям промышленности [2]. Однако не всегда достигаются ожидаемые результаты, т. е. полимерные смеси не всегда превосходят по своим характеристикам исходные полимеры [3]. Причем используемые для получения композитов, исходные полимеры могут быть термодинамически несовместимы [4, 5]. В таких случаях на практике используют различные добавки – совместители, которые улучшают их совмещение. В свою очередь, это приводит к получению композитов с комплексом свойств. Однако эти улучшения не всегда удовлетворяют требованиям современной техники. Проблему решают тем, что полимерные композитные материалы на основе полимерных смесей подвергают модификации посредством введения различных добавок [6]. Модифицирующие добавки позволяют направленно изменять основные эксплуатационные характеристики композитного материала.

Следует отметить, что одним из перспективных и эффективных модифицирующих добавок, который в полимерной промышленности используют – органомодифицированная глина [7]. При этом добавка органомодифицированной глины приводит к заметному улучшению огнестойких, реологических и деформационно-прочностных свойств исходного полимера. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния органомодифицированной глины на свойства композитов, полученные на основе полиэтилена высокой плотности, полибутилентерефталата и совместителя.

Экспериментальная часть

Для получения композитных материалов, в качестве исходных полимеров использовали промышленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15813-020 (ГОСТ 16337-2022) и полибутилентерефталат (ПБТ) марки В-0 (ТУ BY 700117487.170-2006, термоэластопласт полиэфирный модифицированный «Беласт»). Для лучшего совмещения двух полимеров – ПЭНП и ПБТ в работе использовали совместитель (Совм.) «Compoline» марки CO/LL 05. Совместитель представляет собой полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом производства фирмы Auserpolimeri (Италия).

В качестве добавки в полимерные системы ПЭНП/ПБТ в работе использовали глину. Последняя представляла собой органомодифицированные марки глин Dallite 43B, Dallite 67G (Италия).

Для получения композитных материалов смешением соответствующих компонентов в расплаве в работе использовали одношнековый экструдер, который имел отношение L/D=20. При этом экструдирование смеси проводили при трехзонном нагреве с распределением температур по зонам 180, 230 и 210 °С в I, II и III зоне, соответственно. В свою очередь, выбор композитов ПЭНП/ПБТ для модификации органоглиной осуществляли исходя из предварительных испытаний. Содержание органоглины в композитах – ПЭНП/ПБТ варьировали от 1 до 3 масс. %.

Образцы для определения огнестойкости и физико-механических испытаний изготавливались методом литья под давлением на литьевой машине RR/TSMP 2 фирмы RAY-RAN (Англия). При этом режимы литья для ПБТ, ПЭНП и композитов на их основе следующие: температура цилиндра 220–240 °С, температура формы 50–70 °С, давление литья 8 атм. Перед литьём композиты сушили в вакуумном шкафу при температуре 130 °С в течение 4 ч.

Огнестойкость, полученных композитов оценивали по продолжительности самостоятельного горения образцов согласно ГОСТ 21207.83. Для этого, изготовленные пластинки (100×10×1 мм) на основе полученных композитов закрепляли в горизонтальном положении. Затем пластинку поджигали горелкой (пламя горелки устанавливается под углом 45±1°). Через 10 с после поджога пластинки горелку выключают, одновременно включают секундомер. Измеряют продолжительность самостоятельного горения образца.

Показатель текучести расплава (ПТР) полученных композитов определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-М при соответствующих температурах и нагрузке 2,16 кг (для ПЭНП это 190 °С, для композитов на основе ПЭНП и ПБТ 230 °С), диаметр капилляра 2 мм.

Определение теплостойкости по Вика проводилось по ГОСТ 15088-2014 (СТ СЭВ 3760-82). Испытания проводили в жидкой среде. Для испытания использовали образцы в виде пластины толщиной от 3,0 до 6,4 мм размером испытательной поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника или диаметра круга.

Прочностные характеристики и модуль упругости композитов определяли с помощью универсальной испытательной машины GT-2000, соответствующей ГОСТ 4648-2014. Для испытания применяли образцы согласно ГОСТ 11262-2017. Перед испытанием образцы кондиционируют в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423-2013 не менее 16 ч. Перед испытанием измеряли толщину и ширину образцов по ГОСТ 11262-2017.

Ударную вязкость по Изоду определяли на установке Gotech Testin Machin GT-7016-A3, по ГОСТ 19109-2017 (ИСО 180-82). Для испытаний применяли образцы двух типов: с надрезом и без надреза. Линейные размеры образцов: 80×10×4 мм (тип образца 4 по ГОСТ 19109-84). В случае использования образца с надрезом использовался тип надреза А (по ГОСТ 19109-84), т. е. клиновидный надрез углом в 45°, глубиной 0,85±0,05мм. Количество образцов для каждого испытанного материала было не менее 10. Перед испытанием образцы кондиционировали по ГОСТ 12423-2013.

Твердость композитов определяли на твёрдомере модели OS-2. Кончик индентора находился на расстоянии не менее 12 мм от края образца. К опорной поверхности прикладывали давление, достаточное для обеспечения надёжного контакта с образцом. Затем снимали показания индикаторного устройства спустя 15±1 с. Если необходимо произвести мгновенное измерение, то показание снимают в течение 1 с после прижатия опорной поверхности к образцу. В этом случае записывается максимальное значение, которое покажет индикатор дюрометра. При этом проводили пять измерений твёрдости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения, и определяли среднее значение.

Результаты и их обсуждение

Исследование продолжительности горения композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Глина показало, что введение глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к увеличению продолжительности горения образцов (табл. 1). При этом необходимо отметить различие процесса горения исходных и модифицированных композитов. В частности, в процессе горения образцов на основе исходных полимеров происходит образование и капание расплава материала. В отличие от них, образцы композитов, содержащие органоглину, горят без образования капель расплава материала, и что немаловажно, количество выделяющегося дыма значительно меньше. Такое поведение композитов с органоглиной, очевидно, связано с образованием на поверхности материала коксовой корки, которая и изменяет процесс горения [8]. Так, коксовая корка будет препятствовать выходу горючих продуктов в газовую фазу и поступлению горючих газов в пламенную зону. В результате этого скорость распространения пламени снижается, что приводит к увеличению продолжительности горения материала.

Таблица 1

Продолжительность горения композитов

№ п/п	Образцы	Продолж. горении, с
1	ПЭНП/ПБТ	112
2	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	183
3	72 % ПЭНП+21 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	184
4	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	146
5	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	140
6	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	139
7	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	135

Следует отметить, что введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит не только к изменению огнестойкости материала, но и к изменению основных физико-механических характеристик композитов (табл. 2–4). Так, исследование изменений поведения расплавов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало увеличение вязкости образцов при введении глины. При этом значение теплостойкости композитов ниже, чем у исходного ПЭНП и практически на уровне теплостойкости исходного ПБТ (табл. 2).

Таблица 2

ПТР и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ПТР, г/10 мин	Теплост. по Вика, °С
1	ПЭНП	2,3*	116
2	ПБТ	25,3	94
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	2,0	86
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	4,8	88
5	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	10,8	89
6	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	8,9	78
7	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	9,4	84
8	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	13,2	94

*температура 190 °С, нагрузка 2,16 кг.

Как видно из таблицы значение ПТР композитов увеличивается с уменьшением содержания ПБТ и глины. Это обусловлено увеличением подвижности макромолекул, т.е. увеличение доли ПЭНП в композитах приводит к росту доли более подвижных макромолекул в композитах [9]. Причем количество частиц наноглины недостаточно для торможения этой подвижности, наоборот, они при этих концентрациях склонны к более равномерному распределению в матрице, не создавая препятствий молекулярным движениям. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты исследований теплостойкости композитов (табл. 2). Как видно из таблицы теплостойкость композитов ниже, чем аналогичные показатели исходных полимеров. При этом изменение содержания ПБТ в композитах так не сказывается, как концентрация глины. Видно, что при снижении содержания глины в композитах, теплостойкость увеличивается незначительно.

В работе показано, что введение органоглины в композиты ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к изменению не только теплофизических характеристик, но и к изменению физико-механических свойств материала. Так, при сравнении значений твердости композитов обнаружено, что композиты ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. заметно отличаются от исходных полимеров. При этом твердость композитов зависит не только от содержания органоглины, но и от содержания ПБТ в композитах (табл. 3). Как видно из таблицы при уменьшении содержания ПБТ наблюдается снижение твердости материала. Причем, из данных таблицы 3 видно, что не только уменьшение содержания ПБТ, но снижение концентрации органоглины приводит к некоторому уменьшению твердости композитов. Такое снижение твердости композитов, очевидно, обусловлено увеличением доли менее плотной фазы – ПЭНП и возникающей структурной неоднородностью системы.

Таблица 3

Плотность и твердость композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	ρ, г/см³	Твердость по Шору	
			1 с	15 с
1	ПЭНП	0,921	54	44
2	ПБТ	1,302	63	60
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	0,981	66	53
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	1,033	64	49
5	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	0,940	45	35
6	89,5 % ПЭНП+4,5 % ПБТ+5 % Совм.+1 % Гл. (Dallite 43B)	0,930	46	35
7	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	0,970	47	37
8	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	0,960	46	37

Следует заметить, что характер изменений плотности композитов схож с ходом изменений твердости (табл. 3). Так, значение плотности композитов выше, чем аналогичный показатель исходного ПЭВП, но ниже плотности ПБТ. Такое значение показателей твердости и плотности образцов можно объяснить тем, что обладая меньшей вязкостью ПЭНП, большая часть частиц органоглины в первую очередь концентрируется в фазе данного полимера в композитах. Концентрирование наполнителя – органоглины в полиэтиленовой фазе в композитах обусловлено тем, что исходные полимеры обладают различной вязкостью, при их смешении большей сдвиговой деформации подвергается полимер с меньшей вязкостью ПЭНП, которая сопровождается увеличением его контакта с частицами наполнителя. В свою очередь, это приводит к улучшению смачиваемости частиц органоглины полимером и вовлечении их в объем полиолефиновой фазы. Такое неравномерное распределение частиц органоглины по полимерным составляющим композитов, очевидно, и приводит к заметному изменению надмолекулярной структуры полиолефиновой фазы, что отражается на морфологии материалов.

Исследования механических свойств композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показали значительные изменения их деформационно-прочностных характеристик. Причем заметные изменения наблюдали для всех составов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Сравнительная характеристика механических свойств полимерных композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приведена в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл.

№	Образцы	$E_и$, МПа	$E_р$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, мм	$A_р$, кДж/м^2
1	ПЭНП	125	169	13	96,0	н.р.
2	ПБТ	85	27000	18	70,0	12,3
3	53,5 % ПЭНП+33,5 % ПБТ+ 10 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 43B)	345	318	12	10,0	8,9
4	72 % ПЭНП+20 % ПБТ+ 5 % Совм+3 % Гл. (Dallite 43B)	267	232	14	39,0	12,9
5	78,5 % ПЭНП+13,5 % ПБТ+ 5 % Совм.+3 % Гл. (Dallite 67G)	182	160	12	73,3	н.р.
6	79 % ПЭНП+14 % ПБТ+ 5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 67G)	177	146	12	68,3	н.р.
7	89 % ПЭНП+4 % ПБТ+ 5 % Совм.+2 % Гл. (Dallite 43B)	133	119	12	88,1	н.р.

Как видно из табл. 4 модуль упругости при изгибе композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. выше, чем аналогичный показатель исходных полимеров – ПЭНП и ПБТ. Увеличение значений модуля при изгибе связано с особенностями распределения частиц органоглины в смеси ПЭНП/ПБТ/Совм. В частности, частицы органоглины приводят к увеличению межмолекулярных взаимодействий между полимерами, образуя более плотную упаковку макромолекулярных зацеплений [10]. Очевидно, эти структурные изменения приводят к уменьшению времени до разрушения. В свою очередь, чем меньше величина времени до разрушения, тем меньше времени до протекания релаксационных процессов и тем меньше степень их завершенности, что приводит к увеличению модуля упругости [11]. При этом материал менее будет подвергаться деформации.

Следует отметить, что модуль упругости композитов, найденный при растяжении, не всегда превосходит значения исходных полимеров. Причем модуль упругости композитов при растяжении заметно зависит от содержания ПБТ. В частности, уменьшение содержания ПБТ в композитах – ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. приводит к заметному снижению модуля упругости при растяжении. Это можно объяснить тем, что увеличение полиэтиленовой фазы в композитах приводит к снижению жесткости композитов, которая оказывает влияние на деформационное поведение материала.

Как было сказано выше, увеличение полиолефиновой фазы в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. оказывает определенное влияние на распределение частиц органоглины. В частности, частицы органоглины, располагаясь в большей степени в полиолефиновой фазе композитов и изменяя ее структуру, предопределяют значения модуля упругости при изгибе. Однако существенных изменений в прочности при разрыве и деформации композитов не обнаружены (табл. 4). Данные показатели композитов остаются на уровне исходных полимеров. При этом нельзя не заметить характер изменения ударной вязкости композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Как видно из таблицы 4, композиты при содержании ПБТ меньше 15 масс. % практически не разрушаются, т. е. энергия разрушения данных композитов выше 120 кДж/м^2. Такое изменение ударной вязкости можно объяснить структурой смесей. Так, при кристаллизации ПЭНП и ПБТ, которые имеют разные $T_{пл}$ и скорость кристаллизации, введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к тому, что частицы органоглины принимают активное участие в процессах формирования структуры и свойств межфазного слоя, которая образуется при смешивании двух несовместимых полимеров ПЭНП и ПБТ. Очевидно, частицы органоглины снижают свободный объем в межфазном слое, формируя менее дефектную структуру [18]. Это приводит к улучшению диссипативных возможностей композитных материалов. Следовательно, структурные изменения в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл., происходящие как внутри каждой фазы, так и в межфазном слое, в целом определяют основные физико-механические характеристики материала.

Заключение

Таким образом, результаты исследования огнестойкости, реологических и деформационно-прочностных свойств смесей ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показывают, что введение в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. органоглины приводит к улучшению основных физико-механических характеристик полимерной смеси. В частности, наблюдается повышение огнестойкости и теплостойкости, улучшаются технологические и дефомационно-прочностные характеристики материала.

Библиография

1. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных композиционных материалов // Полимерные материалы. 2008. № 3. С. 4–14.

2. Ершов О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Междун. журнал прикладных и функциональных исследований. 2015. № 4 (часть 1). С. 14–18.

3. Чуков Н.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Смеси полимеров на основе полипропилена // Российский хим. журнал. 2015. Т. 59, № 4. С. 114–125.

4. Полимерные смеси: Т. 1. Систематика / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 618 с.

5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: ЭЛМ, 2013. 152 с.

6. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 58–64.

7. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАННО В РОССИИ». 2004/083 С. 912–922.

8. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата и органомодифицированного монтмориллонита // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3, URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=9316.

9. Maiti S.N., Misra A. Poly(butyleneterephthalate)/High Density Polyethylene Alloys. Mechanical Properties and Rheology // J. of Applied Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1837–1847.

10. Bruggen E.P.A., Koster R.P., Picken S.J., Ragaert K. Influence of Processing Parameters and Composition on the Effective Compatibilization of Polypropylene–poly(ethyleneterephthalate) Blends // International Polymer Processing. 2016. V. 31, N 2. P. 179–187.

11. Диканова Н.С., Мацеевич А.В., Коврига О.В., Аскадский А.А., Кравченко Т.П., Аристов В.М. Исследование релаксационных механических свойств нанокомпозитов на основе ПЭНД // Пластические массы. 2017. № 3–4. С. 14–18.

УДК 549.057

НЕЙЛОМИКРОФИБРА И НЕЙЛОБЕТОН

Брызгалов М.А.*

Русское географическое общество, Кемеровское региональное отделение

*tatiana-mark@mail.ru

В данной работе публикуются данные применения нейломикрофибры в строительстве с целью улучшения качества строительства, улучшения экологической ситуации, сохранения природных ресурсов за счет применения вторсырья, необходимых для изготовления фибры. Армирование нейлофиброволокном позволяет достигать значительного экономического эффекта, основанного на повышении качества нейлобетона и бетонных конструкций и изделий, увеличения их долговечности, экономии вяжущего, увеличения производительности работ, уменьшения коэффициента стального армирования и строительного брака. Армирование бетона нейлофиброволокном позволяет повысить прочность, устойчивость к агрессивным средам и перепадам температур. Нейлоновая фибра обеспечивает трехмерное упрочнение бетона. В результате при возведении объектов улучшается качество строительства, повышается прочность зданий и сооружений, устойчивость к агрессивным средам и перепадам температур.

Ключевые слова: цемент, бетон, бетонные конструкции, армирование бетона, упрочнение, нейломикрофибра, нейлобетон, качество.

NYLOMICROFIBER AND NYLO CONCRETE

Bryzgalov M.A.

Russian Geographical Society, Kemerovo Regional Branch

This paper publishes data on the use of nylon microfiber in construction in order to improve the quality of construction, improve the environmental situation, preserve natural resources, through the use of recyclable materials necessary for the manufacture of fiber. Reinforcement with nylon fiber makes it possible to achieve a significant economic effect based on improving the quality of nylon concrete and concrete structures and products, increasing their durability, saving binder, increasing work productivity, reducing the coefficient of steel reinforcement, reducing construction defects. Reinforcement of concrete with nylon fiber makes it possible to increase strength, resistance to aggressive environments and temperature changes. Nylon fiber provides three-dimensional reinforcement of concrete. As a result, during the construction of facilities, the quality of construction improves, the strength of buildings and structures increases, resistance to aggressive environments and temperature changes.

Keywords: cement, concrete, concrete structures, concrete reinforcement, hardening, nylon microfiber, nylon concrete, quality.

Ужесточение требований к безопасности зданий и сооружений привело к необходимости повышения показателей физико-технических свойств и долговечности строительных материалов, применяемых при строительстве, реконструкции и ремонте. Известно, что цементные бетоны, наиболее широко применяемые среди всех других материалов, обладая высокой прочностью на сжатие, имеют сравнительно низкие показатели прочности при растяжении и изгибе, трещиностойкости. Успехи бетоноведения обеспечили возможность получения высококачественных бетонов прочностью на сжатие, необходимых при строительстве высотных зданий. Однако при значительном повышении прочности бетонов на сжатие прочность бетонов на растяжение повышается незначительно, что снижает возможности и эффективность их применения.

Для улучшения показателей свойств бетонов применяется дисперсное армирование бетона нейлоновыми волокнами. При введении в бетон волокна повышается прочность, поэтому нейломикрофибру можно классифицировать по ГОСТ 24211-2008 как добавку, повышающую прочность бетона. Армированный дисперсными волокнами бетон называют фибробетоном.

Проблемы фибробетонов в последнее время приобретают особую актуальность в связи с необходимостью значительного улучшения качества при снижении материалоемкости, трудоемкости и энергоемкости железобетонных конструкций, что отражено в перечне «Приоритетные направления развития науки и техники и критические технологии федерального уровня» и отвечает основным направлениям Российской Федерации в области развития науки и технологий.

Отличительными признаками фибробетонов являются высокая анизотропность и дискретность, что позволяет выделить их в самостоятельную и очень ценную группу конструкционных материалов с присущими только им особенностями структуры и свойств.

Очевидные преимущества фибробетонов (многократное увеличение прочности, трещиностойкости, износостойкости и так далее) и кажущаяся легкость достижения желаемого результата предопределили в основном эмпирический характер исследований, что позволило накопить обширные экспериментальные данные для инженерной практики, но тем не менее не привело к созданию современной технологии, в полной мере отвечающей потенциалу прогрессивности, конкурентоспособности и экономичности дисперсного армирования, способного обеспечить значительные сдвиги в вопросах повышения эффективности строительной продукции.

В заводском производстве на долю арматуры приходится около 20 % себестоимости железобетонных изделий, поэтому вопросы организации арматурных работ на заводах сборного железобетона являются важнейшими и в техническом, и в экономическом отношениях. По виду армирования железобетонные изделия делят на предварительно напряженные, с обычным армированием и с дисперсным армированием. Армирование осуществляется с помощью плоских сеток и пространственных каркасов, изготовленных из стальных стержней различного диаметра, сваренных между собой в местах пересечений.

Армирование – важный элемент производства, в значительной мере определяющий долговечность зданий и сооружений. Положение арматуры в теле конструкции строго регламентировано. Проектное положение арматуры в изделии обеспечивается ее фиксацией в форме до бетонирования. Фиксируют арматуру в форме инвентарными устройствами.

Закладные детали приваривают к арматурному каркасу или закрепляют в формах винтами. Тяжелые арматурные каркасы устанавливают механизированным способом – кранами. В железобетонных конструкциях с обычной ненапряженной арматурой в процессе эксплуатации в растянутой зоне могут возникнуть трещины. Создание в растянутой зоне бетона сжимающих напряжений путем предварительного натяжения арматуры позволило значительно повысить трещиностойкость изделий и уменьшить их деформативность, появилась возможность использовать высокопрочные стали, при этом достигается до 40 % экономии металла [1].

Существует также дисперсное усиление ЖБИ [5]. В таком случае в жидкий раствор вносится специальное фибровое нейловолокно. Готовый материал получается крайне устойчивым к истирающим воздействиям и более жестким, чем неупрочненный вариант. Известно, что значительной проблемой при эксплуатации железобетонных конструкций в агрессивной к металлу среде, является быстрое разрушение сооружений, вследствие коррозии металла. Именно в таких случаях оптимальным вариантом продлить жизнь бетонных конструкций является замена металлической арматуры на неметаллическую. Поскольку стеклопластиковые стержни не подвержены коррозии, то замена внутреннего силового каркаса равной по прочности композитной арматурой даст желаемый результат.

Главная задача нейломикрофибры – перераспределение напряжений в материале (если эти напряжения не перераспределить, то конструкция начинает трескаться).

Опыты доказали, что применение нейлофибры придает бетону особенные свойства: трещины пластической усадки бетона практически исключены, снижается вероятность термического растрескивания и повышается удобоукладываемость бетонной смеси в опалубку.

Применение нейломикрофибры при цементировании обсадных колонн скважин в качестве добавки в тампонажные растворы, на основе «самозалечивающихся» цементов с добавкой эффективных реагентов газоблокаторов, которые обеспечивают целостность затрубного пространства, сохраняя герметичность цементного кольца, защищая от появления в бетонном камне микроканалов и микрозазоров. Дополнительная герметизация МКП достигается за счет заполнения его гель-полимерными составами с применением нейлофибры, создающими постоянное воздействие столба жидкости на газовые пласты после окончания строительства скважин.

Современное строительство напрямую связано с задачами повышения эффективности строительного производства, снижению стоимости и трудоемкости технологических процессов, экономному использованию материальных и энергетических ресурсов, применению новых прогрессивных материалов. Одним из перспективных конструкционных материалов являются дисперсно-армированные бетоны. Такие бетоны представляют собой одну из разновидностей обширного класса композиционных материалов, которые на

сегодняшний день все более широко применяются в различных отраслях промышленности. Дисперсное армирование осуществляется волокнами нейлофибры, равномерно рассредоточиваемыми в объеме бетонной матрицы.

Первый в мире патент на фибробетонную конструкцию был получен российским ученым Некрасовым В.П. в 1909 году, а широкое развитие исследования по разработке фибробетонов и методов расчета конструкций из них получили с 60-х годов XX века [4].

Первое масштабное практическое применение фибробетона в России можно датировать 1976 годом, когда его впервые использовали для строительства взлетно-посадочной полосы. Но в то время данный материал не получил широкого применения в нашей стране, так как технология производства фибробетона и сама фибра на тот момент были несовершенны. В настоящее время интерес к применению волокон как основы строительных конструкций заметно возрос, особенно при использовании таких волокон в качестве арматуры. Такой интерес вызван стремлением специалистов существенно повысить физические показатели бетонных конструкций, к которым современное строительство предъявляет все более высокие требования. Также учитывается непрерывное увеличение потребления природных ресурсов, повышение расхода энергии, увеличение образующихся отходов, загрязнение окружающей среды из-за роста производства. Известно, в частности, что количество энергии требующейся для производства бетонов, оказывается минимальным по сравнению с количеством энергии, необходимой для изготовления стали, алюминия, стекла.

Армирование бетонов приводит к соответствующему повышению энергоемкости материала. Использование волокон вторичного нейлона в качестве арматуры с целью преодоления недостаточной прочности при растяжении бетонных материалов может создать предпосылки для получения бетонов нового типа, с более широкими возможностями их применения в строительстве. Как и в традиционно армированных структурах, упрочнение волокнами основывается на предположении, что материал бетонной матрицы передает волокнам приложенную нагрузку посредством касательных сил, действующих по поверхности раздела, и таким образом, основную долю напряжений воспринимают волокна.

Мировой опыт исследования и применения дисперсно-армированных бетонов показывает, что введение волокон обеспечивает: улучшение прочностных характеристик бетонов, повышение трещиностойкости, ударо- и износостойкости, статической прочности при различных силовых воздействиях; повышение эксплуатационной надежности конструкций при воздействии агрессивной среды за счет улучшения структуры бетона; возможность сокращения рабочих сечений конструкций, в ряде случаев уменьшение расхода или полный отказ от использования стержневой арматуры [2].

Анализ технической литературы позволил определить эффективные области использования различных видов волокон вторичного нейлона в качестве дисперсной арматуры и выделить некоторые закономерности, которые могут считаться общепризнанными: свойства фибробетона определяются видом применяемых волокон и бетона, их количественным соотношением и во многом зависят от состояния контактов на границе раздела фаз; существенное повышение прочностных характеристик композита по сравнению с исходным бетоном с сохранением достигнутого уровня во времени обеспечивается использованием высокотехнологичных волокон вторичного нейлона, химически устойчивых по отношению к матрице и с большим чем у нее модулем упругости; относительная длина и процентное содержание в смеси должны назначаться, исходя из требований к изделиям и конструкциям с учетом принятой технологии, отступление от оптимальных значений указанных параметров в большую или меньшую сторону снижает эффективность дисперсного армирования; при оптимальных параметрах армирования введение волокон способствует улучшению структуры и свойств исходного бетона, повышению его стойкости и долговечности.

Отмечаются множественные преимущества нейлобетона: снижение затрат на строительство при использовании нейломикрофибры для армирования вместо армирующей сетки или каркаса; расход бетона с применением фибры значительно меньше; в отличие от остальных видов бетона фибробетон не теряет своих технических характеристик даже после окончания срока службы, поскольку благодаря фибре материал становится вязким.

Научные исследования показали что нейлоновая микрофибра может быть использована не только при строительстве зданий и сооружений, но и при ремонте бетонных покрытий дорог и взлетно-посадочных полос аэродромов [3]. К примеру, известен состав который содержит фосфатно-магниевое вяжущее, нейлоновую микрофибру, наполнитель – песок, щебень и воду, причем фосфатно-магниевое вяжущее имеет состав, масс. %: оксид магния 25–35, однозамещенный фосфат аммония и/или однозамещенный фосфат натрия 15–25, полифосфат натрия 1–30 от массы однозамещенных указанных фосфатов, шамот 35–50, в качестве микрофибры - нейлоновую микрофибру и дополнительно тетраборат натрия и/или борную кислоту, при следующем содержании компонентов от массы указанного вяжущего, масс. %: указанная микрофибра 0–7,0, указанный наполнитель 0–150, вода 0,1–0,2, тетраборат натрия и/или борная кислота 0,3–7,0. Технический результат – повышение потребительской характеристики бетонных покрытий, а именно отсутствие неровностей покрытия в местах ремонта.

Предложен принцип оптимизации структуры фибробетона, заключающийся в применении нейлоновых волокон: дисперсное армирование позволяет получить однородную структуру бетона, армированную по всем направлениям, что приводит к увеличению его расчетных показателей (призменная прочность, коэффициент Пуассона, модуль упругости) и, как следствие, к повышению несущей способности бетонных конструкций.

Нейломикрофибра в разы дешевле и гораздо более качественная, потому что производится из нейлона высокого качества и особой прочности, извлекаемого из бреккера крупногабаритных шин высокого давления. Американцы производят свою фибру из старых ковровых покрытий. Нейлофибра обеспечивает повышенную надежность бетонного камня за счет применения вторичного нейлона в качестве сырья и лучшие качественные характеристики, чем микрофибры из полиэтилена, полипропилена или ПВХ. Модуль упругости нейлона, 1700 МПа, (полиэтилена 900 МПа, полипропилена PPB 1000 МПа), Ударная вязкость при 23 °С, составляет 12 кДж/м² (у ПВХ 4 кДж/м², полипропилена PPB 9 кДж/м²).

Нейлофибра практически не имеет ограничений по применению в бетонах, применяемых для гидротехнических сооружений, в дорожном покрытии, мостостроении. Вследствие химической инертности нейловолокна не ограничивается применение в бетонах любых видов добавок (пластифицирующих, морозостойких, ускоряющих твердение). При применении нейло фиброволокна улучшаются следующие показатели бетона: снижается риск первичного трещинообразования при пластическом оседании бетона до 90 %, что позволяет заливать большую площадь без усадочных швов. Добавлением в раствор нейлонового фиброволокна регулируется водонасыщенность бетона в процессе дегидратации, благодаря чему снимается внутреннее напряжение бетона; повышается износостойкость и качество поверхности бетона, так как в процессе эксплуатации разрушение бетона начинается с поверхностного слоя в результате проникновения в него содержащихся даже в обычном воздухе паров кислот и влаги. В обычный бетон они проникают на глубину до 20 мм.

В нейлобетоне поверхностный слой получается более ровным, практически без микротрещин, поэтому проницаемость его верхнего слоя составляет всего 2–3 мм, увеличивается водонепроницаемость до 50 % вследствие уменьшения количества отверстий, образованных от выступления воды в процессе набора бетоном прочности. Поэтому химические вещества, вода и грязь впитываются незначительно; повышается сопротивляемость удару, фибра повышает пластичность бетона, увеличивает его сопротивление удару и стойкость к раскалыванию (за исключением железобетона).

При образовании трещин в застывающем растворе происходит натяжение волокон и, как следствие, высвобождение большого количества энергии, которая поглощается бетоном; увеличивается морозостойкость бетона до 35 %. При использовании фибры образуются каналы, заполненные волокнами вместе с незначительным количеством воздуха, попавшим в бетон при ее внесении. Эти волокна и микропузырьки воздуха позволяют воде расширяться/сжиматься в процессе замерзания/оттаивания, не разрушая бетон, уменьшается расслаивание бетонной смеси до 30 %.

Волокна нейлофибры, очень тонкие и гибкие, и хотя они видны в бетоне на стадии замеса, впоследствии они совершенно незаметны на поверхности производимых изделий из фибробетона.

Введение волокна не требует добавления воды затворения для увеличения осадки конуса, применение волокна безопасно и технологично возможно как в заводских условиях, так и на строительной площадке, волокно не влияет на работу бетононасосов, волокно обладает высокой щелочестойкостью. совместимо с химическими добавками в бетоны [2].

Экономический эффект фибробетона в основном наблюдается благодаря его высокой прочности, высокой износоустойчивости, удобству эксплуатации, более длительному межремонтному периоду и более надежной технике безопасности в строительстве в условиях сейсмических нагрузок, ударных нагрузок и пожаров. Однако одним из важнейших факторов, определяющих распространение этого строительного материала, является его технологичность, которая имеет ряд существенных особенностей, отличающих от обыкновенного бетона и требующих их неукоснительного соблюдения.

Армирование бетона фиброволокном позволяет повысить прочность, устойчивость к агрессивным средам и перепадам температур. Нейлоновая фибра обеспечивает трехмерное упрочнение бетона. В результате при возведении объектов улучшается качество строительства, повышается прочность зданий и сооружений, устойчивость к агрессивным средам и перепадам температур. Небольшая добавка нейлонового волокна способствует:

– увеличению сопротивления цементного камня изгибающим нагрузкам;
– повышению долговечности материала;
– снижению усадочной деформации;
– значительному возрастанию трещиностойкости;
– усилению ударной вязкости бетонного камня.

Возможна наномодификация нейлофибры, которая заключается в том, что на нейловолокно наносятся наночастицы (астралены), что приводит к усилению взаимодействия микрофибры с бетоном, крепко соединяя материал в единое целое.

Преимущества нейлофибры: она дешевле и легче стальной, не вызывает коррозии, обладает отличными диэлектрическими и шумопоглощающими свойствами, предотвращает образование трещин в бетоне, превосходит полипропиленовые и стеклянные аналоги.

Недостатком является увеличение времени перемешивания бетонной смеси в 1,5 раза.

Выводы

В результате, применяя нейлофибру и нейлобетон в строительстве, получаем снижение цены и улучшение качества продукции. Положительным моментом является также улучшение экологической ситуации, сохранение природных ресурсов, за счет применения вторсырья, необходимых для изготовления фибры. Армирование нейлофиброволокном позволяет достигать значительного экономического эффекта, основанного на повышении качества бетонных конструкций и изделий, увеличении их долговечности, экономии вяжущего, увеличения производительности работ, уменьшении коэффициента стального армирования.

Библиография

1. Пирожников Л.Б. Занимательно о бетоне / под. ред. А.Н. Попова. М.: Стройиздат, 1986. 104 с.

2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Специальные бетоны. М.: Инфра-Инженерия, 2012. 368 с.

3. Мещеряков Ю.Г., Фёдоров С.В., Строительные материалы: учебник для студентов ВПО, обучающихся по направлению 270800 «Строительство». СПб.: Издательство АНО ДПО Техническая академия Росатома, 2019. 414 с.

4. Волков И.В. Фибробетон: технико-экономическая эффективность применения // Промышленное и гражданское строительство. 2002. № 9. С. 23–28.

5. Сарайкина К.А., Шаманов В.А. Дисперсное армирование бетонов // Вестник ПГТУ. Урбанистика. 2011. № 2. С. 70–75.

УДК: 691.175.664 + 691.175.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

[1]Власов Р.Р.*, [1]Рябов С.А., [2]Бузаева М.В.

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
[2]Ульяновский государственный технический университет

*vlasovruslan.hs@yandex.ru

Получена серия полиуретановых покрытий при использовании функционализированных многослойных углеродных нанотрубок (фМУНТ) с различной химической модификацией поверхности. Проанализировано влияние добавок на физико-механические и эксплуатационные характеристики синтезированных материалов. На основании полученных результатов установлено, что введение МУНТ в композицию для получения полиуретановых покрытий способствует существенному улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик итоговых материалов.

Ключевые слова: полиуретановые покрытия, функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (фМУНТ), эксплуатационные характеристики, прочность на разрыв, износостойкость.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE POLYURETHANE COATINGS MODIFIED WITH FUNCTIONALIZED MULTIWALLED CARBON NANOTUBES

[1]Vlasov R.R., [1]Ryabov S.A., [2]Buzaeva M.V.

[1]Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
[2]Ulyanovsk State Technical University

A series of polyurethane coatings was obtained using functionalized multilayer carbon nanotubes (fMWCNTs) with various chemical surface modifications. The effect of additives on the physical-mechanical and operational characteristics of the synthesized materials was studied. Based on the results obtained, the introduction of fMWCNTs into the composition for obtaining polyurethane coatings contributes to a significant improvement in the physical-mechanical and operational characteristics of the resulting materials.

Keywords: polyurethane-polyacrylate coatings, functionalized multiwalled carbon nanotubes (fMWNTs), performance characteristics, tensile strength, wear resistance.

Введение

В современном мире полимеры нашли множество применений в повседневной жизни человека. Одним из самых крупнотоннажных полимеров является полиуретан. Полиуретаны представляют собой универсальный класс полимеров, структура и свойства которых могут быть подобраны в зависимости от каждого отдельно взятого применения [1]. В частности, полиуретановые покрытия демонстрируют хорошее сочетание эстетических, физико-механических и эксплуатационных характеристик [2-4]. Они широко применяются в морской [5], текстильной [6] и медицинской [7] промышленностях.

Тем не менее, в связи с наличием постоянно возрастающих требований, предъявляемых к свойствам подобных полиуретановых материалов, актуален вопрос улучшения их характеристик. Одним из наиболее перспективных путей решения данной задачи является синтез нанокомпозиционных материалов. Существует множество различных нанонаполнителей, на фоне которых особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальной совокупностью свойств и завоевывающие все больший интерес как в научной, так и в промышленной сферах [8]. УНТ обладают сверхвысокой прочностью на растяжение, высоким аспектным соотношением, высокой термостабильностью и проводимостью [9-14]. Отмечается, что введение УНТ способствует повышению механической прочности и увеличению стойкости к истиранию композиционных покрытий [15]. Отмечается, что введение МУНТ в рецептуры для получения полимерных покрытий повышает коррозионную стойкость итоговых материалов [16, 17].

Важно отметить возникающую при использовании УНТ проблему агломерации, ограничивающую широкое применение данных добавок [18, 19]. Распределение УНТ по полиольной композиции затруднено, поскольку высокие поверхностная энергия, аспектное соотношение и Ван-дер-Ваальсовые силы способствуют самоагломерации [9, 10]. Отмечается, что подходящая химическая модификация нанонаполнителя способствует облегчению их взаимодействия с полимерными цепями и предотвращает агломерацию [20].

В рамках данного исследования предлагается решение данных проблем посредством химической функционализации поверхности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) метилдиэтаноламином и триэтаноламином и последующего ультразвукового диспергирования последних в полиольной композиции. Исследовано влияние содержания МУНТ на физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых покрытий.

Экспериментальная часть

Для получения нанокомпозиционных полиуретановых покрытий использовалась модельная композиция гидроксил-функциональных полиэфирных смол на основе оксида этилена и полиметакриловой кислоты, а также алифатического полиизоцианата. Использованные при выполнении работы функционализированные (метилдиэтаноламином (МДЭА) и триэтаноламином (ТЭА)) и нефункционализированные многослойные углеродные нанотрубки были получены от представителей Ульяновского государственного технического университета. Средняя длина используемых МУНТ составляет 1–10 мкм, внешний диаметр 40–60 нм, внутренний диаметр 10–30 нм, общее количество примесей <2 %, степень функционализации <4 %.

Введение фМУНТ в полиэфирную композицию производили при помощи ультразвукового диспергатора Инлаб И100-6/4, оборудованного ультразвуковым генератором И10-2.0 при частоте 22,5 кГц с мощностью 2000 Вт.

Далее в пластиковый стакан объемом 100 см^3 помещали необходимые навески полиольного и изоцианатного компонентов, после чего композиция перемешивалась в течение трех минут при помощи автоматического смесителя. Впоследствии полученную реагирующую смесь выливали на фторопластовую форму в виде тонких пленок. Извлекались из формы полученные образцы через 24 часа.

Физико-механические характеристики (разрывное напряжение, удлинение при разрыве) полученных покрытий определяли на разрывной машине Roell/Zwick Z005 при скорости растяжения 10 мм/мин. Испытания производили на образцах размером 100×10×1 мм.

Эксплуатационные характеристики (стойкость к истиранию) определяли на ротационном абразиметре Taber 5135, оборудованном абразивными роликами Calibrase CS-10, при скорости вращения платформы 60 об./мин. Испытания производили на образцах размером 100×100×1 мм.

Приводимые в публикации данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов семи образцов каждой из исследуемых рецептур нанокомпозиционных полиуретановых покрытий.

Результаты и обсуждение

Данные о влиянии рассматриваемых добавок функционализированных и нефункционализированных МУНТ на физико-механические свойства полученных нанокомпозиционных полиуретановых покрытий представлено в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики исследуемых покрытий

Тип функционализации МУНТ	ω (МУНТ), %	σ, МПа	δ, %
(стандарт)	0	12,13	16,02
Нефункционализированные	0,001	14,27	20,11
	0,005	15,34	24,48
	0,01	17,61	25,40
	0,05	20,53	31,19
МДЭА	0,001	13,81	22,84
	0,005	17,01	29,05
	0,01	21,09	45,17
	0,05	25,74	54,80
ТЭА	0,001	15,21	21,42
	0,005	19,25	37,31
	0,01	25,11	56,82
	0,05	29,20	69,01

Таким образом, отмечаются тенденции к увеличению значения разрывного напряжения и удлинения при разрыве с увеличением содержания МУНТ в образце. Более наглядно эти зависимости представлены на *рис. 1* и *2*.

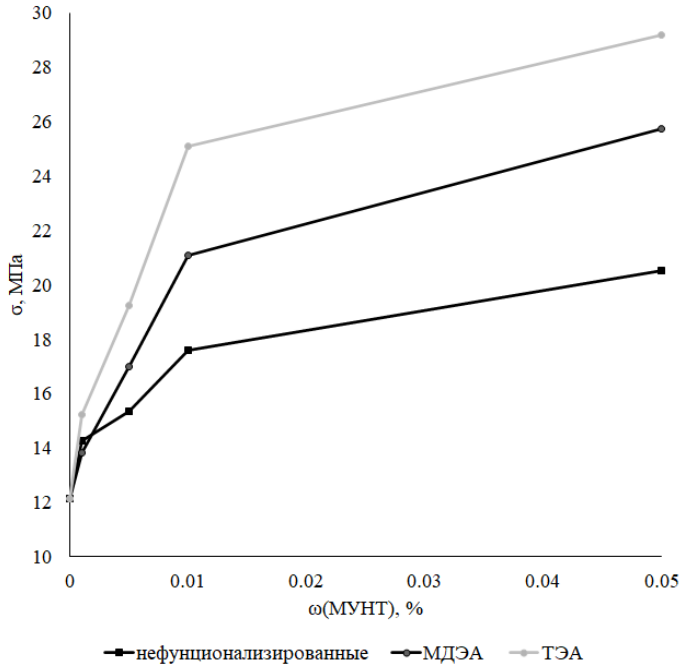


Рис. 1. Зависимость разрывного напряжения от МУНТ в образце

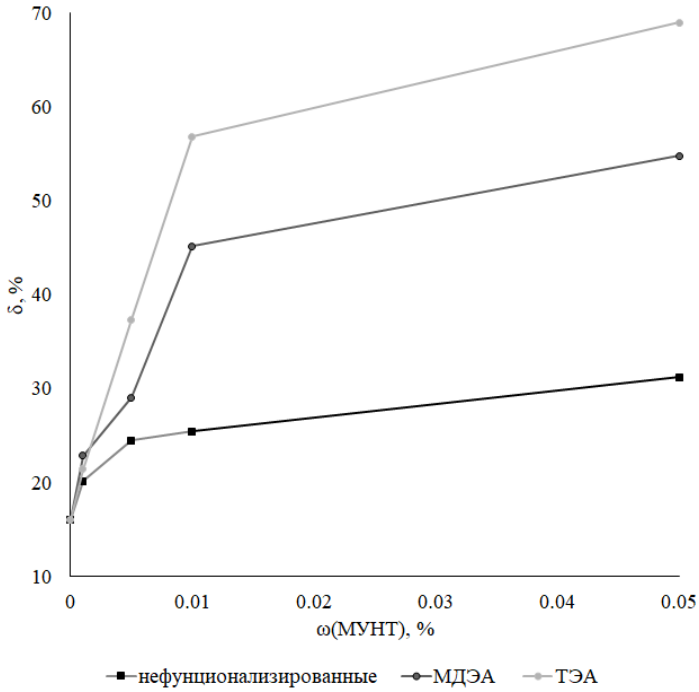


Рис. 2. Зависимость удлинения при разрыве от содержания МУНТ в образце

Из представленных данных следует, что разрывное напряжение и удлинение при разрыве увеличиваются по мере увеличения содержания МУНТ в образце. При этом эффект, оказываемый нанотрубками, усиливается в зависимости от типа функционализации: нефункционализированные < МДЭА < ТЭА. Судя по всему, в данном случае ключевую роль играет количество содержащихся на поверхности МУНТ гидроксильных групп, потенциально способных к взаимодействию в ходе процесса смешения с изоцианатным компонентом.

Результаты испытания полученных покрытий на стойкость к истиранию представлены в табл. 2.

Таблица 2

Стойкость полученных покрытий к истиранию

Тип функционализации МУНТ	ω(МУНТ), %	Среднее значение показателя износа, мг/1000 циклов
(стандарт)	0	92,13
Нефункционализированные	0,05	69,21
МДЭА	0,05	66,74
ТЭА	0,05	64,18

Таким образом, среднее значение показателя износа полученных покрытий изменяется в соответствии с выявленной ранее тенденцией, уменьшаясь при увеличении количества гидроксильных групп на поверхности МУНТ.

Заключение

В рамках данного исследования изучалось влияние добавок функционализированных метилдиэтаноламином и триэтаноламином, а также нефункционализированных многослойных углеродных нанотрубок на разрывное напряжение, удлинение при разрыве и стойкость к истиранию композиционных полиуретановых покрытий.

1. Показано, что покрытия, полученные с использованием рассматриваемых добавок, характеризовались значительным увеличением разрывного напряжения, удлинением при разрыве и стойкостью к истиранию при увеличении содержания МУНТ. В случае композиции с добавкой ТЭА-МУНТ в количестве 0,05 масс. %, данные показатели увеличились на 240, 430 и 30 % соответственно.

2. Выявлена тенденция к улучшению характеристик полученных покрытий в зависимости от типа функционализации МУНТ. Судя по всему, ключевую роль в данном случае играет количество гидроксильных групп на поверхности МУНТ. Таким образом, с увеличением числа потенциально способных к взаимодействию гидроксилов локализованных на поверхности нанотрубок, возрастает качество дисперсии МУНТ в формирующемся полимере и количество химических связей типа «МУНТ-полимер».

На основании полученных данных добавка функционализированных многослойных углеродных нанотрубок является весьма эффективным способом улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик полиуретановых покрытий. Таким образом, можно ожидать, что подобные композиционные материалы в перспективе будут использованы в промышленности.

Библиография

1. Engels H.W., Pirkl H.-G., Albers R., Albach R.W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., Dormish J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today’s Challenges // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52, N 36. P. 9422–9441.

2. Cheng Z., Li Q., Yan Z., Liao G., Zhang B., Yu Y., Yi C., Xu Z. Design and synthesis of novel aminosiloxane crosslinked linseed oil-based waterborne polyurethane composites and its physicochemical properties // Prog. Org. Coat. 2019. V. 127. P. 194–201.

3. Zhang Y., Maxted J., Barber A., Lowe C., Smith R. The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98, N 2. P. 527–534.

4. Wang X., Hu J., Li Y., Zhang J., Ding Y. The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings // J. Fluorine Chem. 2015. V. 176. P. 14–19.

5. Ma C., Zhang W., Zhang G., Qian P.-Y. Environmentally friendly antifouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5, N 7. P. 6304–6309.

6. Wang C., Ma C., Mu C., Lin W. Tailor-made zwitterionic polyurethane coatings: microstructure, mechanical property and their antimicrobial performance // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 27522–27529.

7. Wang C., Yi Z., Sheng Y., Tian L., Qin L., Ngai T., Lin W. Development of a novel biodegradable and anti-bacterial polyurethane coating for biomedical magnesium rods // Mater. Sci. Eng., C. 2019. V. 99. P. 344–356.

8. Lukawski D., Lekawa-Raus A., Lisiecki F., Koziol K., Dudkowiak A. Towards the development of superhydrophobic carbon nanomaterial coatings on wood // Prog. Org. Coat. 2018. V. 125. P. 23–31.

9. Lee C.J., Park J., Kang S.Y., Lee J.H. Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 326, N 1. P. 175–180.

10. Calvert P. Nanotube composites: a recipe for strength // Nature. 1999. V. 399. P. 210–211.

11. Song H., Qi H., Li N., Zhang X. Tribological behaviour of carbon nanotubes/polyurethane nanocomposite coatings // Micro Nano Lett. 2011. V. 6, N 1. P. 48–51.

12. Shen W., Feng L., Liu X., Luo H., Liu Z., Tong P., Zhang W. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying // Prog. Org. Coat. 2016. V. 90. P. 139–146.

13. Li G., Feng L., Tong P., Zhai Z. The properties of MWCNT/polyurethane conductive composite coating prepared by electrostatic spraying // Prog. Org. Coat. 2016. V. 90. P. 284–290.

14. Ge J.J., Hou H., Li Q., Graham M.J., Dreiner A., Reneker D.H., Harris F.W., Cheng S.Z.D. Assembly of well-aligned multi walled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126, N 48. P. 15754–15761.

15. Chen W.X., Li F., Han G., Xia J.B., Wang L.Y., Tu J.P., Xu Z.D. Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composite // Tribol. Lett. 2003. V. 15. P. 27–-278.

16. Song D., Yin Z., Liu F., Wan H., Gao J., Zhang D., Li X. Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings // Prog. Org. Coat. 2017. V. 110. P. 182–186.

17. Gu B.-E., Huang C.-Y., Shen T.-H., Lee Y.-L. Effects of multiwall carbon nanotube addition on the corrosion resistance and underwater acoustic absorption properties of polyurethane coatings // Prog. Org. Coat. 2018. V. 121. P. 226–235.

18. Li J., Wong P.-S., Kim J.-K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets // Mater. Sci. Eng., A. 2008. V. 483, N 1. P. 660–663.

19. Gojny F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65, N 15–16. P. 2300–2313.

20. Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schilte K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370, N 5–6. P. 820–824.

УДК 621.315.616.7

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ, НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Волков А.О.*, Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В.

МИРЭА – Российский технологический университет

*volkovant16@yandex.ru

В работе исследовано влияние оксида цинка, легированного алюминием (ZnO:Al), на вулканизационные характеристики и электрофизические, физико-механические свойства эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука. Установлено, что использование ZnO:Al в качестве наполнителя в бутадиен-нитрильном каучуке позволяет снизить удельное объемное электросопротивление композиции и приводит к образованию проводящей структуры внутри полимерной матрицы. Снижение значения этого показателя наблюдалось при введении 5 масс. ч. ZnO:Al (1,2 ат. %).

Ключевые слова: электропроводящие композиции, легирование, бутадиен-нитрильный каучук, наполнитель, электропроводность, оксид цинка.

THE EFFECT OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE ON THE PROPERTIES OF AN ELASTOMERIC COMPOSITION BASED ON NITRILE RUBBER

Volkov A.O.*, Naumova Y.A., Kozlova A.O., Konovalova K.D, Kovaleva L.A., Dorokhov A.V.

MIREA – Russian Technological University

In this work, the effect of aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) on the vulcanization characteristics and the electrophysical and physico-mechanical properties of an elastomeric composition based on nitrile rubber was investigated. It has been established that the use of ZnO:Al as a filler in nitrile rubber makes it possible to reduce the specific volume electrical resistance of the rubber and reproduce the structure of the conductive structure inside the polymer matrix. A decrease in the value of this indicator was observed with the introduction of 5 wt. %. ZnO:Al (1,2 at. %).

Keywords: electrically conductive compositions, alloying, butadiene-nitrile rubber.

Введение

Для придания эластомерным материалам (резинам, клеям и герметикам) неприсущей им способности проводить электрический ток используются в основном углеродные, редко – металлические наполнители. Выбор наполнителей во многом связан со спецификой эксплуатации изделия. Наиболее востребованным из металлических наполнителей является серебро, ввиду превосходного сочетания его свойств тепло- и электропроводности, однако, высокая стоимость и невозможность образования цепочечной структуры в полимере накладывает ограничения на его использование. В связи с этим, потребность в альтернативных и доступных наполнителях для полимерных систем не только не уменьшается, но, наоборот, постоянно возрастает. Кроме того, уделяется большое внимание качеству и безопасности наполнителей. По этой причине мировые тенденции направлены на использование гибридных систем наполнителей, либо создание новых материалов. Требуемый уровень электропроводности эластомерных композиций обеспечивается введением в их состав различных порошкообразных наполнителей, степень влияния которых зависит от их типа, морфологической структуры и количества [1].

Среди малоизученных неорганических наполнителей для композитов представляет интерес оксид цинка, легированный алюминием (ZnO:Al). Ряд исследований показал, что порошки оксида цинка (ZnO), легированные различными металлами, обладают низким удельным сопротивлением, а также высоким коэффициентом пропускания в видимой области [2]. Некоторые исследования композитов демонстрируют применение наполнителя для антистатических материалов [3]. В качестве одного из перспективных направлений можно выделить его применение как защитного материала от электромагнитных помех за счет свойств алюминия [4].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния состава, структурных параметров ZnO:Al и его содержания на вулканизационные характеристики резиновых смесей, упруго-прочностные и электрофизические свойства получаемых вулканизатов.

Объекты и методы исследования

В данном исследовании в качестве электропроводного наполнителя использовали получаемый методом совместного осаждения оксид цинка, легированный алюминием ZnO:Al. Исследование влияния наполнителя проводили на модельных образцах эластомерных композитов, изготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН.

Определение дисперсного состава наполнителя методом лазерной дифракции проводили в водной среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого отвечает диапазону частиц 0,08–2000 мкм. Измерение удельной поверхности $S_{уд}$ наполнителя проводили по методу БЭТ на анализаторе удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 4200e («Quantachrome instruments», США). Определение локального состава фаз и степени легирования оксида цинка алюминием выполняли с помощью системы энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием программного обеспечения INCA. Микроструктуру поверхности полученного наполнителя наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D FEG («FEI Company», США). Результаты исследований и основные характеристики наполнителя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства полученного наполнителя

Образец	Содержание примеси Al, ат. %		d_1	d_2	Удельная поверхность, $м^2/г$
	Расчетная	РСМА			
ZnO:Al	1,5	1,2	1,3	24,0	5,67

Резиновые смеси изготавливали в две стадии. Сначала на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 изготавливали маточную смесь, содержащую все ингредиенты, кроме наполнителя и серы. Далее маточную смесь делили на равные части и в каждую из них вводили ZnO:Al и серу в соотношениях, приведённых в табл. 2.

Таблица 2

Рецептуры исследованных резиновых смесей

№ п.п.	Ингредиенты	Шифр резиновой смеси				
		1	2	3	4	5
1	БНКС 28 АМН	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	Оксид цинка	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
4	Эфир ЛЗ-7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
5	Ацетонанил	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	Сульфенамид Ц	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
7	Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
8	ZnO:Al (1,2 ат. %)	**0**	**5,0**	**10,0**	**20,0**	**30,0**

Свойства резиновых смесей и резин определяли по стандартным методикам: определение вулканизационных характеристик проводили с использованием безроторного реометра D-MDR 3000 компании «MonTech», оснащенного аналитическим программным обеспечением MonControl, упруго-прочностные свойства – в соответствии с ГОСТ 270-75.

Удельное объемное сопротивление (p_v) определяли в соответствии с ГОСТ 6433.2. Размеры образцов для испытаний имели форму пластин 150×150 мм толщиной (1,0±0,1) мм. Образцы изготавливали методом компрессионного формования при температуре 150 °С в течение оптимального времени вулканизации, определенного на D-MDR 3000.

Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели решалась задача получения наполнителя и введения его в эластомерную матрицу. Использованный в работе дисперсный наполнитель был получен методом соосаждения. В качестве исходных веществ использовали раствор солей $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (n(Al)/n(Zn)) = 1,5 % растворенный в дистиллированной воде. В исходный раствор по каплям добавляли щелочной раствор NaOH и Na_2CO_3 при температуре 60 °С и перемешивали с использованием мешалки 400 об./мин. до достижения pH = 7,2. Осадок отмывали дистиллированной водой в течение 180 мин, после чего помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С и выдерживали в течение 1 ч. Полученный после сушки продукт помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до 400 °С, выдерживали 120 мин. Далее температуру повышали до 900 °С и выдерживали еще 120 мин. Применение этого метода даёт возможность легировать оксид цинка в ходе процесса получения, а также управлять стехиометрическим составом получаемого наполнителя.

Изображение структуры поверхности и спектр ЭДС-анализа полученного наполнителя приведены на *рис. 1* и *рис. 2* соответственно. По данным РЭМ, агрегаты наполнителя имеют микроструктуру близкую к сферической с высокой склонностью к агрегации. Результаты ЭДС-анализа подтверждают наличие алюминия при проведении легирования оксида цинка, содержание примеси указано в табл. 1.

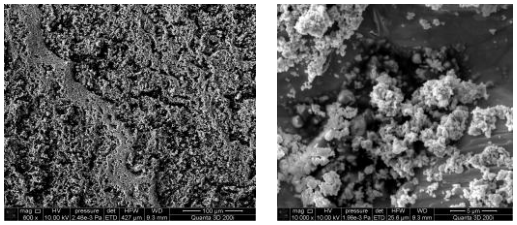


Рис. 1. Изображение структуры поверхности полученного наполнителя

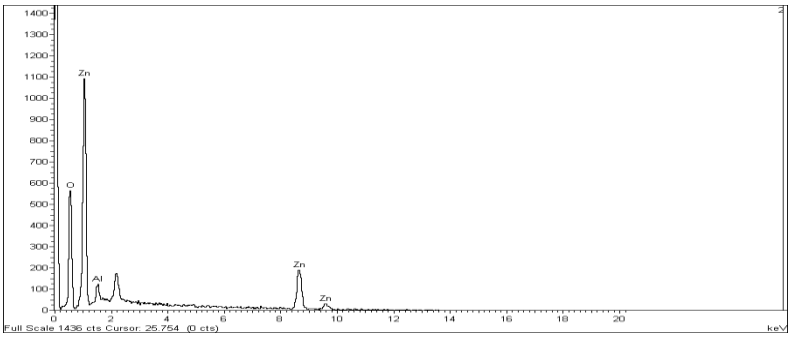


Рис. 2. Спектр ЭДС-анализа полученного наполнителя

Интегральное и дифференциальное распределение частиц исследованного наполнителя показано на *рис. 3*. Видно, что для полученного наполнителя ZnO:Al (1,2 ат. %) характерно бимодальное распределение частиц по размерам. Средний размер частиц продукта составляет d_1 = 1,3 мкм и d_2 = 24 мкм.

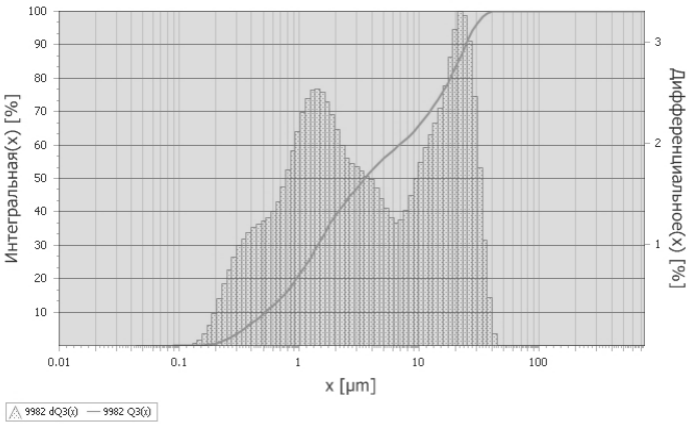


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная диаграммы распределения частиц по размерам полученного наполнителя

Обобщенные результаты определения вулканизационных характеристик резиновых смесей в зависимости от содержания наполнителя приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства резин

Показатели	Содержание ZnO:Al (1,2 ат. %), масс. ч.				
	0	5	10	20	30
Реометрические свойства резиновой смеси, определенные по ГОСТ Р 54547-2011 (Т = 150 °С), виброреометр D-MDR 3000					
$S'_{мин}$, дН·м	0,46	0,48	0,5	0,54	0,58
S'_{max}, дН·м	9,73	10,17	9,03	9,29	9,2
Δ S', дН·м	9,27	9,69	8,53	8,75	8,62
t_{S1}, мин	4,34	4,45	4,75	4,73	5,39
t_{S2}, мин	4,59	4,7	5,07	4,99	5,67
$t_{C(10)}$, мин	4,32	4,44	4,69	4,69	5,34
$t_{C(50)}$, мин	5,36	5,52	5,86	5,66	6,37
$t_{C(90)}$, мин	11,57	12,02	12,11	11,78	12,83
R_v, мин $^{-1}$	14,33	13,66	14,2	14,73	13,97
Физико-механические свойства вулканизатов, определенные по ГОСТ 270-75 (Т = 150 °С t = 15 мин)					
$f_{100\%}$, МПа	0,17	0,11	0,14	0,27	0,31
$f_{200\%}$, МПа	0,93	0,79	0,86	1,09	0,99
$f_{300\%}$, МПа	1,41	1,70	1,69	1,76	1,47
Условная прочность f_p, МПа	1,88	2,19	2,24	2,99	2,67
Относительное удлинение при разрыве, %	300	350	380	410	450

Примечание: S'min – минимальный, S'max – максимальный крутящий моменты, t_{S1}, t_{S2} – время подвулканизации, ΔS'– приращение крутящего момента, $t_{C(10)}$, $t_{C(50)}$ и $t_{C(90)}$ – время достижения степени завершенности процесса на 10, 50 и 90 %, R_v – скорость процесса вулканизации, $f_{100\%,\ 200\%,\ 300\%}$ – напряжение при заданном удлинении.

Представленные данные демонстрируют, что введение ZnO:Al (1,2 ат. %) в смесь приводит к снижению приращения крутящего момента (ΔS'). Следует отметить, что время начала вулканизации образцов резиновых смесей с шифрами 2–5 замедляется по сравнению с исходной смесью. Время достижения оптимума вулканизации для всех исследованных образцов находится на одном уровне, различия незначительны.

Анализ физико-механических характеристик в зависимости от содержания ZnO:Al (1,2 ат. %) показал, что при добавлении от 5 до 20 масс. ч. происходит увеличение прочностных характеристик, но при дальнейшем увеличении содержания прочность резин несколько снижается. У всех исследованных образцов наблюдается монотонное увеличение значения относительного удлинения, очевидно, связанное со снижением скорости процесса и меньшей густотой вулканизационной сетки. Таким образом, при использовании исследуемого наполнителя свыше 10,0 масс. ч. необходимо интенсифицировать процесс вулканизации, например, классическим способом за счет повышения его температуры.

На *рис. 4* видно, что объемное удельное электросопротивление уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. При увеличении дозировки наполнителя до 5 масс. ч. удельное объемное электросопротивление снижается на несколько порядков, и полученный композит можно отнести к антистатическим резинам. Снижение электрического сопротивления материала при указанном наполнении, вероятно, связано с образованием сплошного слоя токопроводящих кластеров ZnO:Al (1,2 ат. %) внутри эластомера, что необходимо для возможности переноса электрического заряда внутри эластомерного композита. Однако, когда концентрация наполнителя ZnO:Al превышает 5 масс. ч., удельное объемное сопротивление композита имеет тенденцию к стабилизации. Это может быть связано с тем, что при одинаковом содержании легирующего элемента ат. % электропроводность не ухудшается при увеличении содержания наполнителя ZnO:Al (1,2 ат. %) Следовательно, выбор соответствующей степени легирования позволит регулировать электропроводность композиции.

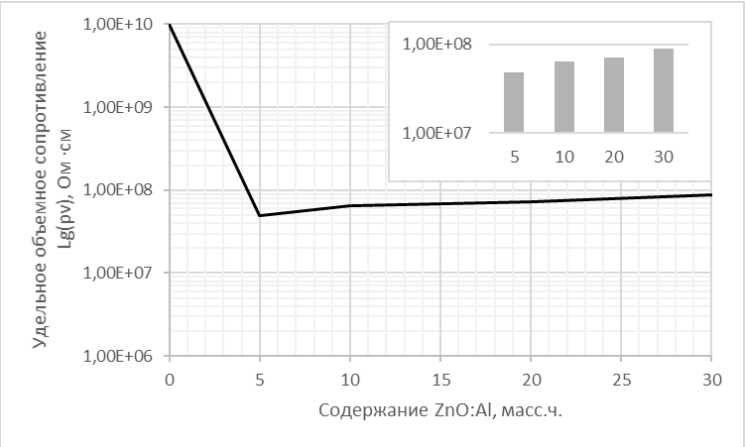


Рис. 4. Зависимость удельного объемного электросопротивления вулканизатов от содержания наполнителя

Выводы

Анализ поведения эластомерных материалов в процессе вулканизации при температуре 150 ºС показал, что введение наполнителя ZnO:Al (от 5 до 20 масс. ч.) в исследованные композиции не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей, однако, дальнейшее повышение дозировки приводит к замедлению этого процесса и требует корректировки его технологических параметров для интенсификации образования сульфидирующего комплекса и поперечных связей.

Выявлено, что введение ZnO:Al в диапазоне от 5 до 20 масс. ч. приводит к повышению упругопрочностных свойств (условной прочности при растяжении, напряжений при заданных удлинениях) вулканизатов на 146 % по сравнению с базовой композицией.

Установлено, что при введении ZnO:Al в количестве 5 масс. ч. удельное объемное электросопротивление снижается от 10^{10} Ом·см до 10^{7} Ом·см, позволяя получать полупроводниковые эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Полученные результаты позволяют сформировать вектор дальнейших исследований, направленных на использование наполнителей с различной степенью легирования и исследование их поведения в эластомерах различной природы.

Библиография

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Zhang P. On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide // Powder Technol. Elsevier, 2014. V. 253. P. 360–367.
3. Zhang P. Aluminum-doped zinc oxide powders: Synthesis, properties and application // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25, N 2. P. 678–692.
4. Абдулхади Х.Д.А. Электромагнитные экраны на основе алюминия, его оксидов и углеродных волокон. Технологии, конструкции и свойства. Минск: Бестпринт, 2021. 118 с.

УДК 541.64

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гришин Д.Ф.*

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

*grishin@ichem.unn.ru

Рассмотрены основные тенденции современного развития концепции контролируемой радикальной полимеризации, а также конкретные примеры применения методологии контролируемого синтеза высокомолекулярных соединений для получения высокотехнологичных полимеров и макромолекулярных структур, включая прекурсоры для производства углеволокна и другие перспективные полимерные композиционные материалы.

Ключевые слова: синтез полимеров, радикальная полимеризация, композиционные материалы, макромолекулярный дизайн.

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMERS AND MACROMOLECULAR STRUCTURES UNDER CONDITIONS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION

Grishin D.F.

N.I. Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod

The main trends in the modern development of the concept of controlled radical polymerization, as well as specific examples of the application of the methodology of controlled synthesis of macromolecular compounds to obtain high-tech polymers and macromolecular structures, including precursors for the production of carbon fiber and other promising polymer composite materials, are considered.

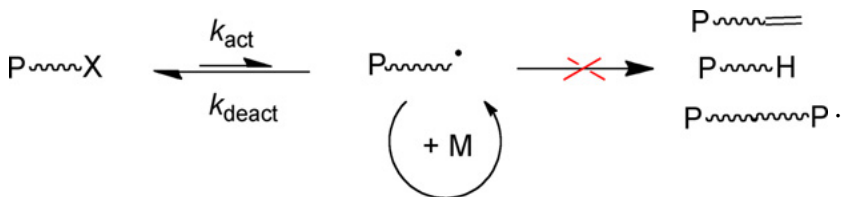
Keywords: polymer synthesis, radical polymerization, composite materials, macromolecular design

Введение

В 2020 году научная общественность отметила столетний юбилей с момента публикации пионерских работ Штаудингера в области изучения каучука, которые фактически явились основой создания полимерной химии [1]. Несомненно, что одна из наиболее ярких страниц в истории становления науки о полимерах связана с радикальной полимеризацией. Радикальная полимеризация – наиболее распространенный метод синтеза полимерных материалов в промышленности. Её отличительной особенностью является толерантность к различным функциональным группам, а также значительно меньшая по сравнению с ионной полимеризацией чувствительность к наличию примесей в мономерной среде. Высокая реакционная способность радикалов, с одной стороны, способствует протеканию полимеризации с высокими скоростями, а с другой стороны, приводит к ускорению реакций диспропорционирования и рекомбинации с их участием. В результате наблюдается низкий контроль за молекулярно-массовыми характеристиками полимеров и высокая полидисперсность образцов. Вместе с тем хорошо известно, что свойства полимеров и их применение во многом зависят от молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения (ММР), а также состава, топологии и функциональных групп, характеризующих полимер. В этой связи синтетические методы, которые позволяют осуществлять контроль над этими параметрами, имеют исключительно важное значение.

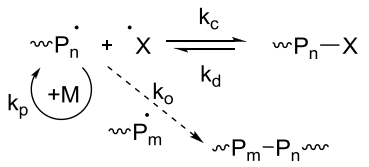
Основные методы контролируемого синтеза макромолекул

В последние 15–20 лет синтезу полимеров в условиях радикального инициирования был дан мощный импульс дальнейшего развития в виде концепции контролируемой радикальной полимеризации (КРП) или полимеризации в режиме «живых» цепей [2, 3]. Ключевой стадией этой методологии служит равновесие между растущей («живущей») радикальной цепью и её спящей («мертвой») разновидностью (схема 1), что позволяет существенно уменьшить вклад необратимого обрыва цепи в результате рекомбинации растущих макрорадикалов. Тем самым появляется возможность контроля над молекулярными массами, полидисперсностью и функциональностью полимеров.



(10)

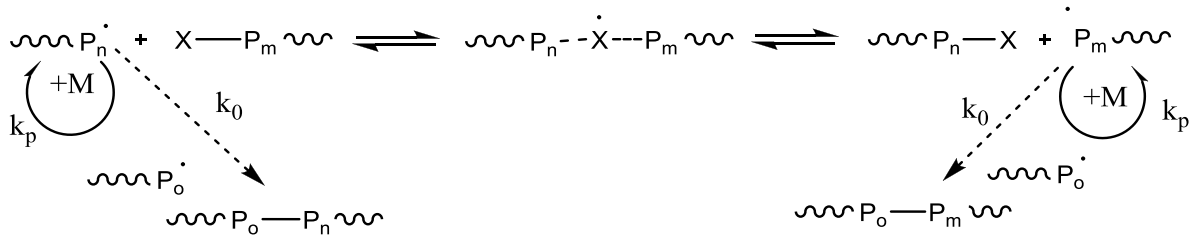
Разработанные к настоящему времени методы КРП объединяют в себе достоинства живой ионной полимеризации с преимуществами радикальных процессов. При этом с точки зрения механизма различают три основных типа КРП, дифференцированные природой процесса дезактивации: обратимое ингибирование с участием стабильных радикалов (схема 2), обратимая передача цепи (схема 3) и обратимый перенос атома (схема 4).



,

(2)

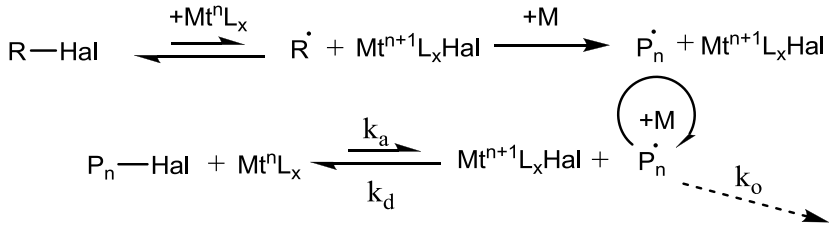
где $\sim P_n^{\cdot}$ – полимерный радикал, $X^{\cdot}$ – стабильный радикал, k_c, k_d, k_p, k_o – константы скоростей рекомбинации, диссоциации, роста и обрыва соответственно, M – мономер.



.

(3)

где $\sim P_n^{\cdot}$,$\sim P_m^{\cdot}$, $\sim P_o^{\cdot}$ – полимерные радикалы, $X^{\cdot}$ – переносимая группа, k_p, k_o – константы скоростей роста и обрыва соответственно, M – мономер.



,

(4)

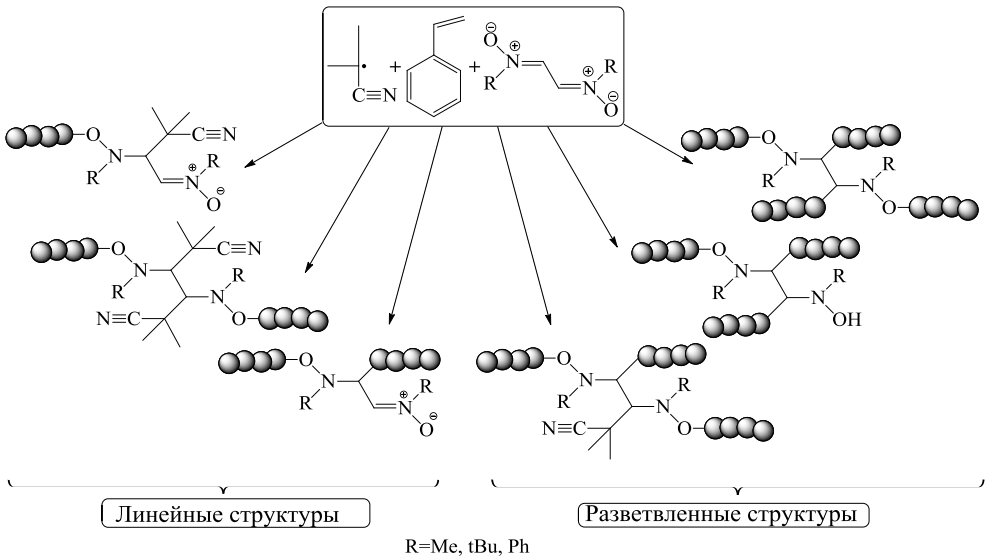
где Mt^nL_x – металлокомплексный катализатор; M – мономер; k_a, k_d, k_o – константы скоростей реакции активации, дезактивации и обрыва цепи.

Первая методология основана на обратимой дезактивации растущего макрорадикала путем реакции обратимого обрыва полимерной цепи с участием стабильного радикала (реакция 1 схемы 2) и последующего гомолитического разрыва лабильной связи в образовавшемся интермедиате с восстановлением растущей полимерной цепи и стабильного радикала. Стабильный радикал X• в конечном счете становится доминирующим радикалом в системе вследствие своей стабильности. Одним из наиболее распространенных типов стабильных радикалов, которые использовались для этих целей, были нитроксильные радикалы и в частности 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) [5]. Позднее этот метод проведения КРП был усовершенствован путем использования оригинального подхода, связанного с генерированием стабильных нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной системе (in situ Stable Free Radical Polymerization) [6,7] в результате взаимодействия растущих макрорадикалов со спиновыми ловушками, как правило, нитронами и нитрозосоединениями:

(5)

Образование высокомолекулярных нитроксилов происходит посредством акцептирования нитроном данных олигомерных радикалов (схема 5). В дальнейшем высокомолекулярные нитроксилы способны обратимо взаимодействовать с радикалами роста (схема 2).

Указанный подход позволил существенно расширить возможности КРП, в том числе, в плане снижения температуры проведения процесса и расширения круга мономеров, способных полимеризоваться в контролируемом режиме в присутствии нитроксилов, а также возможности синтеза макромолекулярных и наноразмерных полимерных структур. В частности, разработаны методы синтеза линейных и звездообразных полимеров в присутствии динитронов различного строения [8] (схема 6).



(6)

Второй вариант проведения КРП (схема 3) известен как обратимая передачи цепи и основан на термодинамически нейтральной реакции бимолекулярного обмена между растущей радикальной цепью и агентом обратимой передачи. В качестве таких агентов нередко используют серусодержащие соединения [9], алкилиодиды [10], производные теллура, сурьмы, висмута и других металлов [11].

Третий процесс КРП основан на обратимой дезактивации растущей полимерной цепи путем переноса атома и включает в себя окислительно-восстановительный переход металлсодержащего катализатора, который, как правило, используется в сочетании с алкилгалогенидным инициатором (схема 4). Активные радикалы образуются путем гомолитического разрыва связи углерод-галоген с помощью обратимых окислительно-восстановительных процессов, катализируемых комплексом переходного металла. Растущие макрорадикалы временно деактивируются через реакцию передачи цепи с участием атома галогена с установлением динамического равновесия между спящими и активными радикалами, что обеспечивает контроль над полимеризацией [12, 13]. Для радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (в англоязычной литературе Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) используют широкий спектр комплексов переходных металлов, способных легко, а главное обратимо изменять степень окисления. Наиболее широкое применение нашли комплексы меди [14], рутения [16] и железа [16].

Следует отметить, что наибольшее число публикаций в области контролируемого синтеза макромолекул за последние 10 лет посвящено полимеризации по механизму с переносом атома. Несомненно, что это обусловлено рядом преимуществ ATRP по сравнению с другими вариантами осуществления контролируемого процесса. В частности, широким кругом мономеров, которые могут быть вовлечены в этот процесс, большим выбором соответствующих катализаторов и инициаторов для осуществления полимеризации, а также практически неограниченными возможностями в плане макромолекулярного дизайна и синтеза наноразмерных макромолекулярных структур, включая композиционные полимерные материалы [17].

Современные тенденции развития контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования

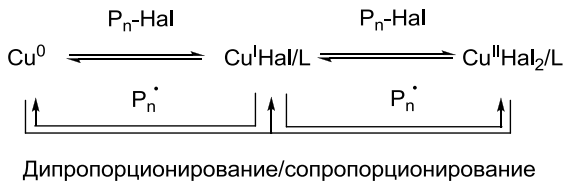
Одним из недостатков первоначальных вариантов осуществления ATRP являлась высокая концентрация используемых металлокомплексов, что нередко приводило к загрязнению полимеров следами металлов. Для ряда высокотехнологичных областей современной промышленности, например, биомедицины или электроники, наличие даже минимальных количеств соединений металлов может быть неприемлемым с точки зрения возможности их последующего применения.

С целью устранения указанного недостатка в последние годы предложен ряд оригинальных подходов, которые иногда объединяют общим термином «зеленые технологии» осуществления ATRP. В основе данных методик лежит использование низких концентраций металлокомплексов в сочетании с непрерывным восстановлением (регенерированием) катализатора из высокой степени окисления (Mt^nL_xHal), в которой металл неактивен как катализатор полимеризации (схема 4) в активную низкую степень окисления (Mt^nL_x) непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*). В результате концентрация активной формы катализатора повышается, что приводит к увеличению скорости процесса, с одной стороны, а с другой стороны, позволяет использовать значительно меньшие количества металлокомплекса (менее 10 ppm).

Методы регенерации катализаторов ATRP можно условно разделить на химические и физические. Химические методы повышения эффективности процессов ATRP основаны на введении в полимеризационную систему дополнительных активаторов, которые способны переводить комплексы металлов в низшую степень окисления и тем самым регенерировать катализатор. В качестве таких активаторов можно использовать классические радикальные инициаторы, которые вводятся в полимеризационную систему в небольшой концентрации с целью поддержания постоянной концентрации активных радикалов и регенерации металлокомплексного катализатора, находящегося в окисленной форме [18, 19]. Кроме того, для регенерации катализатора нередко используют различные органические восстановители, которые способны переводить атом металла из высокой степени окисления в более низкую за счет переноса электрона. По аналогии с рассмотренным выше процессом, основанные на этом принципе подходы проведения полимеризации по механизму с переносом атома получили название **A(R)GET** (**A**ctivators (**R**e)**G**enerated by **E**lectron **T**ransfer), то есть использование одноэлектронного переноса для генерации/регенерации активатора.

Активирующими агентами, восстанавливающими атом металла в катализаторе в процессах КРП, могут выступать различные классы электронодонорных соединений. В их числе гидразин, фенол и углеводы, аскорбиновая кислота, неорганические реагенты, например, производные олова (II), а также некоторые амины и другие соединения [20, 21].

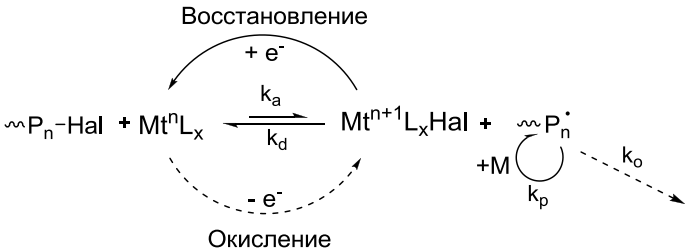
Особый интерес представляет использование в качестве восстановителей нуль-валентных металлов, включая цинк, железо и медь [22, 23]. Общая схема протекающих реакций на примере меди может быть представлена схемой 7:



(7)

Такое равновесие открывает возможность использования для проведения КРП системы на основе нуль-валентных металлов в сочетании с различными органическими лигандами (L). При этом каталитический комплекс переходного металла генерируется непосредственно в процессе полимеризации (in situ).

Среди методов «физической» активации катализаторов, которые позволяют активировать процессы КРП в первую очередь необходимо отметить электрический ток [24]. Поскольку в основе ряда процессов, связанных с активацией ATRP, лежит перенос электрона, то логично, что электрический ток может быть использован в качестве средства, переводящего атом металла в катализаторе из высшей степени окисления в низшую с целью его регенерации (схема 8).



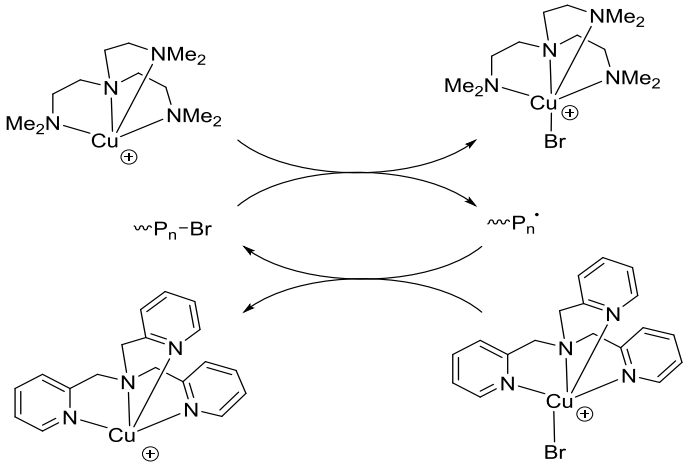
(8)

Данный метод, получивший название eATRP, успешно использован как для полимеризации (мет) акриловых мономеров [24] в режиме «живых» цепей, так и для синтеза сверхразветвленных звездообразных макромолекулярных структур. В качестве катализаторов в процессах этого типа могут выступать соединения меди, рутения и ряда других металлов. Важным достоинством указанной методологи является возможность использования очень низкой концентрации металлсодержащего катализатора, а также отсутствие необходимости в дополнительном введении восстанавливающего агента в систему. Существенный недостаток заключается в необходимости применения электрохимической ячейки для проведения процесса и фонового электролита, который в дальнейшем должен быть выделен из системы. Все это накладывает ограничения на применение данного метода в условиях промышленного синтеза полимеров.

Еще одним оригинальным методом повышения эффективности процессов ATRP является так называемый «тандемный» катализ, который предполагает одновременное использование двух различных катализаторов, отличающихся своей активностью. Присутствие в системе активного металлокомплекса, обеспечивающего быструю генерацию активных частиц, в сочетании с металлокомплексом, способным к быстрой деактивации растущих цепей, дает возможность повысить скорость полимеризации и снизить долю реакций квадратичного обрыва цепи. Предложенный подход позволяет улучшить контроль над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров и уменьшить время синтеза полимеров, что делает данный способ синтеза привлекательным в практическом плане.

В частности, указанный подход был успешно использован для проведения синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила как прекурсоров для производства высокопрочного углеволокна – стратегически важного композиционного материала [25]. Установлено [26], что одновременное присутствие в системе комплексов меди с двумя азотсодержащими полидентатными лигандами: 2,2'-бипиридином (bpy) + трис(2-пиридинометил)амином (ТПМА), ТПМА + трис[2-(диметиламино)этил]амином (Me_6TREN) или Me6TREN + bpy, позволяет увеличить скорость полимеризации по сравнению с исходными системами, содержащими лишь один из металлокомплексов при сохранении контроля над процессом. Наиболее перспективной системой для получения узкодисперсного полиакрилонитрила и проведения процесса до высоких степеней конверсии является композиция CuBr/(bpy+ТПМА), позволяющая достичь степени превращения мономера более 90 %. Каталитические системы, содержащие Me_6TREN, характеризуются большей активностью с точки зрения достижения высоких значений конверсии за короткий промежуток времени (за 9 часов конверсия мономера превышает 70 %). В то же время, полимеризация в присутствии данного лиганда характеризуется затуханием и некоторым снижением степени контроля на глубоких степенях превращения, что отражается в уширении ММР полученных образцов.

С использованием метода циклической вольтамперометрии и квантово-химического моделирования был исследован механизм тандемного катализа и в частности окислительно-восстановительных превращений комплексов меди [26]. Установлено, что в системе имеет место равновесие между окисленной и восстановленной формами металлокомплексов. Комплекс CuBr/Me_6TREN, обладая высокой донорной способностью, выступает в качестве активатора, в то время как $CuBr_2$/ТПМА, являясь более сильным окислителем, играет роль деактиватора, который обратимо останавливает процесс полимеризации:



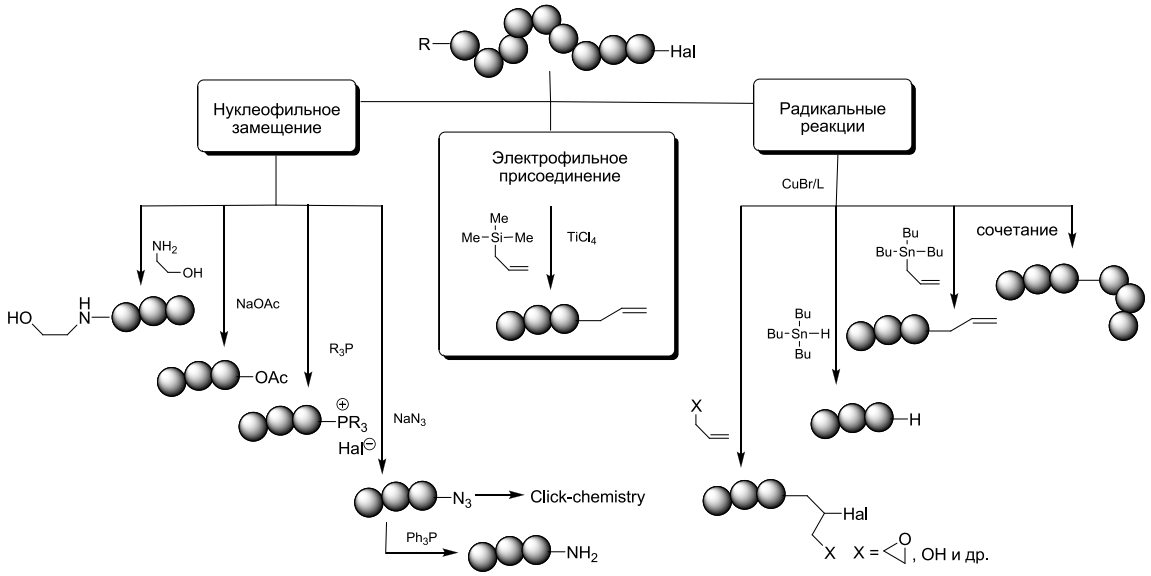
(9)

Таким образом, предложенный механизм предполагает участие обоих комплексов меди в реакции полимеризации. Один металлокомплекс является активатором, а второй – деактиватором процесса. Одновременное использование двух лигандов в процессах радикальной полимеризации по механизму ATRP, катализируемых комплексами металлов, может рассматриваться как один из способов повышения скорости процесса и степени контроля над ним. В процессе полимеризации небольшое количество высокоактивного комплекса быстро активирует процесс, генерируя растущие радикалы, в то время как комплекс-деактиватор,

взятый в бóльшем количестве, временно переводит цепи в неактивное состояние, предотвращая их бимолекулярный обрыв, с сохранением контроля над процессом. Проведенные эксперименты и квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что данный способ проведения полимеризации пригоден для комплексов с близкими значениями редокс-потенциалов.

Перспективным подходом, используемым в настоящее время для повышения эффективности процессов КРП, является применение бинарных инициаторов [27]. В частности, с использованием указанного подхода удалось осуществить синтез высокомолекулярных образцов гомо- и сополимеров акрилонитрила как прекурсоров для производства углеволокна. Например, использование в качестве инициатора этиленгликоль-бис(2-бромоизобутират) (2f-BiB), содержащего два атома брома на концах молекулы, в сочетании с каталитической системой на основе бромида меди (I) и двух азотсодержащих лигандов (ТПМА : Me_6TREN = 4 : 1) позволяет получать гомо- и сополимеры акрилонитрила со значением молекулярной массы выше 100 кДа. Примечательно, что применение указанного инициатора дает возможность проводить процесс до глубоких степеней превращения мономера за меньшее время по сравнению с монофункциональными аналогами. Процесс характеризуется постоянной концентрацией радикальных частиц, что характерно для контролируемой полимеризации и высоким выходом конечного продукта. Следует отметить, что введение сомономеров приводит к небольшому замедлению процесса и снижению степени контроля над ним по сравнению с гомополимеризацией акрилонитрила. Вместе с тем линейный рост ММ с конверсией и хорошее соответствие экспериментально определенной ММ с теоретически рассчитанными значениями позволяют говорить о высокой степени контроля над полимеризацией.

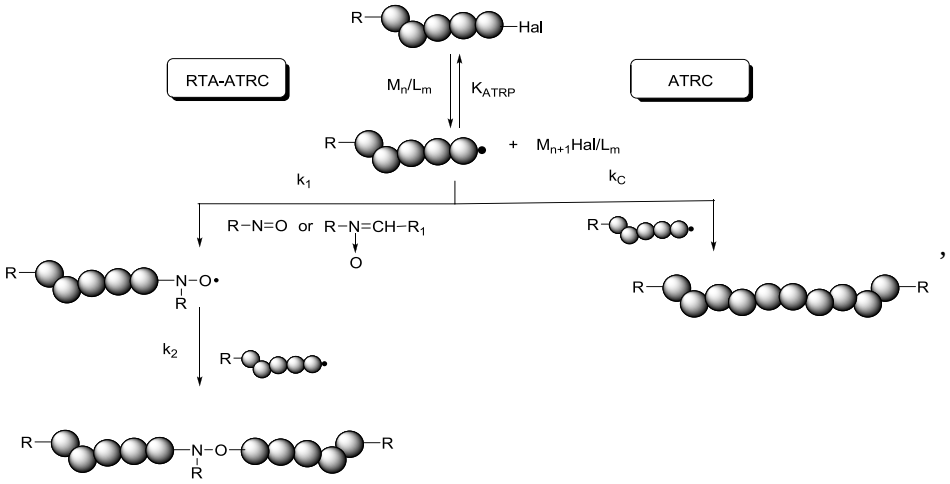
Отличительной особенностью полимеров, синтезируемых с участием металлокомплексов в условиях ATRP, является наличие атома галогена на конце макромолекулярной цепи. Указанный атом галогена может быть преобразован в другие концевые функциональные группы с использованием реакций нуклеофильного замещения или электрофильного присоединения, а также за счет радикальных реакций замещения или присоединения (схема 1).



(10)

Оригинальным подходом к синтезу макромолекулярных структур в условиях КРП является методология Atom Transfer Radical Coupling (ATRC), активно развиваемая в последние годы [28]. С её помощью можно синтезировать макромолекулы с симметричной структурой и удвоенной ММ, телехелатные, макроциклические и мультиблочные продукты, в том числе полимеры с различными концевыми функциональными группами. При этом особого внимания заслуживают работы, связанные с реакциями сочетания полимерных цепей, основанные на использовании спиновых ловушек, например, нитронов. Данные процессы получили название Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA ATRC). Они позволяют получать высокомолекулярные алкоксиамины с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также макромолекулярные структуры с различной топологией, которые могут участвовать в дальнейшем ступенчатом росте полимерной цепи при введении дополнительной порции мономера [29].

Схемы процессов сочетания по механизмам ATRC RTA ATRC в присутствии нитронов и нитрозосоединений представлены ниже.



(11)

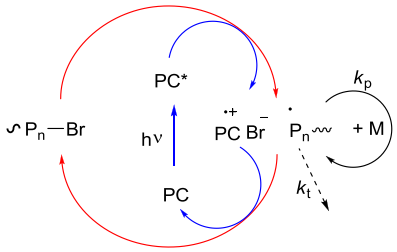
где K_{ATRP} – константа равновесия ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$, отношение констант скоростей активации и дезактивации; k_C – константа скорости рекомбинации; k_1 – константа скорости акцептирования активных радикалов нитронами или нитрозосоединениями; k_2 – константа скорости обрыва активных радикалов с участием нитроксильного радикала.

Природоподобные технологии в контролируемом синтезе макромолекул

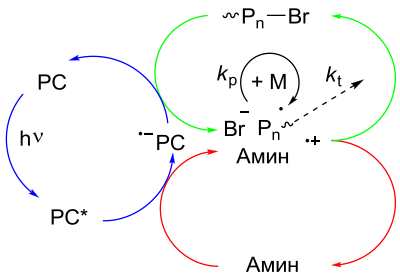
Анализ литературных данных, в том числе приведенных выше, однозначно свидетельствует о том, что методы ATRP и связанные с ними процессы ATRC, предполагающие использование комплексов металлов переменной валентности, являются наиболее эффективными подходами КРП в плане синтеза полимеров с заданной ММ и топологией. Вместе с тем использование металлокомплексов в ряде случаев оказывается критичным, например, в случае применения полимеров в микроэлектронике, а также биологических и медицинских технологиях, где содержание даже следовых количеств металла является недопустимым. В этой связи, разработка методов полимеризации по механизму с переносом атома без использования металлокомплексов является актуальным направлением в области контролируемого синтеза макромолекул. В иностранной литературе для характеристики этого направления КРП применяют термины Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF ATRP), Organocatalyzed ATRP (O-ATRP) [30] или Photoinduced Electron Transfer ATRP (PET-ATRP) [31]. В последние годы это направление синтетической химии полимеров привлекает особое внимание исследователей и в связи с развитием концепции «зеленой» химии.

В данной методологии, как и в случае процессов ATRP с участием металлокомплексов, в основе контроля над ММР образцов лежит обратимый перенос атома галогена между «спящей» полимерной цепью и катализатором, в роли которого в данном случае выступает не комплекс металла, а органическое соединение, как правило, полиароматическое и гетероароматическое производное. Благодаря наличию развитой системы сопряженных π-связей, такого рода соединения способны поглощать электромагнитное излучение, переходя при этом в возбужденное состояние. Важно, чтобы возбужденное состояние молекулы имело относительно длительное время жизни, поскольку оно должно успеть вступить в окислительно-восстановительную реакцию до возврата в основное состояние. В свою очередь, процессы окисления и восстановления фотокатализатора должны быть обратимыми, чтобы каталитический цикл смог замкнуться.

Процессы MF ATRP протекают по двум механизмам: с окислительным циклом гашения, в котором катализатор (PC) переходит в возбужденное состояние и окисляется до соответствующего катион-радикала (схема 12) и с восстановительным циклом гашения, в ходе которого катализатор в возбужденном состоянии восстанавливается до анион-радикала за счет присутствующего в системе восстановителя, например, амина (схема 13).



(12)



(13)

В качестве фотокатализаторов (PC) процессов данного типа широко используется 10-фенилфенотиазин и его аналоги, которые способны проводить контролируемый синтез полимеров на основе метакриловых мономеров под действием излучения ближнего УФ-диапазона (380 нм) [32].

Еще одним классом гетероциклических соединений, способных выступать в качестве катализаторов процесса MF ATRP, являются N,N-диарилдигидрофеназины. Полимеризация ММА в их присутствии протекает в контролируемом режиме с образованием полимеров с коэффициентами полидисперсности на уровне ~1,1 [33].

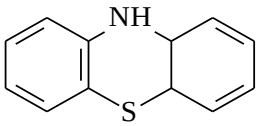
Для достижения высокой эффективности органический катализатор должен характеризоваться высоким коэффициентом экстинкции на длинах волн, соответствующих возбуждающему излучению. При этом возбужденное состояние должно обладать большим временем жизни. По этому параметру органические соединения существенно уступают комплексам переходных металлов.

С использованием указанной методологии удалось провести полимеризацию в режиме «живых» цепей ряда акриловых мономеров, включая ММА, акрилонитрил, 2-(диметиламино)метакрилат и другие непредельные соединения. Процесс полимеризации характеризуется линейным ростом ММ с конверсией, а также исходящей из нуля линейной зависимостью отношения логарифма начальной концентрации мономера к текущей концентрации, что свидетельствует о постоянстве числа растущих цепей в ходе полимеризации и является однозначным доказательством протекания синтеза полимеров в режиме «живых» цепей. Диапазон ММ синтезированных по данному методу полимеров фактически аналогичен указанному параметру для макромолекул, полученных в условиях классической ATRP с участием металлокомплексов, однако, значение коэффициентов полидисперсности в ряде случаев существенно выше, что указывает на более низкую степень контроля над процессом.

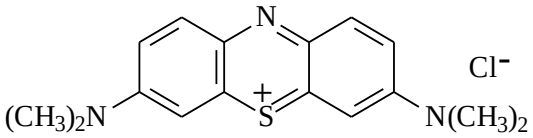
В случае, если MF ATRP протекает по восстановительному циклу гашения (схема 13), в качестве фотокатализаторов применяют традиционные для радикальной полимеризации фотоинициаторы, например, бензофенон в сочетании с третичным амином, выполняющим роль восстановителя. Под действием кванта света фотокатализатор переходит в возбужденное состояние, характеризующееся высоким окислительным потенциалом, которое окисляет амин до катион-радикала с образованием анион-радикала катализатора. Анион-радикальная форма катализатора в свою очередь восстанавливает алкилгалогенид или «спящую» полимерную цепь, инициируя или реинициируя процесс полимеризации. Образующийся галогенид-анион образует ионную пару с катион-радикалом амина. Взаимодействие ионной пары с радикалом приводит к обратимому обрыву цепи. Кроме бензофенона в качестве катализаторов в процессах этого типа были успешно применены производные тиоксантона и бензальдегида, камфорхинон, флуоресцеин и красители на его основе [34, 35].

С точки зрения экономических затрат, а также концепции «зеленой» химии использование органических катализаторов более предпочтительно, чем применение металлокомплексных регуляторов ATRP, содержащих дорогостоящие лиганды в своем составе. Кроме того, как уже указывалось выше, наличие даже следов металла в составе синтезированного полимера существенно ограничивает возможность использования полимерных материалов в электронике, биомедицине и ряде других высокотехнологичных областей. В этой связи разработка новых высокоэффективных *органических* (Metal-Free) катализаторов для процессов КРП весьма актуальна и практически значима. При этом особый интерес вызывают фотокаталитические системы, которые, с одной стороны, эффективны в низких концентрациях, а с другой стороны, способны инициировать процессы контролируемого синтеза макромолекул в области ближнего УФ-диапазона (350–410 нм) или видимого света (400–700 нм), поскольку интервал спектра 180–320 нм, в котором работают большинство известных фотокатализаторов, опасен для здоровья.

Среди соединений, способных поглощать свет в видимой области спектра и имеющих высокие значения коэффициентов поглощения, несомненный интерес представляют промышленные красители. Многие из них коммерчески доступны и применяются в качестве индикаторов в аналитической химии. В частности, установлено, что производное фенотиазина (ФТ) – метиленовый синий (МС) может быть применен как фотокатализатор для проведения полимеризации ММА в условиях MF ATRP [36]. В качестве инициаторов процесса синтеза макромолекул были использованы этил-2-бромизобутират, четырехбромистый углерод и другие галогенпроизводные.



фенотиазин (ФТ)



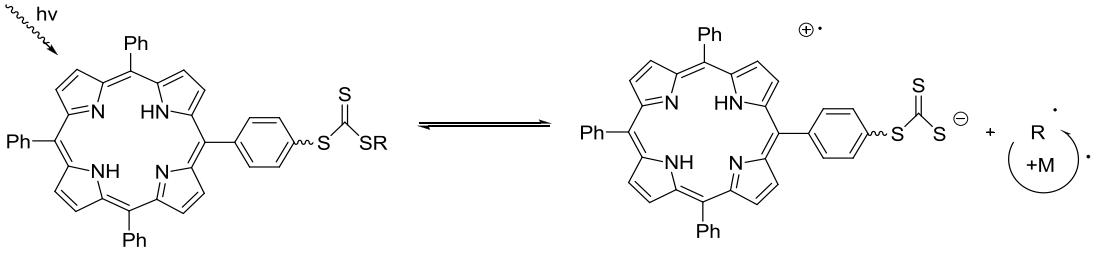
метиленовый синий (МС)

Показано, что полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью и в контролируемом режиме даже при низких концентрациях метиленового синего, причем с использованием в качестве источника излучения обычных светодиодных лент. Скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образцов определяются природой источника света (теплый белый свет, LED-лента 400–800 нм или голубой свет, LED-лента RGB типа 470 ± 10 нм), а также строением инициатора и введения дополнительных активаторов. В частности, использование теплого белого света наиболее благоприятно в плане достижения высокой конверсии мономера. Электронодонорные добавки, например, алифатические амины, облегчают обратимый переход катализатора из одной формы в другую (схема 13) и тем самым ускоряют процесс полимеризации, а также способствуют формированию линейной зависимости роста ММ полимеров от конверсии, что является одним из основных признаков полимеризации в режиме «живых» цепей.

Применение фотокатализа для перевода полимерной цепи из «спящего» состояния в активное может быть успешно использовано не только в случае ATRP, но и при протекании процесса по механизму обратимой передачи цепи. Данное направление КРП, именуемое в литературе как фотоиндуцированная ОПЦ (ФИ-ОПЦ, в англоязычной литературе Photoinduced Electron Transfer, PET-RAFT) также активно развивается в последние годы [37]. В его основе лежит использование фотоинициирования для гомолиза лабильной связи углерод-сера в соответствующих аддуктах с образованием активных радикалов, которые в свою очередь способны вести процесс полимеризации по механизму обратимой передачи цепи. Таким образом, можно реинициировать процесс полимеризации без использования радикального инициатора, что позволяет добиться более высокой степени контроля над ММР. Малая чувствительность рассматриваемых систем к кислороду воздуха делает возможным их применение для проведения процесса в проточных фотореакторах или для 3D-печати [38].

Среди катализаторов процесса ФИ-ОПЦ особое место занимают порфириновые производные [39, 40], в том числе хлорофилл. Применение последнего соединения является особенно интересным с точки зрения «зеленой химии», причем в самом прямом смысле этого слова. Процесс протекает под действием излучения длинноволнового диапазона (635 нм). Преимуществом хлорофилла является его деградация на воздухе после окончания процесса, приводящая к потере окраски. Следует отметить, что для проведения полимеризации можно использовать как чистый хлорофилл, так и его экстракт, выделенный из растительного сырья без глубокой очистки. Синтезирован ряд аналогов хлорофилла, которые также можно применять в ФИ-ОПЦ. Одним из них является комплекс тетрафенилпорфинина с цинком, который способен инициировать процесс КРП широкого спектра мономеров, включая (мет)акрилаты, акриламиды и стирол.

Эффективным способом повышения каталитической активности порфириновых производных является получение на их основе ОПЦ-агентов. В системах такого типа тритиокарбонатная группа, ответственная за регулирование процесса полимеризации и порфириновый фрагмент, выступающий в роли «молекулярной антенны», находятся в непосредственной близости друг от друга, что существенно повышает вероятность активации полимеризации [39, 40]. После возбуждения электромагнитным излучением протекает внутрисферный одноэлектронный перенос между двумя частями молекулы, что приводит к инициированию полимеризации (схема 14).

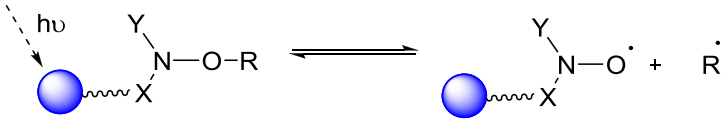


(14)

Облучение световым потоком может быть успешно использовано и для повышения эффективности процессов контролируемого синтеза макромолекул по механизму обратимого ингибирования. Первым примером процессов такого типа явилась фотополимеризация СТ в присутствии алкоксиаминов на основе ТЕМПО и ксантона как фотосенсебилизатора [40]. При этом процесс фотополимеризации по механизму

обратимомго ингибирования можно целенаправленно регулировать (инициировать, остановить и вновь запустить) путем включения и выключения света. Процесс протекает до высокой конверсии уже при комнатной температуре, однако ММР синтезированных образцов достаточно широкое.

В целом для эффективного осуществления КРП по механизму обратимого ингибирования алкоксиамины должны быть «подключены» к подходящему сенсибилизатору (на рисунке изображен в виде сферы):



(15)

В качестве таких групп могут выступать сопряженные системы (бензофенон, нафталин, хинолин и т. п.) [41, 42], в присутствии которых фотоиндуцированная полимеризация ММА может протекать при комнатной температуре. Процесс характеризуется линейным ростом ММ с конверсией и невысокими значениями коэффициентов полидисперсности (Đ=1,3–1,4). Контролируемый характер полимеризации также подтверждается проведением постполимеризации.

В целом следует отметить, что идея использования фотокатализа для проведения КРП приближает синтетическую химию полимеров к процессам синтеза биополимеров в живой природе в результате фотосинтеза, протекающего за счет энергии солнечного излучения. Несомненно, что применение фотокатализа для проведения контролируемого синтеза макромолекул является новым значимым направлением, которое в перспективе может привести к промышленному производству функциональных полимеров широкого спектра применения, в том числе для биомедицины и электроники.

Заключение

Проведенный выше анализ литературных данных свидетельствует о том, что в настоящее время направленные методы получения нового типа полимеров и макромолекулярных структур непосредственно связаны с использованием достижений КРП, при этом наиболее эффективным вариантом реализации данного метода является полимеризация по механизму с переносом атома. Причем в последние годы особое внимание уделяется разработке методов полимеризации по механизму ATRP с использованием органических не содержащих металл катализаторов (Metal Free ATRP). Также значительный интерес исследователей вызывает разработка эффективных методов проведения КРП в условиях ультрафиолетового излучения ближнего диапазона и видимого света, в том числе выдаваемого промышленно выпускаемыми светодиодами, которые являются перспективными источниками излучения для фотохимии. Использование светового потока определенных длин волн может обеспечить возможность проведения контролируемого синтеза макромолекул при достаточно низких температурах, включая комнатную, что благоприятно отражается на полидисперсности, а также микроструктуре полимерных образцов.

С использованием указанных подходов синтетические методы КРП могут быть приближены к химическим процессам, протекающим в живых системах в условиях фотоинициирования и фотокатализа. Фактически речь идет о применении «природоподобных» технологий в синтезе функциональных полимеров. Высокая эффективность подобного рода процессов в сочетании с селективностью может способствовать расширению потенциала практического применения методологии КРП в плане синтеза функциональных полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик.

Несомненно, что наряду с фундаментальной составляющей данная тематика имеет четко выраженную практическую направленность в плане создания новых полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств и характеристик, включая полимеры медицинского назначения, в том числе применяемые для адресной доставки лекарственных препаратов, импланты и адгезивы нового поколения, химически усиленные полимерные фоторезисты для производства интегральных микросхем и другие функциональные полимеры, включая композитные материалы.

Конечно, в ближайшие годы КРП вряд ли заменит обычную радикальную полимеризацию в плане производства крупнотоннажных товарных полимеров. Однако совершенно очевидно, что она является изящным и эффективным инструментом для синтеза небольших объемов полимеров с особым комплексом свойств, контролируемой архитектурой и молекулярно-массовыми характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150) и Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Библиография

1. Shtaudinger H. Über Polymerisation // Europ. J. Inorg. Chem. 1920. V. 53, N 6. P. 1073–1085.

2. Gao Y., Newland B., Matyjaszewski K., Tai H., Wang W. Complex polymer architectures through free-radical polymerization of multivinyl monomers // Nature Reviews Chemistry. 2020. V. 4, N 4. P. 194–212.

3. Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies, Ed. by K. Matyjaszewski, H. Gao, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky. Washington: American Chemical Society, 2018. 480 p.

4. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 2. С. 231–264.

5. Nitroxide Mediated Polymerization From Fundamentals to Applications in Materials Science, Ed. D. Gigmes. London: The Royal Society of Chemistry, 2016. 500 p.

6. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Нитроксильные радикалы, образующиеся in situ, как регуляторы роста полимерной цепи // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 6. С. 579–613.

7. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. Нитроны- новый класс регуляторов роста полимерной цепи // Высокомол. соед. А. 1999. Т. 41, № 4. С. 609–614.

8. Колякина Е.В., Шоипова Ф.Х., Алыева А.Б., Гришин Д.Ф. Особенности реакций сочетания полистирола в присутствии α-динитронов на основе глиоксаля // Известия академии наук. Серия химическая. 2021. Т. 70, № 9. С. 1736–1745.

9. Hatton F.L. Recent advances in RAFT polymerization of monomers derived from renewable resources // Polym. Chem. 2020. V. 11, N 2. P. 220–229.

10. Lopez G., Thenappan A., Améduri B.Synthesis of chlorotrifluoroethylene-based block copolymers by iodine transfer polymerization // ACS Macro Lett. 2015. V. 4, N 1. P. 16–20.

11. Debuigne A., Poli R., Jérôme C., Jérôme R., Detrembleur C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34, N 3. P. 211–239.

12. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. Metal-catalyzed living radical polymerization // Chem. Rev. 2001. V. 101, N 12. P. 3689–3745.

13. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. Комплексы рутения в контролируемом синтезе макромолекул // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 7. С. 672–689.

14. Matyjaszewski K., Xia J. Atom transfer radical polymerization // Chem. Rev. 2001. V. 101, N 9. P. 2921–2990.

15. Grishin I.D., Kiseleva N.E., Grishin D.F. ATRP catalysed by ruthenacarboranes for successful synthesis of random and block-copolymers based on methacrylic monomers // Journal of Polymer Research. 2015. V. 22, N 209.

16. Ishio M., Katsube M., Ouchi M., Sawamoto M., Inoue Y. Active, versatile, and removable iron catalysts with phosphazenium salts for living radical polymerization of methacrylates // Macromolecules. 2009. V. 42, N 1. P. 188–193.

17. Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40, N 1. № статьи 1800616.

18. Zhu G., Zhang L., Zhang Z., Zhu J., Tu Y., Cheng Z. Zhu X. Iron-mediated ICAR ATRP of methyl methacrylate // Macromolecules. 2011. V. 44, N 9. P. 3233–3239.

19. Lamson M., Kopeć M., Ding H., Zhong M., Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICARATRP with low concentrations of catalyst // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2016. V. 54, N 2. P. 1961–1968.

20. Гришин И.Д., Курочкина Д.Ю., Гришин Д.Ф. Влияние природы активирующего агента на контролируемый синтез полиакрилонитрила под действием систем на основе бромида меди (I) и трис[(2-пиридил)метил]амина // Высокомолекулярные соединения Б. 2017. Т. 59, № 3. С. 186–196.

21. Гришин И.Д., Киселева Н.Е., Дьячихин Д.И., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. Т. 64, № 8. С. 1942–1948.

22. Magenau A.J.D., Kwak Y., Matyjaszewski K. ATRP of Methacrylates Utilizing $Cu^{II}X_2$/L and Copper Wire // Macromolecules. 2010. V. 43, N 23. P. 9682–9689.

23. Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J.F., Davis T.P., Whittaker M.R., Haddleton D.M. Cu(0)-mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis // Chem. Rev. 2016. V. 116, N 3. P. 835–877.

24. Park S., Chmielarz P., Gennaro A., Matyjaszewski K. Simplified electrochemically mediated atom transfer radical polymerization using a sacrificial anode // Angew. Chem., Int. Ed. 2015. V. 54, N 1. P. 2388–2392.

25. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Контролируемый синтез гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила в условиях радикального инициирования // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 7. С. 712–736.

26. Stakhi S.A., Grishin D.F., Grishin I.D. Tandem catalysis of Atom Transfer Radical Polymerization of acrylonitrile based on simultaneous use of two copper complexes // Journal of Polymer Research. 2021. V. 28, N 12. № статьи 457.

27. Гришин И.Д., Стахи С.А. Способ получения сополимера акрилонитрила. Патент РФ № 2697882 от 21.08.2019. Бюл. 2019. № 24.

28. Wong E.H.H., Boyer C., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C., Junkers T. Spin capturing with nitrones: radical coupling reactions with concurrent introduction of mid-chain functionality // Chem. Commun. 2010. V. 46, N 11. P. 1959–1961.

29. Scott C. Blackburn, Kenneth D. Myers, Eric S. Tillman. Macrocyclic poly(methyl acrylate) and macrocyclic poly(methyl acrylate-block-styrene) synthesized by radical trap-assisted atom transfer radical coupling // Polymer. 2015. V. 68, N 6. P. 284–292.

30. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light // Science. 2016. V. 352, N 6289. P. 1082–1086.

31. Discekici E.H., Anastasaki A., de Alaniz J.R., Hawker C.J. Evolution and future directions of metal-free atom transfer radical polymerization // Macromolecules. 2018. V. 51, N 19. P. 7421–7434.

32. Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136, N 45. P. 16096–16101.

33. Shanmugam S., Boyer C. Organic photocatalysts for cleaner polymer synthesis // Science. 2016. V. 352, N 6289. P. 1053–1054.

34. Allushi A., Kutahya C., Aydogan C., Kreutzer J., Yilmaz G., Yagci Y. Conventional type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization // Polym. Chem. 2017. V. 8, N 12. P. 1972–1977.

35. Kutahya C., Aykac F.S., Yilmaz G., Yagci Y. LED and visible light-induced metal free ATRP using reducible dyes in the presence of amines // Polym. Chem. 2016. V. 7, N 39. P. 6094–6101.

36. Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Methylene Blue and Organobromides under Visible Light Irradiation // Iranian Polymer Journal. 2021. V. 30, N 11. P. 1117–1126.

37. Xu J., Shanmugam S., Duong H.T., Boyer C. Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition–fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization // Polym. Chem. 2015. V. 6, N 12. P. 5615–5624.

38. Bagheri A., Bainbridge C.W.A., Engel K.E., Qiao G.G., Xu J., Boyer C., Jin J. Oxygen tolerant PET-RAFT facilitated 3D printing of polymeric materials under visible LEDs // ACS Appl. Polym. Mat. 2020. V. 2, N 2. P. 782–790.

39. Shanmugam S., Xu J., Boyer C. Utilizing the electron transfer mechanism of chlorophyll a under light for controlled radical polymerization // Chem. Sci. 2015. V. 6, N 2. P. 1341–1349.

40. Xu J., Shanmugam S., Boyer C. Organic Electron Donor-Acceptor Photoredox Catalysts: Enhanced Catalytic Efficiency toward Controlled Radical Polymerization // ACS Macro Lett. 2015. V. 4, N 9. P. 926–932.

41. Su J., Liu X., Hu J., You Q., Cui Y., Chen Y. Photo-induced controlled radical polymerization of methyl methacrylate mediated by photosensitive nitroxides // Polym. Int. 2015. V. 64, N 7. P. 867–881.

42. Guillanene Y., Versace D. L., Bertin D., Lalevee J., Fouassier J. P., Gigmes D. Light sensitive alkoxyamines: Applications in nitroxide mediated photopolymerization // Polymer preprints. 2011. V. 52, N 3. P. 527–528.

УДК 541.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ АМИНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

[1]Малкандуев Ю.А., [1]Кокоева А.А.*, [2]Джалилов А.Т., [1]Бегиева М.Б.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

*al-aneta@mail.ru

Рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии инициирующих систем амин-алкилирующий агент, связанные с ними процессы полимеризации, вызванные донорно-акцепторным взаимодействием, а также полимеризация винильных мономеров в присутствии аммониевых соединений. Установлено, что полимеризация в присутствии инициирующей системы амин – алкилирующий агент связана с донорно-акцепторным взаимодействием и образованием комплекса с переносом заряда.

Ключевые слова: полимеризация, винильные мономеры, комплекс с переносом заряда, аминированные полимеры.

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF LAMINATED POLYMERS

[1] Malkanduev Yu.A., [1]Kokoeva A.A., [2]Dzhalilov A.T., [1]Begieva M.B.

[1]Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
[2]Tashkent Research Institute of Chemical Technology

The processes of polymerization of vinyl monomers in the presence of amine-alkylating agent initiating systems, related polymerization processes caused by donor-acceptor interaction, as well as polymerization of vinyl monomers in the presence of ammonium compounds are considered. It has been established that polymerization in the presence of an amine-alkylating agent initiating system is associated with donor-acceptor interaction and the formation of a charge transfer complex.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, charge transfer complex, animated polymers.

Под комплексом с переносом заряда (КПЗ) понимают молекулярные соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул путем частичного или полного переноса заряда от молекулы донора электронов к молекуле акцептора. КПЗ может образоваться при наличии достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной орбиты у молекулы донора и достаточно низкой валентной молекулярной орбиты у молекулы акцептора.

Согласно авторам [1–3], которые разработали существующую классификацию молекулярных соединений донорно-акцепторного типа, при образовании КПЗ существует мезомерия между неполярной формой комплекса A–D (основное состояние) и полярной $A^- - D^+$ (возбужденное):

$$A - D \rightleftarrows \overset{-}{A} - \overset{+}{D}.$$

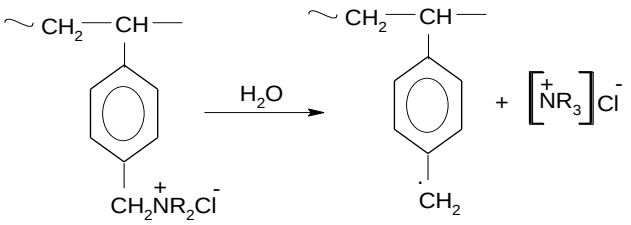
Вследствие этого в соответствующих условиях такие КПЗ могут продуцировать радикалы и ион-радикалы, инициирующие полимеризацию винильных и других мономеров. Предполагается, что КПЗ влияет не только на стадию инициирования, но и на стадии роста и обрыва цепи. Следует отметить, что влияние КПЗ на стадии роста и обрыва цепи наименее исследовано, и их механизм недостаточно понятен.

Косовер [2] считает, что даже в случае таких реакций, при которых конечные продукты не образуются непосредственно через комплекс, наличие КПЗ может способствовать ориентации реагирующих молекул и влиять на природу конечных продуктов. Установлено, что первой стадией процесса поликонденсации, где один из компонентов – электронодонор, а другой – электроноакцептор, является образование КПЗ. Так, А.Н. Праведников с сотрудниками [3] исследовали УФ- и ЭПР-спектры промежуточных продуктов взаимодействия пиромеллитового ангидрида с тетраметил-*п*-фенилендиамином и отметили, что на первой стадии

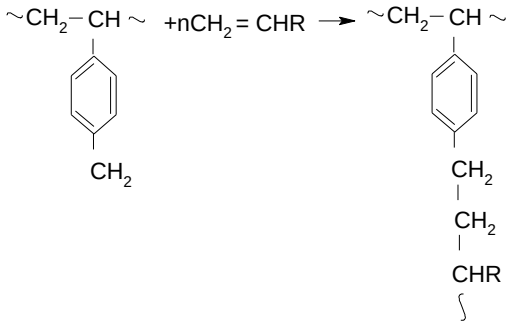
образуется комплекс, который диссоциирует на ион-радикалы вследствие высокой диэлектрической постоянной диметилформамида, использованного в качестве растворителя. Авторы считают, что реакция взаимодействия пиромеллитового диангидрида с диаминами, в результате которой образуется растворимая полиамидокислота (последующая циклизация этой кислоты приводит к получению полиимида), протекает через образование нестойкого КПЗ, так как за переносом электрона следуют очень быстрый переход протона от амина к ангидридной группе и образование амидной связи.

Продукты аминирования полимеров (АП) хлорметилированного полистирола (1), полифениленэтила ПФЭ) (2), поливинилбензилхлорида (ПВБХ) использованы для получения полимерных материалов в водной среде в качестве инициаторов полимеризации винильных соединений.

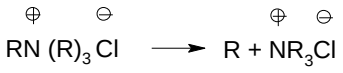
В частности, реакция с использованием в качестве инициатора аминированного ПС, идет с образованием активного центра следующим образом:



Макрорадикал, в свою очередь, инициирует полимеризацию винильных мономеров



В общем виде образование макрорадикалов и ион-радикала при разложении аминированных полимеров может быть представлено следующим образом:



Согласно этой схеме, при разложении аминированного полимера (АП) образуются аминиевый ион-радикал и макрорадикал R. Предложенный механизм согласуется с известной в органической химии реакцией алкилирования, происходящей с участием ациламмониевых солей.

Схема элементарных актов, составляющих процесс полимеризации под действием АП, использованных в качестве инициаторов, может быть выражена системой уравнений

$$[АП] \xrightarrow{k} R^{\cdot}[A]; \; R + M \xrightarrow{k_{by}} RM ,$$

где R – радикал, [A]' – аминиевый ион-радикал.

В стационарном состоянии общая скорость полимеризации равна

$$W_{общ} = K_p[P\cdot][M] = K_p K^{'}[АП]^{1/2}[M]$$
$$W_{общ} = K[АП]^{1/2}[M] ,$$

где к – суммарная константа.

Авторы [3], изучавшие полимеризацию винильных мономеров в присутствии инициирующей системы третичный амин – электроноакцептор (ПБ, хлорангидриды карбоновых кислот и др.), представляют схему реакции и утверждают, что инициирующей частицей является радикал акцептора ($R^{\cdot}$), подтверждение тому – наличие хлора в ПММА, полученном при инициировании системой тетрахлорфталевый ангидрид – ДМА. По предположению авторов, участие в инициировании аминиевого ион-радикала исключается вследствие его малой реакционной способности. Ион-радикал амина не вызывает и катионной полимеризации, на что указывает отсутствие полимеризации α-метилстирола под влиянием изученных бинарных систем. Однако, появились работы, авторы которых считают, что в процессах инициирования участвуют как сам аминиевый ион-радикал [3], так и

продукты его превращения [4]. По всей вероятности, участие в процессах инициирования аминиевого ион-радикала зависит от его природы и стабильности. В соответствующих условиях ион-радикал может участвовать в процессах инициирования полимеризации.

Осуществлена полимеризация стирола (Ст), метилметакрилата (ММА), акрилонитрила (АН), винилацетата (ВА), акриловой кислоты (АК), метакриловой кислоты (МАК) и акриламида (АА) в присутствии аминированных полимеров в качестве инициаторов. Наибольшая скорость полимеризации характерна для гидрофильных мономеров, таких как акриловая кислота, акрилонитрила и акриламида. Это обусловлено тем, что полимерный инициатор является водорастворимым. При использовании таких мономеров скорость взаимодействия полимерного инициатора с мономером выше, чем в случае гидрофобного мономера, из-за низкой подвижности и плохой растворимости инициатора в мономере.

Высокий молекулярный вес образующихся полимеров объясняется полимерной природой инициатора, дающего начало росту нескольких цепей, и стабильностью макрорадикала, образующегося при распаде макроинициатора. Последнее предположение подтверждается также данными других авторов [5–7], отмечавших относительно высокие показатели молекулярного веса полимеров, образующихся при использовании полимерных инициаторов.

Необходимо отметить, что с повышением молекулярного веса полимерного инициатора резко падает скорость полимеризации винильных мономеров, что объясняется, по-видимому, уменьшением подвижности макромолекул полимерного инициатора, а также конформацией макроинициатора (возможностью скручивания в глобулы макромолекул инициатора, что резко понижает концентрацию эффективных инициирующих групп).

Кроме того, не все аммониевые группы аминированного полимера подвергаются распаду при нагревании в водной среде и, таким образом, только незначительная часть аммониевых групп участвует в процессе инициирования винильной полимеризации. Поэтому для повышения молекулярного веса полимерного инициатора необходима более высокая концентрация макроинициатора.

С целью изучения влияния различных факторов на процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров были использованы акриламид (АА) и метилметакрилат (ММА).

Выбор АА обусловлен тем, что в этом случае полимеризация протекает в гомогенной среде вследствие растворимости в воде полимера, мономера и инициатора. Вместе с тем полимеризацией АА в присутствии аминированных полимеров могут быть получены привитые сополимеры сильно разветвленной структуры, содержащие в своем составе наряду с амидными и четвертичные аммониевые группы, что позволяет расширить диапазон pH среды, в которой проявляются эффективные флокулирующие свойства полиакриламида (ПАА) [8-14].

Таким образом, участие в этом случае аминиевого ион-радикала в реакции полимеризации незначительно. Кроме того, при применении полимерного инициатора с большим молекулярным весом образуется ПАА с большим коэффициентом полимеризации (табл. 1).

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес аминированного полимера, т.е. чем больше инициирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора.

Таблица 1

Зависимость коэффициента полимеризации ПАА от природы, количества и молекулярного веса инициатора

Инициатор	Молекулярный вес исходного полимера	Количество инициатора, % от веса АА	ПАА	
			[η], дл/г	молекулярный вес, $M \cdot 10^{-3}$
ПФЭ, аминированный триметиламином	3000	3	2,02	6330
Полистирол, аминированный пиридином	50000	3	2,60	9550
ПФЭ, аминированный пиридином	30000	3	0,65	1140
	20000	3	1,78	5480
	45000	3	3,40	14100
Полистирол, аминированный пиридином	13500	1	5,75	32100
	13500	3	5,50	30200
	13500	10	3,75	16000

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес аминированного полимера, т.е. чем больше инициирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора.

С повышением молекулярного веса полимерного инициатора возрастает стабильность макрорадикала, образующегося при распаде полимерного инициатора, что также способствует увеличению молекулярного веса образующегося ПАА. Однако повышение молекулярного веса полимерных инициаторов вследствие уменьшения подвижности образующихся из них макрорадикалов приводит к резкому снижению скорости полимеризации АА.

Библиография

1. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // European Applied Sciences. 2015. N 7. P. 70–73.

2. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // Polymer Chemistry. 2016. V. 7, N 36. P. 5589–5614.

3. Каргин В.А., Кабанов В.А., Каргина О.В. Полимеризация 4-винилпиридина на полистиролсульфокислоте // Доклады АН СССР. 1965. Т. 161, № 1. С. 1131–1134.

4. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.

5. Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств водорастворимых электролитов на основе *α*-аминокислот // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 637–643.

6. Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2019. № 12 (235). С. 43–59.

7. Воробьева А.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.

8. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 177–183.

9. Гришин Д.Ф., Павловская М.В., Сазонова Е.В. Синтез поливинилхлорида и сополимеров на его основе в присутствии карбонильных комплексов железа // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 8. С. 56–63.

10. Горбунова М.Н. Сополимеризация $N-$винилпирролидона с новыми аллиловыми мономерами // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1324–1329.

11. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // Vacuum. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.

12. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. *N*,*N*-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 53–58.

13. Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Кокоева А.А. Химические превращения сополимеров *α*-галоидов акриловой кислоты с *N*-винилпирролидоном // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 845–852.

УДК 66.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ЗАКРЫТОЙ КАМЕРЕ FDM 3D-ПРИНТЕРА С КИНЕМАТИКОЙ DELTA BOT

Соловьев А.А.*

МИРЭА – Российский технологический университет

*mongousse2@yandex.ru

Исследованы тепловые потоки в закрытой камере 3D-принтера с кинематикой delta bot. Проведено компьютерное моделирование распределения температур и воздушных потоков в программном комплексе Autodesk CFD. Установлена зона равномерного нагрева в камере 3D-принтера с температурой равной нижнему пределу температуры формы для литья АБС пластика. Обозначена необходимость предварительного прогрева камеры принтера для избежания эффекта деламинации слоев. Проведен анализ возможности нагрева 3д принтера до верхнего предела температуры формы (70 °C).

Ключевые слова: теплообмен, аддитивные технологии, 3D-печать, послойное наплавление, компьютерное моделирование.

THE INVESTIGATION OF HEAT FLOW IN THE DELTA BOT FDM 3D-PRINTER WITH ISOLATED HEAT CHAMBER

Solovyev A.A.

MIREA – Russian Technological University

Heat flows in a closed chamber of a 3D-printer with delta bot kinematics are investigated. A computer simulation of the distribution of temperatures and air flows in the Autodesk CFD software package was carried out. A uniform heating zone is determined in the 3D-printer chamber with a temperature, that is equal to the low limit of the temperature of the ABS plastic injection mold. The necessity of preheating the printer camera to avoid the effect of delamination of layers is shown. The analysis of the possibility of heating the 3d printer to the upper limit of the mold temperature (70 °C) was carried out.

Keywords: heat transfer, additive technologies, 3D-printing, FDM, CFD.

Введение

Мировой рынок аддитивных технологий с 2014 по настоящее время растет с темпами более 19 % в год. [1] Оборудование для 3D-печати по технологии FDM с каждым годом позволяет работать с более сложными в переработке материалами при условии снижения закупочной цены 3D-принтера. Известны работы, использующие доработанные 3D-принтеры бюджетного сегмента для печати инженерными и суперконструкционными пластмассами. Например, в работе [2] для печати АБС пластиком и суперконструкционным PEKK использовался 3D-printer Prusa i3 Mk3, у которого нагрев стола был заменен на более производительный и была создана закрытая камера для печати. Уже существует работа [3], посвященная созданию 3D-принтера для печати высокотемпературными пластиками в ультранизком ценовом сегменте (ниже 1000 $). Проводились работы по исследованию тепловых потоков в 3D-принтере в вакуумированной изолированной камере [4]. Есть также работы, связанные с изучением теплообмена в печатающей головке принтера. Например, в [5] с помощью моделирования и экспериментального введения термопар в ребра радиатора печатающей головки, изучалось поведение полимера в печатающей головке и его фазовые переходы, а в [6] разрабатывался подход, позволяющий предсказывать поведение расплава. В обзоре [7] представлен обширный список работ, так или иначе посвященных фазовым переходам полимеров и теплообмену в печатающей головке в процессе 3D-печати. Стоит заметить, что в большей своей части в работах проводилось моделирование процесса, а небольшую часть экспериментальных работ использовали промышленные принтеры компании Stratasys, недоступные рядовому инженеру, использующему FDM 3D-печать.

Целями данной работы являются:

1) изучение распределения те5мператур в закрытой камере 3D-принтера с целью определения наиболее разогретого участка стола принтера;

2) создание экспресс-методики, позволяющей определить наиболее разогретый участок стола принтера;

3) выявление возможностей нагрева камеры бюджетного 3D-принтера внешними источниками нагрева.

Материалы, обрудование и методы

Исследования проводились на 3D-принтере 3dq, имеющем кинематику дельта-бот (*рис. 1*) и закрытую камеру. Стенки камеры выполнены из листового поликарбоната.

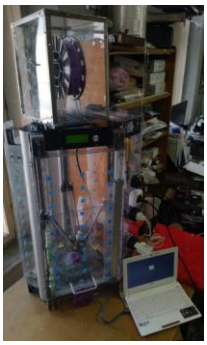


Рис. 1. Фото общего вида 3D-принтера

Методика исследования заключалась в следующем: в стенках камеры сверлились ряды отверстий диаметром 6 мм. В каждом ряду было 3 отверстия. Расстояние между центрами отверстий в соседних рядах равняется 50 мм, расстояние между центрами отверстий в ряду равняется 100 мм (*рис. 2*).

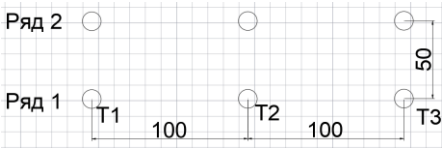


Рис. 2. Принципиальная схема сверловки отверстий

Замерялась температура в помещении поверенным термометром. Показания сравнивались с показаниями датчика, замеряющего температуру внутри камеры.

Измерения температуры внутри камеры проводились следующим образом: включался нагрев 3D-принтера (головы 3D-принтера и стола 3D-принтера) до стандартного рабочего технологического режима ABS пластика (температура головы 240 °C, температура стола 100 °C) и происходило ожидание стабилизации температуры в камере. Общее время нагрева равнялось ~6 минутам, что было выяснено опытным путем.

Критерием выбора времени нагрева являлись следующие параметры:

1) температура головы принтера и стола должна прогреться и стабилизироваться. На прогрев от комнатной температуры до рабочей температуры уходит 3 мин.;

2) температруа в камере должна стабилизироваться и перестать изменяться. Этот процесс идет также около 3-х мин.

Затем, после прогрева камеры через просверленное отверстие в камеру принтера вводился датчик температуры ds18b20 с шагом в 1 см. В каждой точке датчик находился в течение 1 минуты для стабилизации показаний. По окончании съема данных в одном отверстии датчик переставлялся в следующее отверстие и ожидалась стабилизация показаний датчика (как правило, порядка 10 мин.).

Расстояние от стенки камеры до середины 3D-принтера равно 15 см. Это означает, что в одном отверстии будут сниматься 15 показаний от стенки 3D-принтера к середине. Это позволит получить массив данных температуры в камере 3D-принтера.

Результаты численного моделирования

Моделирование нагрева производилось в ПО Autodesk CFD. Для исследования была взята только часть нагреваемого стола и пространство над ним, так как в процессе физического эскперимента зафиксировать температуры вблизи поверхности стола с достаточной долей точности не представлялось возможным. На *рис. 3* представлены результаты моделирования распределения температуры в камере 3D-принтера.

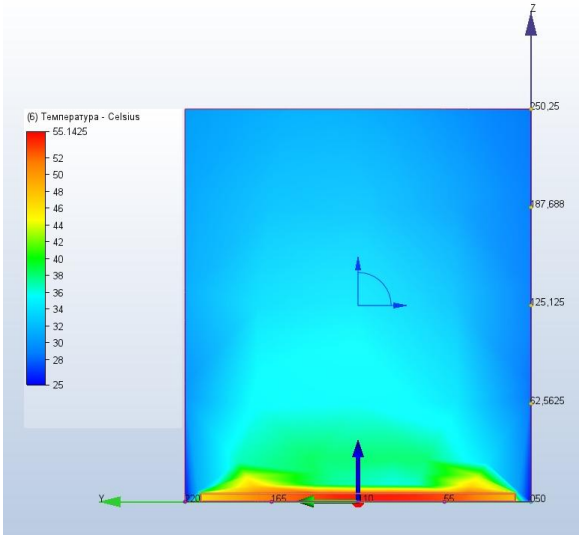


Рис. 3. Результаты моделирования распределения температуры в камере 3D-принтера (единицы оси Z – миллиметры)

Из *рис. 3* видно, что наиболее нагретыми являются первые 3–5 мм объема камеры. Далее температура снижается, а следовательно, увеличивается переохлаждение, что будет негативно влиять на свойства получаемых деталей. В случае печати высокой детали (более 100 мм высотой) есть вероятность получения неудовлетворительного качества и заниженных свойств изделия.

Результаты физического эксперимента

На *рис. 4–6* представлены результаты экспериментального определения температур в камере 3D-принтера. Результаты рассматриваются на примере фронтальной стенки.

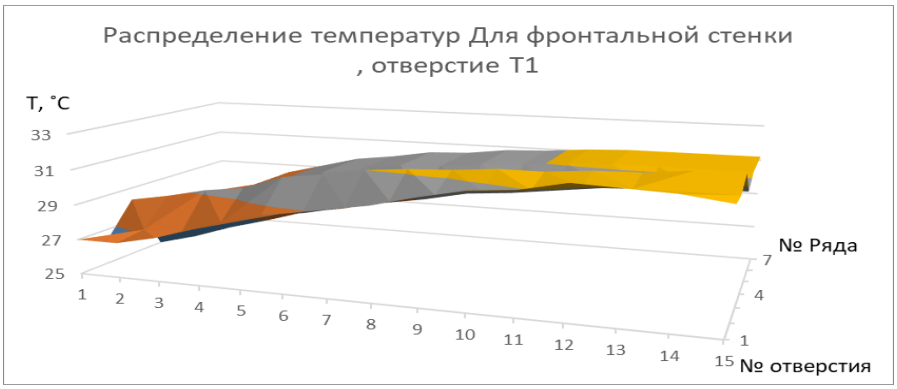


Рис. 4. Распределение температур в камере 3D-принтера для фронтальной стенки, отверстие Т1

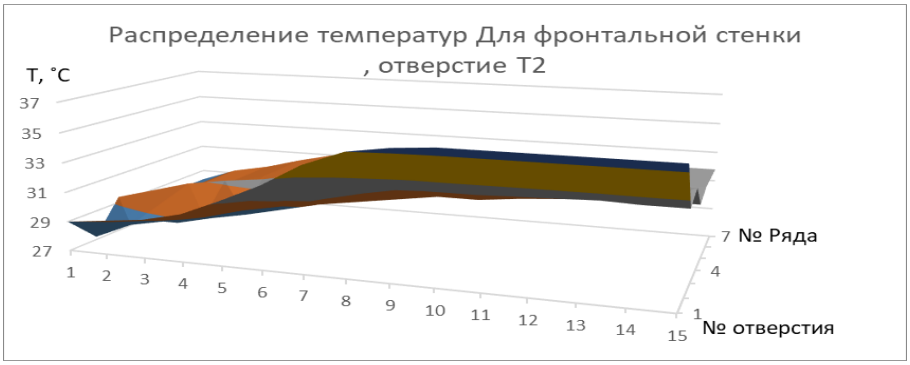


Рис. 5. Распределение температур в камере 3D-принтера для фронтальной стенки, отверстие Т2

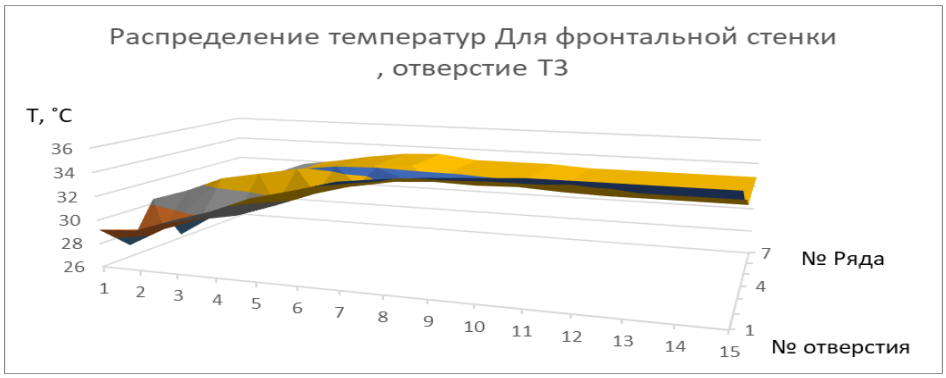


Рис. 6. Распределение температур в камере 3D-принтера для фронтальной стенки, отверстие Т3

Из *рис. 4–6* видно, что температура в камере принтера изменяется от стенки (отверстие № 1) к середине принтера (отверстие № 15). Наибольшая температура наблюдается в отверстии № 2, которое ближе всех находится к нагреваемой зоне, следовательно именно посередине быстрее всего происходит нагрев.

Сравнивая *рис. 4* и *рис. 6* можно увидеть, что в правой части принтера (исходя из *рис. 3*) температура немного выше. Это позволяет сделать вывод о наиболее выгодном расположении детали при печати в данном принтере. На каждом из рисунков можно наблюдать локальное понижение температуры в 4–5 рядах. Это объясняется охлаждением печатающей головки принтера. В головке находится вентилятор, направляющий поток воздуха в радиатор.

Методика определения наиболее нагретого места в камере 3D-принтера

Из-за неравномерности распределения температур предлагается следующая экспресс-методика определения лучшего места для печати на принтере: используя датчик температуры (оптимальным является датчик температуры с рабочим диапазоном от комнатной температуры до 100 °C или более, в зависимости от необходимой температуры в камере принтера) и образцовый датчик температуры, показывающий температуру в помещении. При выполнении методики необходимо дождаться нагрева камеры 3D-принтера, а затем установить датчик в камере, начиная от области, находящейся за вентилятором, охлаждающим печатающую головку, с шагом не менее чем 3 см. Интервал между сменой положения датчика должен равняться 2 мин., начиная от закрытия дверцы камеры.

Возможности использования внешнего источника нагрева камеры 3D-принтера

В 3D-принтере есть части, которые стабильно работают при комнатных температурах, но их срок службы снижается под воздействием повышенных температур. К таким узлам относятся: ремни, отвечающие за передвижение печатающей головки; материал воздуховодов вентиляторов охлаждения; шаговые двигатели; управляющая плата принтера.

Начнем с шаговых двигателей: в паспорте к шаговому двигателю nema 17 [9] в пункте «рабочая температура» указана максимальная температура в 50 °C. Учитывая, что шаговый двигатель во время работы нагревается, дополнительный нагрев камеры приведет к повышенной температуре работы шагового двигателя. Следовательно, нагрев камеры принтера не рекомендуется без установки на шаговые двигатели пассивных радиаторов охлаждения, а в случае нагрева камеры до 50 °C и выше – радиаторов с вентиляторами или жидкостного охлаждения.

Управляющая плата является по сути материнской платой 3D-принтера, что аналогично материнской плате компьютера. Таким образом, температура управляющей платы не должна быть выше 30–35 °C, что возможно при закрытой камере, но маловозможно при дополнительном нагреве камеры. Поэтому управляющая плата должна быть вынесена за пределы корпуса принтера в отдельный корпус.

Ремень для передвижения печатающей головки GT2, по описанию производителя [10] состоит из стекловолокнистого корда, неопрена и полиамида. Неопрен и полиамид имеют предельную температуру эксплуатации 90 и 100 °C, соответственно, что позволяет нагревать при прочих условиях рабочую камеру до 90 °C.

Воздуховоды вентиляторов рекомендуется отпечатать на 3D-принтере из материалов, выдерживающих желаемые температуры в камере 3D-принтера. Например, если в камере необходима температура 80 °C, то подойдет АБС-пластик. Сами же вентиляторы рекомендуется заменить на вентиляторы из термостойкого пластика или металлические.

Заключение

В результате проведенной работы установлено распределение температур в закрытой камере 3D-принтера с кинематикой delta bot; определена наиболее нагретая часть стола, что позволяет производить печать изделий с более стабильными свойствами и без эффекта деламинации; экспресс-методики, позволяющей определить наиболее разогретый участок стола принтера; показана возможность нагрева камеры принтера до 90 °С.

Библиография

1. Группа «Деловой ПРОФИЛЬ» Аналитическое исследование. Рынок технологий 3D-печати в России и мире Город, 2020. 15 с.

2. Lepoivre A., Boyard N., Levy A., Sobotka V. Heat transfer and adhesion Study for the FFF Additive Manufacturing Process // 23rd International Conference on Material Forming (ESAFORM 2020). Cottbus: Procedia Manufacturing. 2020. V. 47. P. 948–955.

3. Skrzypczak N.G., Tanikella N.G., Pearce, J.M. Open source high-temperature RepRap for 3D-printing heat-sterilizable PPE and other applications // HardwareX. 2020. V. 8. P. 1–40.

4. Maidin S., Wong J.H.U., Mohamed A.S., Romlee W.F.A., Akmal S. Vacuum System Assisted FDM – Charasteristic of Heat Transfer using Finite Element Analysis // International Journal of Recent Technoloy and Engineering. 2019. V. 8, N 5. P. 1–6.

5. Jerez-Mesa R., Travieso-Rodriguez J.A., Corbella X., Busque R., Gomez-Gras G. Finite element analysis of the thermal behaviour of a RepRap 3D-printer liquefier // Mechatronics. 2016. V. 001. P. 1–8.

6. Bellini A., Gu¨c¸eri S., Bertoldi M. Liquefier Dynamics in Fused Deposition // J. Manuf. Sci. Eng. 2004. V. 126, N 2. P. 237–246.

7. Pandey A., Pradhan S.K. Investigations into Complete Liquifier Dynamics and Optimization of Process Parameters for Fused Deposition Modelling // Materials Today: proceeding. 2018. V. 5. P. 12940–12955.

8. Maqsood N., Rimasauskas M. Delamination observation occurred during the flexural bending in additively manufactured PLA-short fiber filemant reinforced with continuous carbon fiber composite // Results in Engineering. 2021. V. 11. P. 1–6.

9. NEMA17-AMT112S Series Datasheet – Stepper Servo Motors.

10. Gates PowerGrip® GT®2 Drive Design Manual. Denver, 2000. 179 p.

УДК 533.924:677.494

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тимошина Ю.А.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*ybuki@mail.ru

Представлены результаты влияния модификации плазмой высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления на изменение свободной поверхностной энергии (СПЭ) и адгезионных свойств полимерных материалов на основе полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиамида (ПА) и полиэтилентерефталата (ПЭТ). Модификация в плазме воздуха приводит к повышению свободной поверхностной энергии исследуемых полимерных материалов на 34–97 %, адгезии к эпоксидному связующему на 68–96 % по сравнению с немодифицированными образцами.

Ключевые слова: плазменная модификация, свободная поверхностная энергия, адгезия, полимерный композиционный материал, высокочастотный разряд пониженного давления.

PLASMA MODIFICATION TO INCREASE THE FREE SURFACE ENERGY AND ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

Timoshina Yu.A.

Kazan National Research Technological University

The results of studies of the effect of radio-frequency (RF) plasma modification on free surface energy and adhesive properties of polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA) and polyethylene terephthalate (PET) materials. Modification in air plasma leads to an increase in the free surface energy of the studied polymer materials by 34–97 %, adhesion to the epoxy binder by 68–96 % compared to unmodified samples.

Keywords: plasma modification, free surface energy, adhesion, composite polymer material, radio-frequency low-pressure discharge.

Ключевую роль при создании функциональных полимерных композиционных материалов играет адгезионная прочность соединения компонентов между собой. При этом адгезия определяется поверхностными явлениями, лежащими в основе образования контакта и прочной связи между поверхностью материалов. Специфика строения и физико-химические свойства поверхностных слоев полимерных материалов оказывают значительное влияние на смачиваемость их поверхности, адгезию и способность к сорбции веществ. От адгезионной прочности в значительной степени зависит насколько полно будет реализован вклад каждого компонента в эксплуатационные характеристики композиционного материала.

Для регулирования поверхностных и адгезионных свойств полимерных материалов распространение получили различные методы химической, физической и электрофизической модификации, среди которых перспективными являются плазменные методы, отличающиеся экологичностью и устойчивостью достигаемых эффектов [1–6].

Плазменная модификация полимерных материалов осуществлялась в экспериментальной ВЧ плазменной установке (ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань) [7]. Для установления влияния режимов ВЧЕ плазменной модификации на поверхностные свойства образцов варьировали мощность разряда при плазменной модификации W_p = 0,8–2,2 кВт; время обработки τ = 1–7 мин; давление в рабочей камере P = 20–30 Па; расход плазмообразующего газа G = 0,02–0,04 г/с; в качестве плазмообразующих газов использовали аргон и воздух. В качестве объектов исследования использовали многофиламентные ПЭ, ПП, ПА и ПЭФ волокна, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, в качестве модельных объектов ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ пленки.

Оценка воздействия ВЧЕ плазмы пониженного давления на поверхностные свойства полимерных материалов осуществлялась путем определения статического краевого угла смачивания поверхности методом лежащей капли, коэффициента поверхностного натяжения по методике в соответствии с ASTM-D-2578, СПЭ образцов с использованием графического метода Бергер. Оценка влияния ВЧЕ плазмы пониженного давления на адгезионные свойства полимерных материалов осуществлялась путем определения прочности связи образцов многофиламентных волокон с эпоксидно-диановым связующим методом wet-pull-out [8].
Результаты изменения коэффициента поверхностного натяжения от режимов плазменной модификации представлены на *рис. 1.*

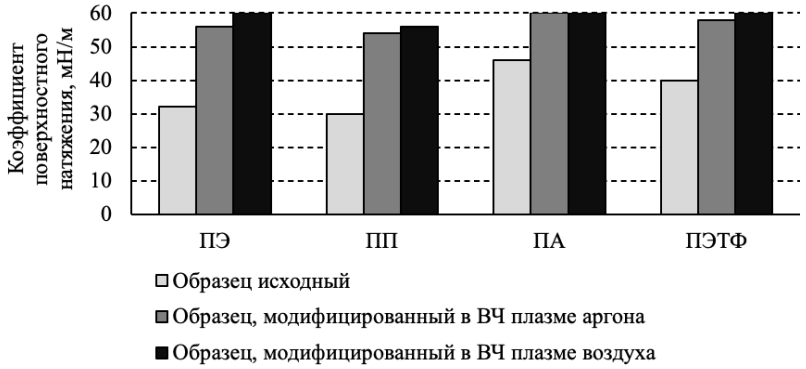


Рис. 1. Влияние ВЧ плазменной модификации в различных плазмообразующих газах на значения коэффициента поверхностного натяжения полимерных материалов

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что использование в качестве плазмообразующих газов аргона и воздуха приводит к повышению коэффициента поверхностного натяжения исследуемых полимерных материалов на 45–88 %. Необходимо отметить, что из-за ограничения методики ASTM-D-2578 по минимальному и максимальному значениям поверхностного натяжения, реальное значение данного параметра для некоторых исследуемых образцов может находится за границами диапазона 30–60 мН/м.

Определенные значения СПЭ представлены в табл. 1, наглядное изображение капли воды на поверхности полимерных материалов до и после их модификации в плазме воздуха представлены на рис. 2.

Таблица 1

Свободная поверхностная энергия полимерный материалов

Образец	Свободная поверхностная энергия, мДж/м^2			
	ПЭ	ПП	ПА	ПЭТ
Исходный	31,4	28,6	45,6	38,7
Модифицированный в плазме аргона	56,5	53,7	59,9	58,8
Модифицированный в плазме воздуха	61,5	56,3	61,2	61,3

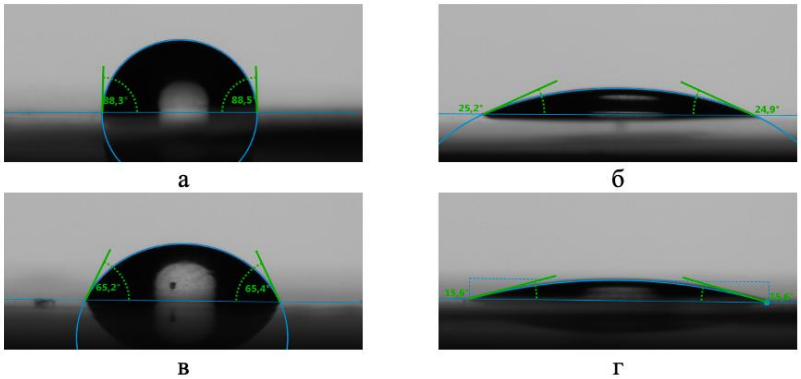


Рис. 2. Значения краевого угла смачивания образцов ПЭ (а, б) и ПЭТ (в, г) материалов до (а, в) и после модификации в плазме воздуха (б, г)

Наибольшее повышение СПЭ образцов наблюдается при их модификации в плазме воздуха и составляет для ПЭ – 96 %, ПП – 97 %, ПА – 34 %, ПЭТФ – 58 % по сравнению с исходными образцами. Полученные значения СПЭ образцов ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ материалов с помощью стандартных тестовых чернил и графическим методом Бергер согласуются между собой за исключением образцов, значения СПЭ которых находятся за границами диапазона 30–60 мН/м.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что плазменная модификация синтетических материалов оказывает существенное влияние на изменение поверхностных свойств исследуемых полимеров. Увеличение коэффициента поверхностного натяжения и СПЭ связано с повышением полярности макромолекул на поверхности полимерного материала, которое может являться результатом их взаимодействия с реакционноспособными частицами плазмы и атмосферного воздуха с образованием азот- и кислородсодержащих групп.

Полученные результаты определения нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов на основе синтетических волокон и эпоксидно-дианового связующего представлены на *рис. 3.*

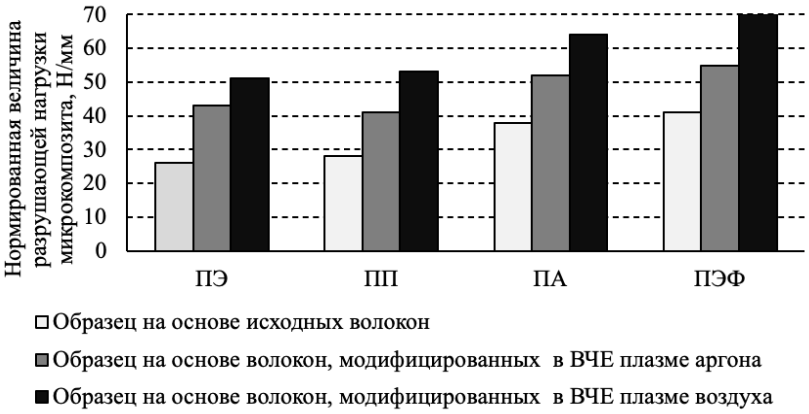


Рис. 3. Влияние вида плазмообразующего газа при плазменной модификации полимерных волокон на значение нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозита

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наибольшее повышение значений нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов наблюдаются для образцов на основе волокон, модифицированных в плазме воздуха, и составляет для ПЭ волокон – 96 %, ПП – на 89 %, ПА – на 68 %, ПЭТ – на 71 % по сравнению с образцами на основе немодифицированных волокон.

Сила адгезионного взаимодействия между волокнистым субстратом и полимерным связующим определяется множеством факторов, одним из которых является наличие на поверхности волокон и в структуре олигомерной или полимерной цепи адгезива функциональных групп, способных к химическому взаимодействию. Наиболее вероятными механизмами химического взаимодействия эпоксидных смол с поверхностью синтетических волокон являются химические реакции функциональных гидроксильных групп на поверхности волокон с гидроксильными и эпоксидными группами смолы с образованием прочных химических связей типа С–О, которые в значительной степени обуславливают высокую силу адгезионной связи компонентов.

Относительное увеличение адгезионной силы связи для полиолефиновых ПЭ и ПП волокон, изначально не имеющих на своей поверхности функциональных кислород- и азотсодержащих групп, выше по сравнению с относительным увеличением данного показателя для гетероцепных ПА и ПЭФ волокон, являющихся изначально наиболее реакционноспособными за счет содержания гидроксильных, карбонильных и аминогрупп. Это также подтверждается тем, что наибольшее увеличение показателя нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов наблюдается для всех видов исследуемых синтетических волокон, обработанных в плазме воздуха, оказывающей наиболее интенсивное окислительное воздействие на поверхность полимеров. Увеличение адсорбционного взаимодействия неотвержденного связующего с поверхностью волокон может быть объяснено повышением свободной поверхностной энергии, в частности полярной составляющей СПЭ образцов полимерных материалов после плазменной модификации.

Межмолекулярное взаимодействие между синтетическими волокнами и полимерными связующими включает в себя различные механизмы с образованием физических и химических связей, обуславливающих явления смачивания и адгезии с образованием межфазных слоев. При этом значительный вклад в прочность адгезионного соединения вносит химическое взаимодействие между реакционноспособными функциональными группами смолы и полимерного субстрата с образованием прочных химических связей.

Плазменная обработка синтетических волокнистых материалов приводит к образованию на их поверхности полярных функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами матричных полимеров, что в совокупности с повышением свободной поверхностной энергии модифицируемых материалов приводит к повышению смачиваемости поверхности полимерными связующими и образованию соединений, характеризующихся повышенной адгезионной прочностью.

Библиография

1. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 1. С. 20–26.

2. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41, № 6. С. 513–519.

3. Sharnina L.V. Low-temperature plasma as the basis for creation of modern textile chemical technologies // Fibre Chemistry. 2004. V. 36, N 6. P. 431–436.

4. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000. 348 с.

5. Voznesensky E.F., Timoshina Y.A., Karimullin I.I. et al. Plasma methods for preparation of the substrate and fixing the nanoparticles in the obtaining of disposable antibacterial synthetic materials // Materials Letters B. 2022. N 308. P. 131193.

6. Karnoukhov A.E., Timoshina Y.A., Voznesensky E.F. et al. Study of the adhesion of metal coatings on synthetic textile materials // Journal of Physics: Conference Series. 2021. N 1954. P. 012016.

7. Сергеева Е.А., Желтухин В.С., Абдуллин И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Теория, модели, методы. Казань: КГТУ, 2011. 252 с.

8. Korneeva N., Kudinov V., Krylov I., Mamonov V. Properties of fiber reinforced plastics under static and dynamic loading conditions // Polymer Engineering & Science. 2017. N 57 (7). P. 693–696.

УДК: 004.94,514.8,530.17,66.011

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЕРКОЛЯЦИИ СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Федосеев В.Б.*

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

*vbfedoseev@yandex.ru

Проницаемость является важным свойством пористых материалов. При некоторых способах создания пористых материалов этим свойством управляет выбор порообразователя, свойства и концентрация которого определяет проницаемость и морфологию пористой структуры. Описан подход, основанный на оценке фрактальной размерности пористой структуры, при которой возникает перколяция конечного слоя материала. Условием перколяции считается равенство диаметра кластера толщине слоя. На его основе получены соотношения, связывающие фрактальную размерность с толщиной слоя, размерами перколяционных кластеров, долей закрытых пор. Согласно приведённым оценкам фрактальная размерность уменьшается, а морфология пористой структуры усложняется, при уменьшении толщины слоя, уменьшении размера перколяционных кластеров и с ростом доли закрытых пор.

Ключевые слова: пористая структура, перколяция, фрактальная размерность, порообразователь.

ESTIMATION OF THE FRACTAL DIMENSION OF A POROUS STRUCTURE DURING THE PERCOLATION OF A LAYER OF FINITE THICKNESS

Fedoseev V.B.

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences

Permeability is an important property of porous materials. In some ways of creating porous materials, this property is controlled by the choice of a pore former whose properties and concentration determine the permeability and morphology of the porous structure. An approach based on the estimation of the fractal dimension of the porous structure, in which the percolation of the finite material layer occurs, is described. The percolation condition is considered to be the equality of the cluster diameter to the layer thickness. On its basis, equations were obtained that relate the fractal dimension to the layer thickness, the sizes of percolation clusters, and the fraction of closed pores. According to the above estimates, the fractal dimension decreases, and the morphology of the porous structure becomes more complicated, with a decrease in the layer thickness, a decrease in the size of percolation clusters, and with an increase in the proportion of closed pores.

Keywords: porous structure, percolation, fractal dimension, pore former.

Введение

Пористые материалы широко применяются в промышленности. Важнейшим свойством, определяющим их сферу использования, является проницаемость – способность материала пропускать жидкости и газы. Одним из способов создания полимерных пористых материалов является использование порообразователей. Количество порообразователя весьма сильно влияет на целевые свойства (проницаемость, сорбционная ёмкость и избирательность, оптические, механические и др.) [1, 2].

В работе предложено описание взаимосвязи морфологии пористой структуры с количеством и свойствами порообразователя. Описание основано на методах теории перколяции и фрактального анализа.

Явление перколяции (протекание) является объектом исследования теории перколяции, которая возникла при решении задач, связанных с проницаемостью или проводимостью материалов. Теория описывает вероятность существования перколяционных кластеров, объединяющих узлы конечных или бесконечных решеток [3]. Основу составляет статистическое рассмотрение и компьютерное моделирование стохастических кластеров, хотя в качестве объектов используются также самоподобные структуры (губка Менгера, ковёр Серпинского и др.) [3–6]. Основным инструментом теории является компьютерное моделирование, основанное на случайном размещении точечных или протяженных объектов на конечных двумерных [7–9] или трехмерных решётках [5, 10]. Такие модели позволяют получить многие актуальные для материаловедения результаты и закономерности. Например, на основе покрытия квадратного поля 1000×1000 узлов квадратами смоделирована экстремальная зависимость фрактальной размерности от плотности и размера зерна керамического материала [9].

Пористая структура является типичным объектом теории перколяции. Как правило, она имеет нерегулярную форму, которую можно классифицировать как стохастический фрактал. Методы фрактальной геометрии позволяют связать фрактальную размерность пористой структуры с объёмной долей пор. Фрактальная размерность при этом является одной из численных характеристик морфологии, которая зависит от термодинамических условий и свойств материала [11].

Оценка фрактальной размерности пористой структуры при перколяции

Порог перколяции – критическая величина, соответствующая наименьшей плотности узлов, при которой возникает непрерывный (перколяционный) кластер, касающийся границ рассматриваемой структуры, делающий её проницаемой. Для модельных структур типа решётки порог перколяции равен отношению числа незанятых узлов, объединённых в перколяционный кластер, к общему количеству узлов при образовании хотя бы одного перколяционного кластера. Для пористого материала эта величина соответствует объемной доле ω пор или заполняющего поры компонента (порообразователя).

В данной работе используется подход, основанный на оценке фрактальной размерности двухфазной (пористой) структуры, при которой стохастический кластер становится перколяционным. Условием перколяции считается равенство диаметра кластера (d) толщине слоя (L), при этом диаметр и объём кластера $V_c \sim L^D$ связаны фрактальной зависимостью, где $D \le 3$ – фрактальная размерность. Предлагаемый подход не требует больших вычислительных ресурсов и временных затрат, необходимых при численном моделировании стохастических процессов.

При рассмотрении пористой структуры используется представление об однородных фракталах [4]. Однородный фрактал проявляет фрактальные свойства на масштабах, сопоставимых с некоторой длиной (например, толщиной слоя L), и однородные на больших масштабах

$$\omega = \frac{V_c}{L^3} = \begin{cases} L^{D-3}, & L < \xi \\ const, & L > \xi \end{cases}, \tag{1}$$

где ξ – характерная длина, которую можно отождествить с диаметром фрактального кластера, D – фрактальная размерность, V_c – объём кластера. Величины L, l, ξ, а также объемы и площади безразмерны, это достигается отнесением их к диаметру минимального элемента структуры ε (атом, молекула и т. п.).

Перколяция возникает, когда кластеры касаются границ слоя. Если это один кластер, то его диаметр должен быть равен толщине слоя ($\xi = L$). При этом порог перколяции равен $p_c = \omega_c = L^{D-3}$ [4]. Фрактальная размерность такого перколяционного кластера равна

$$D = 3 + \frac{\ln \omega}{\ln L}. \tag{2}$$

Это равенство выполняется, если нет закрытых пор. Для кубических и плотноупакованных гексагональных решеток порог (для узлов) находится в интервале ω=~0,2–0,31 [3].

Если часть порообразователя находится в закрытых порах $\Delta\omega = \omega - \omega_f$, уравнение (2) имеет вид:

$$D = 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L} = 3 + \frac{\ln \omega}{\ln L} + \frac{\ln(1 - \Delta\omega/\omega)}{\ln L}, \tag{3}$$

где величина $\Delta\omega/\omega$ соответствует доле закрытых пор.

Выражение (3) позволяет утверждать, что а) рост объёмной доли порообразователя увеличивает фрактальную размерность перколяционного кластера в пределе до размерности пространства 3; б) существование закрытых пор ($\Delta\omega > 0$) понижает фрактальную размерность перколяционного кластера.

В [4] описана зависимость мощности (объёма) перколяционного кластера от концентрации узлов, образующих поры. Ниже порога перколяции ($\omega < p_c$) преобладают закрытые поры, с ростом объёма порообразователя (ω) доля закрытых пор ($\Delta\omega/\omega$) снижается, а последнее слагаемое в (3) стремится к 0. Количество порообразователя в закрытых порах можно описать как

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \begin{cases} 1, & \omega < \omega_p \\ 1 - \left(\dfrac{\omega - \omega_p}{1 - \omega_p}\right)^{\beta}, & \omega > \omega_p \end{cases}, \tag{4}$$

где β – параметр, зависящий от типа решётки [4].

При описании пористых материалов параметр β в (4) может зависеть от физико-химических свойств компонентов и фаз (например: поверхностная энергия межфазных границ, кристаллическая структура и упруго пластические характеристики твердой фазы, растворимость в ней порообразователя). Вид зависимости (4) показан на *рис. 1*. Чтобы учесть, что вероятность перколяции существует и при $\omega < p_c$, в уравнение (4) чисто формально добавлена малая поправка $\dfrac{\omega - 1}{\omega}\left(\dfrac{\omega}{1-\omega_c}\right)^5$, сглаживающая функцию при $\omega = \omega_p$.

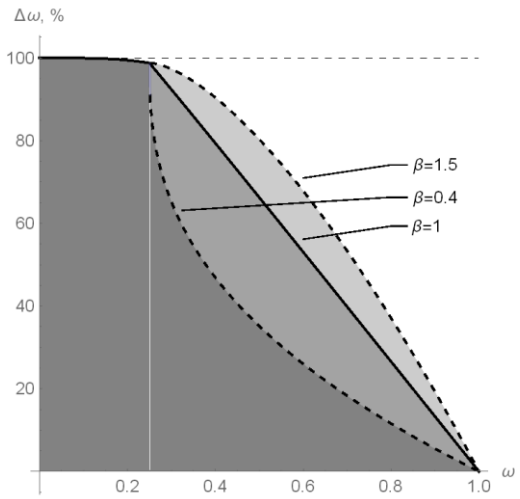


Рис. 1. Доля закрытых пор в зависимости от объёмной доли порообразователя для линейной $\beta = 1$ и нелинейной $\beta = 0.4$, 1,5 модели [4]

Уравнение (3) связывает фрактальную размерность перколяционного кластера с объёмной долей порообразователя с учетом закрытых пор (4).

Оценки (2) и (3) предполагают существование кластеров с размерами, сопоставимыми с толщиной слоя. На вопрос, могут ли такие возникать в рассматриваемых условиях, даёт ответ термодинамическая модель [11, 12], описывающая равновесное распределение дисперсных частиц по массе и форме (фрактальной размерности *D*).

Например, вероятность образования кластера с диаметром равным толщине слоя в экспериментах [1, 2] практически нулевая, а средний размер кластеров (~10-20 мкм) на два порядка меньше толщины слоя (2–4 мм). В частности, при толщине слоя εL = 2 мм средние значения фрактальной размерности $\langle D \rangle$ и диаметра кластеров $\langle d \rangle \approx \varepsilon \langle \nu \rangle^{1/\langle D \rangle}$ равны для воды – ε = 0,4 нм, $\langle D \rangle$ = 2,614, $\langle d \rangle$ = 10,0 мкм; для метанола – ε = 0,4 нм, $\langle D \rangle$ = 2,587, $\langle d \rangle$ = 14,6 мкм; для бутанола – ε = 0,53 нм, $\langle D \rangle$ = 2,615, $\langle d \rangle$ = 17,2 мкм. Минимальную фрактальную размерность имеют кластеры метанола, имеющего меньшее поверхностное натяжение. В ряду вода, метанол, бутанол размер кластера увеличивается с мольным объёмом компонента.

При $\langle d \rangle < \varepsilon L$ пористая структура формируется из множества фрактальных кластеров и однородна по толщине слоя в соответствии с определением однородного фрактала (1). Перколяция в структуре из множества кластеров возникает, когда фрактальные кластеры заполняют материал, контактируя друг с другом и границами слоя.

Чтобы рассмотреть этот случай разобьём слой на кубические области с ребром L/k, где k – целое. В каждый из таких «кубиков» поместим фрактальную пору. Условие перколяции требует, чтобы поры соприкасались между собой и границами слоя. В этом случае диаметр перколяционного кластера должен быть равен $d \geq L/k$, тогда (3) преобразуется в

$$D = 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L - \ln k} < 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L}. \tag{5}$$

Согласно этому соотношению, фрактальная размерность понижается с уменьшением размера кластера (ростом k). Влияние размеров перколяционных кластеров на фрактальную размерность демонстрирует рис. 2.

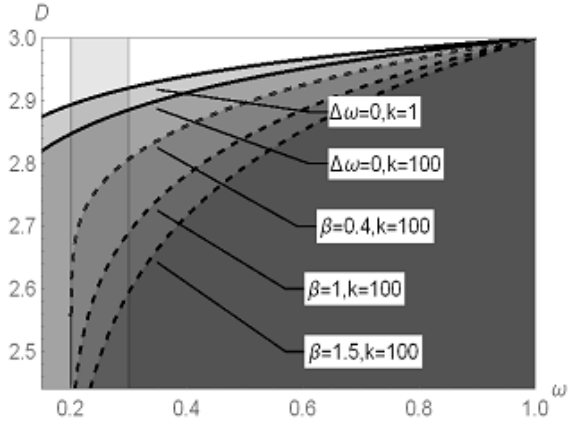


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности перколяционного кластера от количества порообразователя с учетом существования закрытых пор для линейной $\beta = 1$ и нелинейной $\beta = 0.4$, 1,5 модели

Согласно *рис. 2*, существование закрытых пор и уменьшение среднего размера перколяционного кластера понижает фрактальную размерность. При этом сквозные каналы становятся разветвлённее и тоньше.

Соотношения (2), (3) и (5) дают верхнее значение фрактальной размерности, выше которого вероятность перколяции стремится к 0. При меньших значениях D (окрашенные области на *рис. 2*) вероятность перколяции близка к 1, а пористая структура становится более разветвлённой. Проницаемость слоя с уменьшением D может меняться немонотонно. Это можно объяснить двумя тенденциями: ростом числа контактов перколяционных кластеров с границей слоя и между собой и ростом гидродинамического сопротивления с уменьшением сечения и увеличением протяженности каналов.

Оценка (5) обобщает соотношения (2) и (3). Ограничения, связанные с рассмотрением одинаковых кластеров и кубической упаковкой, может снять учет распределения по размерам [12]. Однако это существенно усложнит модель и без особой необходимости не имеет смысла.

Заметим, что соседние кластеры могут перекрываться, дополнительно увеличивая проницаемость пористой среды. Подобную ситуацию формально воспроизводит модель сфер с мягкой оболочкой, которая утверждает, что оболочка понижает порог перколяции [10]. Этот эффект для фрактальных кластеров согласуется с (5), так как формально с уменьшением D размер кластера превышает размеры ячейки ($d = L/k$).

Заключение

Соотношения (2), (3) и (5) дают верхнюю оценку фрактальной размерности D, ниже которой вероятность перколяции стремится к 1 и растёт проницаемость среды. Приведённые зависимости позволяют обсуждать вопрос о том, какие параметры позволяют управлять морфологией пор.

В общем случае рост объёмной доли порообразователя приводит к росту фрактальной размерности пористой структуры в пределе до размерности пространства $D = 3$. Образование закрытых пор ($\Delta\omega > 0$) понижает фрактальную размерность пористой структуры, делая её более разветвленной.

Морфология пористой структуры зависит от выбора порообразователя, так безразмерная величина L в (5) зависит от мольного объёма ($\sim \varepsilon^3$), а поверхностные свойства определяют средний размер перколяционного кластера (k) [12] и, по-видимому, параметр β. С увеличением толщины слоя L поры имеют более регулярную структуру (D растет).

Описанные закономерности основаны на геометрических и термодинамических представлениях, что позволяет утверждать, что они имеют общий характер.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Библиография

1. Yudin V.V. Visible-light induced synthesis of biocompatible porous polymers from oligocarbonate-dimethacrylate (OCM-2) in the presence of dialkyl phthalates // Polymer 2020. V. 192. P. 122302.

2. Kovylin R.S. Amphiphilic fluorinated block-copolymer coating for the preparation of hydrophobic porous materials // J. Polym. Res. Journal of Polymer Research, 2018. V. 25, N 9. P. 1–11.

3. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.

4. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. 1977. Т. 150, № 2. С. 221–255.

5. Leuenberger H., Leu R., Bonny J.D. Application of Percolation Theory and Fractal Geometry to Tablet Compaction // Drug Dev. Ind. Pharm. 1992. V. 18, N 6–7. P. 723–766.

6. Mandelbrot B.B., Given J.A. Physical properties of a new fractal model of percolation clusters // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52, N 21. P. 1853–1856.

7. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm // Phys. Rev. B. 1976. V. 14, N 8. P. 3438–3445.

8. Lebovka N.I. Percolation in models of thin film depositions // Phys. Rev. E-Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. 2002. V. 66, N 6. P. 4.

9. Быков А.А. Фрактальная размерность границ кластеров в пористых поликристаллических ВТСП-материалах // ФТТ. 2012. Т. 54, № 10. С. 1825–1828.

10. Бузмакова М.М. Перколяция сфер в континууме // Известия Саратовского университета Сер. Математика. Механика. Информатика. 2012. Т. 12, № 2. С. 48–56.

11. Федосеев В.Б. Термодинамический анализ фрактальной размерности дефектов кристаллической структуры // Нелинейный мир. 2009. Т. 7, № 10. С. 782–786.

12. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы // ЖТФ. 2021. Т. 91, № 1. С. 39–44.

УДК 678

АНАЛИЗ МАКРОКИНЕТИКИ ВСПЕНИВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

[1,2]Феклисов П.Д.*, [1,2]Шуваева А.В., [1]Крупкин Е.А., [1]Наумова Ю.А., [1]Марков А.В.

[1]МИРЭА – Российский технологический университет
[2]ООО «Русская теплоизоляционная компания»

*feklisov.pavel@yandex.ru

На основании количественного анализа кинетики порообразования в эластомерном материале на основе бутадиен-нитрильного каучука с использованием безроторного реометра D-MDR 3000 и прибора ИИРТ-2 определены макрокинетические параметры процесса вспенивания эластомерных материалов порофором в изотермических условиях. Для композиций, отличающихся содержанием оксида цинка как активатора процессов вулканизации и порообразования, проведен расчет значений константы скорости (k) и порядки реакций (n) и установлен экстремальный характер зависимости энергии активации процесса порообразования от концентрации активатора в вулканизатах.

Ключевые слова: вспененные эластомерные материалы, кинетика порообразования, макрокинетика, энергия активации, безроторный реометр MDR-3000, капиллярный вискозиметр ИИРТ.

ANALYSIS OF FOAMING MACROKINETICS OF ELASTOMERIC MATERIALS

[1,2]Feklisov P.D.*, [1,2]Shuvaeva A.V., [1]Krupkin E.A., [1]Naumova Yu. A., [1]Markov A.V.

[1]MIREA – Russian Technological University
[2]LLC «Russian Thermal Insulation Company»

Macrokinteic parameters of the process of foaming vulcanizates with azodicarbonamide under isothermal conditions in elastomeric materials based on nitrile rubber were determined with use of a melt flow indexer and a moving die rheometer. For compositions differing in the content of zinc oxide as an activator of vulcanization and pore formation processes, the values of the rate constant (k) and reaction orders (n) were calculated, and the extremal nature of the dependence of the activation energy of the pore formation process on the concentration of the activator was established.

Keywords: foamed elastomeric materials, kinetics of foaming, macrokinetics, energy of activation, moving die rheometer MDR-3000, melt flow indexer.

Газонаполненные полимерные материалы широко используются для производства тепло- и шумоизоляционных материалов и конструкций на их основе. Процесс получения вспененных эластомерных материалов с требуемым комплексом свойств сопряжен с определенными трудностями, обусловленными особенностями процесса порообразования в вулканизующихся полимерных материалах [1].

Структура пор эластомерного материала определяет его тепло- и шумоизоляционные свойства и регулируется взаимным влиянием процессов порообразования и формирования трехмерных сетчатых структур, протекающих одновременно при переходе от резиновой смеси к вспененному вулканизату [1, 2]. При низкой скорости вулканизации резиновых смесей структура пор становится неоднородной, появляются открытые поры, увеличивается остаточная деформация. При низкой скорости разложения порофора процесс вулканизации затрудняет процесс вспенивания и приводит к образованию неоднородных по размеру и структуре пор, увеличению плотности и жесткости материала. Таким образом, разработка вспененных эластомерных материалов и изделий на их основе требует принципиально иных подходов к составлению рецептур и выбору технологических параметров. Изучение, анализ и интерпретация обобщенных данных по кинетике процессов вулканизации и разложения порофоров, их совместный вклад в формирование структуры вспененных резин в связи с вышесказанным представляет актуальную задачу.

В ранее выполненной работе [3] процесс формирования вспененных элатомерных материалов рассматривали соглсно принятым в технологической практике подходам к количественной оценке параметров процесса вулканизации. Математическое моделирование процесса порообразования проводили по результатам аппроксимации кинетических кривых, отражающих зависимость давления в испытатльной камере от продолжительности процесса. Бало предложено и обосновано применение математических моделей группы «transition functions», параметры которых имеют физический смысл и связаны с определяемыми параметрами порообразования. В работе [4] изучена кинетика процесса формирования вспененных полимерных материалов на основе поливинилхлорида с использованием капиллярного вискозиметра [4]. В продолжение этих исследований представляет интерес апробация методики исследования процесса пороборазования применительно к эластомерным материалам с использованием прибора ИИРТ-2 и дальнейшей математической обработки результаттов эксперимента.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования изучали эластомерные материалы на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука (содержание нитрила акриловой кислоты 27–30 % масс.) с поливинилхлоридом. Были изготовлены три резиновые смеси, идентичные по составу и включающие компоненты: вулканизующую группу (сера, ускорители вулканизации классов тиурамов и тиокарбаматов, антискорчинги, вторичные активаторы), наполнители (минеральные наполнители, техуглерод), мягчители (парафины), технологические добавки, порофор (азодикарбонамид). Отличием трех исследуемых материалов являлось различное количество активатора вулканизации и термического разложения порофора оксида цинка (БЦ-ОМ, ООО «БелХим», Россия).

Резиновая смесь 1 была изготовлена в тангенциальном лабораторном резиносмесителе с объемом камеры 2,5 литра. Содержание оксида цинка составило 1 массовую часть на 100 массовых частей каучука. В смесь 2 и смесь 3 был введен дополнительный оксид цинка до содержания в 2 и 2,5 масс. ч., соответственно. Дополнительные навески оксида цинка вводились на лабораторных резиносмесительных вальцах.

Исследование кинетики процессов вулканизации, газообразования и вспенивания эластомерного материала проводилось на приборах D-MDR 3000 («MonTech», Германия) и ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73).

Образец для безроторного реометра D-MDR 3000 представлял собой навеску резиновой смеси цилиндрической формы и массой 7,0±0,5г. Для изготовления образцов использовался пневматический объёмный вырубной пресс R-VS 3000 («MonTech», Германия). Испытания проводились при различных температурах (140–170°С), частота колебания полуформы составляла 1,67 Гц, амплитуда колебаний – 0,5° ($8{,}7*10^3$ рад).

В качестве примера на *рис. 1* представлен график, отражающий зависимость давления в камере реометра от времени, при постоянной температуре испытания для образца 1.

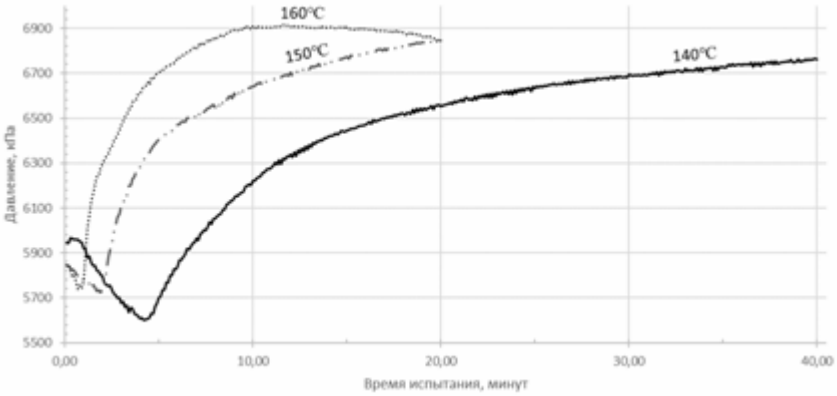


Рис. 1. Графическое представление результатов испытания резиновой смеси 1 на безроторном реометре при трех температурах

Образцы для ИИРТ-2 представляли собой навески резиновой смеси цилиндрической формы массой от 0,23 до 0,56 грамм. Навеска резиновой смеси помещалась в предварительно разогретый и обработанный инертной по отношению к объекту исследования силоксановой антиадгезионной жидкостью канал прибора между двумя фторопластовыми прокладками. Температуры испытания составляли от 150 до 170 °С. В разогретом канале прибора резиновая смесь подвергалась разогреву с дальнейшим разложением порофора и началом вулканизации. Совокупность этих процессов приводит к образованию вспененного материала, аналогично формовому способу производства вспененных эластомерных изделий. Наличие штока с грузом

не позволяет материалу неконтролируемо расширяться, а по изменению положения штока возможно отслеживать процесс увеличения объема исследуемой навески. Кратность вспенивания (K) исследуемого образца рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_p + V_g}{V_p},$$

где V_p – объем исследуемого образца до вспенивания, V_g – объем исследуемого образца после вспенивания.

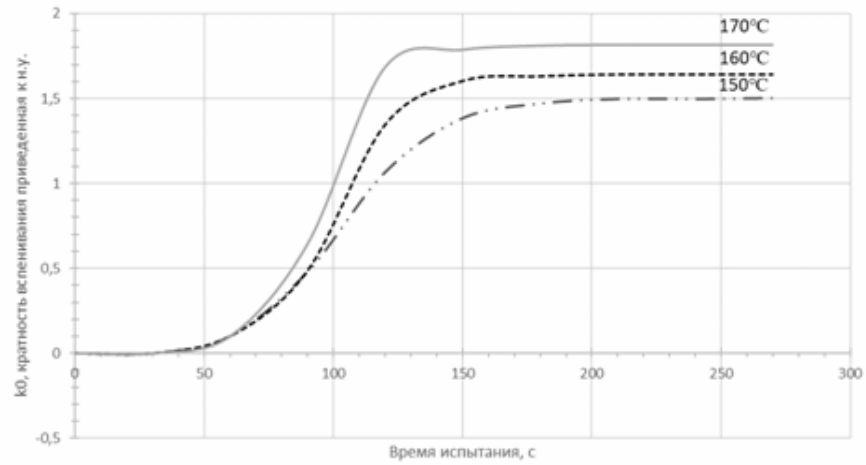


Рис. 2. Графическое представление результатов испытания резиновой смеси 1 на ИИРТ-2 при трех температурах

Сопоставление зависимостей, проведенных на *рис. 1* и *2* указывает на симбатное изменение давлений в безроторном реометр MDR-3000, кратности вспенивания капиллярных образцов в вискозиметре ИИРТ. Обе методики позволяют комплексно оценить макрокинетические параметры процесса вспенивания вулканизатов, необходимые для оптимизации процессов вулканизации: индукционные периоды и скорости их вспенивания.

Математическая обработка результатов проводилась при помощи программного обеспечения Excel («Microsoft», США), TableCurve 2D («Systat Software Inc», США).

Исследование кинетики процесса порообразования и вспенивания эластомерного материала было основано на определении кинетических параметров: константы скорости, порядка реакции и энергии активации процесса разложения порофора. В качестве основных источников данных для расчётов были использованы данные по изменению во времени давления внутри испытательной камеры и кратности вспенивания, полученные на приборах MDR-3000 и ИИРТ-2.

Используя подходы [5] к описанию кинетики необратимых химических реакций произвольных порядков, процесс газовыделения при разложении порофора в эластомерном материале по данным реограмм (MDR-3000) можно описать с помощью выражения:

$$\frac{dP}{dt} = k \cdot (P_{\max} - P)^n, \tag{1}$$

где $P(t)$ – значение давления в камере реометра; t – продолжительность процесса; k – константа скорости превращения; P_{max} – максимальное давление в камере; n – порядок реакции.

Реакция термического разложения порофора описывается уравнением кинетики реакции n-ого порядка [6]. Процесс порообразования в резинах представляет собой совокупность процессов разложения порофора и образования поперечных связей в полимере. Реакции вулканизации принято считать реакциями первого порядка [7].

При логарифмировании (1) получается следующее выражение:

$$\ln\left(\frac{dP}{dt}\right) = \ln k + n \ln(P_{\max} - P) \tag{2}$$

Для удобства расчета кинетических параметров реакции разложения порофора был произведен переход от величины давления в камере к безразмерной величине – степени завершенности процесса газообразования:

$$\beta = \frac{(P - P_{\min})}{(P_{\max} - P_{\min})} \in [0;1], \tag{3}$$

где P – значение давления в определенный момент времени t.

Переход к величине степени завершенности процесса необходим для минимизации погрешности при описании обобщенных кривых. Дальнейший анализ данных проводился с использованием программного обеспечения Table Curve 2D.

Аппроксимацию интегральных кинетических кривых проводили с применением математических моделей, отражающих зависимость β от времени t. Как было установлено в работах [8] высокую адекватность и соответствие графической форме исходных изотерм демонстрируют модели «transition functions», отражающие, как быстро с течением времени процесса меняются показатели вспененного вулканизата. В качестве примера «transition functions» ниже приведены четырех- (4) и пятипараметрическая (5) модели, параметры которых имеют физический смысл и связаны с определяемыми параметрами порообразования [3]:

$$\beta = a\frac{b}{1+\left(\frac{c}{t}\right)^{d}}, \tag{4}$$

$$\beta = a + b\left\{1 - \left[1 + \exp\left(\frac{t + d\cdot\ln(2^{1/e} - 1) - c}{d}\right)\right]^{-e}\right\}. \tag{5}$$

Согласно алгоритму, предложенному в работе [6], была рассмотрена зависимость степени незавершенности процесса от времени протекания процесса порообразования. При β, принимающей значения [0,5; 1,0], полученный график описывается выражением (6):

$$\ln\left(\frac{d\beta}{dt}\right) = a + b\cdot\ln(1-\beta). \tag{6}$$

С помощью (6) можно определить порядок реакции $n = b$ и $\ln K = a$. Далее на основании экспериментальных данных были построены зависимости $K = f(t)$. Зависимость коэффициента K от времени хорошо описывается уравнением (7):

$$\ln K = a + \frac{b}{t}. \tag{7}$$

Параметр b данного уравнения в дальнейшем используется для расчёта энергии активации реакции по уравнению Аррениуса. Аналогичная процедура была проведена для кинетических зависимостей кратности вспенивания от продолжительности процесса. Результаты этих расчётов приведены в табл. 1 и табл. 2. и на *рис. 3* и *рис. 4*.

Таблица 1

Результаты расчетов энергии активации по данным,
полученным на безроторном реометре MonTech MDR-3000

Номер образца	Температура, К	k		E_a, кДж/моль
1	413	0,1564	0,74719	76,7
	423	0,2768	1,29635	
	433	0,4490	1,13946	
2	413	0,1003	0,83800	189,9
	423	0,2418	0,96909	
	433	0,9451	1,28341	
	443	5,3399	1,21424	
3	413	0,1054	0,91830	130,2
	423	0,8113	1,15168	
	433	2,8386	1,15518	
	443	5,9892	1,13599	

Таблица 2

Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на ИИРТ-2

Номер образца	Температура, К	k	n	E_a, кДж/моль
1	423	0,0437	1,00000	36,2
	433	0,0679	1,00000	
	443	0,0746	1.01047	
2	423	0,0242	0,44000	52,5
	433	0,0655	1,02700	
	443	0,0746	1,01047	
3	423	0,0311	0,56250	32,5
	433	0,0490	0,59000	
	443	0,0512	0,50000	

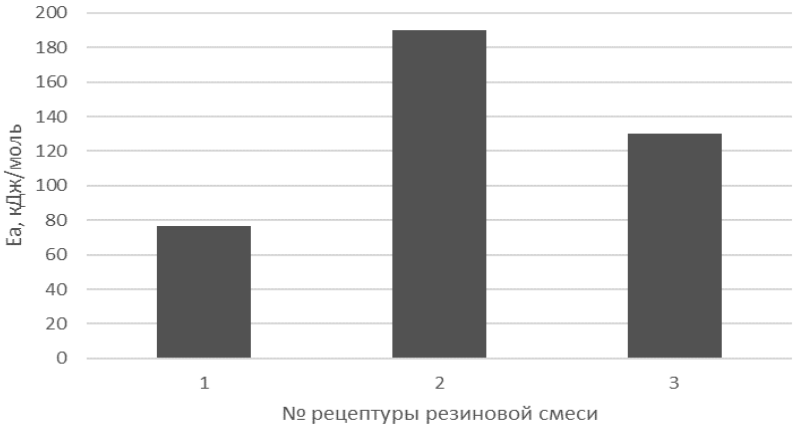


Рис. 3. Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на безроторном реометре MonTech MDR-3000.
1 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 1 м.ч.; 2 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2 м.ч.; 3 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2,5 м.ч.

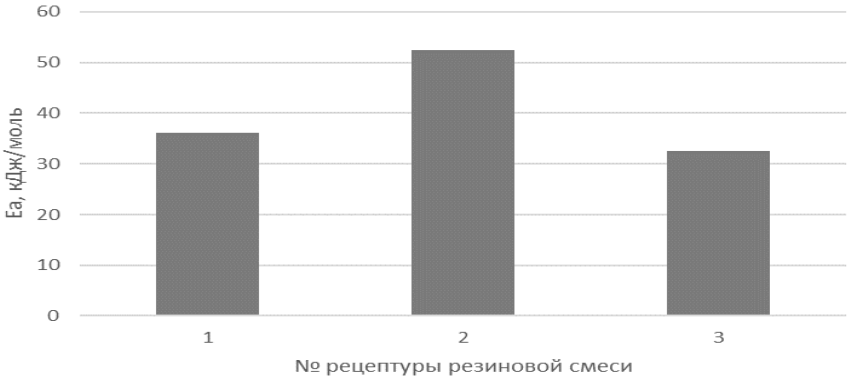


Рис. 4. Результаты расчетов энергии активации по экспериментальным данным, полученным на ИИРТ-2. 1 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 1 м.ч.; 2 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2 м.ч.; 3 – резиновая смесь с содержанием оксида цинка 2,5 м.ч.

Отметим, что энергия активации процесса разложения азодикарбонамида, рассчитанная в [4], составила 117±3 кДж/моль, там же показано, что энергия активации процесса вспенивания полимерных расплавов снижается с ростом их вязкостей.

Таким образом, на основании аппроксимации экспериментальных данных кинетики порообразования был установлен экстремальный характер зависимости энергии активации процесса порообразования в эластомерном материале с ростом концентрации оксида цинка в композиции. Данный характер изменения E_a наблюдался при использовании как реометра MDR-3000, так и капиллярного визкозиметра ИИРТ-2. Авторами [4, 9, 10] отмечалось, что введение активаторов процесса разложения азодикарбонамида, в частности оксида цинка, в полимерные композиции закономерно снижает температуру разложения порофора и энергию активации процесса. Полученные в работе результаты могут быть обусловлены как расходованием оксида цинка одновременно с разложением азодикарбонамида на физико-химические превращения, сопровождающие процесс вулканизации бутадиен-нитрильного каучука серосодержащими вулканизующими системами, так и изменением вязкости и реологического поведения эластомерного материала в процессе превращения резиновой смеси в резину.

Библиография

1. Клочков В.И., Рыжков В.Л. Производство пористых изделий из эластомеров. Л.: Химия, 1984. 96 с.

2. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.

3. Шуваева А.В. Реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования вспененных эластомерных материалов // Каучук и резина. 2017. Т. 76, № 3. С. 166–171.

4. Марков А. В., Саки Т. А., Токарева Е. В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. 2020. № 9–10. С. 35–39.

5. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций: Учеб. пособие. М.: Изд-в МГУ, 1995. 351 с.

6. Reyes-Labarta J.A., Marcilla A. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. P. 339–346.

7. Пятин И.Н. Исследование кинетики перекисного сшивания полиэтилена на ротационном вискозиметре // Пластические массы. 2018. № 11–12. С. 32–35.

8. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии: Обработка экспериментальных данных. СПб.: НОТ, 2015. 618 с.

9. Han C.D., Yoo H.. Control of the bubble growth in structural foam processing, 37th Annu. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng, New Orleans, 1979. Greenwich, Conn. New Orleans, 1978. P. 470–472.

10. Reyes-Labarta J.A., Olaya M.M., Marcilla A. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide // Journal of applied polymer science. 2006. V. 102, N 3. P. 2015–2025.

11. Heideman G. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies // Journal of applied polymer science. 2005. V. 95, N 6. P. 1388–1404.

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ 2D-НАНОУГЛЕРОДОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Французова Ю.В.*, Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А.

Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева

*julfran@yandex.ru

Представлены результаты исследования влияния графеновых нанопластин (ГНП) на теплостойкость резин на основе полидиметилсилоксана. ГНП были получены посредством карбонизации биополимеров путём самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В эксперименте использовали силиконовую резиновую смесь ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия). Анализ данных комплекса взаимодополняющих методов позволяет сделать вывод, что введение ГНП в рецептуру в качестве добавок повышает теплостойкость силиконовых резин.

Ключевые слова: силиконовая резина, полидиметилсилоксан, 2D-наноуглероды, теплостойкость, термоокислительная деструкция.

INFLUENCE OF 2D-NANOCARBONS ON HEAT RESISTANCE OF SILICONE RUBBERS

Frantsuzova Yu.V., Voznyakovsky A.P., Neverovskaya A.Yu., Kotelkova E.O., Bolshunova E.A.

Orders of Lenin and the Order of the Red Banner of Labor Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

The results of studying the graphene nanoplates (GNP) effect on thermal stability of the polydimethylsiloxane rubbers are proposed. GNP obtained by carbonization of biopolymers by self-propagating high-temperature synthesis. In the experiment, a silicone rubber compound ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Germany) used. Analysis of the data a complementary methods complex made it possible to conclude that the introduction of GNP into the formulation as additives increases the heat resistance of silicone rubbers.

Keywords: silicone rubber, polydimethylsiloxane, 2D-nanocarbons, heat resistance, thermal oxidative degradation.

Резины на основе полидиметилсилоксановых каучуков характеризуются высокой теплостойкостью, что и определяет их востребованность в аэрокосмической, автомобильной, электронной, электротехнической и других высокотехнологических отраслях промышленности. Продление срока службы изделий на основе силиконовых резин в высокотемпературных средах (250-300 °C) является неизменно актуальной целью. Эта цель может быть достигнута модификацией полимерной матрицы с помощью введения добавок веществ с высокой теплопроводностью [1]. Известны исследовательские работы, посвященные повышению теплостойкости резин на основе полидиметилсилоксана с помощью введения в состав аллотропных форм наноуглерода [2]. В качестве модифицирующих добавок, обеспечивающих достижение цели, в ряде работ используют 2D-аллотропную форму наноуглерода – графен. [3, 4]. Однако, несмотря на показанную перспективу использования графеновых структур для повышения теплофизических параметров материалов, до настоящего времени их применение не выходит за рамки получения лабораторных образцов. Прежде всего, это обстоятельство является следствием явно недостаточной производительности известных к настоящему времени методик синтеза. Наиболее производительные методики синтеза графеновых наноструктур, такие как многочисленные варианты метода Хаммерса [5], например, позволяют получать оксид графена (GO) и, соответственно, восстановленный оксид графена (rGO) в объемах, достаточных только для научных экспериментов. Кроме того, метод Хаммерса, включая множество его модификаций синтеза GO, предусматривает использование агрессивных кислотных и щелочных агентов для обработки исходного графита, что при

масштабировании процесса ставит под сомнение его экологическую безопасность и экономичность. Нами была предложена более производительная и малозатратная методика синтеза графеновых наноструктур, а именно малослойного графена (в иностранной литературе few-layer graphene - FLG), карбонизацией биополимеров растительного происхождения в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [6].

Целью настоящей работы являлась проверка существующих представлений о возможности повышения теплоостойкости базовых резин на основе полидиметилсилоксана при использовании ГНП в качестве модифицирующей добавки. В работе была использована резиновая смесь ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия) на основе полидиметилсилоксана. Резиновые смеси Wacker Chemie AG характеризуются высокой воспроизводимостью физико-механических показателей вулканизатов, что важнее всего при выборе силиконовой композиции для фиксирования и исследования ожидаемых эффектов влияния ГНП на свойства конечных материалов. В качестве прекурсора малослойного графена (графеновых нанопластин) использовали крахмал.

Силиконовая композиция была дополнительно модифицирована ГНП в количествах 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 массовых частей (м. ч.) в расчёте на 100 м. ч. смеси (R40-C0.5, R40-C1, R40-C2, R40-C4, соответственно). Таким образом, для исследования были изготовлены пять смесей, включая базовую – без содержания ГНП (R40). В качестве вулканизующего агента использовали широко применяемый пероксид дикумила (ПДК). Из каждой смеси были изготовлены две пластины 120×120×2 мм, шайбы 50х6 мм (для определения твердости резины).

На следующем этапе работы проводились исследования возможного химического взаимодействия ГНП с вулканизующим агентом ПДК, т. е. влияния ГНП на кинетику образования химической сетки. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей осуществлялось с помощью реометра безроторного типа MDR 2000 Rheometer (Alpha Technologies, США). Сущность метода заключается в измерении крутящего момента в образце, вызываемого колебаниями нижней платформы с определенной частотой и амплитудой, при заданной температуре образца резиновой смеси. Сравнительный анализ вулканизационных характеристик смесей показал, что ГНП не оказывают существенного влияния на структурные изменения полимерной матрицы в процессе вулканизации, т. е. процессы формирования химической сетки в экспериментальных смесях протекают достаточно схоже. Основные вулканизационные характеристики смесей приведены в табл 1.

Таблица 1

Вулканизационные характеристики экспериментальных резиновых смесей

Показатели	Резиновые смеси				
	R40	R40-C0.5	R40-C1	R40-C2	R40-C4
ML	0,36	0,38	0,37	0,36	0,37
MH	6,77	6,73	6,60	6,82	7,37
ts1	0,79	0,80	0,88	0,86	0,87
t50	1,27	1,24	1,35	1,33	1,38
t90	3,74	2,68	2,82	2,85	3,05

M_L – минимальное значение крутящего момента, *дН*м;* M_H – максимальное значение крутящего момента, *дН*м;* t_s1 – время достижения значения крутящего момента, большего *ML* на 1 ед. измерения, *мин; t50(90), мин* – время вулканизации 50 % (90 %) от времени полной вулканизации.

Далее из смесей были изготовлены вулканизаты (резины). Часть образцов была подвержена стандартным физико-механических испытаниям для определения эластических и прочностных показателей. Остальные образцы были выдержаны в термостате при 250 °С в течение 72 ч и так же испытаны.

Результаты наших экспериментов показали, что базовая резина после термического старения практически полностью теряла свои эксплуатационные параметры, тогда как модифицированные резины сохраняли свои свойства в разной степени в зависимости от содержания ГНП. Наиболее выраженный эффект ингибирования термоокислительной деструкции наблюдался в образцах резин с содержанием ГНП в количестве 2 м. ч. Относительное удлинение после термостарения многократно превышало удлинение образцов без содержания ГНП. Зафиксировано падение прочности не содержащих ГНП образцов в 8 раз, образцов с 2 м. ч. ГНП –

в 2 раза. Твердость образцов с ГНП (≥1 м. ч.) после испытаний не изменилась, в образцах без ГНП – увеличилась в 2 раза (табл. 2).

Таблица 2

Физико-механические показатели экспериментальных резин

Образцы	До термического старения			После термического старения		
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.
R40	9,1	700	40	1,1	33	80
R40-C0,5	8,7	685	40	2,2	213	68
R40-C1	8,8	725	40	4,0	470	38
R40-C2	8,5	690	42	5,0	570	38
R40-C4	7,6	640	45	4,1	480	38

При сравнении физико-механических показателей вулканизатов до и после термического старения в указанных условиях установлено, что введение 2 м.ч. ГНП в ELASTOSIL® R401/40 S приводит к тем же результатам, что и введение термостабилизатора ELASTOSIL® AUX H4 (Wacker Chemie AG, Германия) в рекомендуемых производителем количествах (3 м. ч. на 100 м. ч. смеси).

Был проведен динамический механический анализ (ДМА) при моделировании термического старения с помощью динамического механического анализатора Perkin Elmer DMA 8000. Образцы с содержанием ГНП в количестве 1, 2 и 4 м. ч. и без ГНП подвергались растяжению с частотой 1 Гц при постоянной температуре 280 °С (*рис. 1*) и 320 °С (*рис. 2*) в течение 3-х ч. Нагрев до заданных температур производился со скоростью 20 °С/мин в течение 13 мин. (до 280 °С) и 15 мин. (до 320 °С).

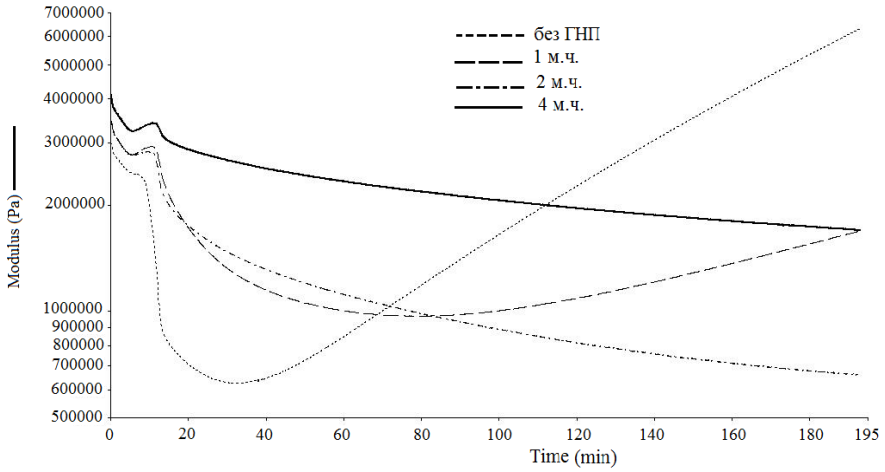


Рис. 1. Изменение модуля упругости образцов при температуре 280 °С

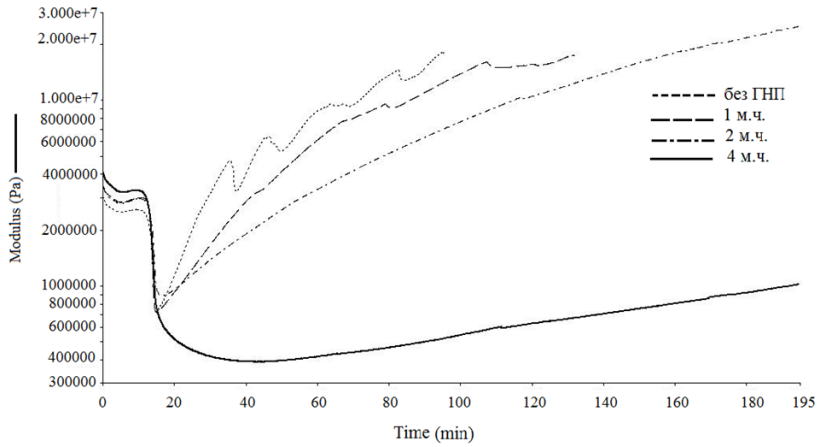


Рис. 2. Изменение модуля упругости образцов во времени при температуре 320 °С

Был проведен синхронный термогравиметрический/дифференциальный термический анализ (ТГ/ДТА) образцов с использованием дериватографа DTG-60 (Shimadzu, Япония) в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 °С в минуту. Анализ термограмм не выявил чётких тенденций окислительной термодеструкции в зависимости от содержания ГНП. Можно отметить, что температура выхода на плато ТГ-кривой увеличивается с увеличением содержания ГНП. Однако ДТА продемонстрировал чёткое различие максимальных экзотермических эффектов в интервале температур 485–550 °С, характерной ступени термоокислительной деструкци полидиметилсилоксана с максимальной потерей массы, соответствующее содержанию ГНП в образцах. Максимальный экзотермический эффект зафиксирован при нагревании образца R40 (15,5 мкВ), минимальный – R40-C2 (3,4 мкВ), что коррелируется при сравнении деградации соответствующих резин в результате термостарения.

Таким образом, анализ данных комплекса взаимодополняющих методов исследования позволяет заключить, что дополнительное введение в отработанную рецептуру силиконовой резиновой смеси ELASTOSIL® R401/40 S модифицирующих добавок ГНП приводит к повышению теплостойкости резин на ее основе. Можно предположить, что частицы ГНП распределяются преимущественно по элементам свободного объема полимерной матрицы, что препятствует диффузии атмосферного кислорода и, таким образом, снижается интенсивность окисления органических радикалов у атома кремния. Соответственно, негативные структурные изменения материала замедляются. Эта модель косвенно подтверждается тем фактом, что при превышении определенной концентрации частиц ГНП в рецептуре смеси стойкость резины к термоокислительной деструкции снижается. Можно предположить, что при превышении оптимального содержания ГНП (в нашем случае, оптимально – 2 м. ч.) избыточное количество частиц формирует агрегаты, что приводит к неравномерному заполнению элементов свободного объема композиции и, как следствие, повышению диффузионной проницаемости.

Библиография

1. Zhang H., Xing W., Li H., Xie Z., Huang G., Wu. J. Fundamental researches on graphene/rubber Nanocomposites // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2019. V. 2. P. 32–41.

2. Kausar A. Polydimethylsiloxane-based nanocomposite: present research scenario and emergent future trends // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2020. V. 59. P. 1148–1166.

3. Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K. Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review // Composites Part C: Open Access. 2022. V. 8. 100249.

4. Song Y., Yu J., Yu L., Alam F.E., Dai W., Li C., Jiang N. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets // Materials and Design. 2015. V. 88. P. 950–957.

5. Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.W., Voon C.H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence // Procedia Engeneering- 2017. V. 184. P. 469–477.

6. Voznyakovskii A.P., Vozniakovski A.A., Kidalov S.V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // Nanomaterials. 2022. V. 12, N. 4. P. 657.

УДК 678

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРОВ И ИХ СВОЙСТВА

[1,2]Хасбулатова З.С.*, [1]Асуева Л.А.

[1]Чеченский государственный педагогический университет
[2]Комплексный научно-исследовательский институт им. Ибрагимова Х.И. Российской Академии наук

*hasbulatova@list.ru

В обзорной статье дается описание способов получения полимеров на основе нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты и алифатических диолов: этиленгликоля, триметиленгликоля, тетраметиленгликоля, бутандиола и других, разработанных отечественными и зарубежными учеными.

Ключевые слова: сложные полиэфиры, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, диолы, ароматические кислоты, полиэтиленнафталат, полибутиленнафталат, этиленгликоль, бутандиол-1,4.

METHODS OF SYNTHESIS OF POLYESTERS AND THEIR PROPERTIES

[1,2]Khasbulatova Z.S., [1]Asueva L.A.

[1]Chechen State Pedagogical University
[2]Kh.I. Ibragimov Complex Research Institute, Russian Academy of Sciences

The review article describes the methods of obtaining polymers based on naphthalene-2,6-dicarboxylic acid and aliphatic diols: ethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, butanediol and others developed by domestic and foreign scientists.

Keywords: polyesters, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, diols, aromatic acids, polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, ethylene glycol, butanediol-1,4.

В последние годы в центре многочисленных исследований стоит новый класс полиэфиров (ПЭФ) на основе нафталин-2,6-дикарбоновых кислот и алифатических диолов. По сравнению с полимерами на основе терефталатов они имеют лучшие термические и механические свойства, что объясняется жесткостью линейной полимерной цепи.

Работа [1] посвящена исследованию полимеров поли(триметиленнафталин-2,6-дикарбоксилата). Целью работы являлась разработка оптимальных условий синтеза (влияние температуры, химической природы катализатора поликонденсации и его концентрации на свойства полимера), изучение свойств полимера, а также влияния молекулярного веса на свойства волокна, полученного на прядильных аппаратах.

Полиэтиленнафталат (ПЭН) и полибутиленнафталат (ПБН) являются новыми полиэфирами с высокими характеристиками, которые согласно новому изучению консультационной фирмы R.M. Kossoffand Associates, Inc. (США), очень перспективны для производства магнитных и электротехнических пленок и упаковок. Например, для производства контейнеров для наполнения продуктами, специальных волокон, конструкционных термопластов (ПБН) и т. д.

Эти полиэфиры могут применяться во многих областях, где полиэтилентерефталат (ПЭТФ) по свойствам не может использоваться. Выдающимися характеристиками полиэтиленнафталатов (ПЭН) являются термические, механические, барьерные свойства, гидролизная, химическая и УФ-стойкость. Фирма Amoco ускоряет промышленное развитие ПЭН и ПБН для производства пленок, упаковок, волокон, полибутиленнафталаты (ПБН) в качестве конструкционного материала для электротехники и электроники и фотопленки для новых камер. Мировое потребление уже в 2000 г. достигало 17,2 тыс. т, а в 2005 г. 50 тыс. т. [2].

Зарубежными исследователями представлен обзор последних достижений в области термопластичных сложных полиэфиров (ПЭФ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полибутилентерефталата (ПБТФ), СПЛ политетраметиленгликоля и ПБТФ (термопластичный эластомер) аморфного полиарилата, ЖК-ПЭФ, биоразлагаемые ПЭФ и полиэтиленнафтената (ПЭН). Подробно описаны способ получения и свойства ПЭН.

Указаны особенности нафталинового цикла: высокая объемность, полная ароматичность, конфигурация с гладкой ПВ и несимметричность. Введение нафталинового цикла улучшает (по сравнению с ПЭТФ) гидрофобность, степень ориентации, степень упаковки, энтропию, снижает подвижность молекулы. ПЭН и ПЭТФ имеют соответственно температуру стеклования 113 и 67°, температуру плавления 269 и 258°, коэффициент водопоглощения 0,2 и 0,3 %, прочность (2-х осноориентированных пленок сбалансированного типа) 28 и 23 Н/мм^2 и модуль упругости 620 и 540 Н/мм^2, газопроницаемость ($\cdot 10^{-12}$ см^3·см/см^2·с·мм рт·ст.) по отношению к $C0_2$ 9 и 33, 0_2 2,8 и 7,6 (неориентированных пленок) и CO_2 3,3 и 13,0 0_2 0,8 и 2,1 (2-х осноориентированная пленка). Газобарьерные свойства у ПЭН в 2–3 раза лучше, чем у ПЭТФ, и он способен вытеснить ПЭТФ в области изготовления бутылок для напитков, содержащих газообразный $C0_2$, причем (в Европе, Южной Америке) промышленная технология регенерации и повторного формования ПЭН в бутылки уже разработана (ПЭН выдерживает несколько десятков рециклов). В будущем (при условии снижения стоимости) планируется применение ПЭН в производстве волокон и шинного корда.

Рассмотрено современное положение с применением ЖК-ПЭФ и полиарилатов [3].

О том, что полиэтиленнафталат – новый полиэфир сообщается в работе [4]. Показано, что изучен полиэтиленнафталат (ПЭН)-полимер, с улучшенной твердостью, прочностью термостабильностью, с повышенной температурой стеклования и барьерными свойствами, по сравнению с другими ПЭФ, о применении ПЭН для получения фотопленок, стойких к скручиванию, с уменьшенной на 30 % толщиной, для конденсаторных пленок, где необходимы улучшенные электрические и теплостойкие свойства. Сообщается, что производят пленки из ПЭН фирмы ICI, DuPont, в Азии ПЭН выпускает Tejuinchemical (Япония), а США ежегодно производит 1,2 тыс. т. Цена ПЭН сильно зависит от стоимости исходной 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. Amoco Chemical единственный поставщик этой кислоты и ее мощность составляет 30 тыс. т/г. Несмотря на некоторое сдерживание из-за высокой цены полиэтиленнафталат (ПЭН), его смеси с ПЭТФ, СПЛ начинают широко применять (вместо стекла и металла) в упаковке пищевых продуктов. Тара из ПЭН легкая, не разбивается, ее можно заполнять горячими продуктами. Корд в шинах из ПЭН выгодно заменяет вискозное волокно, он выступает как заменитель стали в изоляции кабеля. Некоторые проблемы появились с регенерацией ПЭТФ. Отрицательно сказывается на рецикле присутствие в смеси ПЭН.

Показано [5], что сложные полиэфиры с уменьшенной флуоресценцией для изготовления упаковки содержат звенья на основе дикарбоновых кислот ≥ 0,1 % 2,6-нафталиндикарбоновая кислота или ее эфиры, диолов и 0,1–5 мол. % ароматических тиоэфиров формулы Ar (SR)n, где n>1, R – алкил, циклоалкил, алкинил, арил, LX, в котором L – органический дивалентный радикал и X – реакционноспособная с ПЭФ-группами группа, Ar-фенил, дифенил с мостиковыми группами между ароматическими ядрами нафтил.

Зарубежные ученые [6] исследовали гашение флуоресценции полиэтилен-2,6-нафталиндикарбоксилатов действием диметилтерефталата (I), 2,6-диметил-1-бензилнафталата (II) и 2,6-бис(2-оксиэтилтио) нафталина (III). Сообщается, что активность гасителей уменьшается в ряду I>II>III и пропорциональна концентрации гасителя.

Японскими исследователями проведен обзор авторских исследований структурообразования поли(этилен-2,6-нафталата) в процессе одноосной вытяжки неориентированных, аморфных пленок, проведенных методом дифракции рентгеновских лучей в комбинации с разработанной авторами системой видеозаписи [7].

Группой ученых получена композиция (КМ) на основе полифенилоксида и полиэфирнафталата, которая содержит (%) 1-99 полифениленоксида (ПФО), 99-1 ПЭФ общей формулы - 0R0C(0)AC(0)-. где R- двухвалентная алифатическая, алициклическая или ароматическая углеводородная группа или полиоксиалкилен, А - двухвалентный алифатический, алициклический или ароматический радикал, смесь из них и >50 мол. % А - нафталиновые звенья (ЗВ), например, полиэтилен-, полибутилен-, полициклогександиметилол-2,2-нафталат или их смесь. Композиция содержит агент совмещения в виде модифицированного эпокси-, ортоэфирных звеньев полифениленоксида (ПФО). Модуль упругости композиции начинает снижаться при температуре на >15° выше, чем у ПЭФ, в котором <50 мол. % нафталатных звеньев. В композицию могут быть добавлены обычные добавки: антипирены, стабилизаторы, ударопрочный модификатор, упрочняющий агент. ПЭФ в композиции является непрерывной фазой. Пример (ч.). Смешивают 36 эпоксифункционализированного ПФО, 7 СПЛ этилена и 12 % глицидилметакрилата, 5 блок-СПЛ стирола, этилена и бутилена 32,5 ПЭТФ, 54 полиэтиленнафталата (характеристическая вязкость 0,75, фенол-тетрахлорэтан 1:1, 30°, температура стеклования 120-129°, температура плавления 265°). Смесь пропускают через двухшнековый экструдер с вакуумотсосом при 290-340°, гранулируют, отливают образцы при 300-320° в форму с температурой 120-150°. Полученная КМ и контрольная из 37 ПФО и 63 ПЭТФ имеют ударную вязкость

на образцах с надрезом соответственно 23,4 и 1,04 кГсм/см, прочность при растяжении 45,15 и 44,1 МПа, удлинение 121 % (с пластичным разрушением) и 4 % с хрупким [8].

Японскими учеными были определены кристаллические области полиэтилен-2,6-нафталата (ПЭН) иполибутилен-2,6-нафталата (ПБН).

Так, методом дифракции рентгеновских лучей в работе [9] оценивали температурную зависимость модуля упругости (Е) кристаллических областей поли(этилен-2,6-нафталата) в направлении, параллельном оси цепей, при температурах до 228°. При комнатной температуре Е=145 ГПа, что на 40 % выше, чем у ПЭТФ. Коэффициент аксиального сжатия цепи в области 22–228° постоянен, откуда и постоянство Е в этой области. Механизм деформации при этих температурах связывают со скелетными конформациями.

Также, методом дифракции Х-лучей у полибутилен-2,6-нафталата (ПБН).

Определены [10] две кристаллические структуры в Р1 форме: a=4,55 А, b=6,43 А, с (акцисса волокон)=15,31 А, А=110,1, В=121,1 и гамма=100,6. Значительные различия в кристаллических структурах А- и В-форм связаны с конформациями цепочек из четырех метиленовых групп: для формы А – SGTGS и для формы В – TSTST.

В работе [11] определена кристаллическая структура полибутилен-2,6-нафталата (ПБН). Сложный полиэфир (ПЭФС) имеет среднюю длину жестких нафталатных звеньев 1–10. ПЭФС проявляют ЖК-поведение при содержании нафталатных звеньев 25–67 мол. %. ПЭФС, в которых концентрация жестких нафталатных звеньев составляет 25–43 мол. %, имеет нематическую фазу и бифазную область. ПЭФС, в составе которых 54–67 мол. % нафталатных звеньев обладают нематической фазой при температуре более 400°. ЖК-порядок в ПЭФС возрастает по мере увеличения содержания нафталатных звеньев, что связано с ростом средней длины цепи жестких звеньев. При содержании нафталатных звеньев 82 мол. % ПЭФС имеют высокую кристалличность и не плавятся без разложения.

Библиография

1. Stier U. Synthese, Strukture und Eigeschaften von Poly (trimethylennaphthalin-2,6-dicarboxylat): Diss. Dokt. Naturwiss. Stuttgart: Univ. Stuttgart, 2000. 146 p.

2. Koutsos V. Polyethylene phthalate/polybutylene phthalate // News. 1995. V. 20, N 8. P. 252.

3. Hiroo I., Shunichi M. Polyesters: present and future // Polymer Jap. 1997. V. 46, N 8. P. 554–557.

4. Peige M.N. PEN: The new polyester // Chem. And Eng. News. 1997. V. 75, N 45. P. 8–9.

5. Пат. 5554720 США МП^{К6}С 08 G 63/68 C 08 G 75/00. Naphthaledicarboxylic acid polymers containig aryl thioethers and having reduced fluorescene / Weaver M.A., Mills D.E., Tanner J. Eastman Chemical Co. N 360549. Заявл. 21.12.94; Опубл. 10.9.96 НПК 528/295 US.

6. Duhamel J., Jones A.S., Dickson T.J. Study of energy migration and trapping in a polyethylene 2,6-naphthalened.carboxylate) matrix by fluorescence spectroscopy // Macromolecules. 2000. V. 33, N 17. P. 6344–6352.

7. Syozo M., Akiyoshi K. Structure formation of poly(ethylene-2,6-naphthalate) during its extraction // Kobunshironbunshu-Jap. J. Polym. Sci. and Technol. 1997. V. 54, N 4. P. 183–198.

8. Патент 3539062 США, МП^{К6}С 08 G65/48, C 08 L 71/12. Compositions of poly (phenylene ether) resins and naphthalatepolyester resins / Brown S.B., Hwang C.-F.R., Steven T., Scobo J.J., Yates J.B. General Electric Co. N 474.823; Заявл. 7.6 95; Опубл. 23.7.96; НПК525/397 US.

9. Katsuhiko N., Takashi N., Yasuo G. Temperature dependence of the elastic modulus of the crystalline regions of poly(ethylene 2,6- naphthalate) // Polymer. 1995. V. 36, N 7. P.1401–1405.

10. Патент 5917010 США, МПК С 08 F 6/00. Preparation Process of aliphatic Poliester / Kenichi G., Yukiko M., Mihihiko M. Mitsui Chemicals, Inc. N 08/917378: Заявл. 26.8.97; Опубл. 29.6.99; Приор. 2.9.97, N 8-231714 (Япония).

11. Koyano H., Yamamoto Y., Saito Y., Yamanobe T., Komoto T. Crystal structure of poly(butylene-2,6-naphthalate) // Polymer. 1998. V. 39, N 18. P. 4385–4391.

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3:539.26:548.73

РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Шевченко В.Г.*, Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Конюкова А.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН

*shevchenko@ihim.uran.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии, полнопрофильного рентгеновского фазового анализа, измерения плотности, толщины оксидной оболочки и модифицирующего покрытия на поверхности сферических частиц алюминия марки АСД-4 изучены особенности формирования материала, образующегося при спекании прессованных образцов в интервале температур отжига 1073–1173 К в среде He и на воздухе. Установлена возможность получения композиционного материала на основе частиц алюминия, покрытого неорганическим гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ полимерной структуры. Синтезированные образцы композитов обладают малым удельным весом, низкой пористостью и повышенными значениями твердости.

Ключевые слова: гидрогели, неорганические полимеры, модифицированный алюминий, композит.

THE ROLE OF INORGANIC POLYMERS OF VANADIUM OXIDES IN THE PROCESS OF OBTAINING COMPOSITE MATERIALS BASED ON ALUMINUM

Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N., Eselevich D.A. Konyukova A.V.

Institute of Solid State Chemistry UB RAS

Using the methods of scanning electron microscopy, full-profile X-ray phase analysis, measuring the density, thickness of the oxide shell and the modifying coating on the surface of spherical particles of ASD-4 aluminum, the features of the formation of the material formed during sintering of pressed samples in the annealing temperature range of 1073–1173 K in He and in the air mediums were studied. The possibility of obtaining a composite material based on aluminum particles coated with an inorganic $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gel of a polymeric structure has been established. The synthesized samples of composites have a low specific gravity, low porosity, and increased hardness values.

Keywords: hydrogels, inorganic polymers, modified aluminum, composite.

Композиционные материалы находят все большее применение в различных отраслях промышленности от производства специальных тканей до изделий авиакосмической техники [1-4]. Особое место среди традиционных композитов занимают материалы, в которых используются полимеры. Они могут найти применение в качестве покрытий или матрицы для придания новых уникальных характеристик изделиям и материалам, связанных с особенностями их структуры и физико-химических свойств.

Нами был разработан способ активизации порошка алюминия в процессе окисления в воздушной среде [5]. В качестве активатора был использован ванадиевый гидрогель, полученный путем термогидролиза V_2O_5. Гель состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наносился на поверхность порошка марки АСД-4 путем смешения в требуемых соотношениях. Модифицированные таким образом порошки представляют собой сферические частицы, покрытые оксидной оболочкой Al_2O_3, на поверхность которых нанесен слой гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Согласно данным современных исследований, гидрогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$ относятся к классу неорганических полимеров, представляющих собой ленты шириной порядка 10 нм и длиной более 100 нм, соединенных друг с другом молекулами воды [6].

Имея квазидвумерную (2D) слоистую структуру, гели обладают способностью интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды, органические вещества и атомы металлов [7–9] и пропитывать высокодисперсные материалы, образуя на поверхности частиц устойчивые пленки, сохраняющие слоистую структуру после сушки при переходе в ксерогели.

На *рис. 1* представлены структурные превращения геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в процессе термического воздействия [6]. Кроме того, V_2O_5, имея низкие значения поверхностного натяжения и температуры плавления [10], хорошо смачивают и пропитывают высокодисперсные материалы, образуя на их поверхности устойчивые пленки, сохраняющие свою структуру после сушки при переходе в ксерогели.

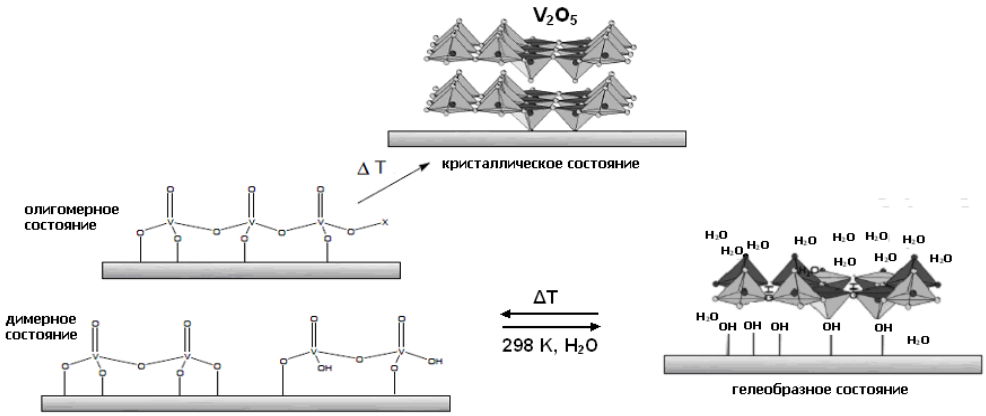


Рис. 1. Термическое превращение ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ на поверхности субстрата (n = 1,6)

Проведенные нами исследования влияния гидрогеля пентоксида ванадия на активность окисления порошков алюминия в условиях нагрева до температур выше 1273 К в воздушной среде методом синхротронного рентгеновского фазового анализа показали, что в процессе нагрева, кроме соответствующих оксидных фаз в системе Al-V_2O_5, образуются интерметаллические соединения, характерные для диаграммы состояния V-Al [11–14].

Ранее были получены результаты измерения толщины оксидной и нанесенной пленки V_2O_5, а также изображение отдельной частицы и ее разрез с использованием электронной микроскопии высокого разрешения и методов эллипсометрии. На *рис. 2* представлено изображение поперечного сечения частицы АСД-4, реальная поверхность которой покрыта гелем пентоксида ванадия и подвергнута сушке, и термообработке [15].

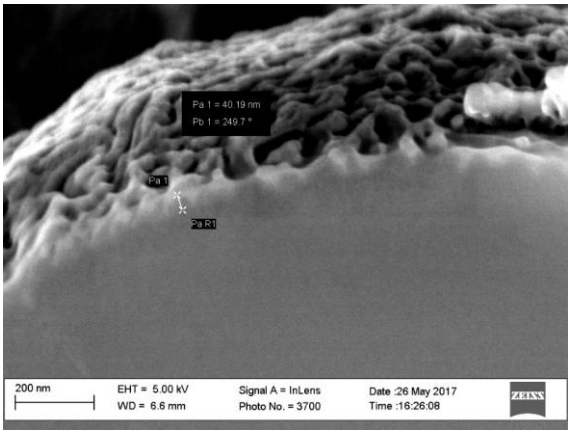


Рис. 2. Поперечный разрез частицы порошка АСД-4, обработанного ванадиевым гидрогелем

На основании результатов этой работы сделан вывод о том, что в процессе удаления воды на поверхности частиц алюминия формируется слой ксерогеля, прочно связанный с металлическим ядром за счет возможности интеркаляции ионами алюминия.

Исходя из этого, модифицированную (покрытую V_2O_5) частицу алюминия можно назвать композиционной, состоящей из металлического ядра (Al), слоя оксида алюминия (Al_2O_3) и слоя V_2O_5.

Таким образом, после прессования формируется прессовка с равномерным распределением компонентов, которые в процессе нагрева вступают во взаимодействие и образуют композиционный материал.

На основании вышеизложенного, в настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при получении композиционных материалов на основе алюминия, ванадия и продуктов их взаимодействия.

Экспериментальные методы и материалы исследований

В качестве матрицы для получения композиционных материалов на основе алюминия использовали сферический порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом [14]. Содержание в нем активного металла (Al) составляло около 98 %, удельная площадь поверхности – 0.4 $м^2/г$. Синтез гидрогеля $V_2O_5nH_2O$ осуществляли термогидролизом V_2O_5 марки ЧДА [0]. Процесс модифицирования (покрытия) включал в себя стадии смешения порошка алюминия с гидрогелем в требуемом количестве заданной концентрации V_2O_5, при комнатной температуре, просушивания смеси на воздухе при температуре 353 К и прокаливания при температуре 623 К для полного удаления воды [14]. Подготовленные таким образом порошки запрессовывали в таблетки диаметром 10 мм (около 0,7 г) при давлении 3.92 МПа (40 $кг/см^2$). Спекание образцов (таблеток) проводили на воздухе и в среде He марки ОСЧ.

После прессования торцы таблеток имели зеркальную поверхность, пригодную для проведения оптического эксперимента методом эллипсометриии на эллипсометре ЛЭФ-3М, позволяющем определять толщину слоев оксидного и нанесенного слоя V_2O_5. Элементный анализ образцов контролировался методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Морфологию поверхности частиц синтезированного материала изучали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Плотность и объем образцов определялись на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены значения плотности и объема некоторых из полученных образцов при различных условиях спекания и содержания Y_2O_5.

Таблица 1

Образец и условия синтеза	Плотность, $г/см^3$	Объем, $см^3$
Al-3 % V_2O_5, He, 1 ч	2,7969	0,2342
Al-3 % V_2O_5, He, 2 ч	2,8486	0,2960
Al-3 % V_2O_5, O_2, 1 ч	2,7909	0,3989
Al-5 % V_2O_5, He, 1 ч	2,8008	0,2927
Al-5 % V_2O_5, He, 2 ч	2,8899	0,2819
Al-10 % V_2O_5, He, 1 ч	2,7769	0,2532
Al-10 % V_2O_5, He, 2 ч	2,9360	0,2653

Из табл. 1 следует, что с увеличением продолжительности спекания в среде He возрастает их плотность. В воздушной среде плотность меняется в меньшей мере. Максимальное увеличение плотности полученных материалов не превышает 7,5 %.

В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа методом Ритвельда образцов таблеток после отжига в течение одного часа в He при температуре 1093 К. Анализировалась исходная плоскость материала таблеток и после шлифовки и полировки с глубины 0,5–0,7 мм.

Таблица 2

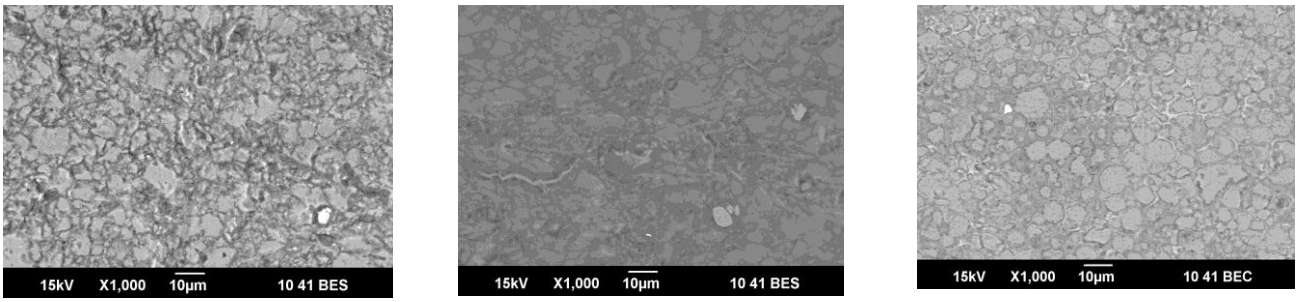
Характер поверхности, время отжига (час)	Содержание V_2O_5 в исходных образцах, масс. %		
	3	5	10
	Фазовый состав образцов после отжига, масс. %		
До полировки, 1 час	Al – 98,3 Al_2O_3 – 0,0 Al_3V – 0,7 $Al_{10}V$ – 0,2 V_2O_3 – 0,8	Al – 86,3 α-Al_2O_3 – 1,7 γ-Al_2O_3 – 9,3 Al_3V – 0,4 V_2O_3 – 2,3	Al – 79,8 α-Al_2O_3 – 1,7 γ-Al_2O_3 – 14,3 Al_3V – 0,2 V_2O_3 – 4,0
После полировки, 1 час	Al – 91,2 γ-Al_2O_3 – 7,7 Al_3V – 0,5 V_2O_3 – 0,6	Al – 88,6 γ-Al_2O_3 – 10,1 Al_3V – 0,4 V_2O_3 – 0,9	Al – 84,8 γ-Al_2O_3 – 12,9 $VO_{1.15}$ – 2,3

Из табл. 2 следует, что при анализе реальной поверхности образцов снижается содержание металлического алюминия с ростом концентрации пентоксида ванадия. При этом происходит образование оксидов алюминия γ- и α-модификации, а их суммарная концентрация также пропорционально возрастает. Наряду с этим формируются интерметаллиды состава $Al_{10}V$ и Al_3V, соответствующие богатой алюминием области диаграммы состояния Al-V [11].

По мере увеличения содержания в исходных образцах V_2O_5 падает концентрация интерметаллидов, но растет количество фазы V_2O_3 от 0,8 до 4 масс. % при концентрации V_2O_5 10 масс. %. После шлифовки и полировки в аналогичных условиях отжига, т.е. в глубине образца, фиксируется лишь γ-Al_2O_3, падает содержание интерметаллидной фазы и меняется состав и концентрация оксидов ванадия с более низкой валентностью V_2O_3 и $VO_{1.15}$.

После двухчасовой выдержки в He при температуре 1093 К происходит снижение количества металлического алюминия, но при этом увеличивается концентрация оксида алюминия и интерметаллида. Так, в образце, содержащем 5 % V_2O_5, в этих условиях количество металлического Al составляет 75,4 %, суммарное содержание γ- и α-Al_2O_3 – 22,5 %, Al_3V – 2,1 %, оксидной фазы на основе V отсутствует.

На *рис. 3* представлены изображения поверхности шлифов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии после часового спекания таблеток в среде He при 1093 К.



а) *б)* *в)*

Рис. 3. Изображения поверхности шлифов материалов, полученные методом СЭМ при спекании в He в течение 1 ч при 1093 К: а) Al+3 % V_2O_5; б) Al+5 % V_2O_5; в) Al+10 % V_2O_5

Из *рис. 3* следует, что с увеличением концентрации V_2O_5 меняется не только форма частиц, но и контраст в изображениях структурных элементов, связанный с увеличением концентрации оксидов алюминия, образующихся в процессе взаимодействия ксерогеля ванадия с алюминием в результате термитной реакции Al с V_2O_5 [12]:

$$10Al + 3V_2O_5 \rightarrow 5Al_2O_3 + 6V,$$

когда появляется атомарный V, вступающий во взаимодействие с Al, в результате которого образуются интерметаллические соединения Al-V определенного состава. Морфологический анализ с одновременным элементным анализом поверхности шлифов показал, что наиболее светлые области представляют собой Al_3V, серые – алюминиевую матрицу, а темные α-Al_2O_3.

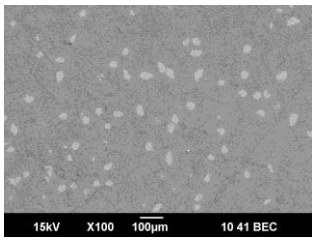
На *рис. 4* приведены изображения поверхности шлифов после спекания образца алюминия, покрытого 3 масс. % V_2O_5 при температуре 1173 К.

а) *б)*

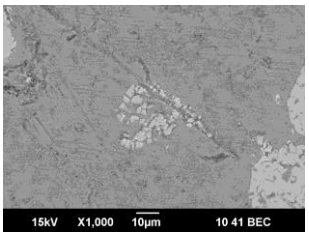
Рис. 4. СЭМ изображение поверхности шлифов образца Al+3 % V_2O_5 после отжига в He в течении 1 часа при 1173 К

Видно, что фазовые составляющие равномерно распределены в плоскости шлифа.

Аналогичные результаты получены в случае отжига в воздушной атмосфере, о чем свидетельствует сопоставление микроструктуры, приведенной на *рис. 4* с данными *рис. 5*.



а)



б)

Рис. 5. СЭМ изображение поверхности шлифов образца Al +3 % V_2O_5 после отжига в воздушной среде в течение 1 часа при 1173 К

Исследования микротвердости полученных композитов выявили тенденцию увеличения микротвердости по мере роста концентрации гидрогеля (толщины покрытия) на поверхности частиц алюминия. Даже при минимальном количестве полимера (0.2 масс. % V_2O_5) твердость возрастает от 33 Мпа исходного порошка до 43 Мпа.

Таким образом, в результате процессов, протекающих в спрессованных порошках системы Al-V_2O_5, образуется композиционный материал с межфазными границами, формирующимися непосредственно в ходе взаимодействия в условиях нагрева и выдержки в инертной среде или окислительной среде. Такие условия исключают влияние реальной поверхности исходных компонентов при традиционном спекании порошков.

Заключение

Покрытие поверхности порошков алюминия гидрогелем V_2O_5•nH_2O, представляющим собой неорганический полимер со сложной структурой в виде лент шириной 10 нм и длиной 100 нм, соединенных друг с другом молекулами воды, позволяет получить в результате прессования и спекания при температурах 1073-1173 К дисперсно упрочнённый композиционный материал на основе алюминиевой матрицы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

Библиография

1. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. / Санкт-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. СПБ.: ФГБОУВО «СПБГУПТД». 2020. 109 с.

2. Термопластичные материалы и функциональные покрытия: материалы Всероссийской научно-технической конференции. 23 апреля 2019 г. Москва / ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ. 2019. 225 с.

3. Люльевские чтения: материалы одиннадцатой межрегиональной отраслевой научно-технической конференции / АО «ОКБ «Новатор». 20–22 марта 2018 года. Челябинск: Издательский центр ЮУр ГУ. 2018. 154 с.

4. Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, 8 сентября 2021 г. Авт. гос. техн. ун-т, БТИ. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т. 2021. 114 с.

5. Патент РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников.Опубликовано 20.03.2014. Бюл. № 8.

6. Avansi W., Ribeiro C., Leite E.R., Mastelaro V.R. Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions // Crystal Growth & Design. 2009. V. 9. P. 3626–3631.

7. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов Ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 180 с.

8. Zhao I., Wang G., Li X. Intercalation of conducting poly (N-propane sulfonic acid aniline) in V_2O_5 xerogel // I. Appl. Poliener Sci. 2007. V. 103. P. 2569–2574.

9. Lee C.Y., Marshilok A.C., Subraman A., Takeuchi E.S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: the effects of water (n) and sodium (x) content on the electrochemistry of Na(x)V(2)O(5) center dot nH(2)O // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 18047–18054.

10. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Влияние Ca, Ba и V_2O_5 на стабильность оксидной пленки и механизм окисления дисперсного алюминия // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, №. 5. С. 1–6.

11. Okamoto H. Al-V (Aluminum-Vanadium) // J. Phase Equilibrium and Diffusion. 2012. V. 33, N 6. P. 491.

12. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54, № 1. С. 65–71.

13. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, №. 5. С. 70–76.

14. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54, № 1. С. 65–71.

15. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A., Kuznetsov D.K., Shur V.Ya. Investigation of the surface morphology of ASD-4 powder, modified by V_2O_5 // International Journal of Engineering Research & Science. 2018. V. 4, N 4. P. 18–23.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс… канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т. ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т. ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Телефон: 42-25-60,
Voice/fax: +7(495) 3379955
Телетайп: 257245 «Альфа»
E-mail: bsk@kbsu.ru
ОКПО 02069510
ОКОНХ 92110
ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.
ОКОГУ 13240
ОКАТО 83401000000
ОКЭВД 80.30.1
ОКОПФ 72
ОКФС 12
Банковские реквизиты:
Получатель:
ИНН 0711037537/ КПП 072501001
Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)
Банк получателя:
ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика
БИК 048327001
Р/с 40501810100272000002
КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т. ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XII, № 5, 2022

Редактор ***Р.М. Шаутаева***
Компьютерная верстка ***Н.И. Золотаревой***

В печать 20.12.2022. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$.
12,09 усл.п.л. 12,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 24.12.2022.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 412

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок