



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 11, 2023

Химическая физика полимерных материалов

Викулова М.А., Цыганов А.Р., Артюхов Д.И., Гороховский А.В., Горшков Н.В.

Диэлектрические свойства композитов на основе этиленвинилацетата, наполненного голландитоподобным керамическим материалом $K_{1.5}Co_{0.75}Ti_{7.25}O_{16}$ 3

Воробьев А.О., Кульбакин Д.Е., Чистяков С.Г., Митриченко А.Д., Дубиненко Г.Е., Акимченко И.О., Гоголев А.С., Чойнзонов Е.Л., Бузник В.М., Больбасов Е.Н.

Влияние внутренней микроархитектуры на форму индивидуальных имплантатов, изготовленных из сополимера винилиденфторида методом 3D-печати при высокотемпературной кристаллизации 9

Вяткина М.А., Горбаткина Ю.А., Петрова Т.В., Солодилов В.И.

Становление адгезионной прочности систем эпоксиангидридная матрица – волокно 16

Игнатъева Л.Н., Машенко В.А., Горбенко О.М., Бузник В.М.

Низкомолекулярные фторполимеры. Строение, термические свойства 23

Кириллов В.Е., Юрков Г.Ю., Коробов М.С., Воронов А.С., Солодилов В.И., Бузник В.М.

Композиционные материалы на основе микрогранул политетрафторэтилена и никельсодержащих наночастиц: синтез, состав, магнитные свойства 39

Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Аладышев А.М.

Двухстадийный синтез реакторных гетерофазных термоэластопластов на основе полипропилена 48

Морозов Е.В., Ильичев А.В., Бузник В.М.

Исследование водопоглощения полимерных композиционных материалов, подверженных механическому и температурному воздействиям, методом магнитно-резонансной томографии 54

Наумов А.Г., Сырбу С.А., Таратанов Н.А.

Влияние специфики формирования полимерной оболочки микрокапсулы с ядром озонсодержащего соединения на стойкостные показатели инструмента при лезвийном резании 63

Роговина С.З., Гасымов М.М., Ломакин С.М., Кузнецова О.П., Шевченко В.Г., Арбузов А.А., Берлин А.А.

Полимерные композиты на основе полилактида, содержащие наноразмерные углеродные наполнители различной природы 70

Фионов А.С., Колесов В.В., Фионова В.А., Таратанов Н.А., Голованов Е.В., Джангуразов Э.Б., Бештоев Б.З., Воронов А.С., Юрков Г.Ю.

Оптические спектры композиционных материалов на основе молибденсодержащих наночастиц и полиэтилена высокого давления 79

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА, НАПОЛНЕННОГО ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ $K_{1.5}Co_{0.75}Ti_{7.25}O_{16}$

© 2023 г. М. А. Викулова¹, А. Р. Цыганов¹, Д. И. Артюхов¹, А. В. Гороховский^{1, *}, Н. В. Горшков¹

¹Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

*E-mail: algo54@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;

после доработки 10.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

В качестве перспективных материалов для компонентов электронных устройств в работе получены и исследованы полимер-матричные композиты на основе этиленвинилацетата и твердого раствора состава $K_xCo_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой ($KCoTO(H)$). Синтез наполнителя осуществлен путем модифицирования рентгеноаморфного соединения полититаната калия $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 4.3$) в растворе $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в щелочных условиях с последующей температурной обработкой при $900^\circ C$. Структура синтезированного материала и морфология частиц исследованы методами рентгеновского фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии соответственно. Введение $KCoTO(H)$ в полимерную матрицу этиленвинилацетата проведено посредством смешения предварительно приготовленного раствора полимера и дисперсии порошка-наполнителя в соответствующем растворителе в количествах 10, 20, 30, 40 и 50 об.%. Методом импедансной спектроскопии исследовано частотное поведение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости полученных композитов. Установлено, что увеличение содержания $KCoTO(H)$ в составе композита способствует росту исследованных диэлектрических характеристик относительно чистой полимерной матрицы этиленвинилацетата во всем частотном диапазоне 0.1 кГц–1 МГц.

Ключевые слова: полимерные композиты, голландитоподобная структура, титанат калия, допирование кобальтом, диэлектрические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110092, **EDN:** PZVQJA

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиционные материалы, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью и небольшими диэлектрическими потерями, очень перспективны для широкого применения в качестве материалов различных компонентов электронных устройств, таких как датчики и преобразователи, элементы накопления энергии, имплантируемые устройства и др. [1–4]. Полимерные композиты, как правило, представляют собой полимерную матрицу, в объеме которой равномерно диспергированы частицы наполнителя. Преимуществами использования полимерных материалов при производстве компонентов электронных устройств являются, прежде всего, высокая гибкость, химическая стабильность и возможность их легкого формования в детали различной формы и объема. Однако диэлектрическая проницаемость поли-

меров имеет очень низкие значения, что значительно сокращает область их применения [5–7]. В связи с этим для увеличения диэлектрической проницаемости полимерных матриц используют различные электропроводящие и/или керамические наполнители [8–15]. Такой подход позволяет добиться улучшения диэлектрических свойств композитов при одновременном сохранении желаемых механических свойств.

В качестве керамических наполнителей для различных полимерных матриц традиционно используются материалы, имеющие высокие значения диэлектрической проницаемости, такие как $BaTiO_3$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и др. [16–20]. В полимеры обычно вводят несколько десятков объемных процентов неорганических наполнителей, что часто вызывает увеличение величин относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композита. Это связано

с тем, что керамические наполнители по своей природе имеют более высокую диэлектрическую проницаемость по сравнению с полимерными матрицами и способствуют возникновению межфазной поляризации Максвелла–Вагнера. Помимо широко изученных, перспективными керамическими наполнителями с высокой диэлектрической проницаемостью могут выступать твердые растворы состава $K_xMe_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой [21–23]. Как показано в наших предыдущих работах, данный тип наполнителей составов $K_{1.53}(Cu_{0.76}Ti_{7.24})O_{16}$, $K_{1.6}(Fe_{1.6}Ti_{6.4})O_{16}$, $K_{1.6}(Ni_{0.8}Ti_{7.2})O_{16}$ может обеспечивать эффективное увеличение диэлектрической проницаемости композитов на основе полимерных матриц, таких как ПММА, ПВДФ, ПТФЭ, эпоксидная смола [24–26]. Следует отметить, что керамика с голландитоподобной структурой имеет хорошую совместимость с различными полимерными матрицами, что позволяет получать композиты с их участием без химического модифицирования поверхности наполнителя.

Этиленвинилацетат (ЭВА) представляет собой сополимер мономеров этилена и винилацетата. В зависимости от содержания винилацетата кристалличность и, следовательно, свойства ЭВА могут значительно меняться. Этиленвинилацетат находит широкое применение в современной промышленности благодаря своим отличным механическим и физическим свойствам. Помимо этого, широкий набор функциональных свойств и возможность их регулирования путем введения наполнителей делает ЭВА перспективным для применения в производстве компонентов электронных устройств [27–29].

Цель данного исследования – синтез монофазного твердого раствора состава $K_xCo_yTi_{8-y}O_{16}$ с голландитоподобной структурой, а также получение композитов на основе этиленвинилацетата с различным содержанием керамического наполнителя и исследование их диэлектрических свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез KCoTO(H)

В качестве исходных материалов, используемых для синтеза голландитоподобного твердого раствора системы K_2O-TiO_2-CoO , брали аморфный полтитанат калия (ПТК), полученный по методике, изложенной в работе [26], $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ 4462-78) и КОН (ГОСТ 24363-80). Голландитоподобный титанат калия, допированный ионами Co^{2+} , получали путем модифицирования порошка ПТК в растворе $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ с последующей термической обработкой. Для этого к водной

дисперсии ПТК с концентрацией, равной 1%, находящейся при постоянном перемешивании, добавляли 0.006 моль $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0.5н раствор КОН до pH 11. После перемешивания полученной смеси в течение 2 ч осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100°C. Далее полученный порошок модифицированного ПТК подвергали высокотемпературной обработке в муфельной печи при температуре 900°C в течение 2 ч при скорости нагрева 20°C/мин.

Методика получения композитов

Для получения полимер-матричных композитов предварительно готовили раствор сополимера ЭВА в толуоле. Соответствующее количество наполнителя KCoTO(H) диспергировали в толуоле и обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем смешивали полимерные растворы и дисперсии KCoTO(H). Полученные смеси перемешивали в течение 2 ч для равномерного диспергирования наполнителя и разливали на фторопластовую подложку. Растворители удаляли путем высушивания в вакуумном шкафу при температуре 60°C до прекращения потери массы. Высушенные пленки формовали в диски диаметром 12 мм и толщиной 0.5 мм методом горячего прессования при давлении 5 МПа и температуре 160°C в течение 30 мин. Таким образом получали образцы композитов KCoTO(H)/ЭВА с объемным содержанием наполнителя в диапазоне 10–50 об.%. Количество наполнителя рассчитывали с учетом того, что теоретические плотности KCoTO(H) и ЭВА равны 3.826 и 0.931 г/см³ соответственно. Для проведения импедансных измерений обе стороны дисков изготовленных композитов покрывали серебросодержащим клеем и высушивали при 100°C.

Методы исследования

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) синтезированного KCoTO(H) проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием CuK_{α} -излучения, $\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ-70^\circ$, скорость сканирования – 2 град/мин. Исследование морфологии частиц KCoTO(H) осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Explorer (ASPEX, США). Исследование диэлектрических свойств полимер-матричных композитов проводили с помощью импедансметра Alpha-A (Novocontrol Technologies, Германия) в диапазоне частот от 0.1 кГц до 1 МГц при комнатной температуре.

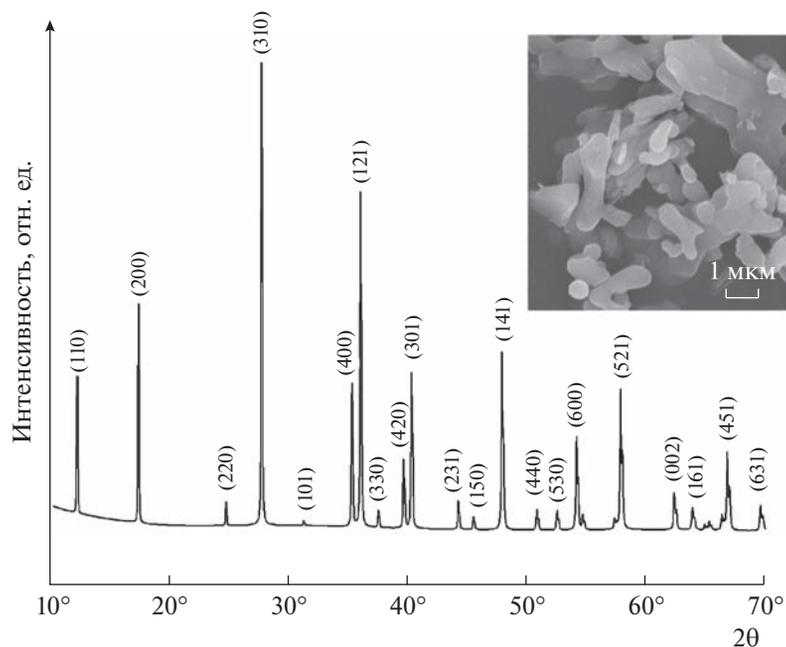


Рис. 1. Дифрактограмма и электронная микрофотография образца порошка KCoTO(H).

Морфология и структура KCoTO(H)

Состав и структура синтезированного керамического наполнителя подтверждены методом РФА. На рентгеновской дифрактограмме образца KCoTO(H) (рис. 1) наблюдаются узкие дифракционные рефлексы высокой интенсивности, относящиеся к кристаллической фазе титаната калия со структурой голландита $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{16}$. Таким образом, обработка аморфного ПТК в растворе сульфата кобальта(II) и последующая температурная обработка обеспечивают получение монофазного порошка титаната калия, допированного кобальтом, состава $\text{K}_x\text{Co}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ (KCoTO(H)) с голландитоподобной структурой. Структурные уточнения, выполненные методом Ритвельда с использованием программного обеспечения General structure analysis system (пространственная группа $I4/m$, ICDD 77-0990), позволяют с высокой точностью рассчитать параметры кристаллической решетки в тетрагональной системе, которые составляют $a = 10.1429 \text{ \AA}$ и $c = 2.9734 \text{ \AA}$.

Частицы KCoTO(H) характеризуются неопределенной морфологией, близкой к стержневидной. Средний размер частиц, оцененный по электронной микрофотографии, составляет $\sim 3 \text{ мкм}$ в длину и $< 1 \text{ мкм}$ в толщину. На изображении поверхности образца видно, что частицы склонны к агрегации (рис. 1).

Диэлектрические свойства полимер-матричных композитов

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композитов состава KCoTO(H)/ЭВА с различным содержанием керамического наполнителя KCoTO(H) представлены на рис. 2. Чистая матрица ЭВА имеет диэлектрическую проницаемость $\epsilon' \approx 4.5$ на частоте 1 кГц, которая незначительно снижается при увеличении частоты внешнего электрического поля. Относительно высокая диэлектрическая проницаемость ЭВА и ее частотная зависимость главным образом связаны с тем, что ЭВА является полярным полимером, в котором ориентационная поляризация вносит основной вклад в общую поляризацию [30]. Такая особенность исследуемого полимера обусловлена присутствием диполей (ацетата), соединенных с полимерными цепями, которые являются химическим компонентом полимера. Добавление в состав полимерной матрицы керамического наполнителя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости. Кроме того, при увеличении объемной доли KCoTO(H) частотная зависимость диэлектрической проницаемости становится более выраженной. Величина ϵ увеличивается с концентрацией наполнителя из-за высокой диэлектрической проницаемости голландитоподобной керамики. Так, при увеличении содержания наполнителя от 10 до 50 об.% значение диэлектрической проницаемости возрастает от 7.6 до 132 ед. на частоте 1 кГц, в то же

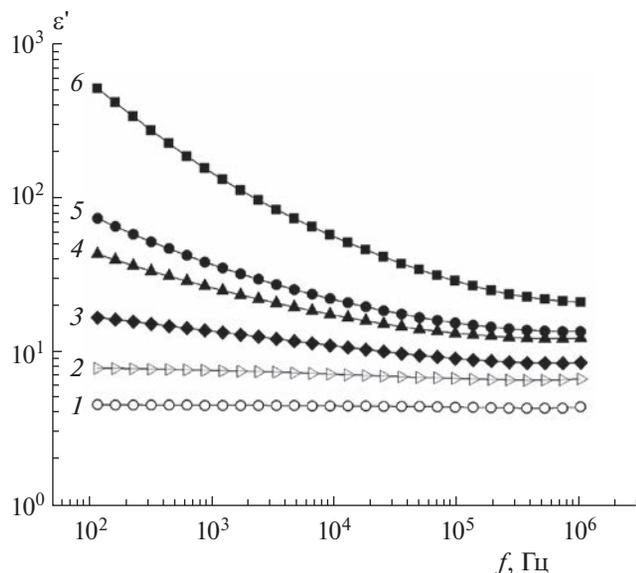


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композитов КСсОТс(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

время на частоте 1 МГц эта величина возрастает от 6.8 до 21, соответственно. Сильная частотная зависимость ϵ полученных композитов при увеличении доли наполнителя обусловлена сильной поляризацией КСсОТс(Н) на низких частотах и межфазной поляризацией между частицами КСсОТс(Н) и полимерной матрицей ЭВА. Межфазная поляризация обычно усиливается при уменьшении частоты внешнего поля, а увеличение содержания наполнителя КСсОТс(Н) способствует росту площади поверхности раздела и еще больше усиливает межфазную поляризацию, что приводит к высокой диэлектрической проницаемости композитных пленок на низких частотах. Помимо увеличения диэлектрической проницаемости, межфазная поляризация на низких частотах приводит к более высоким диэлектрическим потерям.

Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации наполнителя более 20 об. % наблюдается снижение диэлектрических потерь образцов композитов при увеличении частоты. При увеличении содержания наполнителя диэлектрические потери полимер-матричных композитов на основе ЭВА возрастают. На частоте 1 кГц диэлектрические потери чистой матрицы ЭВА равны 0.006 и увеличиваются до значения 2.453 при добавлении 50 об. % КСсОТс(Н). На частоте 1 МГц диэлектрические потери значительно ниже и равны 0.005 и 0.210 для исходной матрицы ЭВА и композита с 50 об. % КСсОТс(Н) соответственно. Такое поведение зависимости тангенса диэлектрических по-

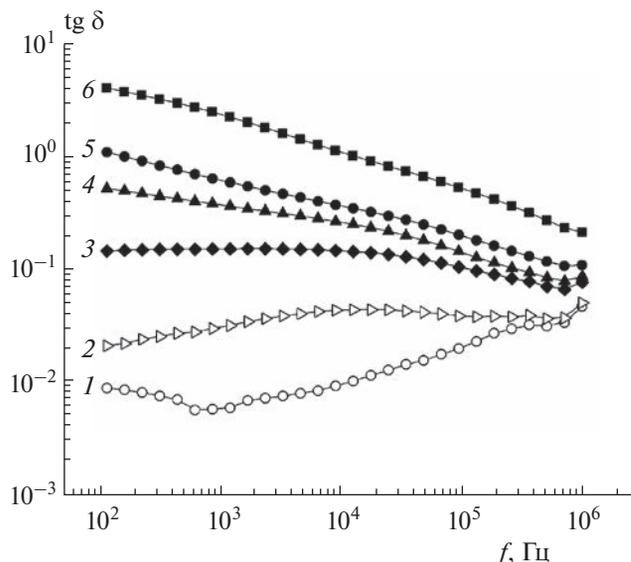


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композитов КСсОТс(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

терь может быть объяснено влиянием нескольких факторов, таких как эффект поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса и проводимостью для постоянного тока [31, 32]. Другим словами, низкочастотные явления представляют собой комбинацию медленной диэлектрической дисперсии с релаксацией проводимости, которая в основном определяется движением некомпенсированных зарядов, расположенных на границах раздела фаз. Межфазными структурами в данных композитах могут выступать границы раздела фаз полимер/наполнитель; границы, разделяющие аморфную и кристаллическую фазы матрицы ЭВА и границы раздела полимер/воздух, являющиеся следствием возникновения пористости. Таким образом, в низкочастотной области на диэлектрические свойства оказывают влияние природа, состав и качество распределения наполнителя.

Значения проводимости композитов увеличиваются примерно на один порядок как в высокочастотной, так и в низкочастотной областях по сравнению с чистой матрицей ЭВА, и снижаются при уменьшении частоты внешнего электрического поля (рис. 4). Исключением является композит с максимальной долей наполнителя 50 об. %, для которого наблюдаются стабильные значения проводимости $\sigma_{dc} = 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ на частотах < 1 кГц. Из-за релаксации проводимости данный композит также демонстрирует самые высокие низкочастотные диэлектрические потери. На частотах > 1 кГц зависимость электропроводности переменного тока от частоты одинакова для

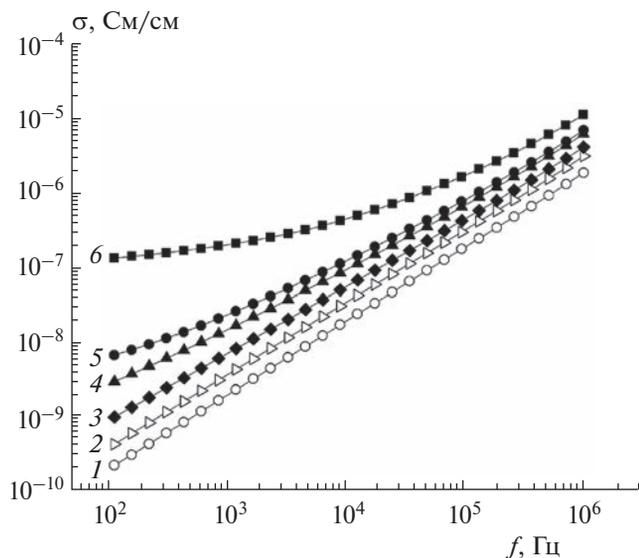


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости композитов КСоТО(Н)/ЭВА с различным объемным содержанием наполнителя, об. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50.

всех композитов. Кроме того, для всех композитов на частотах >1 кГц проводимость резко возрастает с увеличением частоты в соответствии с законом Джоншера [33, 34].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимер-матричные композиты на основе полимерной матрицы ЭВА с 10, 20, 30, 40 и 50 об. % добавки титаната калия, допированного кобальтом, с голландитоподобной структурой изготовлены путем смешения полимерного раствора и дисперсии наполнителя в толуоле, вакуумного высушивания и горячего прессования. Керамический наполнитель синтезирован по уникальной растворной технологии, основанной на использовании в качестве прекурсоров рентгеноаморфного полититаната калия $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 4.3$) и водного раствора $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Структура кобальтсодержащего голландита, подтвержденная методом рентгеновского фазового анализа, сформировалась в результате температурной обработки при $900^\circ C$ модифицированного полититаната калия. Стержневидная морфология и размер частиц наполнителя (не более 3 мкм в длину и 1 мкм в толщину) оценены по сканирующей электронной микрофотографии с целью прогнозирования эффективности его распределения в полимерной матрице. Показано влияние двух факторов на изменение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости) полимер-матричных ком-

позитов, а именно – концентрации КСоТО(Н) и частоты. Увеличение объемной доли наполнителя до 50 об. % в составе композитов на основе ЭВА приводит к росту ϵ до 132, $\text{tg } \delta$ до 2.21, σ до $1.35 \cdot 10^{-7}$ См \cdot см $^{-1}$ на $f = 1$ кГц и ϵ до 21, $\text{tg } \delta$ до 0.21, σ до $1.15 \cdot 10^{-5}$ См \cdot см $^{-1}$ на $f = 1$ МГц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант № 19-73-10133, <https://rscf.ru/en/project/19-73-10133/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu H., Zhuo F., Qiao H. et al. // Energy Environ. Mater. 2022. V. 5. № 2. P. 486.
2. Esmaili P., Azdast T., Doniavi A. // J. Polym. Res. 2022. V. 29. № 11. Article 465.
3. Fan B., Zhou M., Zhang C. et al. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 97. P. 101143.
4. Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 83.
5. Shanmugasundram H.P.P.V., Jayamani E., Soon K.H. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2022. V. 157. Issue C.
6. Мясоедова В.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 83.
7. Залепугин Д.Ю., Тилкунова Н.А., Чернышова И.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 11.
8. Raja J.G., Ahamed M.B., Hussain C.M. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2022. V. 33. № 29. P. 22883.
9. Tan W.K., Matsubara Y., Yokoi A. et al. // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. № 4. P. 103528.
10. Kim G.H., Moon Y.I., Jung J.K. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 1. P. 155.
11. Hu C., Zhang H., Neate N. et al. // Ibid. № 18. P. 2583.
12. Liu Y., Li L., Shi J. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 373. P. 642.
13. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П., Бабенко С.Д. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60.
14. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
15. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
16. Ou J., Chen Y., Zhao J. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 20. P. 4328.
17. Deng Q., Huang Y., Chen B. et al. // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 632. P. 127763.
18. Bu Q., Hu J., Xiang B. et al. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 147. P. 111632.
19. Zhou Y., Liu Q., Chen F. et al. // Ceram. Intern. 2021. V. 47. № 4. P. 5112.
20. Laarsi H.A., Fasquelle D., Tachafine A. // J. Electron. Mater. 2021. V. 50. № 3. P. 1132.
21. Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Y., Morozov N.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 8. P. 1132.
22. Morozov N.A., Sinel'shchikova O.Y., Besprozvannykh N.V. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 642.

23. *Morozov N.A., Sinelshchikova O.Y., Besprozyannykh N.V. et al. // Ibid № 5. P. 481.*
24. *Tsyganov A., Vikulova M., Artyukhov D. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 19. P. 4010.*
25. *Vikulova M., Nikityuk T., Artyukhov D. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 3. P. 448.*
26. *Vikulova M., Tsyganov A., Bainyashev A. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 40. P. 51168.*
27. *Zhang R., Li L., Long S. et al. // Ceram. Intern. 2021. V. 47. № 15. P. 22155.*
28. *Jena D.P., Mohanty B., Parida R.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122527.*
29. *Jena D.P., Anwar S., Parida R.K. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2021. V. 32. № 6. P. 8081.*
30. *Mujal-Rosas R., Marin-Genesca M., Ballart-Prunell J. // Sci. Eng. Compos. Mater. 2015. V. 22. № 3. P. 231.*
31. *Das S., Achary P.G.R., Nayak N.C. et al. // Polym. Compos. 2016. V. 37. № 12. P. 3398.*
32. *Anithakumari P., Mandal B.P., Abdelhamid E. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 19. P. 16073.*
33. *Jin Y., Xia N., Gerhardt R.A. // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 407.*
34. *Ou R., Gupta S., Parker C.A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 45. P. 22365.*

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ МИКРОАРХИТЕКТУРЫ НА ФОРМУ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2023 г. А. О. Воробьев¹, Д. Е. Кульбакин², С. Г. Чистяков¹,
А. Д. Митриченко², Г. Е. Дубиненко¹, И. О. Акимченко¹, А. С. Гоголев¹,
Е. Л. Чойнзонов², В. М. Бузник³, Е. Н. Ботьбасов^{1,4,*}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Научно-исследовательский институт онкологии Томского национального исследовательского медицинского центра Российской академии наук, Томск, Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴Институт оптики атмосферы им. академика В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

*E-mail: Ftoroplast@tpu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;

после доработки 13.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Эффективность индивидуальных полимерных имплантатов, используемых для реконструкции обширных дефектов лица у больных онкологического профиля, в значительной степени определяется внутренней архитектурой имплантата. В свою очередь, при кристаллизации от архитектуры имплантата зависят структура и форма имплантата как на микро, так и макроуровнях. В настоящем исследовании изучалась взаимосвязь между внутренней архитектурой (структура с трижды периодичной минимальной поверхностью (гироид), куб, сетка и соты) изменением формы индивидуальных имплантатов, изготовленных методом 3D-печати из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом после их кристаллизации при постоянной плотности заполнения. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что кристаллизация приводит к перестройке кристаллической структуры имплантата и его обогащению электрически активными (сегнетоэлектрическими) кристаллическими фазами. Выбор типа внутренней архитектуры влияет на изменение формы имплантата после кристаллизации. Методом компьютерной томографии показано, что структуры с трижды периодичной минимальной поверхностью обеспечивают минимальную деформацию формы имплантата в процессе кристаллизации, что делает такие структуры оптимальными при изготовлении имплантатов для замещения костных дефектов скулоорбитального комплекса.

Ключевые слова: 3D-печать, индивидуальные имплантаты, сополимер, винилиденфторид, тетрафторэтилен.

DOI: 10.31857/S0207401X23110109, EDN: VDJXMX

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время хирургический метод лечения онкологических патологий твердых и мягких тканей в области головы и шеи является основным в современной клинической практике. Стратегия хирургического вмешательства в эту анатомическую область предполагает удаление опухоли и окружающих тканей с их последующим замещением индивидуальным имплантатом, что обеспечивает не только функциональный, но и эстетический результат подобного хирургического вмешательства [1]. Дизайн микроархитектуры имплантата имеет важное значение для достиже-

ния желаемого набора физических, механических и биологических свойств, что в конечном итоге определяет успех или неудачу хирургического вмешательства.

Сегодня 3D-печать сложных полимерных структур методом послойного наплавления (fused deposition modeling (FDM)) становится важным инструментом в создании эффективных имплантатов благодаря широким возможностям управления дизайном микроархитектуры имплантата, доступности технологического оборудования, высокой производительности, низкой стоимости печати, высокому пространственному разреше-

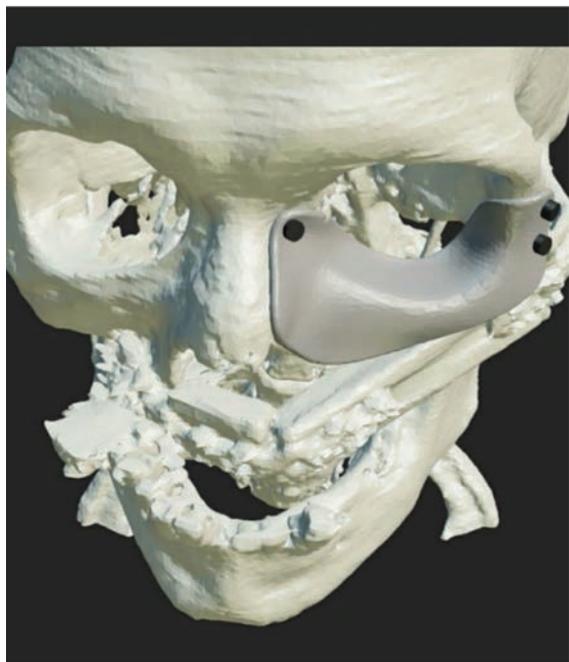


Рис. 1. Компьютерная модель индивидуального имплантата.

нию и наличию достаточно широкого спектра материалов (см., например) [2–4].

Одним из перспективных отечественных полимерных материалов для изготовления индивидуальных имплантатов по технологии FDM является сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ–ТеФЭ). Полимер способен перерабатываться из расплава, обладает высокой прочностью и биосовместимостью [5]. Уникальная особенность сополимера ВДФ–ТеФЭ – способность формировать сегнето- и пьезоэлектрические кристаллические фазы даже при кристаллизации из расплава [6], что может быть использовано не только для улучшения интеграции имплантата с окружающими тканями, но и для активного управления процессами регенерации поврежденных тканей [7].

Известно, что воздействие повышенных температур и давления на сополимер ВДФ–ТеФЭ позволяет провести перекристаллизацию полимерного материала, увеличив содержание наиболее электрически активной полярной β -фазы, и тем самым улучшить пьезоэлектрические свойства полимерного материала [8, 9]. Однако процесс интенсивной перестройки кристаллической структуры сополимера ВДФ–ТеФЭ сопровождается усадкой [10], что может вызывать не только изменения микроархитектоники имплантата, но и привести к значительным изменениям его формы. Последнее обстоятельство не только существенно затруднит “подгонку” имплантата под тканевое ложе в ходе операции, но и отрицатель-

но скажется на интеграции имплантата с тканями в послеоперационном периоде.

В настоящее время вопросы изучения влияния микроархитектоники индивидуальных имплантатов, изготовленных на основе сополимера ВДФ–ТеФЭ, на изменение формы в условиях кристаллизации при повышенных температурах и давлениях не исследованы. Это обстоятельство ограничивает выбор способов улучшения пьезоэлектрических свойств индивидуальных имплантатов на основе сополимера ВДФ–ТеФЭ, изготовленных методом 3D-печати, и затрудняет их использование в широкой клинической практике, что определяет актуальность и основную цель настоящего исследования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований на основе данных компьютерной томографии пациента, выполненной с использованием прибора Somatom Emotion 6 производства компании Siemens (Germany) была изготовлена 3D-модель имплантата глазницы (рис. 1) с использованием программы автоматизированного проектирования Blender (Blender Foundation, Netherlands).

В процессе изготовления индивидуальных имплантатов методом 3D-печати использовали филамент диаметром 1.75 мм, изготовленный из сополимера ВДФ–ТеФЭ путем экструзии на одношнековом экструдере Filabot EX2 (Filabot, USA). При получении филамента использовались следующие параметры: температура – 210°C, скорость экструзии – 10 см/мин, диаметр сопла – 1.5 мм. 3D-Печать имплантатов осуществляли с использованием 3D-принтера Picaso Designer X Pro (Picaso, Россия). Параметры печати: диаметр сопла – 0.3 мм, температура сопла – 210°C, температура стола – 125°C, скорость печати – 10 мм/с, высота слоя – 250 мкм, плотность заполнения – 70%. Для проведения исследований были подготовлены индивидуальные имплантаты с четырьмя типами внутренней микроархитектоники: соты, куб, сетка и структура с трижды периодичной минимальной поверхностью – гироид (рис. 2).

Для изучения влияния микроархитектоники на изменение формы имплантата в условиях кристаллизации при повышенной температуре и давлении было подготовлено две группы изделий. Первая группа – контрольная. Имплантаты этой группы не подвергались кристаллизации. Вторая группа – исследуемая. Имплантаты этой группы подвергались воздействию температуры 120°C при давлении 2 атм в течение 40 мин. Изменение степени кристалличности в процессе кристаллизации (ΔX_c), температуру Кюри (T_c), температуру плавления (T_m) и энтальпию плавления (ΔH_m) об-

разцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием калориметра Phoenix 204 F1, (Netzsch, Germany). Измерения проводили в атмосфере аргона чистотой 99.99% при скорости нагрева образца $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 20 до 250°C .

Внутреннюю микроархитектуру индивидуальных имплантатов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-6000 производства компании JEOL (Japan). Для оценки влияния кристаллизации на изменение микроархитектуры имплантата с помощью программного комплекса ImageJ (National Institutes of Health, USA) для каждого типа внутренней микроархитектуры были измерены: диаметр линии — d , толщина линии — D и угол между линиями — φ .

Изучение влияния кристаллизации на изменение формы имплантатов в зависимости от типа внутренней микроархитектуры проводили методом компьютерной томографии (КТ) с использованием рентгеновского микротомографа uCTom 130.005, разработанного в Международной научно-образовательной лаборатории “Рентгеновская оптика” Томского политехнического университета. Исследования проводили при следующих параметрах: ускоряющее напряжение — 130 кВ, ток анода — 50 мкА, расстояние от источника до детектора — 493 мм, расстояние от источника до объекта — 327 мм, коэффициент увеличения объекта — 1.5 . Сканирование образцов проводили по протоколу полного вращения на 360° с шагом 0.2° . Полученные проекции объекта реконструировали алгоритмом обратного проецирования Фельдкампа. Визуализацию и сравнение геометрических размеров образцов до и после кристаллизации выполняли в программе VGSTUDIO MAX 3.4 (Volume Graphics, USA).

Статистическую обработку полученных данных проводили в программе Prism (GraphPad, USA). Критерий Крускала–Уоллиса использовали для оценки достоверных различий размеров кристаллитов исследуемых образцов. Достоверными считали различия при уровне значимости $p < 0.05$ для обоих тестов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные термограммы полимерного материала имплантата до и после кристаллизации представлены на рис. 3. На термограмме 3D-формы до кристаллизации, при температуре 157.2°C наблюдается один интенсивный эндотермический пик, соответствующий плавлению сополимера ВДФ–ТеФЭ. Энтальпия плавления составляет (24.5 ± 0.2) Дж/г. На термограмме образцов после кристаллизации наблюдается два эндотермических пика. Первый пик в районе 141.2°C соответствует

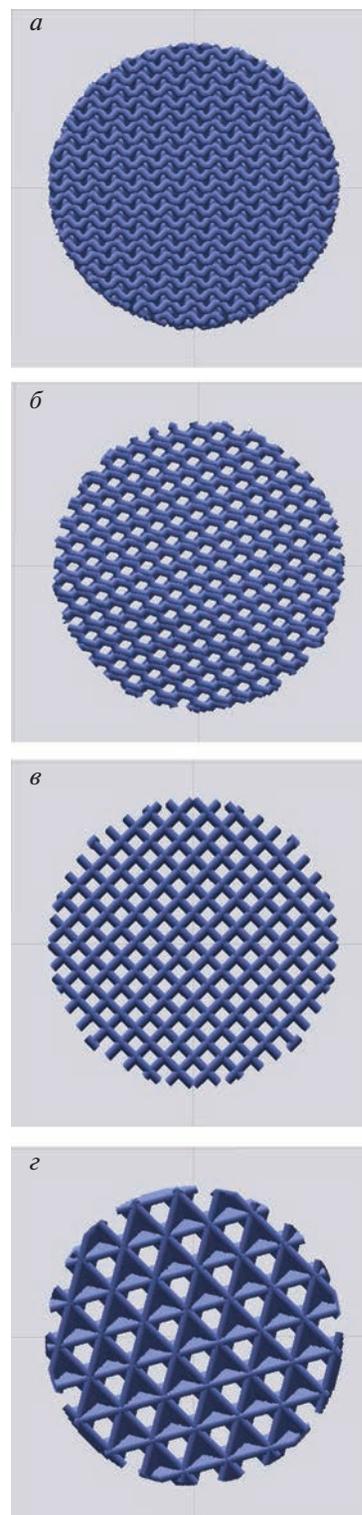


Рис. 2. 3D-Модели внутренней архитектуры индивидуальных имплантатов: а — гироид, б — соты, в — сетка, г — куб.

переходу Кюри в сополимере ВДФ–ТеФЭ, второй, в области 158.2°C , соответствует плавлению сополимера ВДФ–ТеФЭ. Энтальпия плавления

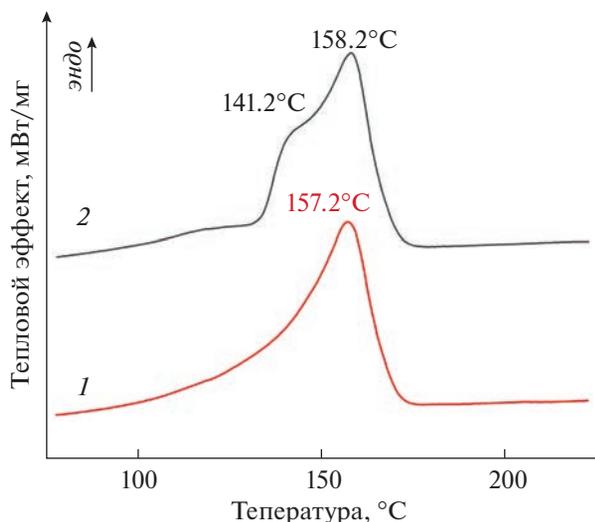


Рис. 3. Термограммы, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии: 1 – до кристаллизации, 2 – после кристаллизации.

образца после кристаллизации составила ($33.5 \pm \pm 0.2$) Дж/г, что соответствует увеличению степени кристалличности образца на 25% по сравнению с образцом до кристаллизации. Полученные результаты свидетельствуют о перестройке кристаллической структуры сополимера ВДФ–ТеФЭ в процессе кристаллизации и обогащению состава электрически активной β -фазой [11, 12].

Фотографии индивидуальных имплантатов глазницы, изготовленных из сополимера ВДФ–ТеФЭ методом FDM, с различной внутренней ар-

хитектурой до и после процедуры кристаллизации представлены на рис. 4. Имплантаты до кристаллизации полупрозрачны, имеют желтоватый оттенок, что характерно для сополимера ВДФ–ТеФЭ. После кристаллизации имплантаты приобрели белый цвет. Изменение цвета подтверждает, что кристаллическая структура полимерного материала имплантата в процессе кристаллизации перестраивается. При этом изменений, видимых невооруженным глазом (разрывов, существенных деформаций и т.д.) в процессе кристаллизации имплантатов не обнаружено. Они сохраняли свою целостность вне зависимости от типа внутренней архитектуры.

На рис. 5 показаны полученные методом СЭМ изображения разных типов внутренней архитектуры имплантата до и после кристаллизации. Полученные результаты свидетельствуют о том, что каждый тип внутренней архитектуры заполнения отличается от других системой взаимосвязанных пор. Высокое качество печати подтверждается отсутствием на поверхности дефектов в виде пустот, пузырей и трещин. Кристаллизация образцов приводит к незначительному изменению размера D – не более чем на 3% для внутренней архитектуры типа гироид, сетка и соты. В то же время величина углов ϕ между растрами в процессе кристаллизации для внутренней архитектуры типа сетка и куб уменьшилась на 10% (рис. 5).

На рис. 6 представлены полученные методом КТ изображения индивидуального имплантата глазницы в зависимости от внутренней архитектуры (рис. 6, изображения 1) и профили соответ-

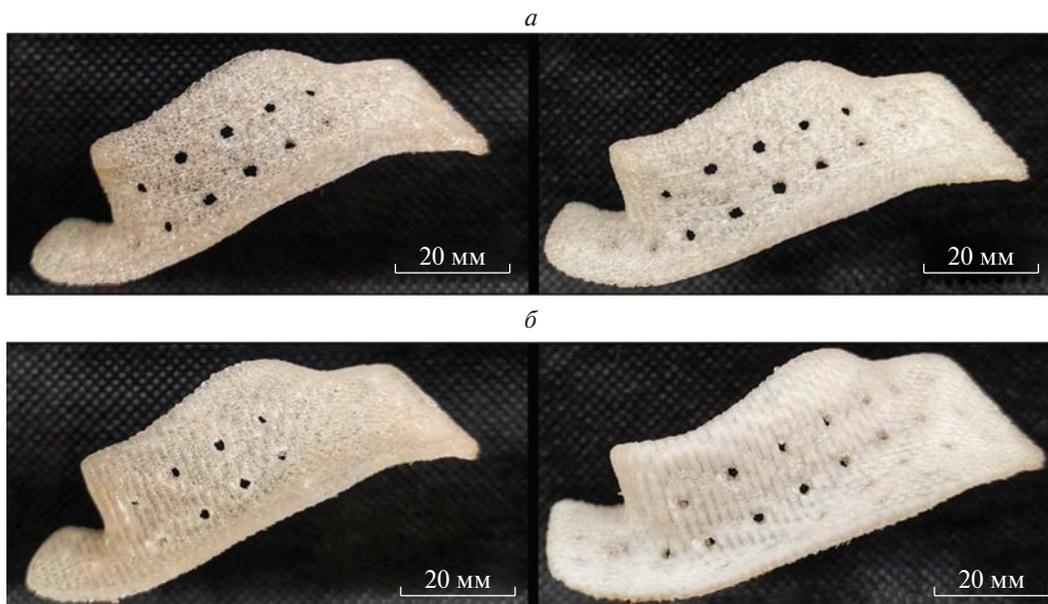


Рис. 4. Изображение индивидуального имплантата глазницы, изготовленного из сополимера ВДФ–ТеФЭ методом FDM: слева – до кристаллизации, справа – после кристаллизации; а – гироид, б – соты.

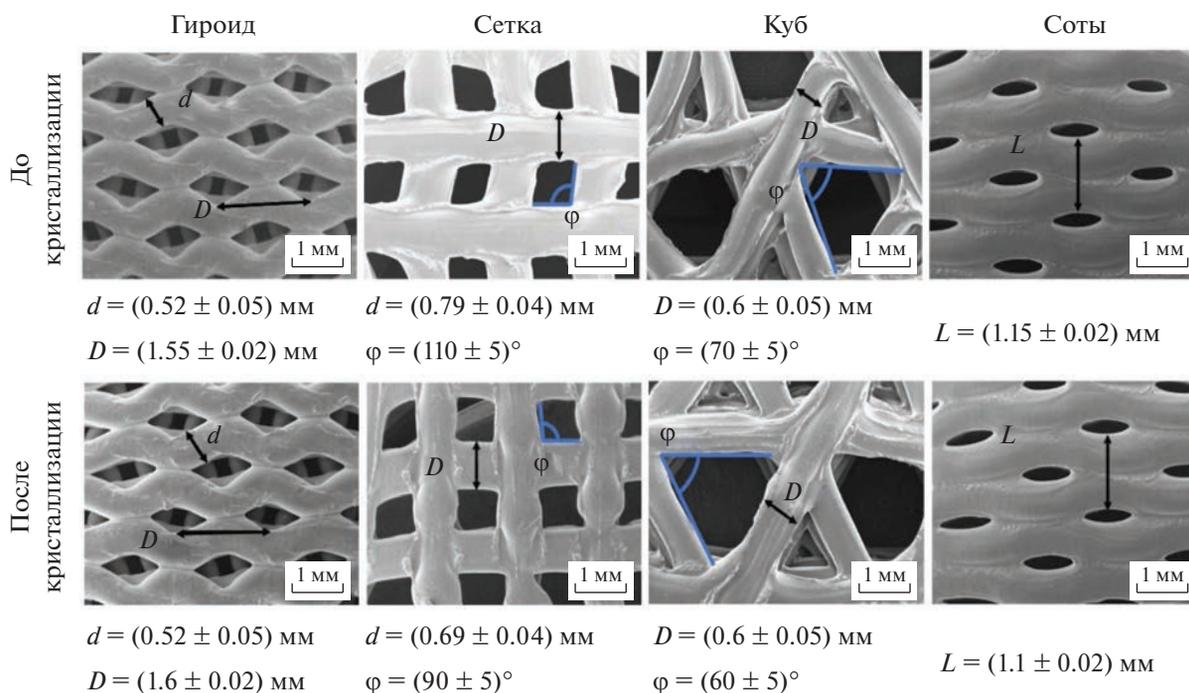


Рис. 5. Полученные методом СЭМ изображения внутренней архитектуры индивидуальных имплантатов, изготовленных методом FDM до и после кристаллизации.

ствующих сечений на плоскости XYZ (рис. 6, изображения 2–4) до и после кристаллизации имплантата. Серая масса в белом контуре – профили сечений имплантата до кристаллизации. Красный (внешний) контур – профили сечений имплантата после кристаллизации.

Исследование индивидуальных имплантатов глазницы методом КТ продемонстрировало, что процесс кристаллизации влияет на форму имплантата, однако наблюдаемые изменения формы не являются существенными. Отклонение формы имплантата после кристаллизации от исходных параметров достигают максимальных значений по периферии имплантата; при этом в центральной его части изменения минимальны. В табл. 1 представлены значения регистрируемых отклонений от исходной формы имплантата с разной внутренней архитектурой после кристаллизации.

Наибольшей деформации подвержен имплантат с внутренней архитектурой типа куб. Так, регистрируемые отклонения формы имплантата после кристаллизации от исходных параметров достигают максимальных значений по периферии имплантата: до 1 и 1.7 мм слева и справа соответственно. При этом в центральной части имплантата изменения минимальны. Максимальные отклонения формы имплантата от начального значения составляют порядка 0.2 мм.

Под воздействием высокой температуры и давления в процессе кристаллизации меньше всего деформируется имплантат с внутренней архитектурой типа гироид, так как регистрируемые отклонения формы имплантата после кристаллизации от исходных величин достигают максимальных значений по периферии имплантата: слева – до 0.8 мм и справа до 1.1 мм. При этом в центральной части имплантата изменения минимальны. Максимальное значение отклонения

Таблица 1. Значения периферийных отклонений от исходной формы имплантатов с разной внутренней архитектурой

Внутренняя архитектура имплантата	Значения отклонений от исходной формы имплантата после кристаллизации, мм		
	слева	в центре	справа
Гироид	0.7 ± 0.2	0.1 ± 0.05	0.8 ± 0.1
Куб	1.4 ± 0.3	0.3 ± 0.2	1.7 ± 0.2
Сетка	1.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	1.14 ± 0.2
Соты	1.2 ± 0.2	0.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1

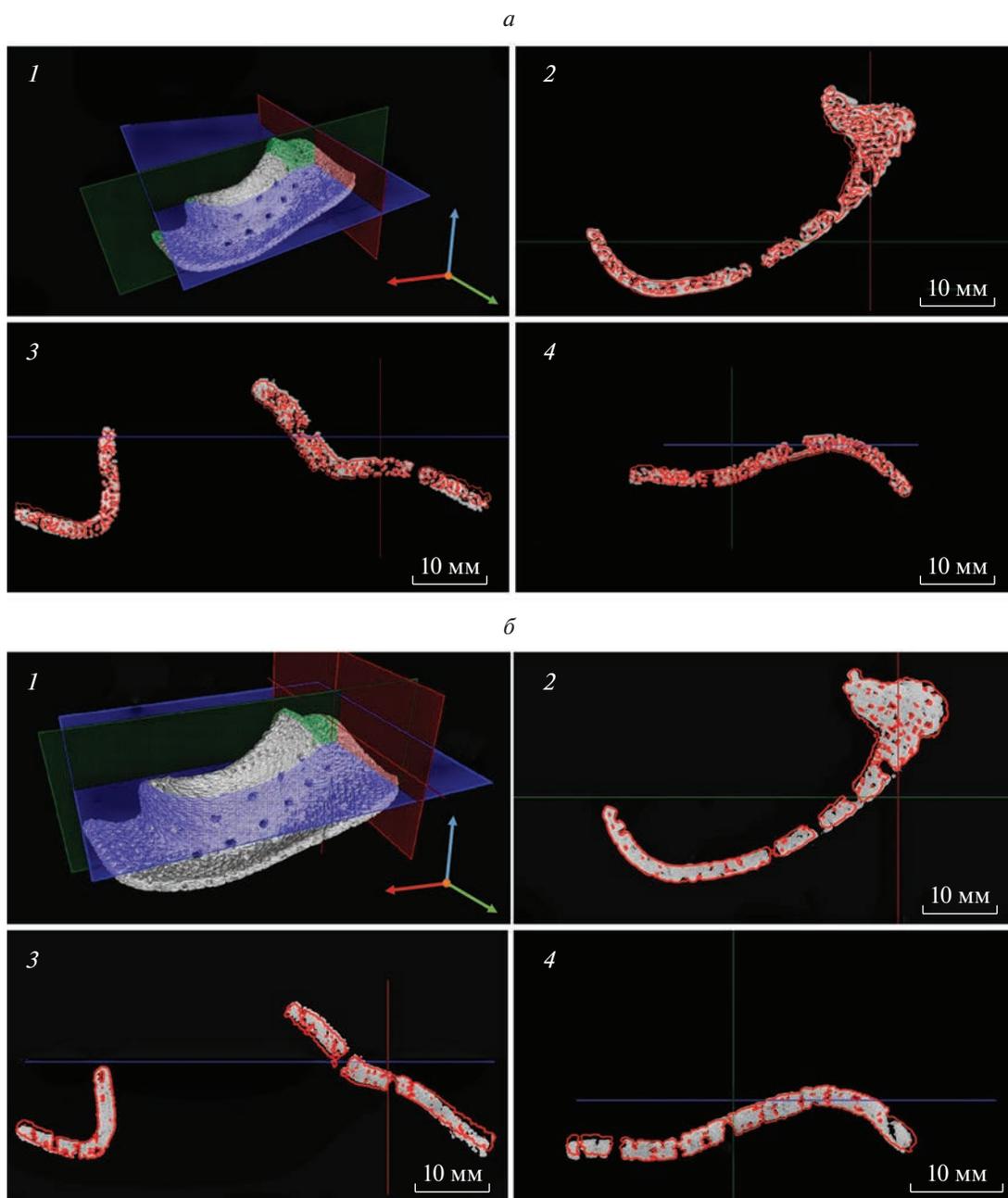


Рис. 6. Изображения индивидуального имплантата глазницы с разной внутренней архитектурой, полученное методом КТ: *a* – гироид, *б* – сетка; 1 – КТ-изображение индивидуального имплантата глазницы, полученного методом FDM. Сечения имплантата для оценки изменения формы после кристаллизации в плоскостях: XY (2), YX (3) и XZ (4).

формы имплантата от начальной составляет порядка 1.1 мм.

Наблюдаемые изменения формы имплантатов обусловлены следующими основными причинами. Во-первых, перекристаллизацией полимерного материала и снятием термических напряжений в полимерном материале, возникающих в процессе печати имплантата. Во-вторых, погрешностью измерений геометрических размеров имплантата методом КТ, обусловленных проблемой

точного позиционирования имплантата на предметном столике компьютерного томографа.

Проведенные исследования показывают, что микроархитектоника имплантата, сформированная трижды периодичной минимальной поверхностью (гироид), оказывает минимальное воздействие на изменение размеров имплантата при кристаллизации в условиях повышенных температур и давлений. Наблюдаемые незначительные отклонения формы имплантата в процессе кри-

сталлизации являются допустимыми, поскольку даже после кристаллизации имплантат сохраняет свою функциональность, точно покрывая область дефекта. Имплантат с внутренней архитектурой типа гироид способен равномерно распределять нагрузки во всех направлениях [13] и при необходимости упруго и пластично деформироваться для подгонки формы имплантата под тканевое ложе. Также известно, что структуры типа гироид способствуют эффективному прикреплению клеток и лучшей интеграции имплантата с тканями, поскольку такая форма заполнения обладает наиболее высокой свободной поверхностью [14].

В связи с этим оптимальную внутреннюю архитектуру для индивидуальных имплантатов на основе сополимера ВДФ–ТеФЭ имеют структуры, сформированные трижды периодичной минимальной поверхностью, поскольку они в наименьшей степени подвержены изменению размеров при кристаллизации и способны обеспечить наилучшую интеграцию имплантата с тканями организма.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена возможность изготовления методом 3D-печати индивидуальных имплантатов глазницы на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом различной внутренней архитектуры. Исследовано влияние процесса высокотемпературной кристаллизации имплантата под давлением на его кристаллическую структуру, а также на внутренние и внешние геометрические параметры. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что кристаллизация приводит к перестройке кристаллической структуры имплантата, увеличивая содержание электрически активных кристаллических фаз. Методами сканирующей электронной микроскопии и компьютерной томографии установлено, что оптимальной внутренней архитектурой имплантата глазницы является структура с трижды периодичной минимальной поверхностью. Кристаллизация имплантатов этого типа приводит к незначительному изменению формы, позволяя сохранять функциональ-

ность и возможность использования их для реконструкции дефекта глазницы.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект Наука FSWW-2023-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кульбакин Д.Е., Чойнзонов Е.Л., Буякова С.П. и др.* // Голова и шея. 2018. V. 6. № 4. P. 64. <https://doi.org/10.25792/HN.2018.6.4.64-69>
2. *Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В., Буракова Е.А., Юрков Г.Ю.* // Хим. физика. 2022. Т. 49. № 1. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090138>
3. *Иванова Т.А., Голубева Е.Н.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2206005X>
4. *Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
5. *Badaraev A. D., Koniaeva A., Krikova S.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 504; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144068>
6. *Akimchenko I.O., Dubinenko G.E., Rutkowski S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 119. № 20; <https://doi.org/10.1063/5.0070365>
7. *Kapat K., Shubhra Q.T.H., Zhou M. et al.* // Adv. Funct. Mat. 2020. V. 30. № 44; <https://doi.org/10.1002/adfm.201909045>
8. *Kochervinskii V.V.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 10. P. 936; <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n10ABEH000328>
9. *Li Y., Tang S., Pan M.W. et al.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 23. P. 8565; <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01895>
10. *Inoue M., Tada Y., Suganuma K. et al.* // Polym. Degrad. Stabil. 2007. V. 92. P. 1833; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.003>
11. *Lovinger A.J., Johnson G.E., Bair H.E. et al.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 2412; <https://doi.org/10.1063/1.334303>
12. *Murata Y.* // Polym. J. 1987. V. 19. P. 337; <https://doi.org/10.1295/polymj.19.337>
13. *Rammohan A.V., Lee T., Tan V.B.C.* // Intern. J. Appl. Mech. 2015. V. 7. № 3; <https://doi.org/10.1142/S1758825115500489>
14. *Dong Z., Zhao X.* // Eng. Regen. 2021. V. 2. P. 154; <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2021.09.004>

СТАНОВЛЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СИСТЕМ ЭПОКСИАНГИДРИДНАЯ МАТРИЦА – ВОЛОКНО

© 2023 г. М. А. Вяткина¹*, Ю. А. Горбаткина¹, Т. В. Петрова¹, В. И. Солодилов¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: maria26396@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2023;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

Изучено становление сдвиговой адгезионной прочности систем эпоксидангидридная матрица – волокно при разных режимах отверждения. Показано, что становление прочности происходит в несколько этапов. Также исследовано изменение степени отверждения и температуры стеклования матрицы в процессе отверждения.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отверждение, степень отверждения, температура стеклования, адгезионная прочность системы “полимер–волокно”.

DOI: 10.31857/S0207401X23110110, EDN: OGXJXM

ВВЕДЕНИЕ

От армированных волокнами пластиков конструкционного назначения в настоящее время требуются не только высокие прочность и жесткость (модуль упругости), но и высокая вязкость разрушения, стойкость к удару и вибрационным нагрузкам, а также высокая теплостойкость. Эпоксидные смолы, которые часто служат связующим для таких композитов, высокой ударной вязкостью (трещиностойкостью) не обладают. Для получения материалов с желаемыми характеристиками эпоксиды модифицируют [1]. В них вводят активные разбавители [2–5], мелкодисперсные наполнители с частицами различной формы и размеров (включая наноразмерные) [4, 6–9], жесткоцепные термопласты [4, 10–15] и смеси термопластов [16, 17]. Как правило, термопластичные полимеры не вступают в реакцию с эпоксидными олигомерами, и матрицы после отверждения остаются гетерогенными.

В последнее время эпоксидные смолы пытаются также модифицировать олигомерами, которые могут встраиваться в образующуюся сетку [18, 19]. При этом смесевое связующее после отверждения формирует гомогенную матрицу. Один из возможных вариантов модифицирования эпоксидных связующих олигомерами – введение в них реакционноспособных олигоимидов [20]. Они представляют собой олигоимиды с концевыми ангидридными группами. Подобные эпоксидолигоимидные связующие отверждают ангидридами. (Заметим, что от структуры образующейся матрицы во многом зависит характер разрушения и свойства получающихся композиционных материалов.)

Модифицирование изменяет, вообще говоря, все свойства связующего – и объемные, и поверхностные. При этом может изменяться граница раздела связующее–волокно. Так как адгезионная прочность соединений “эпоксидная смола–волокно”, как правило, выше, чем адгезионная прочность соединений “модификатор–волокно”, то весьма важным становится ответ на следующий вопрос: как модификатор влияет на прочность сцепления связующего с волокном? С ним связано решение о возможности использования эпоксидолигоимидных композиций в качестве матриц волокнистых композитов конструкционного назначения, поскольку хорошо известно, что ослабление межфазной границы ведет к ухудшению физико-механических характеристик армированного пластика.

Формирование структуры матрицы и структуры приповерхностных слоев, граничащих с волокном, происходит в процессе отверждения [21]. Поэтому для создания композитов с требуемыми и регулируемые свойствами надо знать, как изменяются свойства модифицируемой эпоксидангидридной матрицы и свойства границы раздела в процессе отверждения.

В литературе данных о кинетике установления прочности границы раздела эпоксидангидридных связующих найти не удалось. Ранее [22–24] была изучена кинетика установления межфазной прочности в соединениях эпоксидаминных связующих с волокнами. При этом использовались только аминные отвердители – триэтаноламинотитанат и диаминодифенилсульфон. Было показано, что ха-

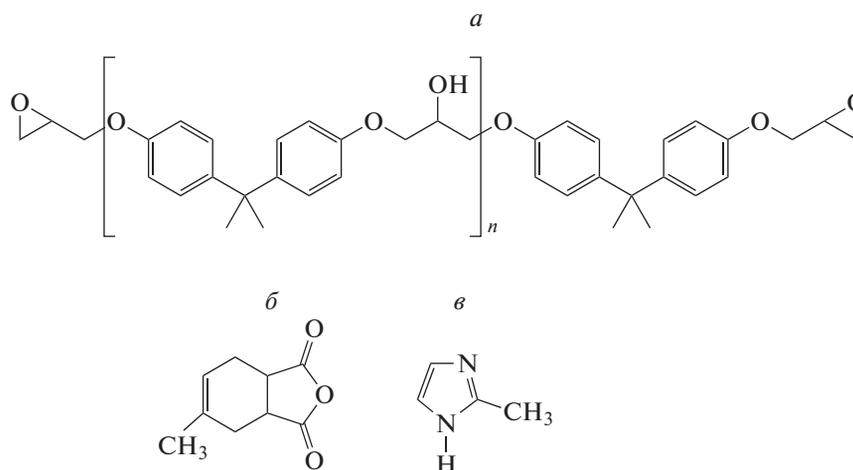


Рис. 1. Структурные формулы эпоксидной смолы ЭД-20 (а), и-МТГФА (б) и 2-МИ (в).

рактически изменение адгезионной прочности в процессе отверждения в соединениях волокон с эпоксидиановыми, эпоксирезорциновыми, эпоксиданилиновыми смолами — один и тот же, а также, что становление межфазной прочности проходит через несколько стадий.

В данной работе исследовано становление адгезионной прочности на границе раздела “армирующее волокно—эпоксидный олигомер” при отверждении системы ангидридами. Исследовано также, как при этом изменяются степень отверждения матрицы и ее температура стеклования.

Как упоминалось выше, ни для модифицированной, ни для немодифицированной эпоксидной смолы, отверждаемой ангидридами, влияние условий отверждения на прочность их сцепления с волокнистыми наполнителями не изучалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы использована смесь эпоксидной смолы марки ЭД-20 (СНС-Ероху-520, Чехия), изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (и-МТГФА, ХИМЕКС Лимитед, Россия) и 2-метилимидазола (2-МИ, ХИМЕКС Лимитед, Россия); см. рис. 1. Подложкой послужило стальное волокно ОВС-9 (табл. 1) диаметром $d = 150$ мкм, которое разрушается при нагрузке ~ 50 Н.

Связующее готовили следующим образом: в эпоксидную смолу (100 мас. ч.) при комнатной температуре добавляли отвердитель и-МТГФА (90 мас. ч.), тщательно перемешивали до получе-

ния однородной композиции, затем добавляли ускоритель 2-МИ (0.2 мас. ч.) и снова перемешивали для равномерного распределения последнего. После этого связующее использовали для приготовления адгезионных соединений. Образцы представляли собой модель элементарной ячейки композита — волокно, погруженное в слой полимера (рис. 2). Их готовили в алюминиевых чашечках. Методика изготовления адгезионных образцов подробно описана в работах [4, 22]. Формы с образцами отверждали в термошкафу по заранее выбранным режимам.

Для изучения выбраны три самых распространенных промышленных режима отверждения: режим № 1 — изотермический, режимы № 2 и № 3 — неизотермические (рис. 3). Режим № 1 — двухступенчатый: образцы ставили в термошкаф при комнатной температуре и термообработывали в течение 2 ч при 90°C и 12 ч при 120°C (от комнатной температуры до 90°C их нагревали со скоростью 2 град/мин, а от 90 до 120°C — со скоростью 1 град/мин). Второй режим термообработки — изотермический. Образцы ставили в нагретый до 140°C термошкаф и отверждали в течение 4 ч. При использовании третьего режима формы с образцами ставили в холодный термошкаф (18°C), нагревали со скоростью ~ 2 град/мин до 140°C и отверждали также в течение 4 ч. После термообработки образцы вынимали из термошкафа, давали им остыть до комнатной температуры (18°C) и проводили испытания.

Таблица 1. Химический состав волокна ОВС-9

С	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	S	P
				не более			
0.67–0.75	0.17–0.37	0.50–0.80	основа	0.25	0.25	0.035	0.03

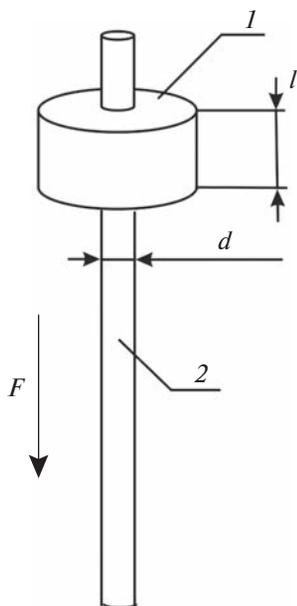


Рис. 2. Схематическое изображение образца для испытаний методом “pull-out”: 1 – слой полимерной матрицы, 2 – волокно; l – толщина слоя смолы, d – диаметр волокна, F – сила, необходимая для выдергивания волокна.

Сдвиговую адгезионную прочность, τ , определяли методом “pull-out” на установке, разработанной в ФИЦ ХФ РАН, при скорости нагружения 1 Н/с. При испытаниях для каждого образца определяли силу F , необходимую для сдвига волокна относительно слоя смолы, а также толщину образца, $l_{\text{изм}}$. Значение $l_{\text{изм}}$ определяли с помощью микрометра с конусными вставками. По полученным данным рассчитывали значения τ_i – сдвиговой адгезионной прочности:

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i} = \frac{F_i}{\pi d l_i},$$

где $l_i = l_{\text{изм}} - l_{\text{ф}}$, S_i – площадь адгезионного соединения i -того образца, d – диаметр волокна, l_i – длина склейки (длина адгезионного соединения), $l_{\text{ф}}$ – толщина фольги.

Значения F и τ усредняли по площади в 0.1 мм^2 и строили зависимости $F-S$ и $\tau-S$. Погрешность получаемых результатов – 8–10%. Подробнее методика обработки результатов описана в работах [4, 22].

После разрушения адгезионного соединения от оставшейся в алюминиевой чашечке смолы откалывали маленькие (в несколько миллиграммов) кусочки, которые служили образцами для исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетики образования структуры матрицы. Измерения методом ДСК проводили на приборе DSC 204F1 Phoenix производства компании NETZCH (Germany) в

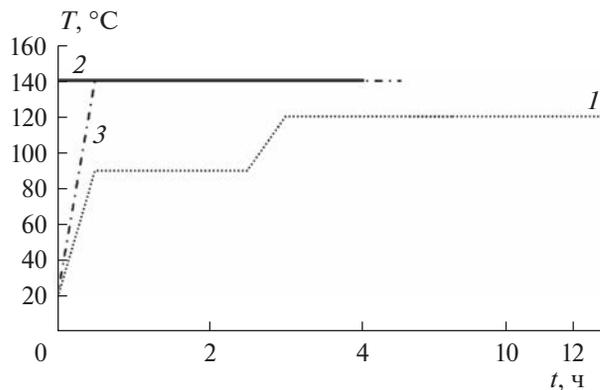


Рис. 3. Режимы отверждения образцов: 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

температурном интервале 25–250°C со скоростью 10 К/мин в среде аргона. В температурной программе задавали режим с двумя нагревами для каждого образца. По кривой ДСК для 1-го нагрева определяли теплоту реакции отверждения образцов, по кривой для 2-го нагрева – температуру стеклования T_g .

Степень отверждения связующего рассчитывали по ГОСТ Р 57687-2017:

$$\alpha = \left(1 - \frac{H_S}{H_T}\right) \cdot 100\%,$$

где α – степень отверждения, %; H_S – общая теплота реакции частично отвержденного связующего, Дж/г; H_T – общая теплота реакции полностью отвержденного связующего, Дж/г. Погрешность измерения теплоты превращения составляет 3%, погрешность определения T_g – $\pm 3^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при изучении становления сдвиговой адгезионной прочности в процессе отверждения соединений эпоксиангидридных связующих с волокнами, представлены на рис. 4. Как уже упоминалось, исследовано изотермическое и неизотермическое отверждение. Из кривых, приведенных на рис. 4, следует, что адгезионная прочность не устанавливается мгновенно. На зависимостях “прочность–время отверждения” четко видны этапы становления прочности: 1 – индукционный период, 2 – рост прочности, 3 – область максимума, 4 – снижение значений прочности, 5 – “плато” (неизменные значения).

Рассмотрим все этапы становления. Наиболее наглядно (из исследованных нами) это можно сделать на примере неизотермического режима № 1. Первый этап процесса отверждения – индукционный период. На этом этапе связующее находится в жидком (вязкотекучем) состоянии; сила, необходимая для выдергивания волокна из

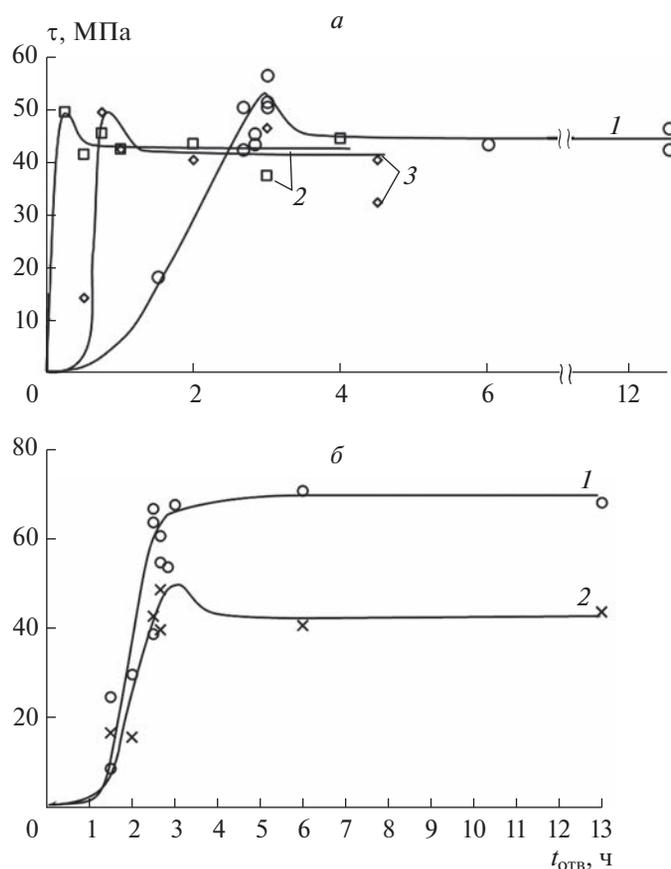


Рис. 4. Изменение сдвиговой адгезионной прочности τ в системе (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) – стальное волокно с увеличением времени отверждения $t_{отв}$: *a* – при разных режимах отверждения $S = 0.55 \text{ мм}^2$; *б* – при отверждении по режиму № 1: 1 – $S = 0.25 \text{ мм}^2$, 2 – $S = 0.65 \text{ мм}^2$.

слоя смолы, и адгезионная прочность близки к нулю (рис. 5, кривые 1). Разрушение происходит когезионно – по смоле; длину адгезионного контакта измерить довольно сложно.

На втором этапе наблюдается рост адгезионной прочности. На этом этапе интенсивно образуется трехмерная сетка, формируются свойства связующего. В конце второго этапа связующее проходит гелевую точку и становится твердым веществом. Наряду с формированием структуры связующего идет образование связей на границе раздела. Значения τ увеличиваются, и по мере их роста изменяется вид кривых $F-S$ и $\tau-S$.

Именно на втором этапе зависимости силы, необходимой для разрушения соединения, и адгезионной прочности от площади контакта полимера с волокном приобретают вид, типичный для кривых, описывающих адгезионную прочность соединений “полимер–волокно” ниже температуры стеклования матрицы.

Типичные зависимости $F(S)$ и $\tau(S)$ для разных времен отверждения представлены на рис. 5. Видно, что сила F монотонно и нелинейно увеличивается, а адгезионная прочность τ нелинейно и монотонно падает с увеличением площади кон-

такта; максимальная нелинейность обеих величин наблюдается при малых S .

Рост адгезионной прочности может происходить с разной скоростью. Скорость роста (рис. 4) увеличивается с повышением температуры отверждения (при этом увеличивается угол наклона кривой зависимости $\tau(t_{отв})$). Соответственно, с повышением температуры отверждения уменьшается время достижения максимальной прочности границ раздела. Это хорошо видно из рис. 4.

Максимальные значения межфазной прочности при всех трех режимах близки, а время достижения этих значений различается значительно. Самая большая скорость нагрева (самый большой угол наклона кривой зависимости $\tau(t_{отв})$ на втором этапе) и самое короткое время – 30 мин наблюдаются при использовании изотермического режима №2; весь процесс отверждения происходит при 140°C . Когда межфазная граница формируется при той же температуре (140°C), но используется неизотермический режим №3 (образцы ставят в холодный шкаф и нагревают до 140°C со скоростью 5 град/мин), наклон кривой зависимости $\tau(t_{отв})$ несколько уменьшается, а время достижения максимального значения τ увели-

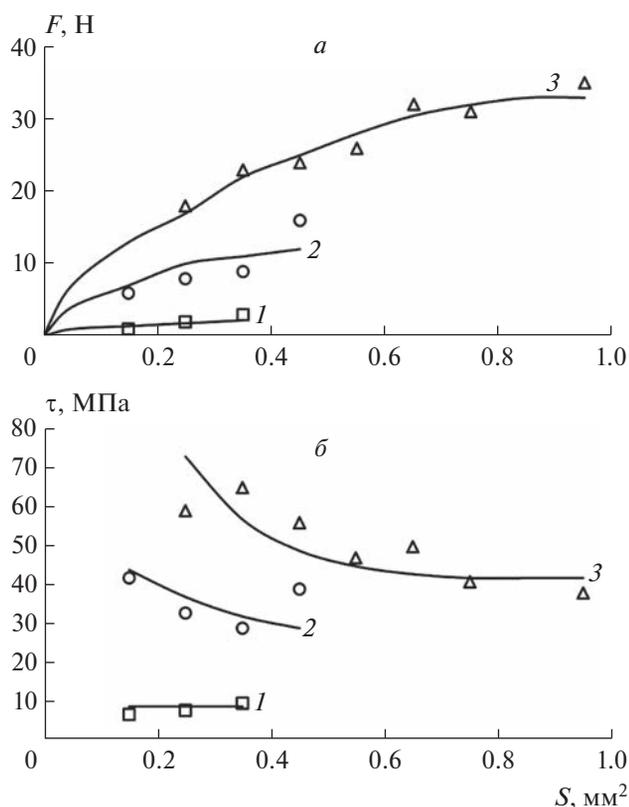


Рис. 5. Вид кривых F – S и τ – S на разных этапах отверждения системы (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) – стальное волокно при использовании режима отверждения № 1: 1 – $t_{\text{отв}} = 1.5$ ч, 2 – 2.5 ч, 3 – 6 ч.

чивается до 45 мин. Если используется двухступенчатый режим №1, значения τ растут заметно медленнее, а время достижения максимума увеличивается до 2 ч 40 мин.

Данные, приведенные на рис. 4, говорят также о том, что необходимо очень тщательно контролировать время отверждения: лишняя минута в термошкафу может привести к заметным изменениям адгезионной прочности.

В одном из экспериментов (рис. 6) прочность границы раздела увеличилась на 15 МПа за лишние пять минут перегрева (нахождения в термошкафу). Такие большие изменения могут сказаться при обработке результатов: увеличивается разброс данных, уменьшается точность измерений. При высоких температурах и коротких временах отверждения контроль температурно-временного регламента должен быть особенно строгим.

Третий и четвертый этапы – области максимума и снижения значений прочности. Перед тем как значения τ достигают максимума, скорость их роста замедляется, а после его достижения адгезионная прочность снижается. Это обусловлено действием остаточных напряжений на границе раздела.

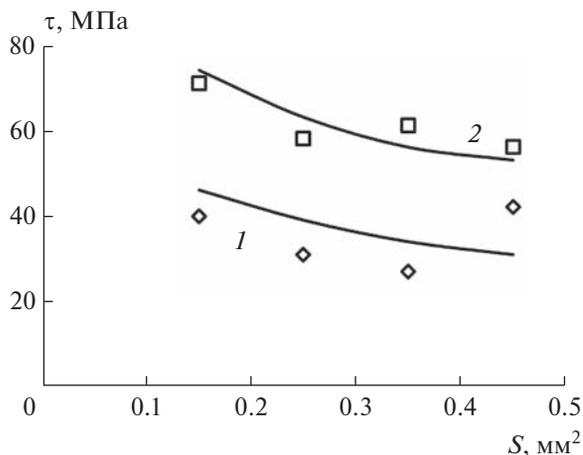


Рис. 6. Зависимость адгезионной прочности τ от площади склейки S системы (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) – стальное волокно при отверждении образцов в течение 2 ч 30 мин (1) и передержанных (в течение 5 мин) образцов (2).

Как известно [4, 22], остаточные напряжения формируются на границе раздела в соединениях “волокно – полимерное связующее” и при дальнейшем охлаждении склеек до температуры испытания. Они возникают в адгезионных соединениях из-за разности тепловых (коэффициент термического расширения) и механических (модуль упругости) характеристик адгезива и подложки. В процессе отверждения их величина изменяется по мере формирования свойств связующего. В рассматриваемом нами случае в конце четвертого этапа эти напряжения достигают своего максимума и больше не изменяются, так как к этому времени окончательно формируется структура матриц и перестают изменяться ее физико-механические свойства. Температурные остаточные напряжения максимальны на концах соединения, проходят через “нуль” в его середине и растут при увеличении длины соединения.

Максимум на кривой τ – $t_{\text{отв}}$ появляется не всегда, у соединений с малой площадью ($1/d < 4$) он отсутствует. На рис. 4б хорошо видно, что при $S = 0.25 \text{ mm}^2$ ($1/d \sim 2.5$) остаточные напряжения малы, максимальные значения τ практически не меняются до конца процесса отверждения, никакого падения не наблюдается. При увеличении площади контакта до 0.65 mm^2 ($1/d \sim 9.2$) остаточные напряжения увеличились, прочность сцепления матрицы с волокном уменьшилась на 10 МПа, т.е. приблизительно на 10% (по сравнению с максимумом).

После падения значение прочности выходит на “плато” и остается практически постоянным до конца термообработки. При использовании режима № 1 последний этап (выход на “плато”) начинается гораздо позже, чем при использовании режимов № 2 и № 3 (табл. 2). Следует отме-

Таблица 2. Время становления $t_{ст}$, при котором исследуемые величины достигали неизменных значений (выходили на “плато”)

Величины	$t_{ст}$, Ч		
	режим №1	режим №2	3
τ	4	0.75	1
α	8	0.75	1
T_g	6	0.75	1

Примечание. Единицы измерения величин: τ – в МПа, α – в %, T_g – в °С.

туть, что при отверждении по режиму № 3, в некоторых случаях после выхода значений τ на “плато” наблюдалось их повторное падение. С чем это связано – пока не ясно.

Полученные результаты согласуются с результатами работ [4, 22], в которых, как уже упомина-

лось, было изучено становление адгезионной прочности при взаимодействии эпоксиаминных связующих с волокнами. Анализ всех имеющихся на сегодня данных показывает, что при использовании отвердителей разного типа (аминных и ангидридных) становление адгезионной прочности проходит через одни и те же стадии (этапы). Продолжительность стадий (этапов) зависит от температуры термообработки: чем выше температура отверждения, тем меньше длительность этапов, тем больше скорость роста значений τ и тем меньше время отверждения.

Одинаковый вид кривых $\tau-t_{отв}$ говорит о том, что закономерности становления адгезионной прочности в соединениях “волокно – эпоксидная матрица” от типа отвердителя не зависят. Хотя закономерности процесса отверждения соединений у эпоксиаминных и эпоксиангидридных связующих одинаковы, значения адгезионной прочности у разных адгезионных пар различны. Это

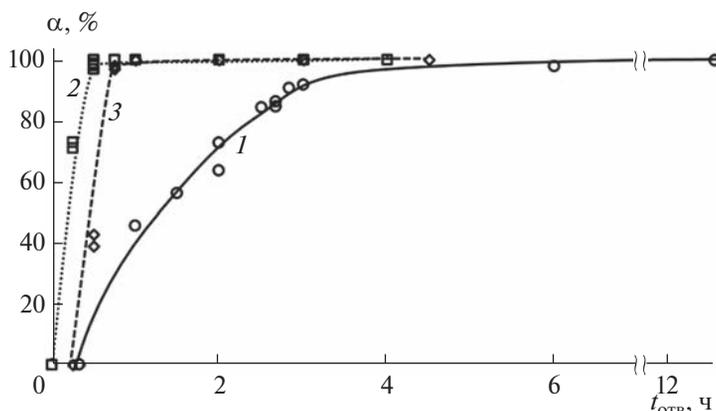


Рис. 7. Влияние времени термообработки $t_{отв}$ на степень отверждения α системы ЭД-20 + МТГФА + 2-МИ: 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

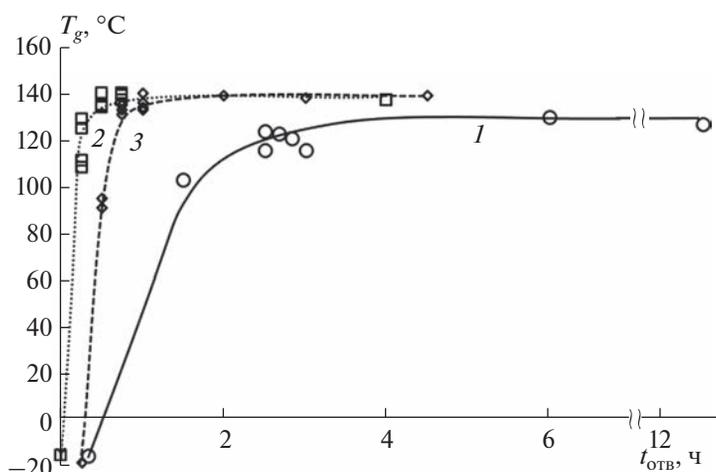


Рис. 8. Влияние времени термообработки $t_{отв}$ на температуру стеклообразного перехода системы ЭД-20 + МТГФА + 2-МИ. 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

естественно, так как значения τ каждой адгезионной пары определяется природой ее компонентов. В рассматриваемых нами парах использовались разные отвердители и смолы.

На рис. 7 и 8 показано, как изменяются в процессе отверждения степень отверждения α и температура стеклования T_g связующего. Видно, что зависимости $\alpha(t_{\text{отв}})$ и $T_g(t_{\text{отв}})$ описываются кривыми с насыщением. Как и в случае с адгезионной прочностью, значения α и T_g становятся максимальными и неизменными задолго до конца термообработки. Их рост происходит достаточно быстро – за 30 и 45 мин при отверждении по режимам № 2 и № 3 соответственно. При использовании режима № 1 рост происходит медленнее примерно в 6 раз (табл. 2). Повышение температуры отверждения на 20°C (120°C в режиме № 1 и 140°C в режимах № 2 и № 3) ведет к возрастанию T_g на 10°C. Также режим № 1 позволяет увидеть, что поле достижения 90%-ного отверждения рост α и T_g значительно замедляется. Скорее всего, это обусловлено стерическим фактором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование становления сдвиговой адгезионной прочности систем эпоксиангидриная матрица – волокно при изотермическом и неизотермическом отверждении показало, что:

– установление прочности границы раздела происходит не мгновенно, а в процессе отверждения, проходя через несколько стадий (этапов): индукционный период, рост прочности, область максимума, снижение и “плато”;

– закономерности становления адгезионной прочности τ эпоксидных систем с ангидридными и аминными отвердителями одинаковы; значения τ различны. Одинаковый характер закономерностей определяется одинаковым типом физико-механических процессов, происходящих при отверждении соединений связующих с волокнами (образование трехмерной сетки, процессы стеклования, релаксации). Разные значения τ определяются разной природой компонентов взаимодействующих пар.

– использование разных температурных режимов отверждения влияет на скорость становления адгезионной прочности, а также на скорость роста α и T_g – чем выше температура термообработки, тем быстрее растут эти величины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67.
2. Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E. et al. // Proc. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. V. 683. IOP Publishing, 2019. № 1. P. 012070.
3. Zhang Y., Chu L., Dai Z. et al. // Prog. Org. Coat. 2022. V. 171. P. 107060.
4. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. Торус-Пресс, 2018.
5. Krawczuk A., Domińczuk J. // Adv. Sci. Technol. Res. J. 2018. V. 12. № 1. P. 19.
6. Prakash V.R.A., Rajadurai A. // Composites Part A. 2019. V. 122. P. 875.
7. Ghiyasi S., Sari M.G., Shabanian M. et al. // Progr. Org. Coat. 2018. V. 120. P. 100.
8. Huskić M., Bolka S., Vesel A. et al. // Eur. Polym. J. 2018. V. 101. P. 211.
9. Рудакова Н.А., Костромина Н.В. // Успехи в хим. и хим. технол. 2020. Т. 34. № 7. С. 108.
10. Куперман А.М., Сергеев А.Ю., Турусов Р.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 79.
11. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. et al. // Polymers. 2020. V. 13. № 1. P. 35.
12. Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinsky A.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2021. V. 85. № 8. P. 876.
13. Sun Z., Xu L., Chen Z. et al. // Polymers. 2019. V. 11. № 3. P. 461.
14. Ma H., Aravand M.A., Falzon B.G. // Polym. J. 2019. V. 179. P. 121640.
15. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60.
16. Ma H., Aravand M.A., Falzon B.G. // Compos. Sci. Technol. 2020. V. 201. P. 108523.
17. Surendran A., Pionteck J., Vogel R. et al. // Polym. Testing. 2018. V. 70. P. 18.
18. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Wang N. // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 10. С. 11.
19. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Wang N. // Там же. 2020. № 3. С. 16.
20. Vyatkina M.A., Gorbatkina Yu.A., Gorbunova I.Yu. et al. // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 58. № 6. P. 857.
21. Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40 № 1. С. 73.
22. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах волокно–полимер // М.: Химия, 1987.
23. Abali B.E., Zecchini M., Daisse G. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 4. P. 3853.
24. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1160.

УДК 678.5

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ. СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Л. Н. Игнатьева¹, *, В. А. Машенко¹, О. М. Горбенко¹, В. М. Бузник¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

В работе приведены результаты исследования морфологии, строения и термических свойств низкомолекулярных фторполимеров, полученных термогазодинамическим способом, путем радиационно-индуцированной теломеризации и прямым фторированием парафинов. Выявлено, что независимо от способа получения полимера при повторной пиролитической переработке формируются новые низкомолекулярные фторполимеры.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, низкомолекулярные фракции политетрафторэтилена, теломеры, сополимеры этилен-тетрафторэтилена, морфология, молекулярная структура, термические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110031, EDN: VDVQPZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторполимеры – искусственные материалы, в которых часть или все атомы водорода замещены на фтор [1, 2]. Среди них наиболее изученным и практически значимым является политетрафторэтилен (ПТФЭ) – материал, обладающий высокой термической устойчивостью, низкой теплопроводностью, прекрасными электроизоляционными свойствами и наиболее высокой среди всех известных полимеров химической стойкостью. Политетрафторэтилен не стареет, не горюч, не растворяется ни в одном растворителе, имеет рекордно низкий коэффициент трения, и поэтому считается лучшим антифрикционным материалом в условиях сухого трения. В отличие от сложных биополимеров [3] ПТФЭ один из немногих искусственных полимеров, который проявляет биологическую совместимость в отношении живых тканей [4]. Однако потребности современных технологий диктуют необходимость улучшения эксплуатационных характеристик даже такого уникального материала. Стоимость его по сравнению с углеводородными полимерами высока, механическое изготовление из него изделий сопровождается большим количеством плохо перерабатываемых отходов, но главное, его нерастворимость ни в одном из традиционных растворителей затрудняет применение жидкофазных технологий. Для расширения возможностей использования ПТФЭ применяют различные технологии [4–7], некоторые из которых нацелены

на получение низкомолекулярных форм ПТФЭ [4, 6, 7]. Такие формы, сохраняя ценные свойства ПТФЭ, зачастую приобретают новые, нехарактерные для высокомолекулярных полимеров. Как правило, они разработаны и используются разными исследователями и, к сожалению, отсутствует их единый анализ.

Задача данной работы – познакомить читателей с основными представителями низкомолекулярных фторполимеров, способами их получения, строением и свойствами.

2. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМОГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Результативным методом переработки политетрафторэтилена и превращения его в низкомолекулярный ультрадисперсный порошок (УПТФЭ, выпускаемый под торговой маркой “ФОРУМ”) является разработанный в Институте химии ДВО РАН термогазодинамический способ [8–10], суть которого заключается в термодеструкции ПТФЭ в потоке инертного газа и среде выделяющихся газообразных продуктов термодеструкции. Проведенные исследования, подробно описанные в работах [4, 11–14], обеспечили организацию на базе Института химии ДВО РАН опытного производства эффективной антифрикционной противозносной и энергосберегающей добавки к машин-

ным маслам и смазкам. Изучение молекулярного строения порошка УПТФЭ методом ИК-спектроскопии показало практически полное сходство спектров ПТФЭ и УПТФЭ [15, 16], за исключением появления в ИК спектре УПТФЭ высоко-частотной полосы при 1786 см^{-1} .

Для интерпретации процессов, происходящих в углеводородных полимерах, в том числе и еще не синтезированных, успешно применяется квантово-химическое моделирование [17]. Данный подход был использован для интерпретации спектров УПТФЭ. На основании результатов проведенных квантовохимических расчетов [18] и экспериментальных работ [19, 20] полоса при 1786 см^{-1} в спектре УПТФЭ была отнесена к колебаниям $-\text{CF}=\text{CF}_2$ концевых групп, образующихся в результате деструкции олигомерных фрагментов. Заметим, что в работах [19, 20] деструкция ПТФЭ достигалась путем облучения. Сделанный в работах [15, 16, 18] анализ позволил заключить, что по строению молекулы УПТФЭ так же, как и ПТФЭ [21], представляют собой скрученные в спираль цепи, составленные из фрагментов CF_2 . Но, в отличие от “бесконечных” молекул ПТФЭ, они состоят в среднем из 30 фрагментов CF_2 , замыкающихся концевыми группами $-\text{CF}=\text{CF}_2$ [4].

Другое отличие порошка УПТФЭ от ПТФЭ состоит в широком интервале термического разложения [22]: от 50 до 550°C , тогда как в промышленных образцах ПТФЭ он составляет 425 – 570°C . Это связано с наличием в составе УПТФЭ фаз с различной молекулярной массой макромолекул, и, как следствие, различной термической устойчивостью. Последнее дает возможность разделения УПТФЭ на фракции с различными молекулярными массами. В серии статей [22–26] описаны способы получения и представлены результаты изучения низкомолекулярных фракций УПТФЭ, выделенных при температурах 50 , 60 , 70 , 80 , 90 и 100°C . Разделение фракций осуществляли на установке и по методике, описанных в работе [22]. Выделение фракций осуществляли путем сублимации порошка УПТФЭ в изотермических условиях при заданных температурах до тех пор, пока на поверхности хладоприемника не прекращалось появление полимерного продукта. Порошок, оставшийся в колбе-реакторе после отбора каждой фракции, продолжали нагревать и каждый раз, повышая температуру на 10°C , отбирали новую порцию продукта. Следует заметить, что именно эти фракции растворимы в сверхкритическом диоксиде углерода [4].

В ходе изучения морфологии и фазового состава [24, 18] выявлено, что низкомолекулярные фракции материала УПТФЭ при температурах 50 – 100°C характеризуются пленочным строением,

слоевой упаковкой и парафиноподобным фазовым составом. Методом хромато-масс-спектрометрии [23–26] было обнаружено, что выделенные образцы представляют собою смесь насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов состава $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n} . Характер хроматограмм показал, что количественный состав фракций зависит от температуры их выделения. Фракция, выделенная при температуре 50°C , представлена легкими фторуглеродными молекулами с числом атомов углерода от 4 до 10; при 60°C – от 5 до 11, при 70°C – от 6 до 12, при 80°C – от 6 до 13, при 90°C – от 7 до 14 и при 100°C – от 8 до 15.

Анализ молекулярного строения, выполненный методами ИК- и ^{19}F ЯМР-спектроскопии [24, 27], показал, что фракции представлены цепочечными структурами, составленными из фрагментов связи $-\text{CF}_2-$, и, так же, как и в УПТФЭ, молекулы замыкаются концевыми группами $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (рис. 1а). Спектры ЯМР ^{19}F молекул разной длины [27] различаются значениями интенсивности сигналов фрагментов $-\text{CF}_2$ и концевых $-\text{CF}_3$ -групп. Соотношение интенсивностей сигналов, относящихся к $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2$, хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 1б), что может быть качественным способом оценки длины цепи.

Подобная зависимость была получена и при анализе ИК-спектров. Соответствующая колебаниям концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ полоса при 1786 см^{-1} хорошо просматривается в ИК-спектрах всех выделенных фракций (рис. 2), наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы по мере возрастания температуры выделения фракции. Поскольку интенсивность этой полосы зависит от числа концевых групп то, анализируя соотношение интенсивностей полос, характеризующих колебания фрагментов CF_2 (1154 см^{-1}) в цепи и концевой группы $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (1786 см^{-1}), можно получить информацию о длине цепи. Обоснованием правомерности использования полученной экспериментально зависимости для получения информации о длине цепи служат данные квантовохимических расчетов (рис. 3а), проведенных для молекул $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$ ($n = 6-14$) [24]. На рис. 3б показана полученная по результатам квантовохимических расчетов корреляция между длиной молекулы (число фрагментов CF_2°) и величиной отношения пиковых интенсивностей полос при 1154 и 1786 см^{-1} в расчетных ИК-спектрах.

Изучение методом термогравиметрии (ТГ) термических свойств полимерных продуктов, выделенных из УПТФЭ при температурах 50 , 60 , 70 , 80 , 90 и 100°C [24] (на рис. 4 – Ф-50, Ф-70, Ф-100) показало, что потеря массы во всех фракциях

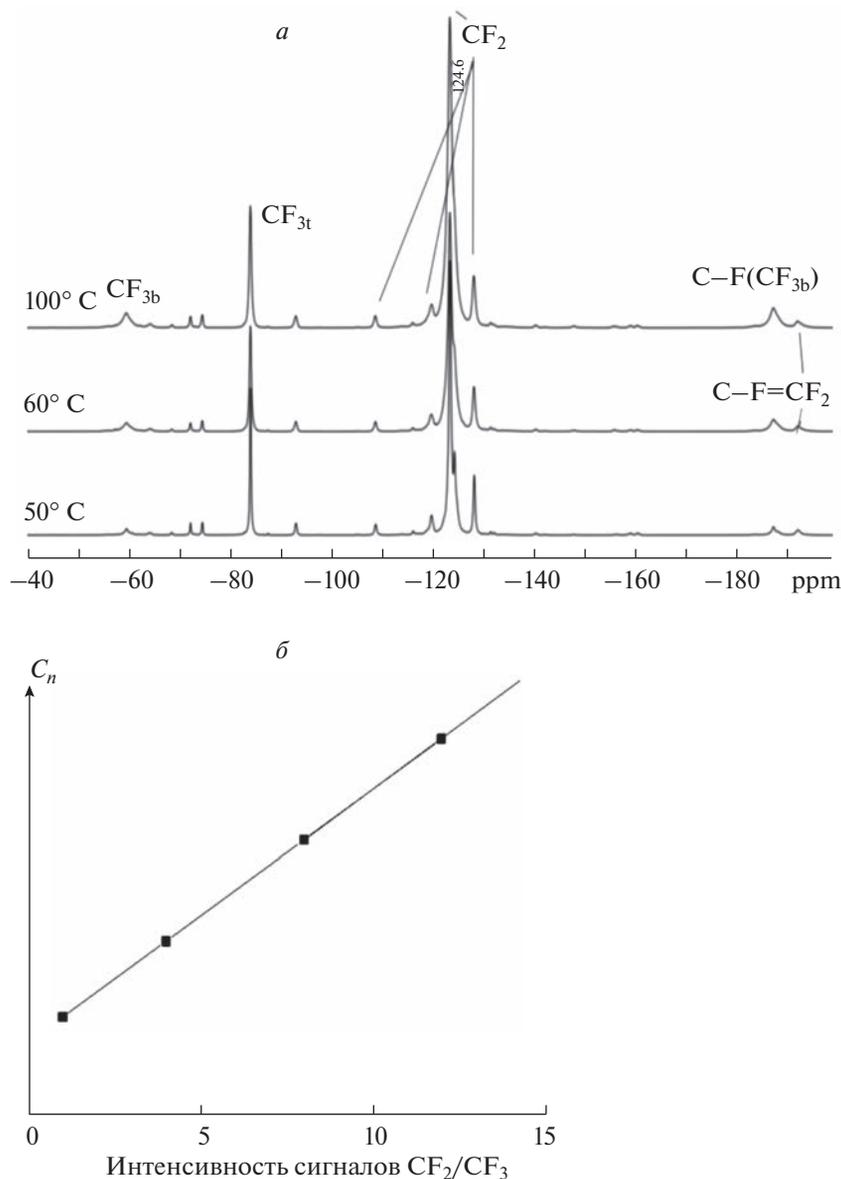


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F фракций УПТФЭ, выделенных при температурах 50, 60, 100°C (а); расчетная зависимость интенсивностей линий ЯМР ^{19}F от длины олигомера (б).

протекает в две стадии. На первой — происходит освобождение исходной полимерной фракции от низкомолекулярных продуктов, летучих при низких температурах, на второй — активное, сопровождающееся интенсивным ростом газоотделения, предположительно, разложение полимерной фракции. Эндотермический пик, связанный с плавлением, на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдали на всех термограммах, но, поскольку в составе каждой фракции присутствуют молекулы разной длины, повышение температуры плавления приводило к тому, что более высокотемпературные фракции (80, 90 и 100°C) начинали активно те-

рять массу до плавления образца, низкомолекулярные — после плавления.

Газообразные продукты, получаемые при термообработке фракций, выделенных из УПТФЭ

В работах [25, 26, 28] методом ИК-спектроскопии изучались газообразные продукты, получаемые из вышеописанных фракций УПТФЭ путем нагревания последних в изотермических условиях. Анализ газообразных продуктов, выделяемых при нагревании фракций, проводили с использованием комплекса оборудования DSC 204F1 — TG 209 F1— TENSOR 27. На рис. 2 представлены

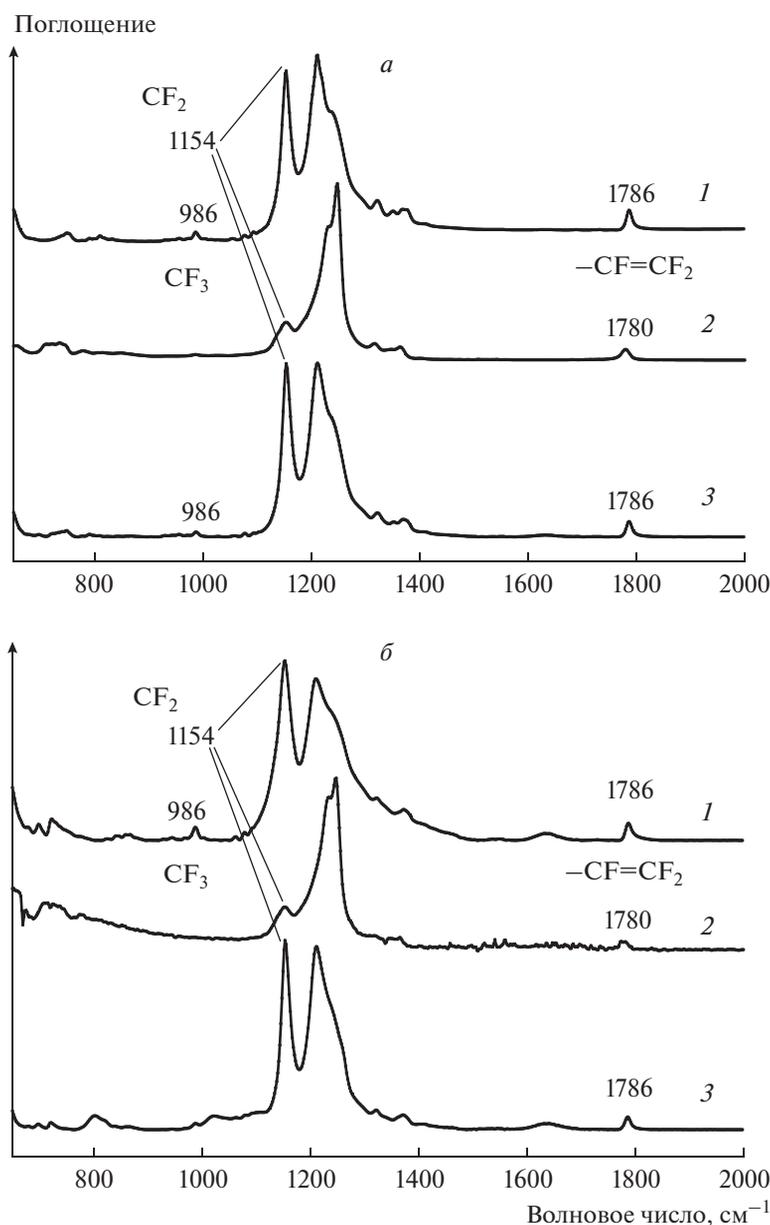


Рис. 2. ИК-спектры фракций, выделенных при температурах 50 (а) и 100 °С (б): 1 – исходный; 2 – газовая фаза при наибольшем выделении; 3 – фракция после конденсации.

ИК-спектры газовой фазы и порошков (исходных и собранных после конденсации).

Сравнение ИК-спектров образцов, собранных после конденсации, показывает большое сходство с ИК-спектрами исходных фракций, причем независимо от температуры выделения исходной фракции. В спектрах хорошо видны не только полосы с наибольшей интенсивностью при 1211 и 1154 см^{-1} , характеризующие колебания групп $-\text{CF}_2$, но и малоинтенсивные полосы при 1786 и 986 см^{-1} , которые относятся к колебаниям конечных олефиновых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_3$ -групп в боковых ветвях соответственно. Выполненные

квантовохимические расчеты модельных молекул C_nF_{2n} и $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ [18, 29, 30] (табл. 1) позволили заключить, что после конденсации газовой фазы формируется низкомолекулярный полимер со структурой, подобной структуре исходного образца: цепь из фрагментов $-\text{CF}_2$, замыкающаяся фрагментами $-\text{CF}=\text{CF}_2$, и имеющая в своей структуре боковые разветвления из $-\text{CF}_3$ -групп.

ИК-спектры газовой фазы (рис. 2, линия 2) кардинально отличаются от ИК-спектров как исходных образцов, так и образцов, полученных после конденсации. Полоса при 1154 см^{-1} , характеризующая колебания групп CF_2 , сохраняется,

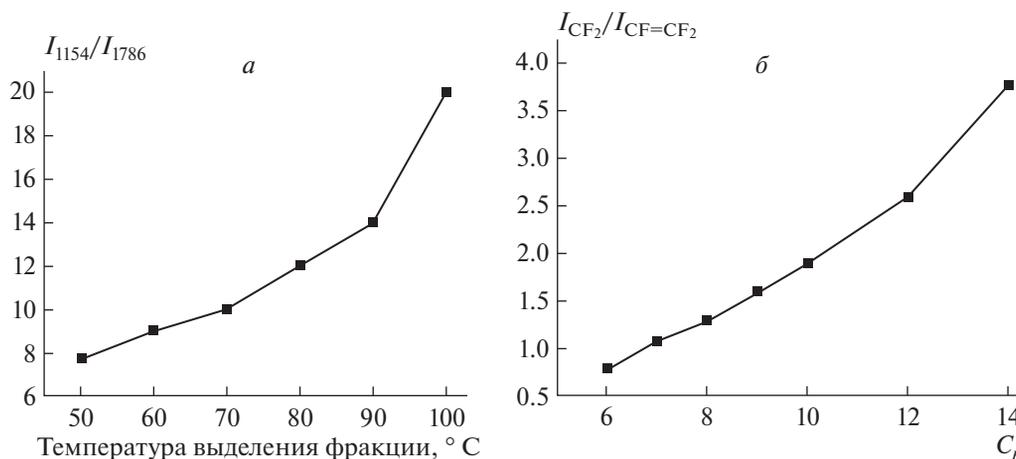


Рис. 3. Экспериментальная зависимость отношения интенсивностей I_{1154}/I_{1786} полос в ИК-спектрах фракций, выделенных при разных температурах (а); расчетная зависимость соотношения интенсивностей I_{1154}/I_{1786} от числа CF_2 (б).

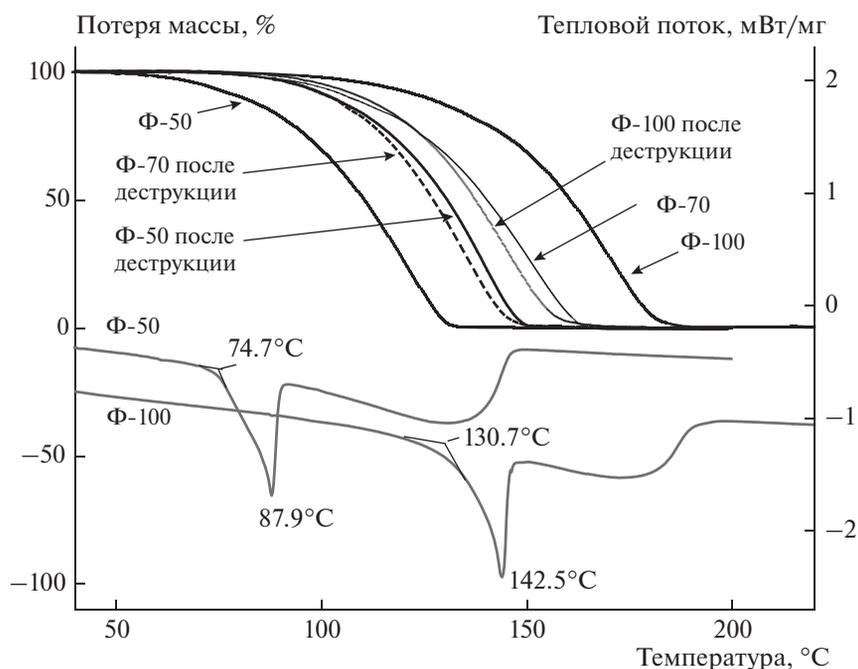


Рис. 4. Термограммы образцов, выделенных при температурах 50 (Ф-50), 70 (Ф-70) и 100°C (Ф-100); кривые потери массы исходных фракций, выделенных при температурах 50, 70 и 100°C и образцов, полученных после деструкции [26].

свидетельствуя о присутствии цепочечных молекул в газовой фазе, но она малоинтенсивна по сравнению с полосой колебаний концевых групп, если последней считать полосу, наблюдаемую при 1780 см^{-1} . Полоса при 986 см^{-1} в ИК-спектрах газовых фаз не наблюдается, следовательно, боковые $-CF_3$ -ответвления в молекулах отсутствуют. Отношение интенсивностей полос $I_{1154}/I_{1780} \sim 3-4$, согласно закономерности, выявленной в работе [24], показывает, что если в составе газовой фазы каждой фракции присутствуют цепи, то в

составе цепи — не более 3–4 фрагментов CF_2 . В ИК-спектрах газовой фазы наиболее интенсивна полоса при 1247 см^{-1} . Эта полоса, по данным работы [18], может свидетельствовать об образовании молекул C_2F_6 , а также концевых $-CF_3$ -групп, количество которых значительно увеличивается в случае образования коротких молекул типа C_nF_{2n+2} . Сдвиг полосы, соответствующей колебаниям концевой группы $-CF=CF_2$, на 6 см^{-1} (согласно данным работы [18] и табл. 1) можно объяснить присутствием молекул $CF_2=CFCF_2CF=CF_2$. По

Таблица 1. Рассчитанные значения частот полос в ИК-спектрах модельных образований

Образование	$\nu(-CF=CF_2)$, cm^{-1} *	Модель
$CF_3CF_2CF=CF_2$	1786	
$CF_3C=CF_2CF_3$	1716	
$CF_2=CF_2CF_2CF=CF_2$	1780	
$CF_3C=CF_2CF_2CF_3$	1710	
$CF_3CF \cdot CF=CF_2$	1645	
$CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$	1786	
$CF_3(CF_2)_4CF=CF_2$	1786	
$CF_2=CF_2CF_2CF_2 \cdot CF_2CF_2CF=CF_2$	1778	
$CF_2=CF_2CF_2CF_2 \cdot CF_2CF_2CF=CF_2$	1780	
$CF_2=CF(CF_2)_2CF_2 \cdot CF_2(CF_2)_3CF_3$	1783	
$CF_2=CF(CF_2)_5CF_2CF_3(CF_2)_4CF_3$	1786	

* Шкалирующий коэффициент $K = 0.878$ [4].

результатам расчета ИК-спектра такой молекулы значение $\nu(-CF=CF_2)$ равно 1780 см^{-1} . Расчетные данные (табл. 1) показывают, что значение частоты $\nu(-CF=CF_2)$ около 1780 см^{-1} характерно также для радикальных структур. Такие образования

нестабильны и должны стремиться к объединению радикальных фрагментов в молекулы при конденсации газовой фазы. Именно это и приводит к тому, что структуры конденсированных фаз строятся из более длинных молекул. Таким об-

разом, анализ ИК-спектров показывает, что при нагревании происходит деструкция, и механизм деструкции аналогичен для всех исследуемых фракций.

С другой стороны, отношение интенсивностей I_{1154}/I_{1786} в ИК-спектрах обеих исходных фракций, полученных после конденсации, составляет ~13–15. Иными словами, при конденсации происходит не восстановление каждой фракции, а формирование новой, усредненной. Эта фракция формируется из молекул C_2F_6 , C_5F_8 и радикалов, образующихся в результате деструкции полимера. Новая фракция должна иметь теплофизические характеристики, отличные от таковых для фракций, полученных при температурах 50, 70 и 100 °С. Результаты работы [26], представленные на рис. 4, наглядно подтверждают это предположение. Термогравиметрические кривые потери массы для трех фракций, полученных после конденсации, не совпадают с ТГ-кривыми, соответствующими кривым для исходных образцов. При этом все три ТГ-кривые фракций после конденсации близки друг к другу.

3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Среди путей решения проблемы создания низкомолекулярных полимеров уже много лет вызывают интерес публикации по радиационно-индуцированной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) [7, 31, 32]. Особый интерес вызывает цикл системных работ по радиационно-индуцированной теломеризации и полимеризации ТФЭ, выполняемые коллективом под руководством Кириухина Д.П. в Институте проблем химической физики РАН [33–37]. Метод заключается во введении в жидкий растворитель газообразного тетрафторэтилена с последующим облучением смеси. Радиационно-индуцированная (γ -излучением) теломеризация ТФЭ в растворе, как средство создания материалов, близких по свойствам к ПТФЭ, позволяет получать растворимые олигомеры (теломеры) с заданными концевыми группами, иницируя радикалы, образующиеся под действием облучения растворителя, в котором осуществляется синтез. Продуктами реакции являются теломеры с концевыми звеньями из молекулярных фрагментов используемых растворителей, которые действуют как телогены. Передача цепи протекает при взаимодействии активных центров или растущих радикалов с растворителем [38]. В результате эффективного переноса цепи образуются теломеры с общей формулой $R1-(C_2F_4)_n-R2$, состоящие из n звеньев C_2F_4 , на концах которых находятся фрагменты агентов переноса цепи (R1 и R2), которые являются фрагментами молекул телогенов.

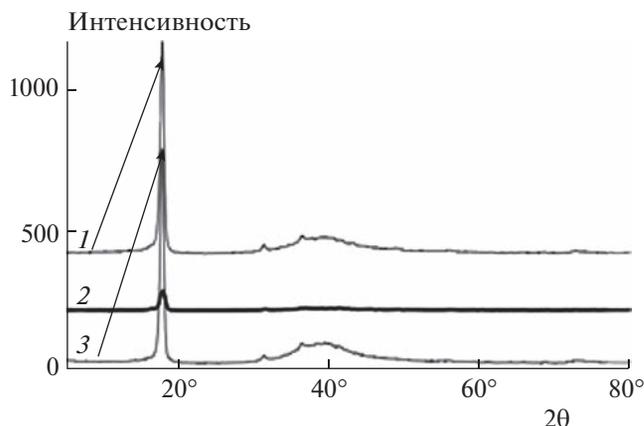


Рис. 5. Рентгенограммы теломеров, полученных с различными телогенами: 1 — ацетон, 2 — фреон 113, 3 — хлористый метилен.

Методом ЯМР ^{19}F [39] было установлено, что именно теломеры являются основным фторсодержащим продуктом, образующимся в ходе радиационно-химической реакции, их доля составляет не менее 90% [4]. Используя различные телогены, можно получить разные концевые группы, которые во многом определяют свойства получаемых теломеров: растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и другие свойства. Не все растворители являются телогенами. Поэтому в серии работ были проведены исследования теломеров, полученных в различных растворителях [40–44], например теломеров, образовавшихся в результате реакций тетрафторэтилена с ацетоном (C_3H_6O), метилхлоридом (CH_2Cl_2) и трихлортрифторэтаном ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113), фреоном 114В2 или смеси растворителей состава, например, фреон 113 + аммиак [45] в качестве телогенов.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены различия в морфологии теломеров, полученных в присутствии различных телогенов [44]. По данным исследования при использовании ацетона в качестве телогена образец формируется как слоистая масса, состоящая из ламелей. Среди беспорядочных частиц на поверхности образца прослеживаются элементы, морфологически подобные структурным элементам кристаллического ПТФЭ. Материал, полученный в метилхлориде, состоит из плотно упакованных бесформенных агломератов размером около 20 мкм, которые состоят из имеющих форму многогранников частиц размером 150 нм.

Образец, полученный с использованием фреона 113, состоит из протяженных нитевидных структур (диаметр ~100 нм, длина >10 мкм), переплетенных между собой и образующих сетку. Подобные структуры наблюдались в образцах ПТФЭ, но с более плотно упакованными фибриллами

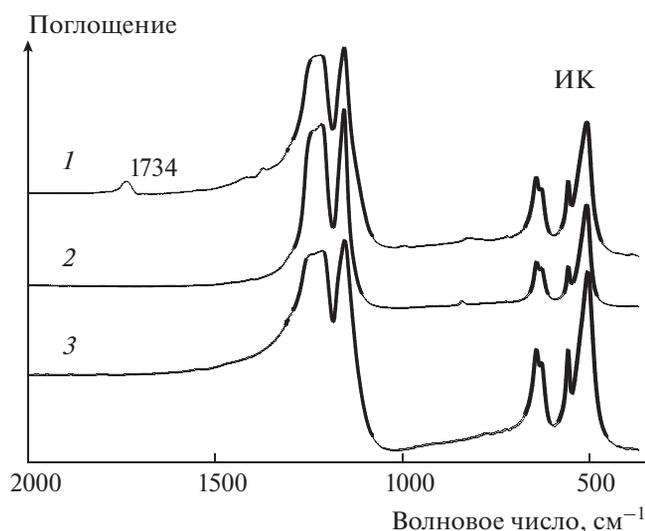


Рис. 6. Экспериментальные ИК-спектры теломеров, полученных с использованием телогенов: 1 – ацетон, 2 – хлористый метилен, 3 – фреон 113.

[4, 11]. Элементный анализ выявил 0.22% Cl в образце, полученном в метиленхлориде, но не выявил хлора в теломере, полученном во фреоне 113.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактограммах обсуждаемых теломеров [44] наблюдается характерный для ПТФЭ пик, соответствующий кристаллической фазе ($2\theta = 18^\circ$) и гало в угловом диапазоне $\sim 35^\circ\text{--}45^\circ$ (рис. 5), что указывает на присутствие в структурах всех обсуждаемых теломеров кристаллической и аморфной фаз. Сравнение дифрактограмм [44] выявило относительно низкую интенсивность пика, характеризующего кристаллическую область, на дифрактограмме теломера, полученного во фреоне 113. Предполагается, что это связано с высокой дисперсностью образца по сравнению с теломерами, полученными в ацетоне и хлористом метиле.

Методом ИК-спектроскопии выявлено [44], что молекулярные структуры всех обсуждаемых

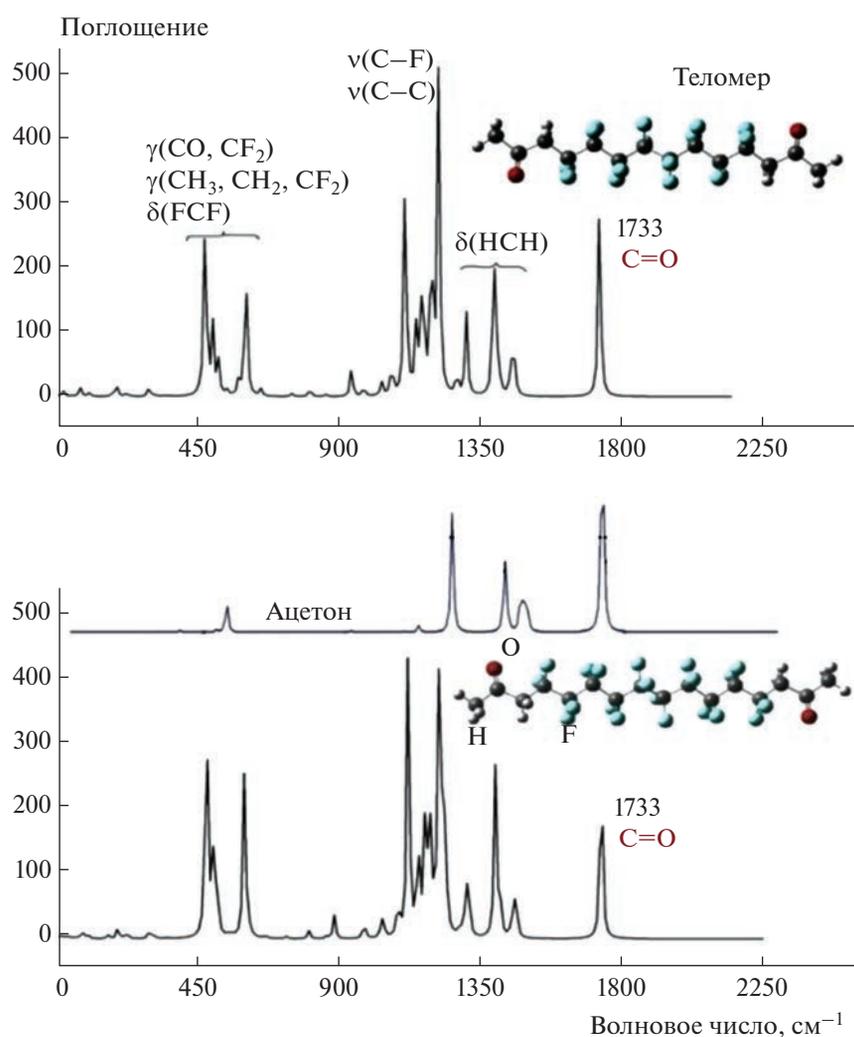


Рис. 7. Рассчитанные ИК-спектры модельных молекул $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

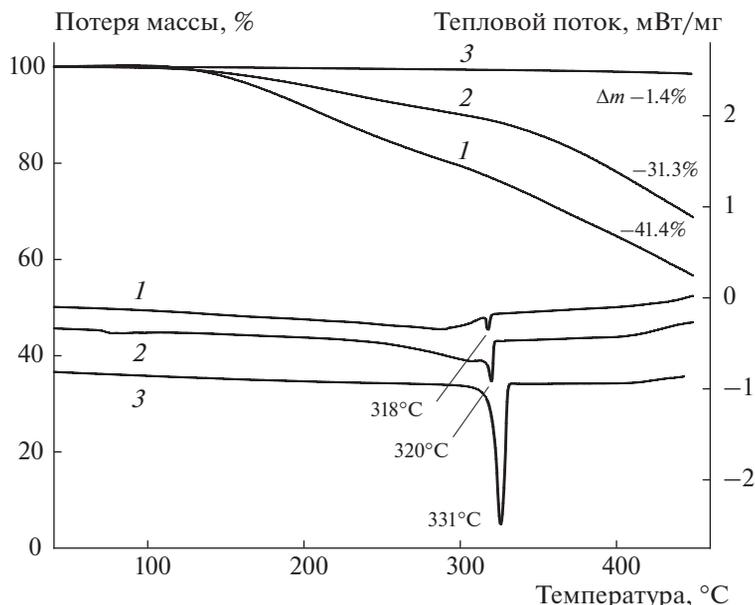


Рис. 8. Термограммы ТГ и ДСК теломеров, полученных с использованием различных телогенов: 1 – ацетон, 2 – хлористый метилен, 3 – фреон 113.

теломеров образованы спиральными цепочками $(CF_2-CF_2)_n$, которые замыкаются фрагментами молекул телогенов. Все полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах ПТФЭ [21], присутствуют и в ИК-спектрах исследуемых теломеров (рис. 6). Следовательно, независимо от природы телогена, основными элементами их молекулярной структуры являются фрагменты молекулярной структуры ПТФЭ. В ИК-спектре теломера, полученного в ацетоне, помимо полос, характерных для ПТФЭ, появляются малоинтенсивные полосы при 1734, 1412 и 1367 $см^{-1}$. Эти полосы, согласно выполненным квантовохимическим расчетам модельных молекул $CH_3COCH_2(CF_2)_nCH_2COCH_3$ ($n = 5-14$) (рис. 7), характеризуют колебания концевых ацетоновых групп [44]. Полоса при 1733 $см^{-1}$, отнесенная к колебаниям $\nu(C=O)$, по частоте заметно выше, чем в ИК-спектре ацетона (1715 $см^{-1}$). Это связано с перераспределением электронной плотности при присоединении радикала ацетона к фторуглеродной цепи.

Из расчета соотношения интенсивностей полос, характеризующих колебания фрагментов CF_2 цепи (1154 $см^{-1}$) и концевых групп (1733 $см^{-1}$), расчетная длина теломерной цепи составляет 14 фрагментов CF_2 [44]. Это практически совпадает с выводами, сделанными в работах [33, 41], по результатам измерений молекулярной массы обсуждаемого теломера. Согласно данным из работ [33, 41], молекулярная цепь содержит 5–6 мономерных звеньев, т.е. 10–12 фрагментов CF_2 .

Анализ термограмм ТГ и ДСК (рис. 8) позволил предположить [24, 46], что теломеры, полученные в ацетоне и метиленхлориде, образованы короткоцепочечными структурами разной длины, поэтому на ДСК-термограммах наблюдаются два эндотермических пика. Широкий низкотемпературный пик, вероятно, связан с сублимацией короткоцепочечных молекул, а узкие пики при 318 и 320 $^{\circ}C$ связаны с плавлением теломеров. Исследования методами ТГ и ДСК показывают, что в теломере, полученном во фреоне 113, короткоцепочечные образования отсутствуют. Последний, так же как и ПТФЭ [47], практически не теряет массы при нагревании до 450 $^{\circ}C$ (рис. 8, кривая 3), и на его ДСК-кривой наблюдается только сильный и узкий пик эндотермического эффекта с температурой максимума, равной 331 $^{\circ}C$, соответствующий плавлению полимера. Заметим, что температура плавления ПТФЭ также составляет 331 $^{\circ}C$. По результатам элементного анализа [34] средняя длина цепи, рассчитанная по содержанию хлора в этом теломере, варьируется от 80 до 300 мономерных фрагментов в зависимости от концентрации мономера.

Выявленный характер потери массы при нагревании обсуждаемых теломеров позволил предположить, что так же как и при пиролизе низкомолекулярных фракций УПТФЭ, для некоторых теломеров при нагревании и последующей конденсации возможно получение образцов иной структуры. Термическая обработка при температурах менее 400 $^{\circ}C$ была проведена для теломера, полученного в ацетоне [44]. Исследования пока-

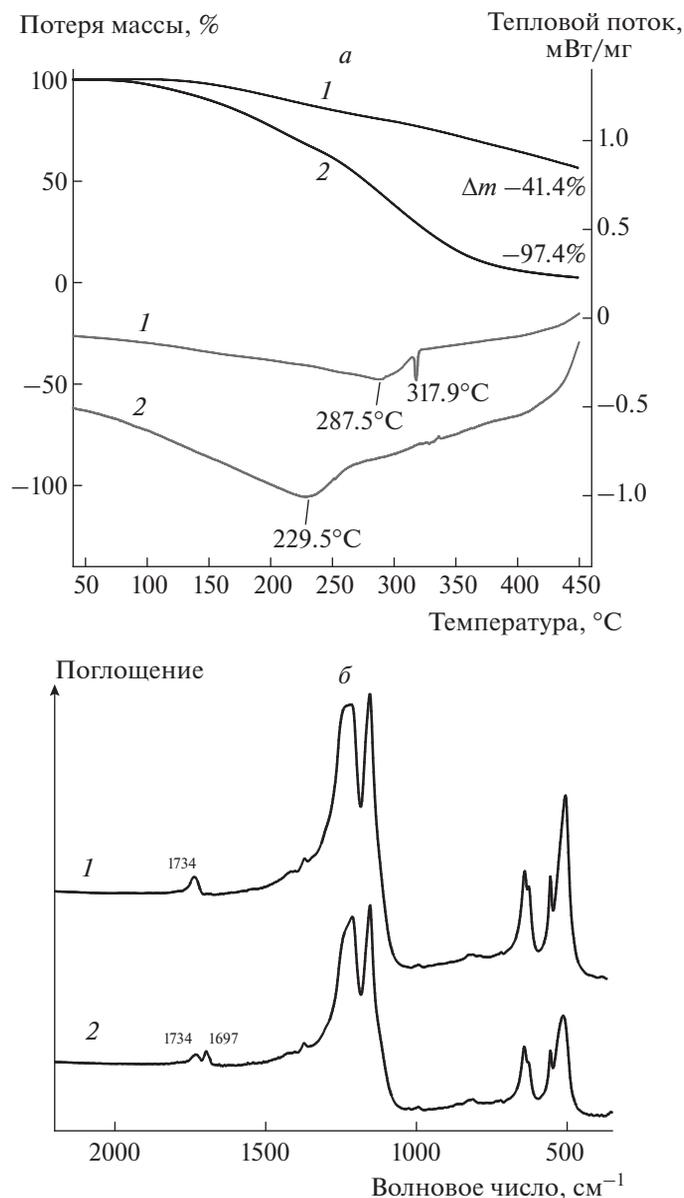


Рис. 9. Термограммы ТГ и ДСК (*a*) и ИК-спектры (*б*) теломера, полученного в ацетоне (*1*) и образца, собранного после нагревания теломера до 400 °С (*2*).

зали, что полученный после нагревания теломера и последующей конденсации порошок имеет иные морфологические особенности по сравнению с исходным теломером. На СЭМ-изображениях образца не наблюдается ни монолитной массы, ни слоев, ни волокон и ламелей, но хорошо видны отдельные компактные частицы размером 300–700 нм и толщиной 20 нм.

Собранный продукт начинает терять массу уже при 100 °С (рис. 9*a*). Пик, соответствующий плавлению, слабо выражен, температура плавления – 229 °С (исходного образца – 318 °С). Сходство ИК-спектров (рис. 9*б*) исходного образца и порошка, собранного после конденсации, дает

основание полагать, что основу молекулярной структуры полученного образца составляют фторуглеродные цепи из фрагментов CF_2 с концевыми группами не только с $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—}$, но и с другими образованиями.

Согласно выполненным квантовохимическим расчетам ИК-спектров фторуглеродных молекул с различной конфигурацией, полоса, наблюдаемая в ИК-спектре при 1697 cm^{-1} , соответствует колебаниям C=O в концевых разветвлениях HC=O или в таких же разветвлениях внутри молекулярных цепей из групп CF_2 . Рассчитанная по ИК-спектрам средняя длина цепи в молекуляр-

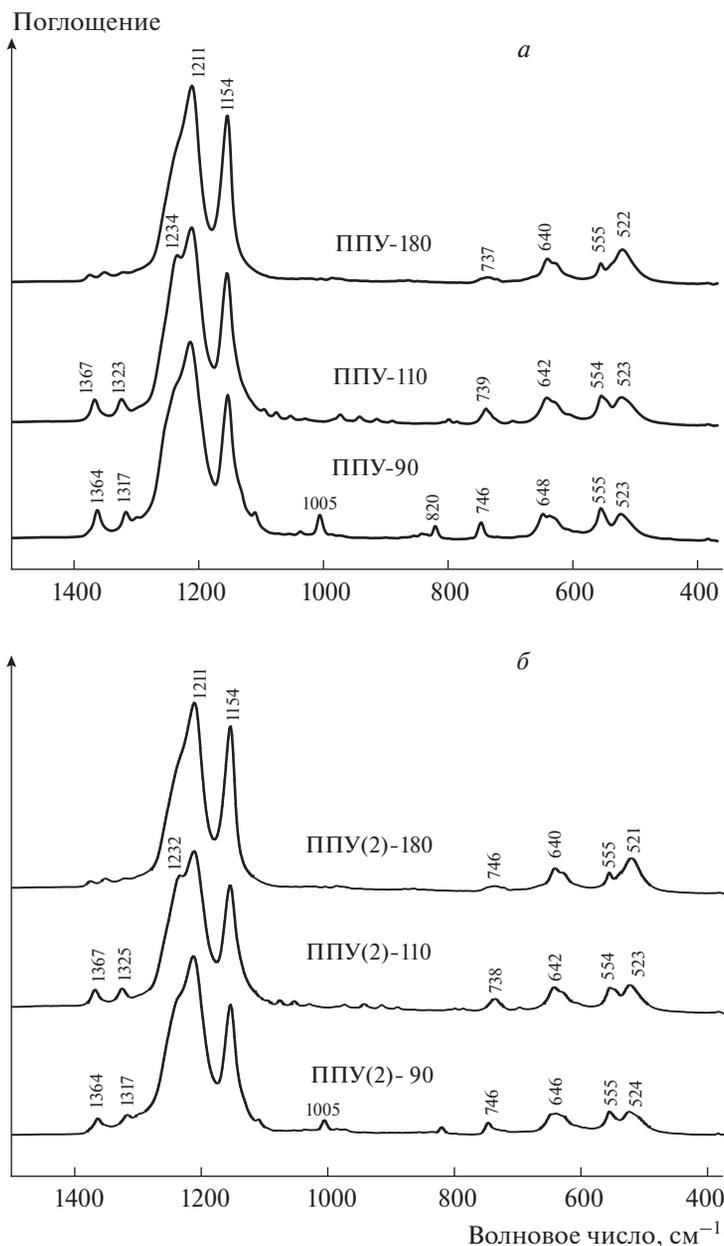


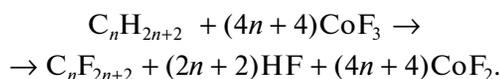
Рис. 10. ИК-спектры: (а) – фторпарафинов ППУ и (б) – фторпарафинов ППУ(2).

ной структуре собранного после нагрева порошка составляет 8 фрагментов CF_2 .

4. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ФТОРПАРАФИНЫ

Целый ряд промышленных фторпарафинов марки ППУ по данным работ [28, 48, 49] также можно отнести к низкомолекулярным фторполимерам. Технология их получения основана на фторировании углеводородного полимера [50], особенности и перспективность которого уже много лет обсуждается в работах [51–53]. Фторпа-

рафины получают фторированием газообразных продуктов пиролиза углеводородных парафинов. В качестве фторирующего агента используется трифторид кобальта CoF_3 . Реакция проводится при температуре 350°C по схеме



Полученный продукт контролируется по внешнему виду и температуре плавления, определяющей нумерацию торговых марок ППУ. В настоящем разделе обсуждаются низкомолекулярные фторпарафины марок ППУ-90, ППУ-110 и

Таблица 2. Расчитанные по данным РФЭС значения энергии связи* (эВ) и относительное содержание (ат. %) элементов в образцах фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180

Образец фторпарафина	F (1s)-спектр	C (1s)-спектр		
ППУ-90	688.6/73.6	293.7/3.6	292.0/20.5	290.4/2.3
ППУ-110	688.8/73.8	293.8/3.3	292.0/21.7	290.2/1.2
ППУ-180	688.8/74.3	293.9/2.2	292.0/23.5	—
Группа	CF ₃ , CF ₂	—CF ₃	(—CF ₂) _n	CF

* Значение для максимума полосы.

ППУ-180, выпускаемые ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”, изученные в работе [54]. Ценным качеством марок ППУ является то, что большинство из них растворяются в ряде растворителей,

причем, в отличие от других низкомолекулярных фторполимеров, растворяются полностью [50].

Исследования морфологии [54] показало, что СЭМ-изображения ППУ разных марок заметно различаются. Например, ППУ-90 состоит из плотно упакованных чешуек толщиной 50 нм, формирующих агломераты; ППУ-110 представляет плотным массивом, составленным из слоев толщиной около 25 нм, а ППУ-180 образован плотно упакованными агломератами, состоящими из частиц размерами 1–5 мкм, у которых нет четко выраженной формы.

Инфракрасные спектры обсуждаемых фторпарафинов ППУ (рис. 10а) имеют сходство между собой, с ИК спектрами низкомолекулярных фракций УПТФЭ и спектром ПТФЭ, что указывает на присутствие в структурах обсуждаемых материалов цепей $[-CF_2-]_n$ [24, 31, 48, 54, 55]. Полосы, соответствующие колебаниям концевых групп CF₃ во фторуглеродных цепях CF₃-(CF₂)_n-CF₃, располагаются в ИК-спектре в области 1367–1320 см⁻¹ [56]. Эти полосы хорошо идентифицируются (рис. 10) в ИК-спектрах ППУ-90 и ППУ-110, следовательно, количество концевых —CF₃ групп в структуре велико и значительно выше, чем в ППУ-180. Из этого следует, что молекулярные структуры ППУ-110 и ППУ-90 образованы короткоцепочечными олигомерами CF₃-(CF₂)_n-CF₃. Если использовать методику оценки длины цепи по соотношению интенсивностей полос, соответствующих колебаниям CF₂ и концевых групп (1154 и 1323 см⁻¹ в ИК-спектрах ППУ), то длины молекулярных цепей ППУ-90 и ППУ-110 почти в три раза меньше, чем длина ППУ-180. (Оценочные значения соотношения $I_{1154}/I_{1323} \sim 7 : 9 : 20$). Судя по спектру ППУ-180, цепи $[-CF_2-]_n$ являются основным видом его молекулярных образований. Молекулярная структура образца ППУ-180 имеет большое сходство с ПТФЭ и рядом форм, полученных на его основе, таких как ТОМ-ФЛОН, ФЛУРАЛИТ [4].

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) во всех обсуждаемых образцах ППУ (табл. 2) соотношение F/C выше 2: это говорит о повышенном содержании фтора в образцах, что может быть связано с присутствием

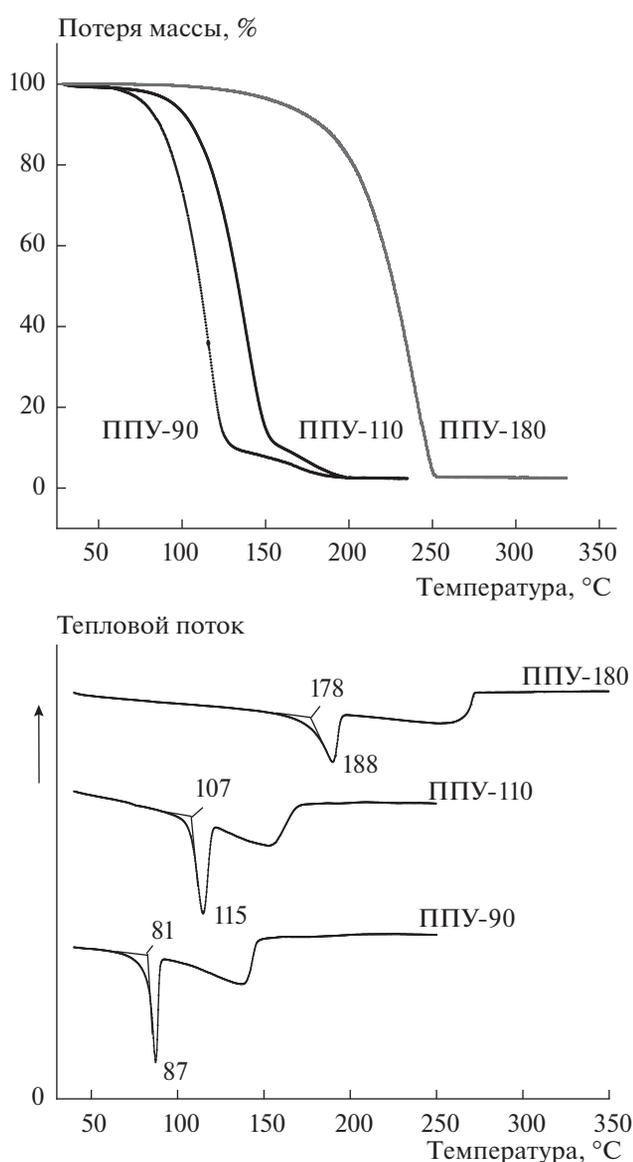


Рис. 11. Кривые ТГ и ДСК фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180.

Таблица 3. Термические свойства образцов фторпарафинов исходных полученных после плавления ППУ и ППУ(2)

Марка ППУ	Температура, °С			
	начало плавления	пик плавления	начало потери массы	завершение процесса
ППУ-90	81	87	94	183
ППУ(2)-90	79	86	90	189
ППУ-110	107	115	114	195
ППУ(2)-110	108	118	110	198
ППУ-180	178	189	205	250
ППУ(2)-180	175	188	201	249

Примечание. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

в их молекулярной структуре заметного количества CF_3 -групп, причем не только в концевых группах, но и в боковых ответвлениях. На это указывает наличие CF -групп в структурах ППУ-90 и ППУ-110.

Сравнение данных рентгеновских исследований углеводородных парафинов [57–59] и фторуглеродных полимеров [60, 61] показало, что фторпарафины характеризуются типичной слоевой парафиноподобной структурой с хорошо выраженной слоевой периодичностью. Кристаллическая фаза, характерная для ПТФЭ, и аморфная фаза, имеющая сходство с топологией в структуре низкомолекулярных фракций ПТФЭ, в различных соотношениях для разных марок ППУ присутствуют в их структуре.

Особенности молекулярной структуры отражаются на характере термического поведения образующихся фторпарафинов (рис. 11). Судя по кривым ТГ и ДСК, все три образца ППУ имеют

сходный характер потери массы, а процесс плавления характеризуется одной стадией в области температур 80–190 °С. Плавление основной доли кристаллических фаз идет в узком интервале температур, после которого образец превращается в жидкость и сублимирует. Когда процесс потери массы образцов заканчивался, собирался белый порошок, конденсировавшийся на специальном фильтре, установленном на выходе из ячейки. Для удобства полученные таким образом образцы были названы ППУ(2).

Исследования полученных продуктов ППУ(2) методом СЭМ показали, что во всех случаях происходит разделение слоев, их деформация и частичное разрушение. В образце ППУ(2)-90 слои только частично разделяются и меняют ориентацию; в образце ППУ(2)-110 слои разрушаются с образованием пластинчатых структур; при формировании образца ППУ(2)-180 происходит раз-

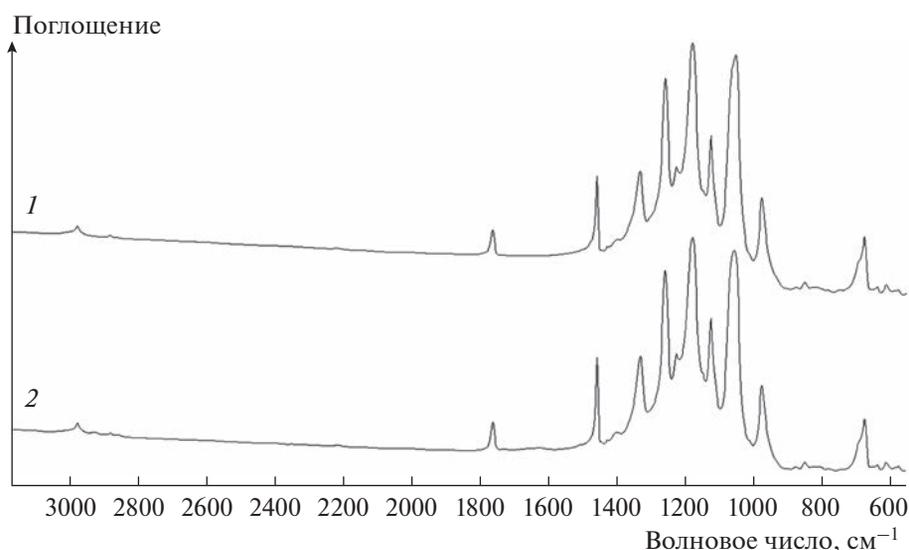


Рис. 12. ИК-спектры продуктов, полученных после термообработки сополимеров ЭТФЭ: 1 – ETFE 750 и 2 – ETFE TL-581.

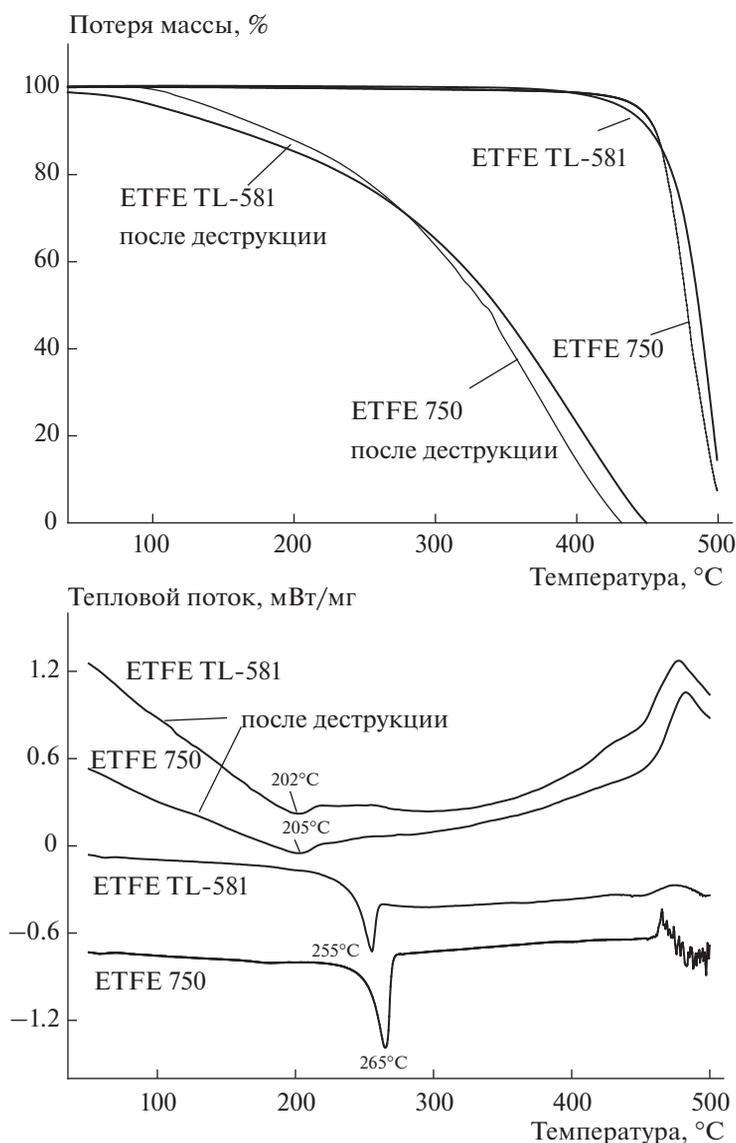


Рис. 13. Кривые ТГ и ДСК образцов, полученных после деструкции ETFE 750 и ETFE TL-581.

рушение агломератов и послойное разделение исходных образований на пластинчатые структуры.

Сравнение ИК-спектров образцов ППУ(2), показало, что в целом все они сохраняют цепочечное $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ молекулярное строение. Отсутствие заметных изменений в ИК-спектрах (рис. 10б) и термических свойствах фторпарафинов (табл. 3) указывает на отсутствие заметных изменений длины цепи образованных полимеров. Полученные продукты также являются низкомолекулярными фторпарафинами.

5. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

В последнее время большое внимание уделяется изучению строения и физико-химических

свойств сополимеров этилена, а также причин, обуславливающих выявленные свойства и возможности их улучшения [62]. Выше было показано, что при термической обработке низкомолекулярных фторполимеров, полученных кардинально отличающимися способами, можно также получить низкомолекулярные продукты, которые могут не отличаться от исходных или отличаться целым рядом характеристик. Логично было попробовать применить такой подход для фторсодержащих высокомолекулярных, не полностью фторированных сополимеров этилена, например, с тетрафторэтиленом (ЭТФЭ) [63, 64]. Данный подход был использован в работе [65], в которой промышленные сополимеры ЭТФЭ марки Tefzel® ETFE 750 производства компании Du Pont и Fluon® ETFE TL-581 производства компа-

нии AGC Chemicals Americas охарактеризованы с точки зрения особенностей морфологии, молекулярного строения, фазового состава и термических свойств. В работе показано, что оба продукта ЭТФЭ являются высокомолекулярными, молекулярное строение – цепь из фрагментов $[-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-]_n$, в составе образцов присутствуют как аморфные, так и кристаллические фазы. Образцы нагревались до 400°C, когда процесс потери массы сополимеров ЭТФЭ заканчивался, и на специальном фильтре собирался белый порошок.

Исследование морфологии образцов [65], полученных после термообработки сополимеров ЭТФЭ, показало, что их СЭМ-изображения практически одинаковы, но заметно отличаются от исходных образцов. Полученные продукты обоих образцов представляют собой тонкодисперсные порошки. На их микроскопических изображениях ни нитей, ни слоев, как в исходных объектах, не наблюдается. Образцы состоят из агломератов частиц с размерами 300–500 nm.

Анализ ИК-спектров (рис. 12), полученных после деструкции продуктов, выявил идентичность их спектров и большое сходство с ИК-спектрами исходных образцов [65]. Это говорит о том, что в ходе пиролиза обоих сополимеров ЭТФЭ получено вещество, в основе которого лежит сополимер ЭТФЭ. Однако при сравнении спектров можно заметить появление полосы при 1760 см⁻¹, отсутствующей в ИК-спектрах исходных образцов. Область ее расположения соответствует колебаниям двойных связей –C=C– во фторуглеродах [66]. Появление этой полосы указывает на деструкцию исходного образца и формирование после конденсации модифицированной формы сополимера. Для интерпретации природы полосы были привлечены методы РФЭС, ЯМР ¹⁹F и квантовохимические расчеты [65]. Полученные данные позволили сделать заключение, что материал состоит из короткоцепочечных структур ЭТФЭ, замыкающихся группами –CF₂–CH=CF₂, –CH₂–CH=CF₂. Именно эти концевые группы генерируют полосу при 1760 см⁻¹ в ИК-спектре.

Низкомолекулярный характер полученных продуктов убедительно показали результаты исследований методами ТГ и ДСК (рис. 13). Продукты деструкции начинают терять массу уже при 100°C, кривые потери массы практически совпадают и носят пологий характер. Плавление носит диффузный характер, пики, соответствующие плавлению (205 и 202°C) выражены слабо. Это существенно отличается от кривых для исходных образцов [65]. Исходные продукты плавятся при температурах 255 и 265°C и имеют хорошо выраженные пики, характеризующие плавление, на ДСК-кривых.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы основные представители низкомолекулярных фторполимеров, полученные термогазодинамическим методом пиролиза ПТФЭ, путем радиационной полимеризации тетрафторэтилена в среде различных растворителей, и прямым фторированием низкомолекулярных парафинов. Показаны особенности морфологии, строения, длины молекулярной цепи и термических свойств полимеров, полученных различными способами.

При повторной термической обработке низкомолекулярных фторполимеров (нагревание до температуры, когда процесс потери массы заканчивается), независимо от способа получения полимера, формируются новые более дисперсные низкомолекулярные фторполимеры, которые могут не отличаться от исходных (фторпарафины) или отличаться целым набором характеристик (теломеры, фракции УПТФЭ). Новый низкомолекулярный продукт формируется при пиролитической переработке высокомолекулярных сополимеров этилена с тетрафторэтиленом. Продукт является низкомолекулярной формой ЭТФЭ, отличающийся от исходных объектов морфологией, длиной молекулярной цепи и термическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
2. Бузник В.М. // Рос. нанотехнологии 2009. Т. 4. № 11–12. С. 35.
3. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56.
4. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2017.
5. Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т 39. №1. С. 75.
6. Xu A., Yuan W.Z., Zhang H. et al. // Polym. Intern. 2012. V. 61. № 6. P. 901.
7. Yamanaka T., Tsuji M. et al. Low molecular weight polytetrafluoroethylene powder and preparation method therefor: European Patent 2 415 788 B1 // Bull. 2014/18.
8. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ переработки политетрафторэтилена: Патент 1775419. А1 РФ // Б.И. 1992. № 42.
9. Свидетельство о гос. регистрации товарного знака “ФОРУМ” № 140123 РФ от 29.03.1996 г.
10. Bouznik V.M., Ignatieva L.N., Kyriaviy V.G. et al. // KO-NA. Powder. Part. J. (Japan) 2008. V. 26. P. 3.
11. Бирюков Ю.А. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. Под ред. акад. Бузника В.М. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2009.
12. Цветников А.К. // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18.

13. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Б.Ю. и др. // Перспективные матер. 2002. № 2. С. 89.
14. Бузник В.М. Металлполимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: СО РАН, 2005.
15. Ignatieva L.N., Tsvetnikov A.K., Livshits A.N. et al. // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 1. P. 64.
16. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 139.
17. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3.
18. Ignat'eva L.N., Buznik V.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. № 9. P. 1443.
19. Lappan U., Geissler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 6. P. 1571.
20. Lappan U., Geissler U., Lunkwitz K. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
21. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. М.: Химия, 1976.
22. Горбенко О.М., Игнатъева Л.Н., Машталяр Д.В. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты (Гомель, РБ) 2009. Т. 14. № 3. С. 27.
23. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavui V.G. et al. // Macromolecules: An Indian J. 2011. V. 7. № 1. P. 6.
24. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavui V.G. et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 156. P. 246.
25. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Gorbenko O.M. et al. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1981. № 1. P. 020166.
26. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A. // Polym. Eng. Sci. 2019. V. 59. № 12. P. 2413.
27. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 5. С. 940.
28. Нефедов Н.И., Гусева М.А., Хасков М.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2017. Т. 59. № 4. С. 331.
29. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. // J. Fluorine Chem. 2012. V. 144. P. 17.
30. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132. № 10. P. 724.
31. Tabata Y., Ito W., Oshima K. et al. // J. Macromol. Sci. Chem. 1970. V. A4. P. 815.
32. Ikeda S., Tabata Y., Suzuki H. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. № 9. P. 1050.
33. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения (сер. А). 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
34. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. // Высокомолекуляр. соединения (сер. А). 2013. Т. 55. № 11. С. 1321.
35. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1659.
36. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Способ получения теломеров тетрафтоэтилена: Патент РФ 665747 А1 // Б.И. 2008. № 3.
37. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 388.
38. Стренихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд. М.: Химия, 1966.
39. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А. и др. // Высокомолекуляр. Соединения (сер. А). 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
40. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. и др. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 66.
41. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Фтортеломеры алкилкетонов, способ их синтеза (варианты) и способ получения функционального покрытия на их основе: Патент РФ 2381237 С2 // Б.И. 2010. № 4.
42. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 512.
43. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Куц П.П. и др. // Там же. 2011. Т. 45. № 6. С. 517.
44. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Kiryukhin D.P. et al. // J. Fluorine Chem. 2021. V. 242. P. 109699.
45. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И. и др. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 130.
46. Potpe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. № 2. P. 257.
47. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М. и др. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830.
48. Buznik V.M., Vorilov Yu. E., Yurkov G. Yu. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. № 4. P. 415.
49. Максимов Б.Н., Барabanов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. Справ. 2-е изд. СПб.: Химия, 1996.
50. Нефедов Н.И. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2017.
51. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 5. С. 44.
52. Назаров В.Г., Нагорнова И.В., Столяров В.П. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 63.
53. Харитонов А.П. // Химия в интересах устойчивого развития (Новосибирск). 2004. Т. 12. № 5. С. 643.
54. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Marchenko Yu.V. et al. // Indian J. Phys. 2023. V. 97. P. 2077; <https://doi.org/10.1007/s12648-022-02561-3>
55. Ameduri B., Boutevin B. Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications. London, New York: Elsevier, 2004.
56. Mukherjee T., Rimal S., Koskey S. et al. // ECS Solid State Lett. 2013. V. 2. № 3. P. 11.
57. Mihály J., Sterkel S., Hugo M. et al. // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79. № 3. P. 497.
58. Китайгородский А.И. // Кристаллография. 1957. Т. 2. Вып. 5. С. 456.
59. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
60. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Ребров А.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 657.
61. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. // Там же. С. 651.
62. Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 67.
63. Пугачев А.К. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 5.
64. Okorokova M.A., Steshenko D. Yu. // Stud. Arctic. Forum (Petrozavodsk, State Univ.) 2017. V. 8. № 4. P. 1.
65. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Zverev G.A. et al. // J. Fluorine. Chem. 2020. V. 231. P. 109460.
66. Simons D.H. Fluorine Chemistry. New York: Academic Press, 1956.

УДК 642.17;678

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ: СИНТЕЗ, СОСТАВ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. В. Е. Кириллов¹, *, Г. Ю. Юрков¹, М. С. Коробов¹, А. С. Воронов², В. И. Солодилов¹, В. М. Бузник³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Акционерное общество “Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”, Москва, Троицк, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kirillovladislav@gmail.com

Поступила в редакцию 13.02.2023;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

Методом термического разложения металлосодержащих солей никеля синтезированы полимерные композиты с наночастицами, распределенными по поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Синтезированные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Размер частиц составил от 3.5 до 8.0 нм. Методом рентгенофазового анализа установлено, что частицы имеют сложный состав. Исследование магнитных свойств показало, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образцах при комнатной температуре находится в ферромагнитном или суперпарамагнитном состоянии. Для каждого образца рассчитаны температура блокировки и коэрцитивная сила.

Ключевые слова: никель, наночастицы, политетрафторэтилен, композиционные материалы, магнитные свойства, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S0207401X23110043, **EDN:** QBZDTE

1. ВВЕДЕНИЕ

Производство композиционных материалов на основе наночастиц является одной из наиболее эффективных и интенсивно развивающихся отраслей современного материаловедения [1]. Их уникальные физико-химические свойства обусловлены высоким удельным числом поверхностных атомов, а также такими ключевыми характеристиками, как размер, форма и распределение частиц [2, 3]. Получение и исследование различных соединений в нанометровом диапазоне позволяет существенно расширить области их возможного применения [4, 5].

Так, например, наночастицы никеля (Ni) и оксида никеля (NiO) являются перспективными материалами благодаря целому комплексу полезных свойств [6]. Они обладают магнитными свойствами, биосовместимостью, каталитической и противомикробной активностью. Кроме того, оксид никеля с частицами наноразмера представляет собой полупроводник с шириной запрещенной

зоны 3.6–4.9 эВ [7], который, помимо всего прочего, обладает высокой химической и термической стабильностью. Большая площадь поверхности таких наночастиц в сочетании с низкой стоимостью выгодно отличают их от материалов на основе других металлов [2]. Вследствие этого область применения наночастиц никеля довольно широка.

Материалы на основе наночастиц никеля чрезвычайно чувствительны к наличию даже следовых количеств веществ и поэтому могут применяться в качестве индикаторов [3]. Катализаторы на основе никеля можно использовать повторно (до 4-х циклов) без какой-либо дополнительной обработки [5]. Кроме того, они дешевы, нетоксичны и не требуют особых условий транспортировки, регенерации и утилизации [8]. В медицине они используются для доставки лекарств [4], в качестве антикоагулянтов [4], а также в противоопухолевых и противодиабетических препаратах [2, 7], показывая при этом свойства, сопоставимые со стандартными лекарственными средства-

ми [7]. Значительное число работ посвящено применению наночастиц никеля для антимикробной и противогрибковой защиты [5, 9]. Нанометровый размер позволяет частицам легко проникать сквозь клеточную стенку и нарушать перенос веществ через клеточную мембрану [4, 7], вызывая при этом окислительный стресс из-за образования активных форм кислорода, что приводит к гибели бактерий [7, 9]. Наночастицы никеля проявляют цитотоксическую активность благодаря своей более высокой адсорбционной способности [2, 6], которая может быть повышена путем нанесения их на полимерные подложки [3, 6].

Аналогично, путем создания композитов на основе полимеров и наночастиц, могут быть улучшены и биологические свойства [10], например благодаря возможности контролировать процесс высвобождения частиц из кластеров. Подбор подходящего полимерного носителя способен решить проблему низкой стабильности наночастиц никеля [11]. Однако по-прежнему многие свойства подобных систем неизвестны или описаны недостаточно [12]. Несмотря на большой интерес исследователей к вопросам взаимодействия частиц с полимерной подложкой [3], большое число работ посвящено использованию в качестве наполнителей благородных металлов: золота и серебра [13, 14]. Использование наночастиц никеля могло бы сделать производство таких материалов более экономичным [15, 16].

Стоит отметить, что существующие методы получения никельсодержащих наночастиц, такие как золь-гель [2], соосаждение [7], термическое разложение [17], а также биогенный синтез [4], часто малоэффективны вследствие длительного времени реакции, высоких температур, токсичности, низких выходов или использования дорогостоящих катализаторов [5, 7, 17]. Исследователями предлагались различные варианты преодоления этих ограничений, например использование защитных агентов [5] или растительных экстрактов в процессе синтеза [1]. Однако проблема синтеза наночастиц с заданными размерами и свойствами по-прежнему остается актуальной [17].

В представленной работе получены и исследованы полимерные композиционные материалы на основе никельсодержащих наночастиц, стабилизированные на поверхности микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ). Представлена эффективная одностадийная методика синтеза. Впервые проведены исследования магнитных свойств наночастиц подобного строения. Благодаря этому было получено более полное представление о свойствах полученных композиционных материалов, что может быть

использовано для изготовления функциональных покрытий на их основе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных композиций

Получение никельсодержащих наночастиц осуществляли термическим разложением металлсодержащих соединений (МСС), таких как формиат Ni(II) – $(\text{Ni}(\text{HCOO})_2)$, ацетат Ni(II) – $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, оксалат Ni(II) – NiC_2O_4 и аммиакат Ni – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{COO})_2$ на поверхности микрогранул ПТФЭ в минеральном масле по методике, описанной ранее [18, 19]. Растворитель подбирали, исходя из природы исходного МСС. Для приготовления раствора из формиата никеля(II) использовали муравьиную кислоту, раствора из ацетата никеля(II) – уксусную кислоту, раствора из оксалата никеля(II) – щавелевую кислоту. При получении никельсодержащих частиц из аммиаката никеля в качестве растворителя был использован 10%-ный водный раствор аммиака. Процесс термического разложения растворов МСС проводили при температуре $T = 290^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские исследования на больших углах проводили на дифрактометре “Дрон-3”, ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, напряжение – 3 кВ).

Просвечивающая электронная микроскопия

Размеры металлсодержащих наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-1011 фирмы “JEOL” (Japan) с ускоряющим напряжением 80 кВ. Для этого исследуемый материал подвергали ультразвуковому диспергированию в этиловом спирте и каплю полученной суспензии наносили на медную подложку, последовательно покрытую формваром и углеродом.

Магнитные свойства

Магнитные свойства синтезированных материалов исследовались при помощи вибрационного магнетометра. Наиболее интересные с точки зрения магнитных свойств материалы дополнительно исследовались на магнетометре SQUID MPMS2 производства компании 2G Enterprises (USA) в магнитных полях напряженности от 0.1 до 10 кЭ и температурах от 4 до 350 К в Weizmann Institute of Science (Rehovot, Israel).

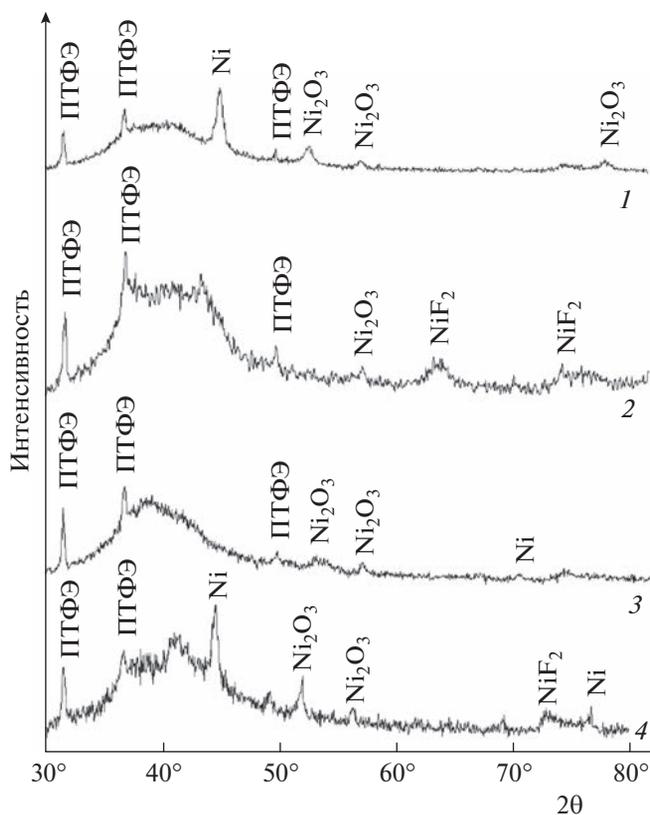


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных материалов на основе политетрафторэтилена и никельсодержащих наночастиц, синтезированных из формиата (кривая 1), ацетата (кривая 2), оксалата (кривая 3) и аммиаката (кривая 4) никеля.

Были получены зависимости намагниченности M (или магнитной восприимчивости χ) от напряженности магнитного поля H и температуры T . Температурные зависимости исследованы в режиме охлаждения в магнитном поле (режим “field cooling” (FC)) и в нулевом магнитном поле (режим “zero field cooling” (ZFC)).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов, синтезированных при $T = 290^\circ\text{C}$ из формиата, ацетата, оксалата и аммиаката никеля, представлены на рис. 1. Полученные дифрактограммы малоинформативны и содержат слабовыраженные дифракционные максимумы, которые можно отнести к наличию в образце металлического Ni и оксида никеля Ni_2O_3 ; в ряде случаев можно идентифицировать также фторид никеля.

Просвечивающая электронная микроскопия

Для подтверждения наличия наночастиц в исследуемых материалах и определения их размера

был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) – см. рис. 2.

Согласно данным расчета средних размеров наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ были получены следующие результаты: наночастицы, синтезированные из формиата никеля, имели средний размер в 4 нм; из ацетата – 3.5 нм; из оксалата – 8 нм; из аммиаката – 5 нм. Наблюдалась прямая зависимость размеров наночастиц от растворимости исходных МСС в растворителях; объемы вводимых в реактор растворов были одинаковыми.

На рис. 3 показана схематическая усредненная модель структуры синтезированных наночастиц на поверхности ПТФЭ, полученная на основе результатов проведенных исследований.

Магнитные свойства

Композиты, полученные из аммиаката никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля (рис. 4) измерена при 10, 20 и 300 К. Она нелинейна и не обнаруживает насыщения в поле $H = 5$ Э для образцов при температурах 10 и 20 К. Магнитное насыщение

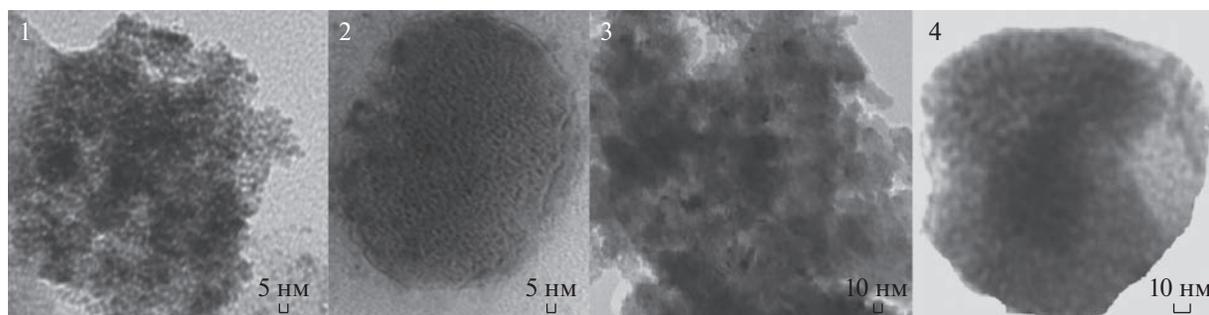


Рис. 2. Полученные методом ПЭМ микрофотографии наноматериалов на основе политетрафторэтилена и никельсодержащих наночастиц, синтезированных из формиата (изображение 1), ацетата (изображение 2), оксалата (изображение 3) и аммиаката (изображение 4) никеля.

в них происходит только в поле $H = 10$ кЭ. При комнатной температуре насыщение происходит в обоих случаях. На полученных зависимостях наблюдается небольшой гистерезис, коэрцитивная сила при 10 и 20 К составила 425 Э, при температуре 300 К ее значение составило 100 Э. Характер этой (точечной) кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По ходу кривой зависимости магнитной восприимчивости χ от температуры в поле 5 Э в режимах ZFC и FC была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих наночастиц (рис. 5а). Поскольку температурный гистерезис для этих образцов исчезает при $T \sim 350$ К, то эта температура и является температурой блокировки для синтезированных наночастиц. Полученное значение температуры блокировки согласуется

с результатом, полученным при изучении зависимости намагниченности M от температуры при охлаждении образцов в поле $H = 10$ кЭ в режиме FC (рис. 5б).

Композиты, полученные из ацетата никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от магнитного поля (рис. 6) измерена при 20 и 300 К. Она нелинейна и не обнаруживает насыщения в поле $H = 5$ Э для образцов при $T = 20$ К. Магнитного насыщения в них не происходит и в поле $H = 10$ кЭ. При комнатной температуре насыщение происходит в обоих случаях.

На полученных кривых наблюдается гистерезис, коэрцитивная сила при $T = 20$ К была равна 400 Э, при $T = 300$ К — 40 Э. Характер этой кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По поведению кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры в поле $H = 5$ Э (ZFC–FC-измерения) была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих наночастиц (рис. 7а). Она составила ~ 340 К.

На рис. 7б представлена характерная температурная зависимость намагниченности образца при охлаждении в поле $H = 10$ кЭ (FC-измерения). Ниже $T = 25$ К температурное поведение кривой намагниченности типично для FC-измерений, выполненных для наночастиц: намагниченность возрастает с понижением температуры. Температура блокировки составила ~ 360 К, что близко к значению, полученному из ZFC–FC-измерений.

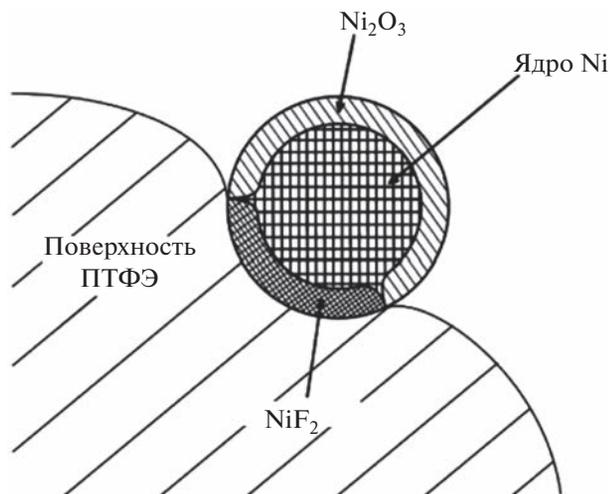


Рис. 3. Структурная модель никельсодержащих наночастиц на поверхности ПТФЭ.

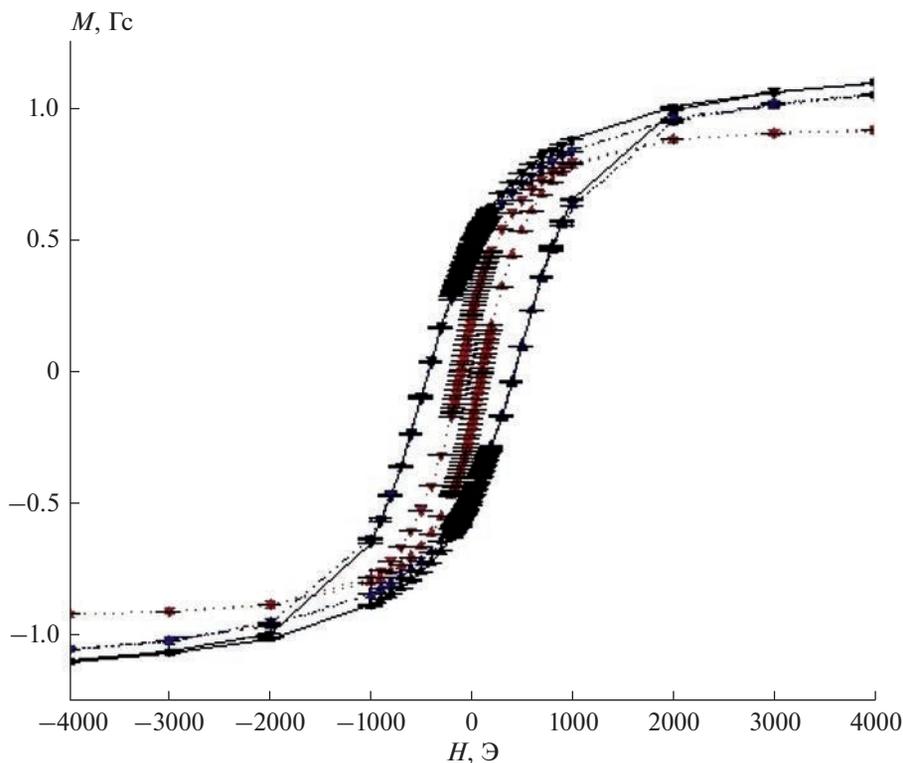


Рис. 4. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов, полученных термическим разложением аммиаката никеля, при температуре 10 (сплошные линии), 20 (штрих-пунктирные) и 300 К (точечные).

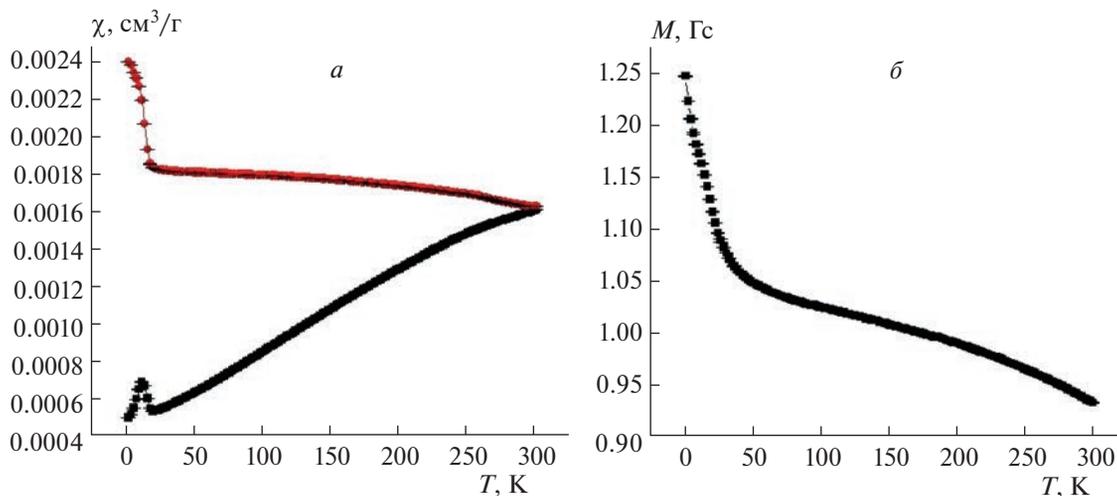


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения аммиаката никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э (а) и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

Композиты, полученные из формиата никеля

Экспериментальная зависимость намагниченности от магнитного поля (рис. 8) измерена при $T = 20$ и 300 К. Из нее следует, что в поле $H = 3$ кЭ магнитное насыщение образца происходит при

измерениях, осуществленных как при 300 К, так и при 20 К.

На полученных кривых наблюдается значительный гистерезис, коэрцитивная сила при 20 К была равна 360 Э, при $T = 300$ К ее значение со-

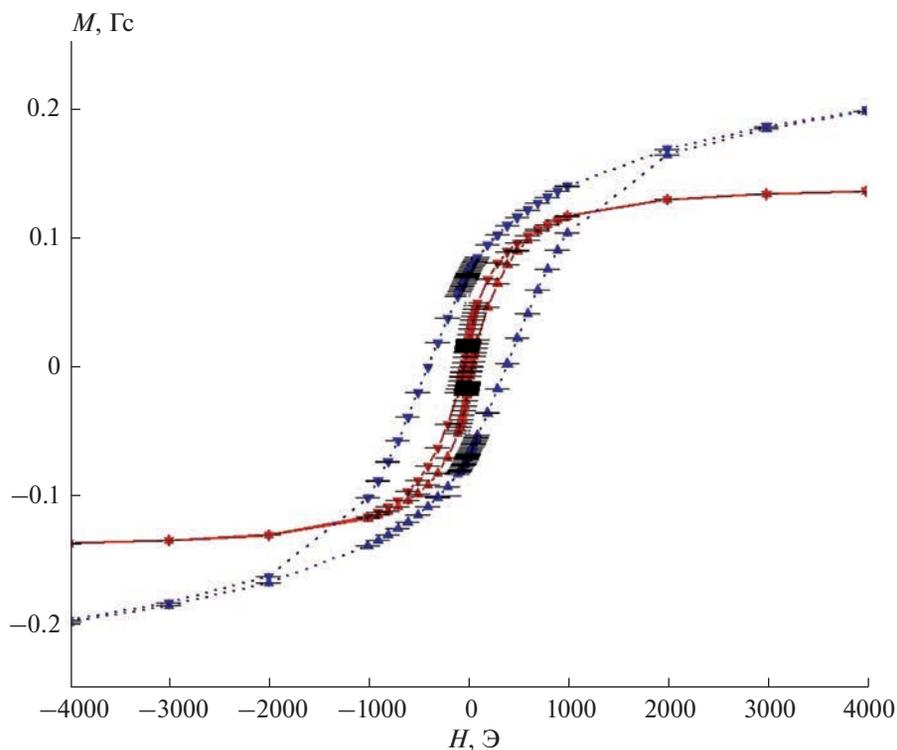


Рис. 6. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля H для образцов, полученных путем термического разложения ацетата никеля, при температурах 20 (точечные линии) и 300 К (сплошные линии).

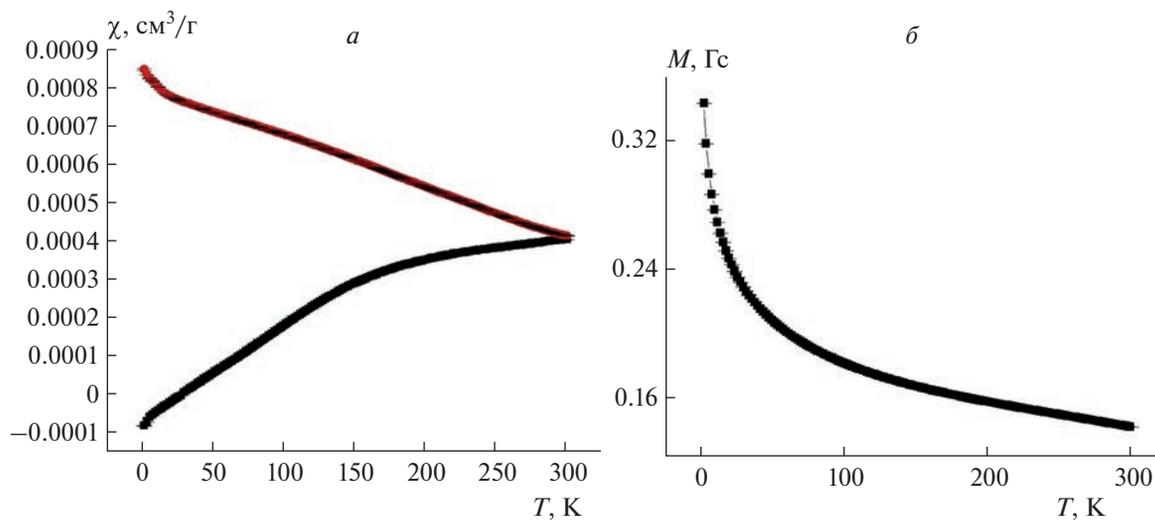


Рис. 7. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения ацетата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э (а) и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

ставило 100 Э. Характер этой кривой указывает на то, что система магнитных никельсодержащих наночастиц в образце находится при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии.

По ходу кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры в поле 5 Э (ZFC–FC-измерения) была проведена оценка средней температуры блокировки никельсодержащих на-

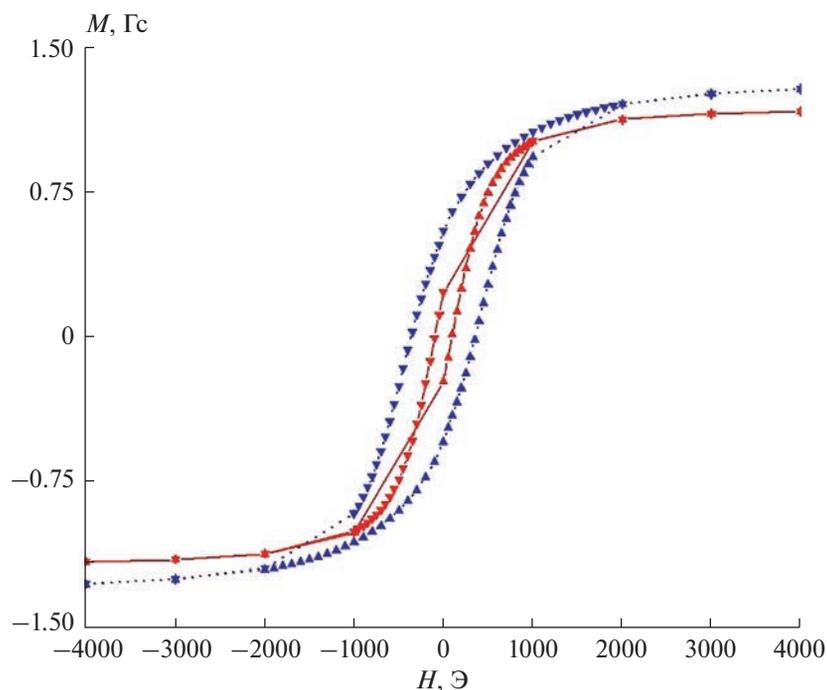


Рис. 8. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для образцов, полученных путем термического разложения (300°C) формиата никеля, при температуре 20 (точечные линии) и 300 К (сплошные линии).

ночастиц (рис. 9). Точка пересечения кривых ZFC- и FC-измерений указывает на температуру блокировки синтезированных никельсодержащих наночастиц, которая равна 340 К.

Композиты, полученные из оксалата никеля

Магнитное поведение этого образца отличалось от поведения предыдущих, синтезированных из других соединений никеля. Эти необычные свойства явно связаны с соединением-предшественником наночастиц. На рис. 10 представлена экспериментальная зависимость намагниченности от величины магнитного поля при $T = 10, 20$ и 300 К. На основе анализа поведения этой зависимости можно констатировать, что в поле $H = 10$ кЭ магнитное насыщение образца не происходит ни при одной из вышеуказанных температур.

На полученных кривых наблюдается гистерезис, близкий по своим значениям к аналогичным величинам для исследованных выше никельсодержащих композитов. Коэрцитивная сила при $T = 300$ К была равна 70 Э, при $T = 10$ К – 85 Э, а при $T = 20$ К – 150 Э.

Наличие гистерезиса уже при комнатной температуре указывает на то, что полученные наночастицы находятся при комнатной температуре в ферромагнитном состоянии, однако поведение кривой температурной зависимости магнитной

восприимчивости $M(T)$, говорит о том, что наночастицы находятся и в суперпарамагнитном состоянии (рис. 11а), об этом же свидетельствует результат FC-измерений в поле $H = 10$ кЭ (рис. 11б).

Точка пересечения кривых, полученных в ZFC- и FC-измерениях (рис. 11а), указывает на

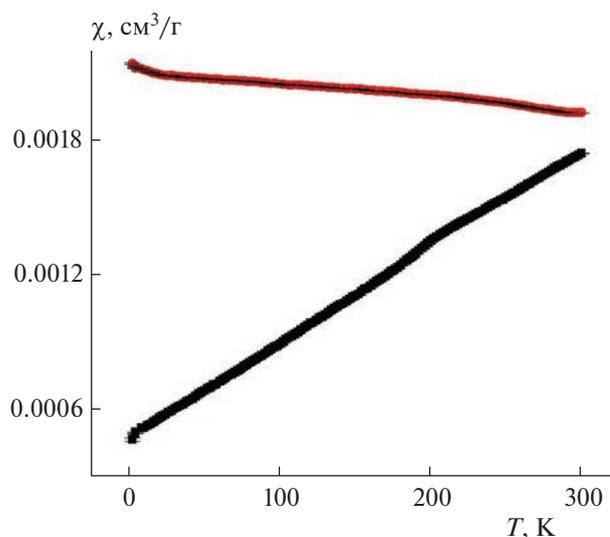


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости χ от температуры для образцов, полученных терморазложением формиата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 1$ Э.

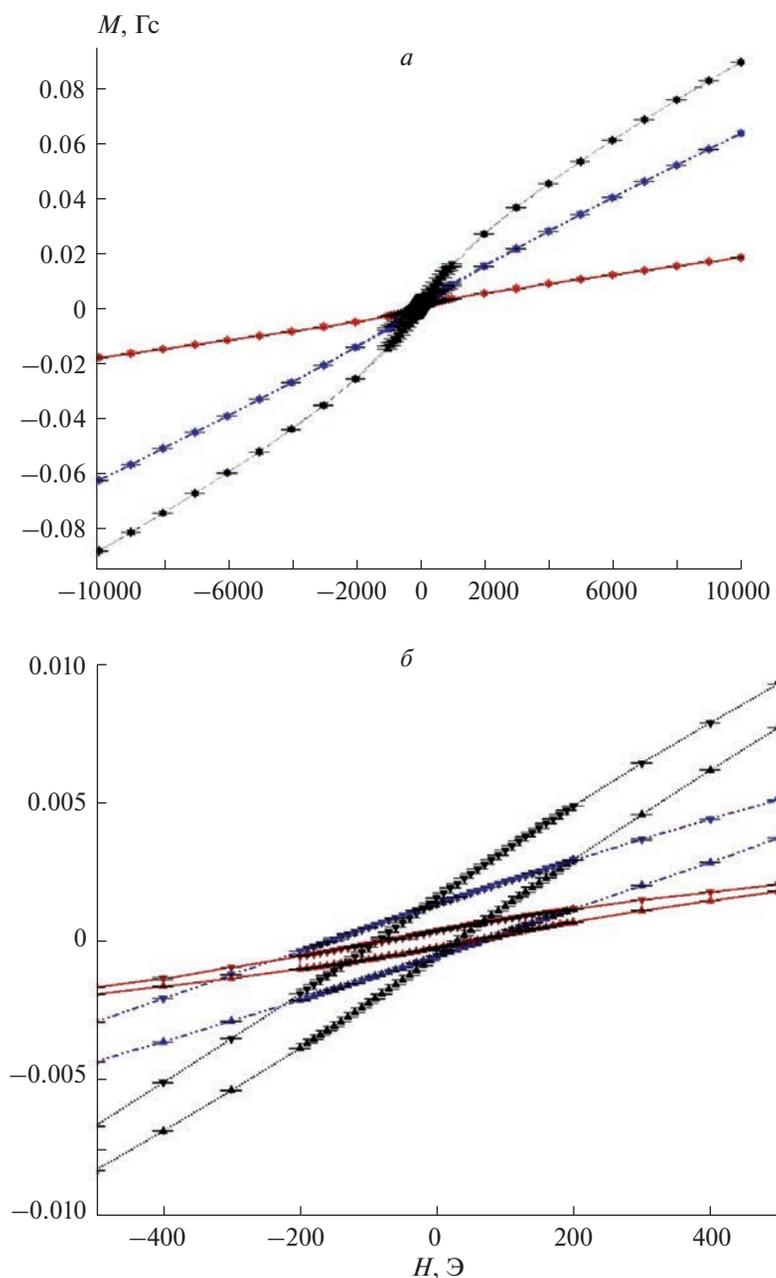


Рис. 10. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля H для образцов, полученных при 300°C из оксалата никеля, при температуре 10 (точечные линии), 20 (штрих-пунктирные) и 300 К (сплошные). Общий вид зависимости $M(H)$ (а) и центральная часть гистерезисов (б).

температуру блокировки синтезированных никельсодержащих наночастиц, которая равна 240 К, однако эта температура расходится с результатами ФС-измерений в поле $H = 10$ кЭ (рис. 11б). Согласно последним, температура размагничивания образцов находится в районе $T = 550$ К. Стоит также отметить, что при $T < 100$ К температурное поведение кривой намагниченности типично для ФС-измерений, выполненных для наночастиц, поскольку намагниченность возрастает с пони-

жением температуры, однако в районе $T = 50$ К наблюдается плато, которое после $T = 40$ К исчезает, и намагниченность вновь начинает увеличиваться. Этот эффект, вероятнее всего, есть следствие магнитной перестройки оксидной компоненты образца. Кроме того, рост намагниченности при низких температурах может быть связан с суперпарамагнитной компонентой. При наличии фторидной компоненты — нескомпенсированного анти-

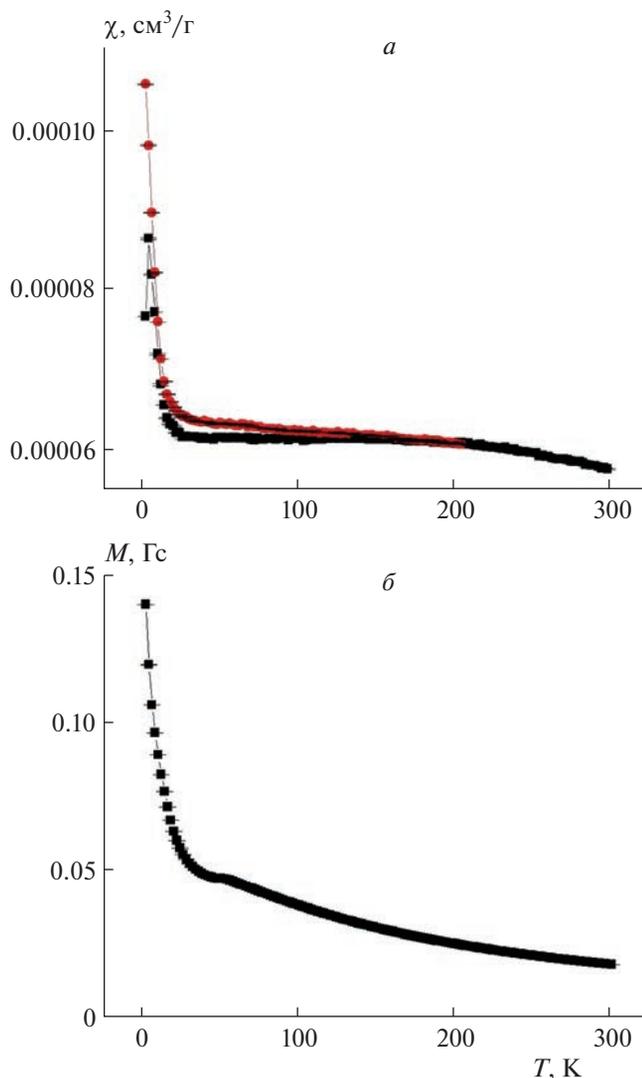


Рис. 11. Зависимость магнитной восприимчивости χ (или намагниченности M) от температуры для образца, полученного путем терморазложения оксалата никеля в режимах ZFC (■), FC (●) в поле $H = 5$ Э и в режиме FC в поле $H = 10$ кЭ (б).

ферромагнетика — также можно наблюдать аналогичный эффект.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиционные материалы на основе микрогранул политетрафторэтилена, модифицированного никельсодержащими наночастицами. Установлено, что характерный средний размер наночастиц при использовании формиата никеля составил 4 нм, ацетата — 3.5 нм, оксалата — 8 нм, аммиаката — 5 нм. На основании данных рентгенофазового анализа и ПЭМ была предложена модель строения наночастиц “ядро—оболочка”.

Магнитное поведение композиций зависит от состава наночастиц, который определяется природой используемого исходного соединения для их синтеза. При использовании в качестве исходного соединения, для получения никельсодержащих наночастиц оксалата никеля(II) у синтезируемых наночастиц проявляется магнитное поведение характерное, как ферромагнетиков, так суперпарамагнетиков, а во всех остальных случаях — как для ферромагнетиков. Очевидно, это обусловлено формированием различной структуры наночастиц и входящих в нее компонентов.

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (тема № 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khandel P., Yadav R.K., Soni D.K. et al.* // J. Nanostruct. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 217.
2. *Shwetha U.R., Rajith Kumar C.R., Kiran M.S. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2448.
3. *Сарвадий С.Ю., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // Хим. безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 35.
4. *Sana S.S., Singh R.P., Sharma M. et al.* // Curr. Pharmac. Biotechnol. 2021. V. 22. № 6. P. 808.
5. *Chaudhary R., Tanna J., Gandhare N. et al.* // Adv. Mater. Lett. 2015. V. 6. P. 990.
6. *Ravindhranath K., Ramamoorthy M.* // Oriental J. Chem. 2017. V. 33 № 4. P. 1603.
7. *Khan S.A., Shahid S., Ayaz A. et al.* // Intern. J. Nanomedicine. 2021. V. 16. P. 1757.
8. *Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В. и др.* // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 6. С. 3.
9. *Мамонова И.А., Бабушкина И.В.* // Инфекция и иммунитет. Т. 2. № 1–2. С. 225.
10. *Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 21. P. 5255.
11. *Алымов М.И., Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. и др.* // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 45. С. 85.
12. *Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др.* // Хим. физ. 2022. Т. 41. № 1. С. 69.
13. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
14. *Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 6. С. 77.
15. *Chaudhary J., Tailor G., Yadav B.L., Michael O.* // Helvion. 2019. V. 5. № 6. P. e01878.
16. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физ. 2018. Т. 37. № 3. С. 48.
17. *Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С. и др.* // Докл. АН РФ. 2019. Т. 484. С. 48.
18. *Gubin S.P.* // Colloids Surf., A. 2002. V. 202. № 2. P. 155.
19. *Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S. et al.* // Acta Materialia. 2005. V. 53. № 5. P. 1407.

УДК 535.71

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ РЕАКТОРНЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2023 г. А. Н. Клямкина¹, П. М. Недорезова¹, *А. М. Аладышев¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: polned@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022;
после доработки 08.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Разработан простой метод двухстадийного синтеза в одном реакторе на одном катализаторе гетерофазных термоэластопластов на основе изотактического полипропилена и сополимера этилена с пропиленом или терполимера этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном. Получены материалы, которые, в зависимости от состава, обладают хорошими эластомерными свойствами или являются термопластами. Полимеры, в которых звенья этилена образуют длинные последовательности, обладают наилучшим комплексом основных характеристик: высокими значениями модуля упругости, прочности, относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией.

Ключевые слова: реакторные гетерофазные полимеры, полипропилен, титан-магниевый катализатор, сополимеризация, пропилен, этилен, 1,4-гексадиен, теплофизические и механические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110055, **EDN:** VDZRIG

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к многокомпонентным полимерным композициям, с помощью которых можно получать материалы с самыми разнообразными свойствами, непрерывно возрастает [1–4]. Известно, что введение в изотактический полипропилен (ИПП) эластомерной фазы позволяет получать термопластичные материалы, которые сочетают эластичные свойства при обычных температурах эксплуатации со способностью к переработке при температурах, превышающих их температуру плавления [5, 6]. Для получения материалов с улучшенным балансом свойств на основе полипропилена в промышленности широко используется двухреакторный способ синтеза [7].

Цель настоящей работы – разработка метода двухстадийного синтеза в одном реакторе на одном катализаторе гетерофазных термоэластопластов на основе ИПП и сополимера этилена с пропиленом или терполимера этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

1. Пропилен и этилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об.%) использовали без дополнительной очистки.

2. 1,4-Гексадиен (смесь цис- и трансизомеров) компании Sigma-Aldrich (USA) высушивали над CaH_2 и перегоняли перед использованием.

3. Титан-магниевый катализатор (ТМК) $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2$, где D_1 – смесь дибутилфталата с этилбензоатом; содержание Ti – 2.9 мас.%.

4. Сокатализатор триэтилалюминий (AlEt_3) компании Sigma-Aldrich (USA), использовали без дополнительной очистки в виде 90%-ного раствора в гексане.

5. Внешний донор (D_2) – пропилтриметоксисилан (ПТМС) компании Sigma-Aldrich (USA), высушенный на молекулярных ситах и перегнанный в токе аргона, использовали в виде 10%-ного раствора в гексане.

6. Водород электролитический очищали на Cr-Ni -катализаторе при 150°C и затем пропускали через колонки, содержащие молекулярные сита, при скорости потока газа $5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Методика эксперимента

Для получения гетерофазных реакторных полимеров был разработан двухстадийный способ, который заключается в последовательной гомополимеризации пропилена (1-я стадия) и сополимеризации этилена и пропилена или тройной полимеризации этилена с пропиленом и 1,4-гексадиеном

(2-я стадия). Синтез гетерофазных реакторных полимеров проводили в реакторе автоклавного типа из нержавеющей стали объемом 0.4 л, снабженным механической мешалкой. Предварительно реактор вакуумировали. Первую стадию процесса – гомополимеризацию пропилена проводили при 50 °С в режиме полного заполнения системы жидким мономером. В реактор с жидким пропиленом при температуре полимеризации и перемешивании реакционной среды последовательно подавали AlEt_3 , донор (пропилтриметоксисилан) и титан-магнийевый катализатор. Полимеризацию проводили при постоянном давлении пропилена. В качестве регулятора молекулярной массы полимера в некоторых опытах использовали водород.

Вторую стадию двухстадийного синтеза – сополимеризацию этилен–пропилен или терполимеризацию этилен–пропилен–1,4-гексадиен, проводили после гомополимеризации пропилена. Для осуществления второй стадии синтеза давление в реакторе снижали до давления насыщенного пара пропилена при температуре полимеризации (50 °С). Затем в систему вводили этилен до заданного давления, которое в ходе опыта поддерживали постоянным путем непрерывного введения дополнительного количества этилена. Давление этилена в разных опытах варьировали от 10 до 30 атм. Концентрацию этилена в жидком пропилене оценивали по уравнению Генри, основываясь на данных по растворимости этилена в *n*-гептане при 50 °С ($K_G^3 = 0.097$ моль · л⁻¹ · атм⁻¹) [8], $[\text{C}_2\text{H}_4] = K_G^3 P_{\text{Э}} = K_G^3 (P_{\text{общ}} - P_{\text{пр}})$, где K_G^3 – константа Генри, $P_{\text{общ}}$ – общее давление в реакторе, $P_{\text{Э}}$ и $P_{\text{пр}}$ – парциальные давления этилена и пропилена соответственно.

При проведении 2-й стадии в присутствии диена рассчитанное количество 1,4-гексадиена вводили в реакционную зону после подачи этилена. Синтезированные полимеры отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 60 °С.

Анализ полимеров

Образцы полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе 1720 FTIR производства компании Perkin-Elmer (USA). Спектры тонких пленок записывали при разрешении 2 см⁻¹. Содержание этилена в образцах определяли по относительной интенсивности полос абсорбции при 720 и 1377 см⁻¹ [9].

Эндотермы плавления синтезированных полимеров записывали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-7 производства компании Perkin-Elmer (USA). Образцы массой

3–8 мг нагревали до 180 °С в токе азота со скоростью 10 °С · мин⁻¹. Второе сканирование проводили после охлаждения образца в калориметре со скоростью 10 °С · мин⁻¹ до комнатной температуры и последующего нагревания. Погрешность измерения не более 3%. Разделение пиков плавления проводили по методу Фрейзера–Сузуки с помощью программы Netzsch Peak Separation для термического анализа.

Содержание диена в терполимере определяли методом озонирования двойных связей на приборе АДС-5М (Россия) [10, 11]. Чувствительность прибора – 10⁻¹² моль двойных связей на 1 г. Использовали растворы терполимеров в CCl_4 с концентрацией 1.5–2.5 г · дм⁻³. Показатель текучести расплава полимеров (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-5 (Россия) при 190 °С и нагрузке в 21.6 кг.

Образцы для испытания механических свойств готовили методом горячего прессования полимеров при температуре 190 °С и давлении 10 МПа со скоростью охлаждения 20 °С · мин⁻¹. В качестве стабилизатора использовали антиоксидант Irganox в количестве 0.5 мас.%. Испытания проводили при 20 °С на разрывной машине Instron 1122 в режиме одноосного растяжения образцов (сечение – 0.6 · 5 мм, длина – 35 мм) со скоростью 50 мм · мин⁻¹ [12]. Погрешность измерения механических свойств составляет ~10%. В качестве меры эластичности использовали остаточное удлинение, ϵ_{100} , выраженное в процентах и определяемое из уравнения $\epsilon_{100} = (L_1 - L_0)/L_0 \cdot 100$, где L_1 – конечная длина образца после снятия нагрузки при растяжении на 100%, а L_0 – исходная длина образца. Все механические характеристики основаны на среднем значении не менее пяти образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия двухстадийного синтеза гетерофазных полимеров приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, ведение этилена после гомополимеризации пропилена приводит к увеличению активности каталитической системы, что может быть связано с модифицированием активных центров или увеличением их числа [13]. В нашем случае активация каталитической системы, скорее всего, является следствием повышения концентрации активных центров после предварительной полимеризации пропилена. Это подтверждается результатами исследования последовательной гомо- и сополимеризации этилена и пропилена с применением ТМК методом ингибированной полимеризации с СО [14]. Введение диена в реакционную зону на второй стадии приводит к суще-

Таблица 1. Условия синтеза гетерофазных полимеров

№ опыта	[ТМК], г · дм ⁻³	[Et ₃ Al], г · дм ⁻³	Al/D ₂	[C ₂ H ₄], моль · дм ⁻³	[Диен], моль · дм ⁻³	2-я стадия	
						время, мин	активность, кг/г Ti · ч
1	0.031	0.39	15	1.1	—	90	117
2	0.064	0.83	16	2.1	—	93	165
3	0.035	0.51	19	2.1	0.06	79	97
4	0.034	0.66	16	2.1	0.11	54	48
5	0.035	0.65	15	4.7	0.12	19	43
6*	0.036	0.82	16	4.5	0.09	58	157

Примечания: температура полимеризации — 50°C, концентрация пропилена — 11,4 моль · дм⁻³; активность каталитической системы при гомополимеризации пропилена (1-я стадия) — 80–86 кг/г Ti · ч.

* Опыт № 6 проведен в присутствии водорода, [H₂] = 1,9 · 10⁻² моль · дм⁻³.

Таблица 2. Состав гетерофазных композиций

№ опыта	[ИПП], мас.%	Состав реакционной среды на 2-й стадии, [C ₃ H ₆] = 11,4 моль · дм ⁻³		[C ₂ H ₄] в гетерофазном полимере, мас.%	Состав со(тер)полимера	
		[C ₂ H ₄], моль · дм ⁻³	[диен], моль · дм ⁻³		[C ₂ H ₄], мас.%	диен, мас.%
1	20	1,1	—	32,0	40	—
2	12	2,1	—	73,9	84	—
3	40	2,1	0,06	19,8	33	0,2
4	34	2,1	0,11	8,4	11	0,6
5	52	4,7	0,12	6,2	13	0,9
6	30	4,5	0,09	14,7	21	0,2

ственному снижению скорости полимеризации от 165 до 43 кг/г Ti · ч.

Для регулирования молекулярной массы синтезируемого полимера в некоторых опытах в реактор на начальном этапе вводили водород. Введение водорода приводит к росту активности каталитической системы, которая становится сравнимой с активностью при проведении второй стадии без диена. Наблюдаемый эффект возрастания активности объясняется индуцированной водородом активацией так называемых “спящих” активных центров, образовавшихся при 2,1-внесении молекулы пропилена в растущую полимерную цепь и их реактивацией при взаимодействии с водородом [15, 16]. Составы синтезированных гетерофазных полимеров приведены в табл. 2.

Значительное различие в реакционной способности этилена и пропилена находит свое отражение в составах синтезированных сополимеров. Например, в опыте № 1 даже при соотношении в мономерной смеси [C₃H₆] : [C₂H₄] ~ 10 в сополимере [C₃H₆] : [C₂H₄] составляет ~1 (содержание этилена — 40 мас.%). Увеличение содержания ди-

ена в реакционной среде приводит к снижению количества этилена, внедренного в полимерную цепь. Действительно, при одинаковой концентрации этилена (опыты №№ 2–4) составы синтезированных полимеров существенно отличаются: в отсутствие диена содержание этилена в эластомерной фазе составляет 84 мас.%, а в образце № 4 — всего 11 мас.%. Увеличение содержания этилена в реакционной смеси более, чем в 2 раза при высокой концентрации диена (опыт № 5) приводит к образованию полимера с содержанием этилена 13 мас.%. Были получены гетерофазные полимеры с содержанием этилена в эластомерной фазе от 11 до 84 мас.% и содержанием диена 0,2–0,9 мас.%.

Термическое поведение исследованных композиций иллюстрируется термограммами, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термограммы при первом плавлении образцов (опыты №№ 2–4) приведены на рис. 1, при втором — на рис. 2. На термограммах всех образцов, как при первом, так и при втором нагреве, наблюдается высокотемпературный пик I различной интенсивности в ин-

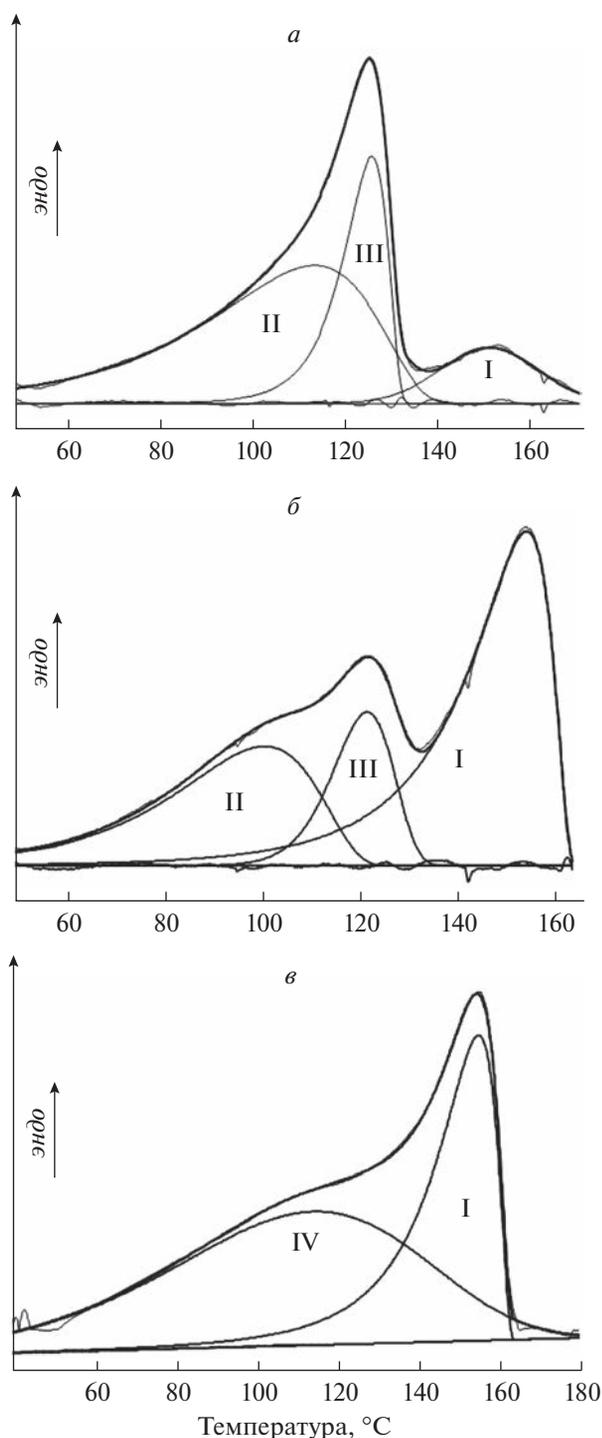


Рис. 1. Термограммы 1-го плавления гетерофазных полимеров № 2 (а), № 3 (б) и № 4 (в) из табл. 1.

тервале 158–160 °С, который относится к плавлению α -модификации ИПП. При первом плавлении на кривых ДСК образцов №2 и №3 также присутствует пик II в области низких температур, который сдвигается от 100 до 110 °С с увеличением содержания этилена в полимере и отсутствует на

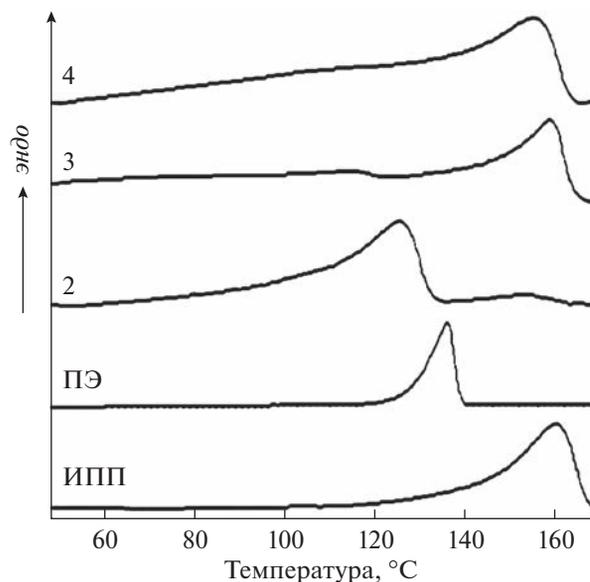


Рис. 2. Термограммы 2-го плавления гетерофазных полимеров (опыты №№ 2–4 из табл. 1), полиэтилена (ПЭ) и ИПП.

термограммах при втором плавлении. Подобные пики в исследуемых системах могут быть связаны с плавлением кристаллических доменов полиэтилена. В полимере с самым высоким содержанием этилена (образец № 2), как при первом, так и при втором плавлении имеется ярко выраженный пик III при 120 °С, соответствующий плавлению длинных этиленовых последовательностей. Подобный пик отсутствует в образце № 4 с низким содержанием этилена. Вместо этого имеется интенсивный широкий пик IV, относящийся к плавлению статистического сополимера этилена с пропиленом. Это указывает на то, что этилен в полимере находится, в основном, в виде коротких последовательностей звеньев. Иная картина наблюдается при исследовании образца № 3. Во время первого плавления на кривой ДСК присутствует пик III при 120 °С. Однако во время второго плавления этот пик практически незаметен. Можно предположить, что в этом полимере звенья этилена образуют сравнительно длинные последовательности, способные к складыванию и/или образованию ламелей.

В табл. 3 приведены рассчитанные из диаграмм растяжения механические характеристики синтезированных гетерофазных полимеров. Можно видеть, что полученные полимеры характеризуются широким спектром деформационно-прочностных характеристик, которые определяются главным образом составом композиций.

Изотактический ПП деформируется с локализацией пластического течения и образованием

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства гетерофазных полимеров

№ образца	[ИПП], мас. %	Этилен в со(тер)полимере мас. %	E , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{ост}$, %
2	12	84	45	—	—	17.0	659	37.2
3	40	33	888	—	—	30.5	767	31
4	34	11	472	12.7	18.6	29.2	602	57
5	52	13	506	14.9	17.7	34.5	608	67
6*	30	21	625	13.2	9.1	20.3	580	69
7**	100	—	1196	28.0	9.7	40.5	590	85

Примечания: E – модуль упругости, σ_T и ϵ_T – напряжение и деформация при пределе текучести, σ_p и ϵ_p – напряжение и деформация при разрушении, $\epsilon_{ост}$ – остаточная деформация после растяжения на 100%.

* Образец № 6 получен в присутствии водорода.

** Образец № 7 – изотактический ПП.

шейки. Для диаграммы растяжения ИПП характерно наличие ярко выраженного пика текучести. Полимеры с низким содержанием этилена, как и гомополимер, деформируются с образованием шейки, при этом снижаются модуль упругости E и предел текучести σ_T . С увеличением содержания этилена в гетерофазном полимере характер диаграмм растяжения существенно меняется. Для таких полимеров характерна тенденция к пластическому течению, которое развивается без образования пика текучести. Как правило, это характерно для более эластичных материалов. Предельные удлинения для всех образцов повышаются по сравнению с ИПП, причем более значительно в случае полимеров, проявляющих тенденцию к гомогенному деформированию. Материалы с высоким содержанием этилена обладают хорошими эластомерными свойствами. Следует отметить, что образец № 3, в котором звенья этилена образуют длинные этиленовые последовательности, обладает оптимальным комплексом свойств: высокими значениями модуля упругости, прочности, относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией. С другой стороны, материалы с низким содержанием этилена в эластомерной фазе (образцы №№ 4–6) проявляют себя как термопласты (имеют предел текучести). Введение водорода в реакционную смесь (образец №6) приводит к снижению молекулярной массы гетерофазного полимера (к увеличению ПТР с 0.01 до 3.45). При этом деформационно-прочностные характеристики полимера остаются на высоком уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ двухстадийного синтеза гетерофазных термоэластопластов на основе ИПП и этилен-пропиленового со(тер)полимера, который позволяет получать полимерные материалы с широким диапазоном характеристик. Синтезируются термоэластопласты, характеризующиеся высокими значениями модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве и низкой остаточной деформацией. Метод двухстадийного синтеза в одном реакторе композиций на основе полипропилена является перспективным для дальнейших исследований с использованием каталитических систем различного типа.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thermoplastic Elastomers. Premium market research report. *Global Information, Inc.* 2021; <https://www.giiresearch.com/report/go912435-thermoplastic-elastomers.html>
2. Dong Hui, Zhong Jing, Isayev Avraam I. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 259.
3. Wang Wei, Lua Wei, Goodwin Andrew et al. // *Prog. Polym. Science*. 2019. V. 95. P. 1.
4. Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 5. С. 66.
5. Prut E.V., Erina N.A., Karger-Kocsis J., Medintseva T.I. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 109. P. 1212.
6. Мединцева Т.И., Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Прут Э.В. // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 5. С. 61.
7. Galli P., Vecellio G. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. P. 396.

8. Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшионова Л.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. V. 44. № 8. P. 1310.
9. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
10. Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
11. Аладышев А. М., Клямкина А. Н., Недорезова П. М., Киселева Е.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 56.
12. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56.
13. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 11. С. 1985.
14. Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Meshkova I.N., Gavrilov Yu.A. // Polimery. 1994. V. 39. № 10. P. 102.
15. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
16. Kissin Y.V., Rishina L.A. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2001. V. 40. P. 1353.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКОМУ И ТЕМПЕРАТУРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЯМ, МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

© 2023 г. Е. В. Морозов^{1, 2, *}, А. В. Ильичев¹, В. М. Бузник¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

*E-mail: morozovev@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;
после доработки 11.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

В работе представлены результаты исследования процессов водопоглощения образцами полимерных композиционных материалов на основе стеклопластика, подвергнутых низкоскоростному ударному воздействию с регулируемой энергией удара и знакопеременному температурному циклированию. С помощью метода магнитно-резонансной томографии (МРТ) визуализировано распределение поглощенной воды в структуре стеклопластика и изучена динамика ее накопления в различных областях образца. Обнаружено, что ударное механическое воздействие приводит к неоднородному распределению абсорбированной воды в образцах, а также к существенному аккумулярованию свободной воды в областях разрушений и прилегающих к ним слоях в случае нарушения целостности внешнего слоя материала. Показано, что циклическое знакопеременное температурное воздействие не приводит к заметному изменению процессов водопоглощения и сопоставимо по своему эффекту с механическим неразрушающим воздействием. Полученные с помощью МРТ результаты хорошо согласуются с данными традиционных весовых измерений, что показывает эффективность метода в диагностике дефектов и механических повреждений полимерных композиционных материалов, подверженных воздействию водной среды.

Ключевые слова: композиционный материал, стеклопластик, ядерный магнитный резонанс, магнитно-резонансная томография, водопоглощение.

DOI: 10.31857/S0207401X23110067, EDN: PXWKHF

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к композиционным материалам в мире неуклонно растет, поскольку все больше конструкций и изделий, изготавливавшихся ранее из металла, начинают производить из полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих широким набором полезных свойств, которые легко варьируются под эксплуатационные требования [1]. Применение ПКМ позволяет сконструировать изделия с более высокими технологическими и эксплуатационными возможностями, что важно в автомобильной, ракетно-космической и авиационной отраслях, где, безусловно, важнейшую роль играют такие показатели, как вес материала, хорошие физико-механические характеристики, радиопрозрачность, коррозионная стойкость и др.

При всех достоинствах полимерные КМ имеют и ограничения. В частности, их нельзя отнести к гидрофобным материалам, а присутствие воды в них не только изменяет их свойства, включая эксплуатационные, но может способствовать и преждевременному разрушению ПКМ. По способности поглощать воду ПКМ различаются в зависимости от природы армирующего наполнителя (углеродный, стеклянный, арамидный, базальтовый, целлюлозный и др. [2, 3]) и химического состава полимерной матрицы (кремнийорганические, эпоксидные, фенолформальдегидные и др. [4]). Кроме того, для матриц следует учитывать влияние модифицирующих компонентов на диффузию воды и дополнительные факторы: введение пластификаторов, колеровочных составов, армирующих наполнителей и др. Средний уровень влагопоглощения при выходе на плато равновесного состояния для ПКМ таков: углепла-

стик – 0.5–1%, стеклопластик – 1–2%; органо-пластик – 1.5–5%. Но даже, казалось бы, невысокие показатели абсорбции воды сильно сказываются на физико-механических характеристиках ПКМ, снижая их в среднем на 15–25% (в зависимости от состава композита). В связи с этим определение способности ПКМ поглощать воду является важным этапом в разработке и внедрении их в производственную практику.

Наиболее применяемыми методами определения влагосодержания в ПКМ являются: 1) измерение массы образцов в процессе сорбции и десорбции воды; 2) натурная экспозиция материалов с предварительной и последующей сушкой образцов до стабилизации массы; 3) аналитический метод титрования по Фишеру с помощью газовой хроматографии и ИК-фурье-спектроскопии [5]. Первые два способа просты в техническом плане и дают информацию о массе абсорбированной и десорбированной в образце воды; третий способ позволяет определить и тип воды (связанная, свободная). Наиболее доступные весовые методы являются интегральными – они характеризуют образец в целом и не дают представлений о характере распределения воды в объеме образца, что чрезвычайно важно, особенно при наличии в образце ПКМ дефектов, появляющихся при нарушении технологических режимов изготовления образца или внешнего механического воздействия. Таким образом, актуальной задачей является применение новых методов, способных давать информацию о состоянии и локализации воды внутри испытуемого образца. Эффективным методом, способным обеспечить получение такой информации, является магнитно-резонансная томография (МРТ). Данный метод получил широчайшее признание в области медицинской диагностики и исследований биологических систем [6], однако его применение в области наук о материалах достаточно ограничено [7, 8]. Несмотря на это, в ряде работ продемонстрирована эффективность МРТ в исследовании процессов водопоглощения и набухания в полимерных и композиционных материалах [9–11].

В данной работе метод МРТ был применен к исследованию процессов водопоглощения полимерным композиционным материалом на основе эпоксидного связующего и тканого стеклянного наполнителя. Анализ водопоглощения стеклопластиком проводился после двух предварительных воздействий, имитирующих эксплуатационные факторы. Первый фактор – механическое повреждение, которое для реальной конструкции может быть вызвано сложнапряженным состоянием или внешним воздействием (например, ударом). Второй фактор – климатическое воздействие: эксплуатация при циклическом воздействии знакопеременной температуры, воздействие тепловлажной среды, термоциклирование и др. Данные факторы могут проявляться отдельно и совместно, способствуя накаплива-

нию микро- и макроструктурных повреждений в материале, заметно увеличивая абсорбцию воды, вследствие чего снижаются упруго-прочностные характеристики, вплоть до преждевременного разрушения материала в процессе эксплуатации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования была изготовлена плита стеклопластика марки ВПС-48 (НИЦ “Курчатовский институт” (ВИАМ), Россия) на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212 (НИЦ “Курчатовский институт” (ВИАМ), Россия) и стеклоткани фирмы “Pogcher” с квазиизотропной симметричной схемой армирования [+45; 0; 90; –45]₂₄ по стандартному режиму [12, 13]. Затем из плиты толщиной 4 мм были изготовлены образцы длиной 80 мм и шириной 10 мм, которые подвергались низкоскоростному удару. Также были изготовлены образцы длиной 30 мм и шириной 10 мм, которые в последующем подвергались знакопеременному температурному воздействию.

Создание контролируемых дефектов (трещин, расслоений и пр.) в образцах, вызванных низкоскоростным ударным воздействием, осуществлялось с использованием маятникового копра модели PSd 50/15 (Германия) со шкалой запасенной энергии маятника до 15 Дж. Механические испытания проводились по методу Шарпи (ГОСТ 4647-2015) на определение ударной вязкости образцов без надреза. Значения параметров механического воздействия маятника на исследуемые образцы приведены в табл. 1, а фотографии соответствующих образцов представлены на рис. 1. В зависимости от энергии ударного воздействия на образцы изменяется характер локальной области разрушения. Вследствие этого в процессе сорбции области распространения воды в структуре ПКМ будут иметь различный характер [14–16].

Были подобраны (табл. 1) оптимальные энергии удара для четырех групп образцов: (группа I – 0.5 Дж/мм, группа II – 0.7 Дж/мм, группа III – 1.0 Дж/мм, группа IV – 1.3 Дж/мм). Группы образцов I и II после удара не получили видимых повреждений. В группе III наблюдаются дефекты в виде внутренних межслойных расслоений (светлые пятна), а при осмотре на микроскопе Olympus модели VX51 (Japan) с увеличением $\times 50$ на поверхностной зоне образца обнаружены дефекты (трещины). У группы образцов IV при визуальном осмотре наблюдаются разрушения – дефекты в зоне контакта бойка с образцом (нарушение сплошности, а на оборотной стороне разрушение армирующего наполнителя и матрицы в форме трещины).

Вторая серия образцов подвергалась циклическому воздействию знакопеременной температуры. Для этого образец, находящийся при комнатной температуре, помещался в резервуар с жид-

Таблица 1. Результаты низкоскоростного ударного воздействия

Группа	№ образца	Энергия, запасенная маятником в расчете на 1 мм образца, Дж	Энергия, запасенная маятником в расчете на общую толщину образца, Дж	Визуальный характер разрушения	Анализ характера разрушения под микроскопом
I	2-1	0.5	2.94	без видимых повреждений	—
	2-2	0.5	2.83		—
	2-3	0.5	2.95		—
II	2-4	0.7	4.10	без видимых повреждений	—
	2-5	0.7	4.12		—
	2-6	0.7	3.89		—
III	2-7	1	5.56	без видимых повреждений	—
	2-8	1	5.88		Лицевая сторона: дефекты в виде трещин на поверхностном слое
	2-9	1	5.91		
IV	2-10	1.3	7.54	дефекты в зоне контакта бойка (нарушение сплошности); оборотная сторона: разрушение армированного наполнителя либо матрицы (расслоения)	Разрушение поверхностного слоя, дефекты матрицы, расслоения по сечению
	2-11	1.3	7.70		
	2-12	1.3	7.62		

ким азотом (-196°C) и выдерживался 7–12 мин, затем возвращался в исходные условия, где отогревался в течение 10–15 мин. После этого образец тщательно протирался для устранения конденсата атмосферной влаги. Водонасыщение проводилось уже после окончания запланированного циклического знакопеременного воздействия температуры. Использовались следующие образцы: “0” – исходный образец, “100”, “350” и “1400” – количество температурных циклов “комнатная температура–жидкий азот”.

После проведения заданного воздействия образцы помещались в дистиллированную воду при комнатной температуре ($+23^{\circ}\text{C}$), где выдерживались в течение 365 дней. Через определенные интервалы времени проводились фиксация изменения массы образцов и регистрация томографических изображений. Измерение массы проводилось с помощью аналитических весов GH 252 производства компании AND (Japan).

Регистрация томографических изображений осуществлялась с использованием ЯМР-спектрометра AVANCE DPX 200 производства компании Bruker (Germany) с томографической приставкой в следующей комплектации: сверхпроводящий криосоленоид с теплым отверстием диаметром 89 мм и величиной постоянного магнитного поля 4.7 Тл; градиентная система GREAT 3/60; датчик

MICRO 2.5 с максимальной амплитудой градиента магнитного поля в 1 Тл/м; радиочастотная катушка 1Н по типу “птичья клетка” диаметром 25 мм. Получение изображений и обработка данных проводились с помощью программного обеспечения спектрометра ParaVision 4.0.

Вследствие коротких значений времен ядерной магнитной релаксации воды в твердых материалах томографические изображения были получены с помощью методики поточечного построения изображений, дающей интегральное распределение интенсивности сигнала ЯМР по всей толщине выбранного направления визуализации (рис. 2). Параметры изображений: TR (время повторения импульсной последовательности) – 4 мс, FOV (поле обзора) – 20 мм, матрица 32×32 пикселей, NEX (число накоплений) – 40, TA (время регистрации) – 3 мин. Для корректной нормировки сигнала на изображения использовался реперный сигнал от воды в запаянном капилляре, находившемся в поле обзора томографического изображения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование водопоглощения ПКМ, подвергнутых ударному воздействию

На рис. 3 представлены графики изменения массы образцов в зависимости от времени водо-

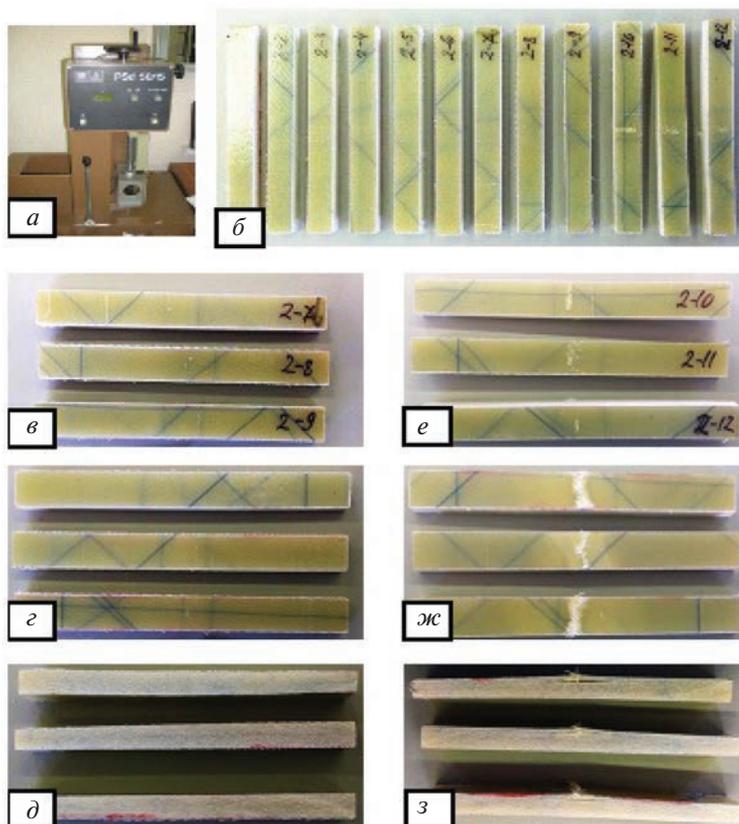


Рис. 1. Образцы ПКМ после ударного воздействия. *a* – маятниковый копер; *б* – общий вид образцов после ударного воздействия (лицевая сторона); *в–д* – образцы группы III в трех изометрических плоскостях; *е–з* – образцы группы IV в трех изометрических плоскостях.

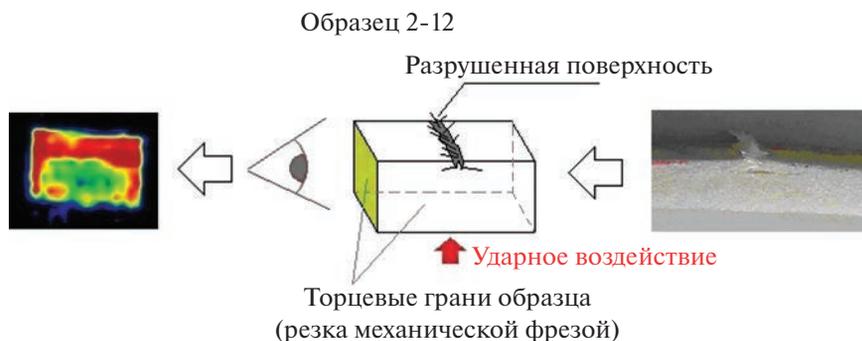


Рис. 2. Схема проекции томограмм относительно геометрии образца.

поглощения. Из этих графиков отчетливо видно, что образец с разрушенной поверхностью поглощает заметно больше воды (до 2 вес.%), особенно в течение первых 10 сут после начала процесса. По-видимому, это связано с интенсивным поглощением воды, в первую очередь, разрушенными слоями [17, 18]. После этого наступает фаза поглощения воды остальной массой образца и рост кривой уже мало отличается от такового для остальных образцов. Очевидно, что весовые из-

мерения не позволяют дифференцировать вклад в общее изменение массы образцов, вносимый поврежденными в результате воздействия участками. Для более глубокого понимания картины протекающих процессов был использован метод МРТ.

На рис. 4 представлены томограммы контрольного образца 2-16 и двух образцов после ударного воздействия – 2-9, 2-12, полученные в процессе водопоглощения. Поскольку для образцов групп I и II общий вид картины протекающих

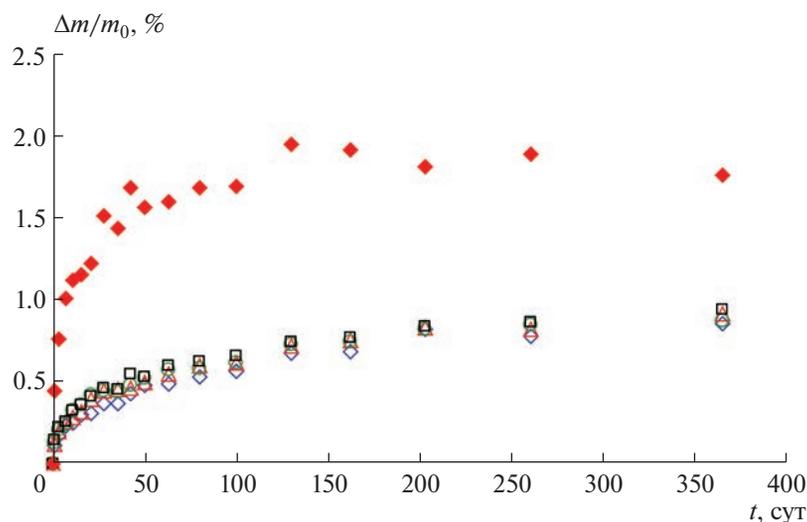


Рис. 3. Изменение массы образцов при экспозиции в воде после механического ударного воздействия: \diamond — контрольный образец 2-16, не подвергавшийся воздействию; Δ — образец 2-3, \circ — образец 2-6, \square — образец 2-9, \blacklozenge — образец 2-12.

процессов практически не отличается от таковой для контрольного образца, на рис. 4 они не представлены. Из представленных томограмм видно, что при разрушении поверхностных слоев образца ПКМ 2-12 наблюдается значительное изменение характера водопоглощения: происходит быстрое аккумулятивное поглощение воды в зоне наибольшего разрушения на глубину до 1/3 толщины образца. При этом наиболее интенсивный сигнал поглощенной воды обнаруживается непосредственно в зоне разрыва сплошности материала (макротрещине), что отчетливо визуализируется на томограммах в вертикальной плоскости (не представлены в работе). Это происходит в большей степени за счет мобильной (несвязанной) воды при влагопереносе в области дефектности и в зоне свободного объема образца, образованного после ударного воздействия. Как показано с помощью весовых измерений, в случае механического воздействия, не приводящего к повреждению внешней поверхности образца (т.е. там, где сохраняется целостность даже при наличии внутренних дефектов в виде межслоевых расслоений), разница в водопоглощении между контрольным и поврежденными образцами является незначительной. Это согласуется с результатами МРТ-визуализации, которые демонстрируют схожесть характера абсорбции воды между контролем и образцами, подвергнутыми механическому воздействию.

Профили интенсивности сигнала на томограммах, построенные вдоль толщины образца, показали слабое изменение сигнала с увеличением времени контакта с водой для контрольного образца и несколько большую вариацию для поврежденных образцов. При этом разница между последним (260d) и исходным (0d) профилями для каждого из представленных образцов, нормированная на интенсивность сигнала его исходно-

го профиля, демонстрирует ассиметричное водопоглощение, вызванное направленным ударом (рис. 5a). Так, для контрольного образца относительный прирост сигнала примерно одинаков от обеих плоскостей, в то время как в поврежденных образцах происходит преимущественное аккумулятивное поглощение влаги с поверхности, обладающей дефектной структурой (на противоположенной стороне от удара). Особенно это видно в образце 2-12, одна из поверхностей которого была разрушена. Интегрирование площади под представленными кривыми позволяет оценить влияние удара на относительный прирост интенсивности сигнала I . Оказалось, что интеграл растет с увеличением суммарной энергии удара (Дж) экспоненциально (рис. 5б).

Исследование водопоглощения ПКМ, подвергнутых температурному воздействию

Весовые измерения процесса водопоглощения образцами, подвергнутыми температурному воздействию, показали практически полное отсутствие какого-либо влияния данного воздействия на количественный характер изменения кривых (рис. 6). Отчетливо видно, что надежно фиксируемая разница достигается только для образца с числом температурных циклов, равным 1400, в то время как кривые поглощения остальных образцов совпадают в пределах точности эксперимента. При этом сам характер проникновения влаги не изменяется даже при большом числе температурных циклов (1400) — наблюдается только небольшое увеличение суммарного водопоглощения. Это влияние по своему масштабу сопоставимо с эффектом слабого ударного воздействия в случаях сохранения целостности поверхности образцов.

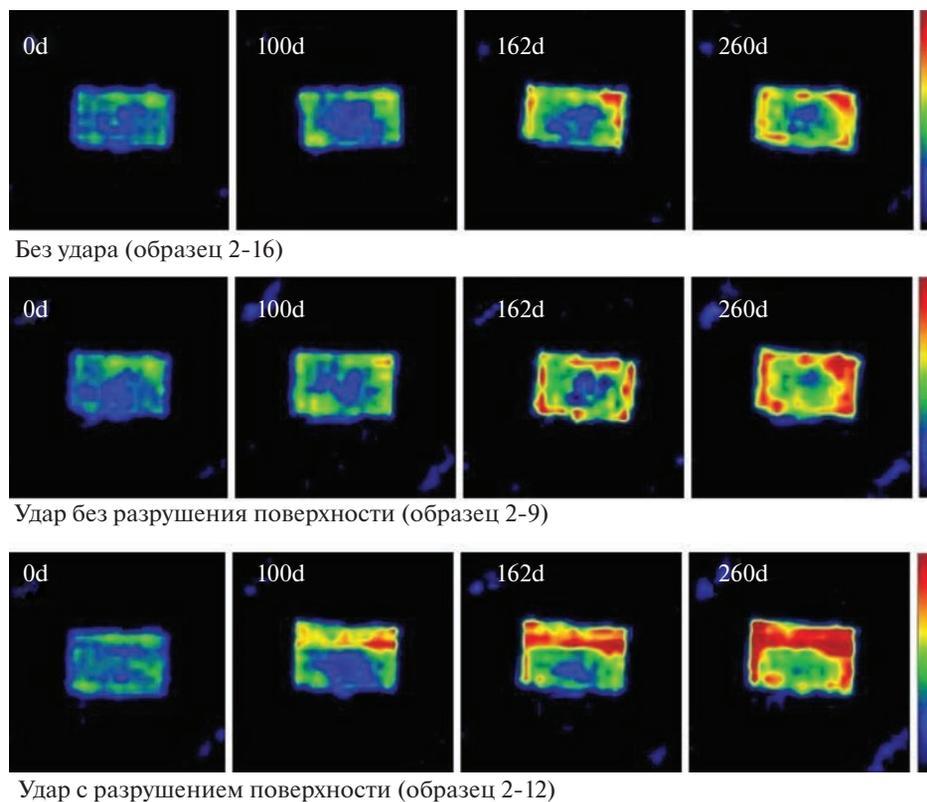


Рис. 4. Томограммы контрольного (2-16) и подвергнутых ударному воздействию (2-9, 2-12) образцов в процессе водопоглощения.

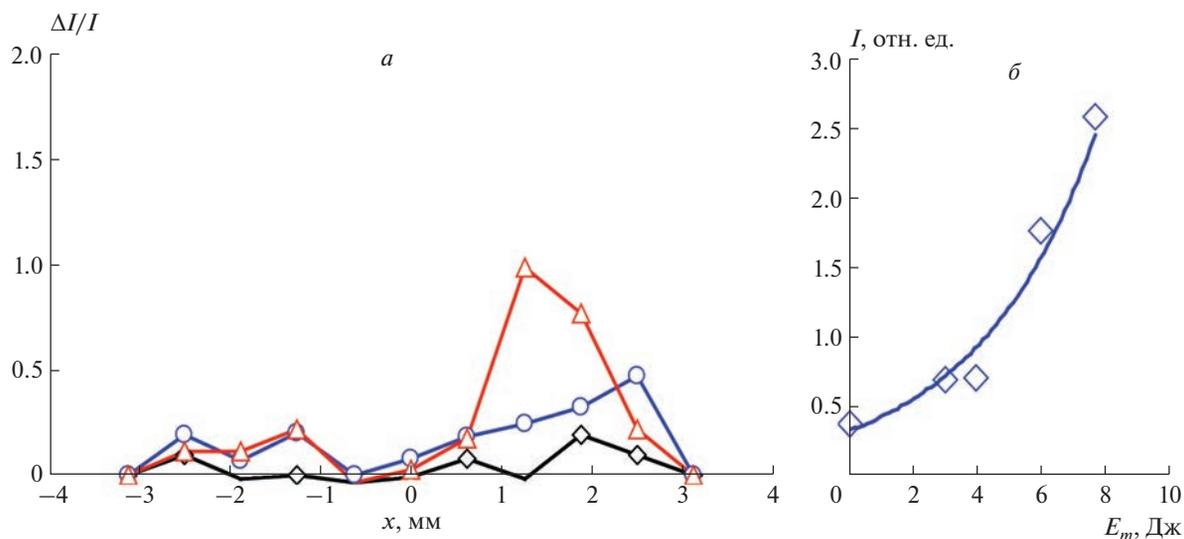


Рис. 5. *a* – Нормированные профили относительной интенсивности сигнала I на томографических изображениях образцов (\diamond – 2-16, \circ – 2-9, \triangle – 2-12) в процессе водопоглощения через 260 сут после начала; *б* – зависимость интеграла площади под нормированными профилями интенсивности сигнала от энергии удара E_m .

Томографические изображения образцов в процессе водопоглощения демонстрируют постепенное увеличение интенсивности сигнала от приповерхностных областей (рис. 7). Можно ви-

деть, что рост интенсивности сигнала симметричен; при этом в образце “1400” интенсивность сигнала на томограммах заметно выше, чем в контрольном. Данный эффект также заметен на

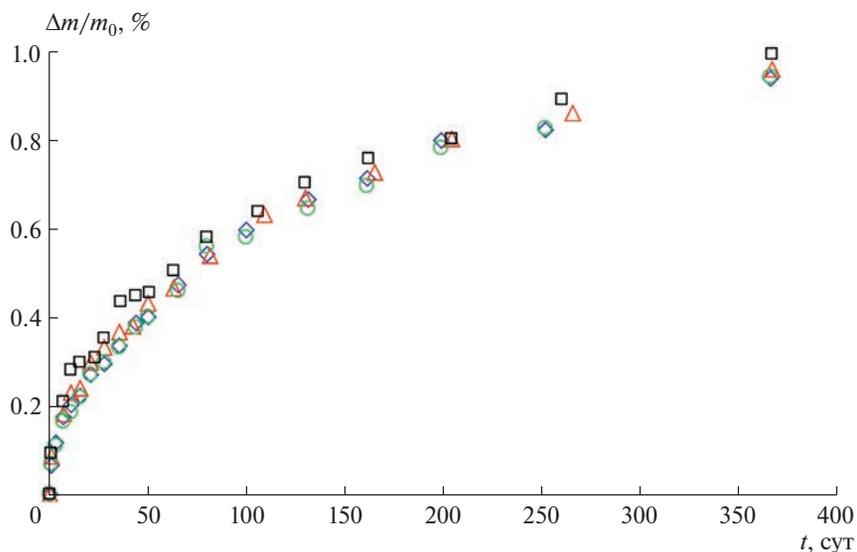


Рис. 6. Изменение массы образцов при экспозиции в воде после циклического знакопеременного температурного воздействия: \diamond – исходный образец; Δ , \circ , \square – 100, 350 и 1400 температурных циклов соответственно.

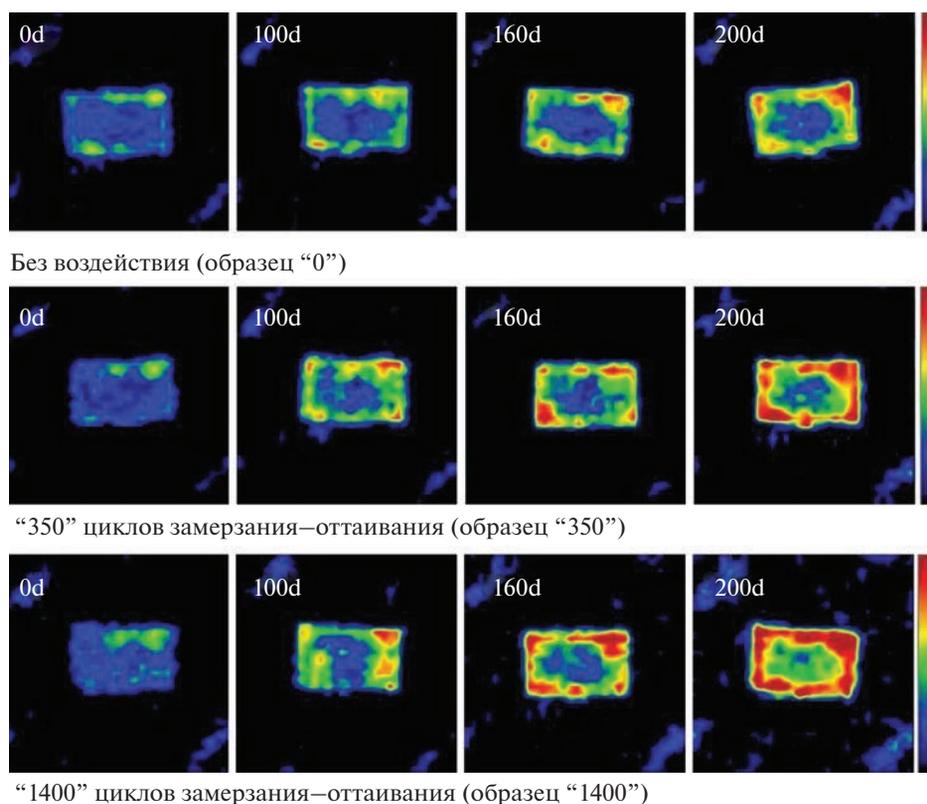


Рис. 7. Томограммы контрольных съемов после водонасыщения исходного образца и образцов после температурного знакопеременного воздействия.

профилях интенсивности сигнала, построенных вдоль толщины образца. Так, разница между последним (200d) и исходным (0d) профилями для изучаемых образцов, нормированная на интен-

сивность сигнала исходного профиля (рис. 8a), демонстрирует симметричное водопоглощение, в отличие от образцов, поврежденных ударом. Для контрольного и остальных образцов прирост ин-

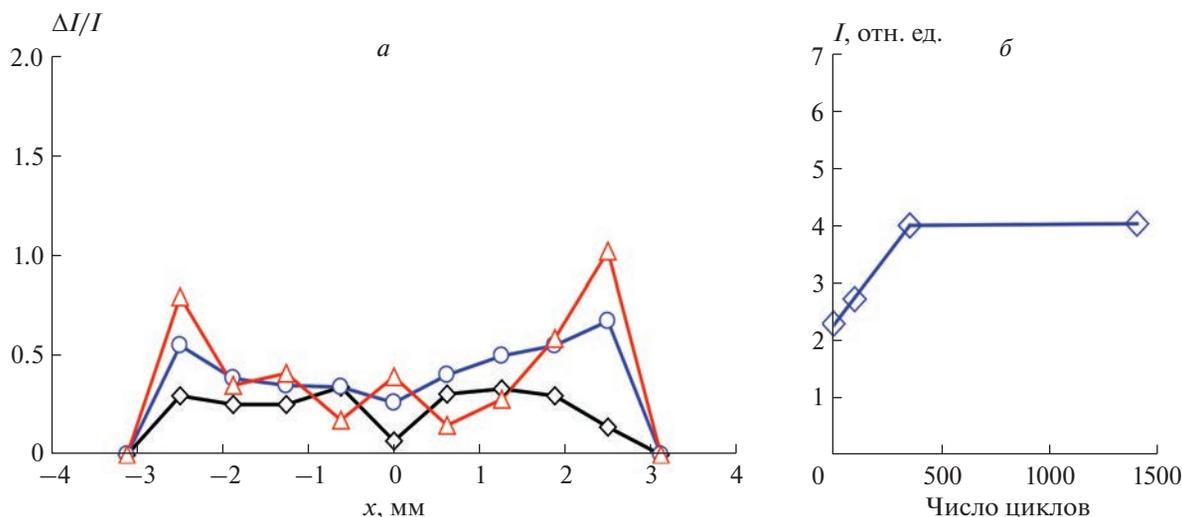


Рис. 8. *a* – Нормированные профили относительной интенсивности сигнала на томографических изображениях образцов (\diamond – “0”, \circ – “350”, Δ – “1400”) в процессе водопоглощения через 200 сут после начала; *б* – зависимость интеграла площади под нормированными профилями интенсивности сигнала от числа знакопеременных температурных циклов.

тенсивности сигнала примерно одинаков от обеих плоскостей, что свидетельствует об отсутствии преимущественного направления диффузии и аккумуляции воды. Однако в целом знакопеременное температурное воздействие приводит к избирательному накоплению воды в приповерхностных слоях, что можно связать с накоплением микроскопических дефектов поверхности с ростом числа температурных циклов, которые способствуют абсорбции воды в этих областях.

Интегрирование площади под представленными кривыми показало, что относительный прирост интенсивности сигнала линейно зависит от числа температурных циклов, однако при достижении ~ 500 циклов рост прекращается (рис. 8б). По-видимому, число накопленных дефектов достигает максимума, и дальнейшее знакопеременное температурное циклирование не приводит к переходу их количества в новое качественное состояние (т.е. образование протяженных трещин, межслоевых расслоений и т.д.).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведены исследования процессов водопоглощения полимерным композиционным материалом, подвергнутым ударному механическому и знакопеременному температурному воздействиям. Помимо традиционных весовых измерений в данной работе был использован метод МРТ для получения информации о пространственном распределении поглощенной воды в материале и локализации в нем областей преимущественного накопления воды. Метод МРТ продемонстрировал, что на образцах после удара (без видимых повреждений) происхо-

дит преимущественное аккумулярование влаги с поверхности, обладающей дефектной структурой (на противоположенной стороне от удара). В случае нарушения целостности поверхности образца в результате ударного воздействия обнаружено значительное аккумулярование свободной воды как непосредственно в области разрушения, так и в прилегающих к ней слоях на глубину до $1/3$ толщины образца. Также с помощью МРТ показано, что влагосодержание в ПКМ возрастает экспоненциально с ростом энергией ударного воздействия. Это связано с появлением механических дефектов, обеспечивающих свободное пространство, облегчающее проникание воды в образец.

Обнаружено, что циклическое знакопеременное температурное воздействие оказывает сравнительно слабое влияние на количество поглощенной образцами воды. Только в образце, подвергнутом 1400 температурным циклам, обнаружено заметное увеличение содержания воды в процессе длительного водопоглощения, что вызвано эрозией за счет наращивания микродефектов в приповерхностных слоях образца. Метод МРТ продемонстрировал симметричную картину локализации абсорбированной воды в приповерхностном слое образца, количество которой линейно возрастает с увеличением числа температурных циклов до ~ 500 , после чего рост прекращается.

Полученные результаты имеют большое значение для прогнозирования поведения полимерных композиционных материалов в условиях негативных внешних воздействий, особенно в случаях совместного влияния таких факторов, как ударное механическое и знакопеременное температурное воздействия, осложняемые присутствием воды. Данные, полученные в проведенных ис-

следованиях, показали эффективность применения метода МРТ при диагностировании дефектов и механических повреждений полимерных композиционных материалов, подверженных воздействию водной среды.

Исследования выполнены в рамках госзадания Института химии и химической технологии СО РАН (тема № 0287-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кербер М.Л.* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008.
2. *Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
3. *Клименко И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 70; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020054>
4. *Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090036>
5. *Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б. и др.* // Тр. ВИАМ. 2017. Т. 56. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7>
6. *Wang Y.* Principles of Magnetic Resonance Imaging: Physics Concepts, Pulse Sequences, & Biomedical Applications. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012.
7. *Коптыуг И.В.* // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy. 2012. V. 65. P. 1.
8. *Blumich B.* NMR Imaging of Materials. Oxford: Clarendon Press, 2003.
9. *Bouznik V.M., Morozov E.V., Avilova I.A. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. № 3. P. 321.
10. *Morozov E.V., Novikov M.M., Bouznik V.M.* // Addit. Manufact. 2016. V. 12. P. 16.
11. *Morozov E., Novikov M., Bouznik V. et al.* // Rapid Prototyp. J. 2019. V. 25. № 6. P. 1007.
12. *Соколов И.И., Раскутин А.Е.* // Тр. ВИАМ. 2013. Т. 9. № 4. С. 4.
13. *Startsev V.O., P'ichev A.V.* // Mech. Compos. Mat. 2018. V. 54. № 2. P. 145.
14. *Berketis K., Tzetzis D.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 20. P. 5611; <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4626-x>
15. *Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В.* // Механика композит. материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 1081.
16. *Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А.* // Авиац. матер. и технологии. 2015. № S1. С. 49; <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-S1-49-55>
17. *Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А. и др.* // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 8. С. 18.
18. *Каблов Е.Н., Старцев О.В.* // Авиац. матер. и технологии. 2015. Т. 4. № 37. С. 38; <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52>

УДК 621.91

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ МИКРОКАПСУЛЫ С ЯДРОМ ОЗОНСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА СТОЙКОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ИНСТРУМЕНТА ПРИ ЛЕЗВИЙНОМ РЕЗАНИИ

© 2023 г. А. Г. Наумов^{1, *}, С. А. Сырбу^{1, 2}, Н. А. Таратанов¹

¹Ивановская пожарно-спасательная академия, ГПС МЧС РФ, Иваново, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*E-mail: agn8@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2023;

после доработки 13.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Методом коацервации получены микрокапсулы с желатиновыми оболочками. В процессе микрокапсулирования произведена обработка озоном оболочек микрокапсул и введение озонированной воды в их ядро. Для придания магнитных свойств в оболочку микрокапсул вводили магнетит. Исследовано влияние состава и концентрации микрокапсул в водной эмульсии на стойкостные показатели инструмента при лезвийном резании металлов. Показано, что смазочно-охлаждающее технологическое средство, полученное путем введения озонированной воды в ядро желатиновой микрокапсулы, более эффективно для повышения стойкости инструмента при лезвийном резании, чем традиционно используемые средства.

Ключевые слова: желатиновые микрокапсулы, озон, магнетит, смазочно-охлаждающие технологические средства, ИК-спектроскопия, лезвийное резание, износостойкость.

DOI: 10.31857/S0207401X23110079, EDN: VEKLOB

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы – одни из самых многочисленных и разнообразных видов материалов, применение которых в различных областях дает значительный экономический эффект. В настоящее время активно используют композиционные материалы авиация, космонавтика, наземный транспорт, химическое машиностроение, медицина.

В литературе [1, 2] описаны различные способы получения новых перспективных полимерных композитов. Кроме того, показано влияние наполнителей и их концентраций на физико-химические свойства композитных материалов [3–5].

В последние годы интерес исследователей привлекают биоразлагаемые (“зеленые”) композиты, матрица которых способна к биоразложению. С одной стороны, это полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, карбоновых кислот, лактонов и др. С другой стороны, биоразлагаемыми могут стать композиты с матрицей из синтетических полимеров с добавками, вызывающими их разложение [6].

Дальнейшее развитие металлообрабатывающей промышленности тесно связано с разработкой новых высокоэффективных смазочно-охлаждающих жидкостей, позволяющих в 1.2–4 раза повысить стойкость режущих инструментов, на 20–60% форсировать режимы резания, уменьшить энергозатраты при механообработке. При оптимальном выборе состава и концентрации компонентов, входящих в состав смазочно-охлаждающих жидкостей, можно увеличить стойкость режущего инструмента от 2 до 6 раз [7].

Однако современные жесткие нормативы защиты окружающей среды и обслуживающего персонала (станочников) от техногенных воздействий металлообработки требуют повышения экологической безопасности смазочно-охлаждающих жидкостей посредством применения новых способов их подачи в зону контакта (резания), исключения из их состава вредных компонентов с заменой на безвредные вещества сходного действия, создания новых экологически чистых систем, в том числе путем использования наноразмерных добавок к смазочным материалам [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния специфики формирования полимерной оболочки микрокапсулы с ядром озонсодержащего соединения на стойкостные показатели инструмента при лезвийной обработке поверхности металлов. Микрокапсулы представляют собой смазочно-охлаждающее технологическое средство (СОТС) или его отдельные компоненты, заключенные в оболочку из непроницаемого для них материала, которая вскрывается в процессе взаимодействия контактирующих поверхностей. Декапсулирование с известными физико-механическими характеристиками микрокапсул, позволяет прогнозировать их поведение при различных условиях контактного взаимодействия металлорежущего инструмента и обрабатываемого материала. В настоящее время создание новых микрокапсулированных смазочно-охлаждающих технологических средств, основным трибологическим компонентом которых является озон и его аллотропные модификации, применение которых может позволить улучшить характеристики процесса резания и обеспечить выполнение экологических требований, является актуальной задачей.

Исходя из вышесказанного, перед нами стояла задача повышения износостойкости инструмента, изготовленного из быстрорежущей стали, путем применения экологически безопасных озонсодержащих микрокапсулированных СОТС с оболочкой из биоразлагаемых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение микрокапсул с полимерными оболочками

Для получения микрокапсул использовался метод простой коацервации. Процесс микрокапсулирования методом разделения фаз условно можно разделить на три стадии.

На первой стадии капсулирования в реакторе объемом $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ с помощью магнитной мешалки готовили исходный раствор пленкообразующего материала. В данных экспериментальных исследованиях в качестве материала оболочки использовали фотожелатин марки "А" (ОСТ 6-17-421-84) в виде 14%-ного водного раствора. Растворение желатина производилось при температуре выше температуры плавления $T_{пл}$ в дистиллированной воде. Для усиления конформационного перехода "клубок—глобула" и создания некоторого электростатического заряда у макромолекул желатина в полученный раствор полимера вводили 2.0–3.0% от массы исходного раствора 15%-ной процентной уксусной кислоты. Для придания микрокапсулам магнитных свойств в раствор вводили

[9] магнетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ в количестве 50% от веса используемого желатина.

На второй стадии в исходный раствор полимера при непрерывном перемешивании вводили 20%-ный раствор сульфата натрия в количестве, необходимом для видимого образования коацервата желатина размером 10–30 мкм. Контроль качества полученного коацервата проводили оптическими методами с помощью фотометра ЛМФ-72.

На третьей стадии для отверждения полимерной оболочки и снижения ее вязкости температуру смеси понижали до 5–10°C и полученную дисперсию подвергали термостатированию в течение 10–15 мин при плавном перемешивании. Далее полученные микрокапсулы промывались в дистиллированной воде и дубились (для стабилизации оболочек) в 2.5%-ном растворе елового экстракта при температуре 20–25°C в течение 3–4 ч.

Для насыщения микрокапсул кислородом и соединениями на его основе на первой и второй стадиях процесса микрокапсулирования исходный раствор подвергался действию озонированного кислорода. Концентрация озона составляла 2%. Для сохранения продуктов распада озона в состав микрокапсул на первой стадии в качестве сильного адсорбента вводили порошок активированного угля в количестве 50% от веса желатина.

ИК-спектроскопия

Исследование состава образующихся полимерных микрокапсул проводилось на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, USA). Микрокапсулы спрессовывали в таблетки с оптическим КВт.

Исследование износостойкости режущего инструмента

Исследования влияния воздействия озонированных микрокапсул в составе смазочно-охлаждающих технологических средств на работоспособность быстрорежущего инструмента проводились на операциях точения. При точении в качестве обрабатываемых материалов использовались: хромоникелевая нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, хромистая сталь марки 40Х, титановые сплавы марок ВТ5-1 и ВТ-6, а в качестве материала режущего инструмента — сталь марки Р6М5. Режимы резания выбирались согласно рекомендациям из работы [10]. Для изучения динамики износа режущего инструмента испытания проводили до начала "критического" износа резцов. За критерий начала "критического" износа было принято значение ширины площадки износа на главной задней поверхности резца, равное 0.6 мм, согласно методике, изложенной в работе [11].

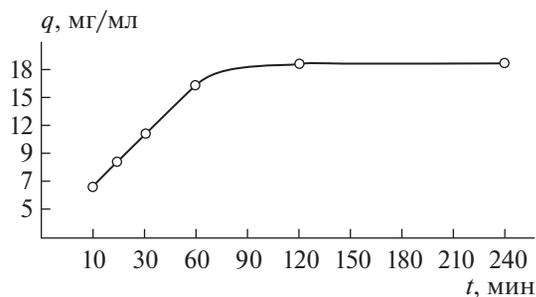


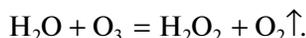
Рис. 1. Зависимость концентрации (q) пероксида водорода в воде от времени озонирования (t).

Износ рабочей поверхности резцов контролировали с помощью микроскопа МПБ-2 (Россия).

В качестве режущего инструмента предварительно подвергнутого стандартной термической обработке (закалке и многократному отпуску) применялись упорно-проходные резцы из быстрорежущей стали марки Р6М5. Выбор этой марки стали обусловлен тем, что она более чувствительна к адгезионным взаимодействиям с обрабатываемыми материалами и проявлениям химического изнашивания по сравнению с другими инструментальными материалами, что позволяет более достоверно определить эффективность действия СОТС. Для предотвращения структурных изменений в быстрорежущей стали при заточке, согласно рекомендациям из работы [12], затачивание велось с поливом инструментальным маслом марки И-12А. Исследования при точении проводились на токарно-винторезном станке модели 16К20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные ингредиенты микрокапсул, а именно вода и желатин, подвергаются действию озонированного кислорода, в результате чего они обогащаются кислородом и соединениями на его основе. В работах [13, 14] показано, что при взаимодействии озона с различными веществами он проявляет себя как сильный окислитель. Результатом взаимодействия озона с водой является образование пероксида водорода в соответствии со следующей реакцией:



Для определения количества образовавшегося пероксида водорода в воде в результате озонирования был использован метод титриметрического анализа (перманганатометрия).

Определение количества пероксида водорода основано на реакции

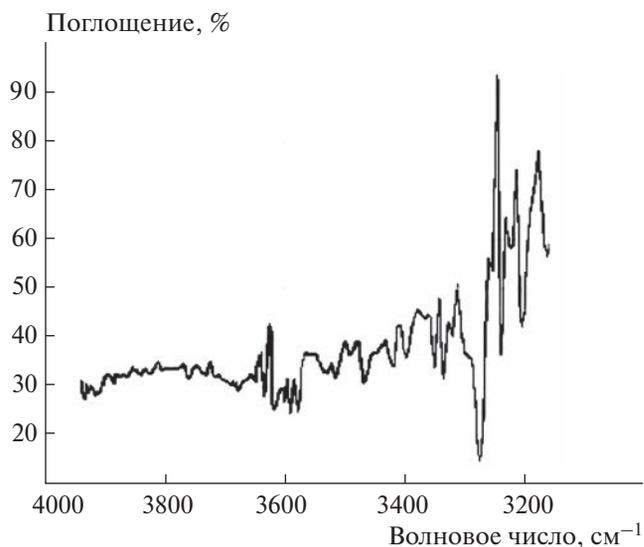
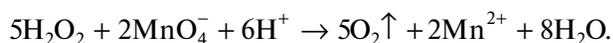
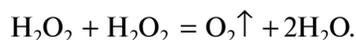


Рис. 2. ИК-спектр исходных желатиновых микрокапсул.

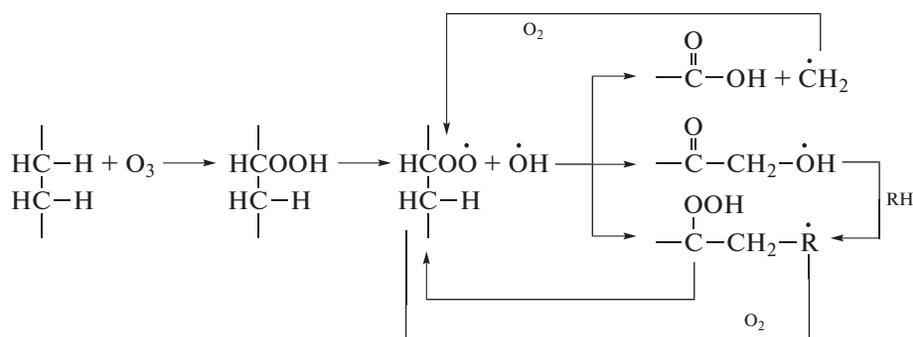
Результаты исследования приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что возрастание концентрации пероксида водорода от 6.8 до 18.4 мг/мл наблюдается при увеличении времени озонирования от 10 мин до 2 ч. Дальнейшее увеличение времени озонирования не приводит к повышению концентрации H_2O_2 , что вызвано, по всей видимости, реакцией распада по типу диспропорционирования:



Как указывалось в экспериментальной части, при изготовлении микрокапсул рассматриваемый выше раствор пероксида водорода в воде адсорбировали с помощью активированного угля, а затем капсулировали. Для определения наличия пероксида водорода в полученных микрокапсулах использовали метод ИК-спектроскопии.

На рис. 2 приведен ИК-спектр желатиновых микрокапсул, изготовленных без воздействия озонированного кислорода, а на рис. 3 — с его использованием. Анализ ИК-спектров на этих рисунках показывает изменение характера спектра микрокапсул, полученных при действии озонированного кислорода. В области 3390 см^{-1} наблюдается появление полосы поглощения, характерной для пероксида водорода.

Процесс взаимодействия озона с полимерными материалами, как показано в работах [15, 16], сопровождается уменьшением их молярной массы и образованием соединений с кислородсодержащими функциональными группами:



Так, например, в результате реакции озона с группами С–Н возможно образование промежуточного комплекса, впоследствии изомеризующегося в тригидропероксид, который при высоких температурах распадается на перокси- и оксидрадикалы. Конечными продуктами распада последних являются соединения с карбоксильными, пероксидными, гидропероксидными и гидроксильными группами.

Рассмотрим влияние озонированных микрокапсул в составе СОТС на работоспособность быстрорежущего инструмента. Предварительные эксперименты показали, что замена вещества, придающего оболочке микрокапсулы пластичность и прочность, согласно рекомендациям из работы [9], на хромокалиевые квасцы приводила к резкому ухудшению стойкости инструмента. Такое уменьшение работоспособности, по-видимому, связано с повышенной вероятностью образования оксидов хрома, в значительной степени интенсифицирующих абразивный износ.

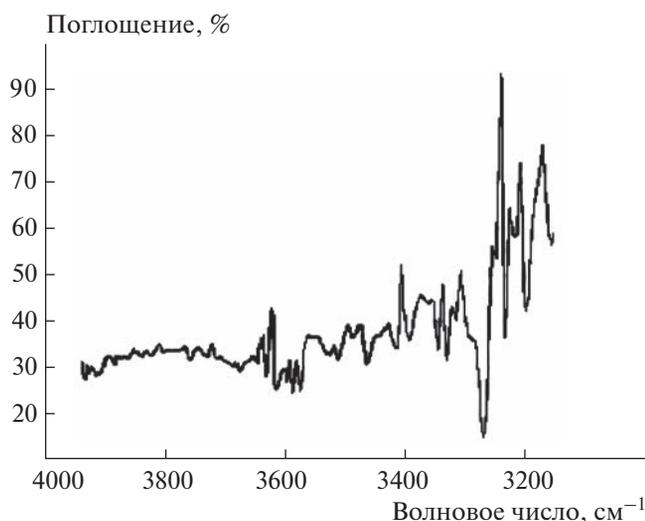


Рис. 3. ИК-спектр желатиновых микрокапсул, полученных при воздействии озонированного кислорода.

Проведенная оптимизация состава микрокапсулированных СОТС при точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т показала, что основными факторами, влияющими на стойкость резцов, изготовленных из быстрорежущей стали марки Р6М5, являются концентрация пероксида водорода, зависящая от времени озонирования исходных компонентов микрокапсул, а также концентрация микрокапсул в жидком носителе. Максимальное значение стойкости резцов было достигнуто при времени озонирования в течение 2 ч и концентрации микрокапсул в жидком носителе, составляющей 3.5%.

На рис. 4 представлены результаты стойкостных испытаний, проведенных разными способами при точении титанового сплава марки ВТ6: с использованием масляных и водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей (МР-4 и Аквол-6 соответственно), принятых за эталонные вещества, точении всухую и с использованием дистиллированной воды, а также с использованием нескольких видов микрокапсул в воде в различных концентрациях. Проведенными исследованиями установлено, что при использовании капсул с желатиновыми оболочками без ядра (К), микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом (КМ) и микрокапсул с желатиновыми оболочками и озонированной водой в ядре (МК) стойкость инструмента (T – период стойкости) ниже по сравнению с другими – классическими СОТС. Однако использование микрокапсул с желатиновыми оболочками, обработанными озоном (КО), микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом, обработанными озоном (КМО) и микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре (ММК) уменьшает величину изнашивания инструмента, но увеличивает его износостойкость при применении КМО в 1.18 раза по сравнению с МР-4 и в 1.33 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6. Применение капсул ММК позволило увеличить стойкость резца в 1.7 раза по сравнению с МР-4 и в 1.92 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6.

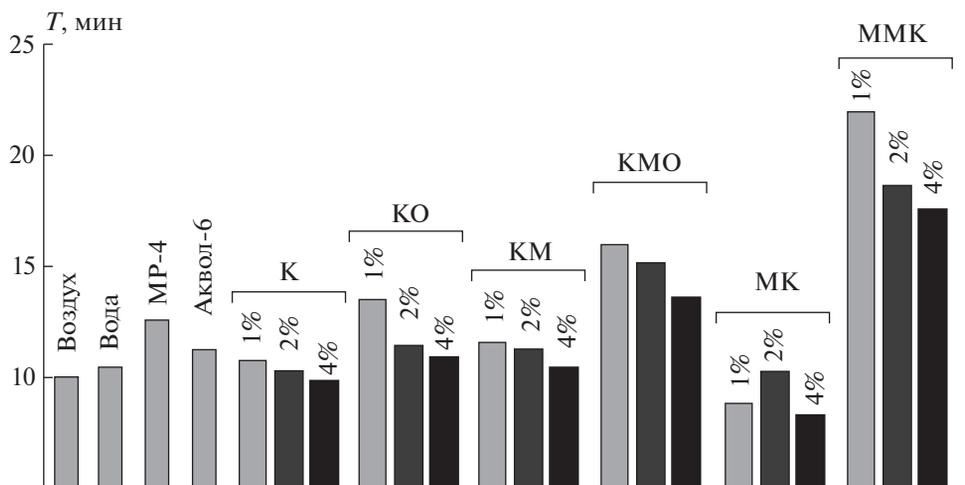


Рис. 4. Гистограмма стойкости, T (период стойкости), резцов из быстрорежущей стали марки Р6М5 при точении титанового сплава марки ВТ6 в режиме: скорость резания $v = 0.48$ м/с, подаче $s = 0.1$ мм/об, глубине резания $t = 0.5$ мм.

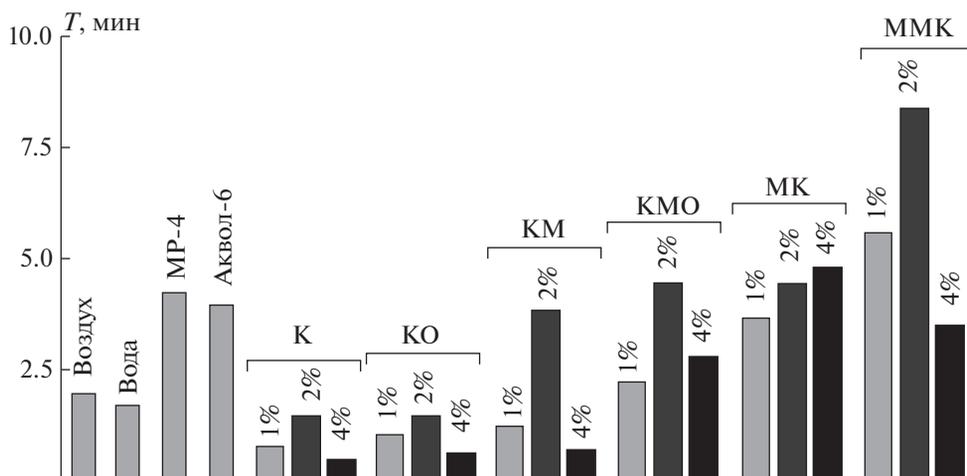


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, но при точении титанового сплава марки ВТ5-1 в режиме: $v = 0.52$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

Наибольшая износостойкость наблюдается во всех случаях при 1%-ной концентрации микрокапсул в воде.

В случае обработки режущим инструментом титанового сплава марки ВТ5-1 в присутствии микрокапсул стойкость резцов также остается наибольшей при применении ММК и МК (рис. 5). Так, при использовании МК стойкость режущего инструмента увеличилась в 1.2 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.16 раза по сравнению с МР-4, при использовании ММК – в 2.1 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.95 раза по сравнению с МР4. Наибольшее значение стойкости резца наблюдается при 2%-ной концентрации микрокапсул в воде.

При точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и стали марки 40Х применение микрокапсул также позволило повысить износостойкость резца по сравнению с классическими СОТС (рис. 6 и 7). Так, в случае применение КМО при точении нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т стойкость режущего инструмента повысилась в 1.3 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.3 раза по сравнению с МР-4, а при точении стали марки 40Х – в 1.5 раза по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6 и в 1.1 раза по сравнению с МР-4. При использовании ММК – в 1.6 раза при точении стали марки 12Х18Н10Т и в 1.8 раза для стали марки 40Х по сравнению с 15%-ной водной эмульсией Аквол-6, в 1.4 раза – при точении стали марки

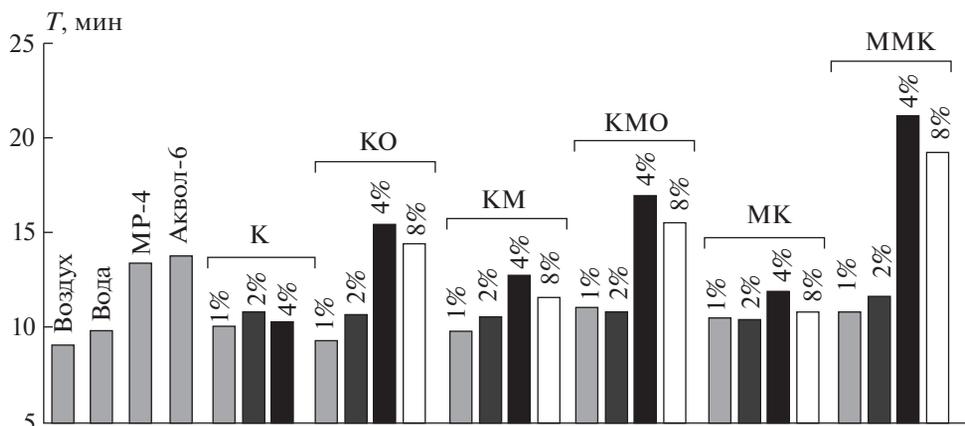


Рис. 6. То же, что и на рис. 4, но при точении нержавеющей стали марки 12X18H10T в режиме: $v = 0.48$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

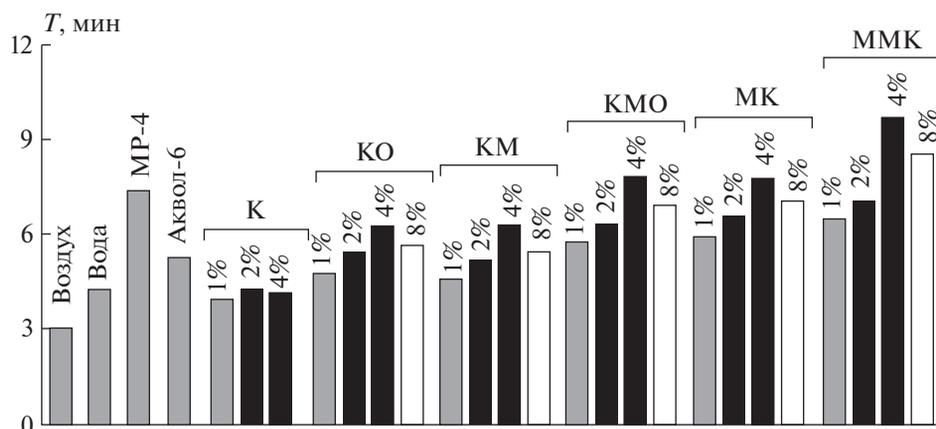


Рис. 7. То же, что и на рис. 4, но при точении стали марки 40X в режиме: $v = 1.00$ м/с, $s = 0.1$ мм/об, $t = 0.5$ мм.

12X18H10T и 1.2 раза при точении стали марки 40X по сравнению с МР-4. Наилучшая стойкость при точении обоих материалов наблюдалась в случаях применения 4%-ной эмульсии микрокапсул в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования методом коацервации были получены микрокапсулы с желатиновыми оболочками. В процессе микрокапсулирования произведена обработка озоном оболочек микрокапсул и введение озонированной воды в их ядро. Для придания магнитных свойств микрокапсулам вводили магнетит в их оболочку. Установлено, что использование хромокалиевых квасцов в качестве стабилизатора желатиновых оболочек микрокапсул приводило к резкому ухудшению стойкости инструмента.

Проведенная оптимизация состава микрокапсулированных СОТС при точении нержавеющей стали марки 12X18H10T показала, что основными факторами, влияющими на стойкость резцов, изготовленных из быстрорежущей стали, являются концентрация пероксида водорода, зависящая от времени озонирования исходных компонентов микрокапсул, а также концентрация микрокапсул в жидком носителе. Максимальное значение стойкости резцов было достигнуто при времени озонирования в течение 2 ч и концентрации микрокапсул в жидком носителе, составляющей 3.5%.

Показано, что использование водных эмульсий микрокапсул с желатиновыми оболочками с магнетитом и озонированной водой в ядре в качестве смазочно-охлаждающих технологических средств наиболее эффективно снижает процесс

изнашивания резцов из быстрорежущей стали марки Р6М5 при точении титановых сплавов марок ВТ6 и ВТ5-1, нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т и стали марки 40Х по сравнению с масляной (МР-4) и водорастворимой (Аквол-6) смазочно-охлаждающими жидкостями.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, грант № 23-29-00288.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов Н.В., Ларина Т.С., Дремова Д.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 71.
2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
3. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
4. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
5. Таратанов Н.А., Сырбу С.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2021. Т. 64. № 12. С. 76.
6. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 69.
7. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием. Справ. 2-е изд. / Под ред. Энтелиса С.Г., Берлинера Э.М. М.: Машиностроение, 1995.
8. Оганесова Э.Ю., Лядов А.С., Паренаго О.П. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 10. С. 1371.
9. Латышев В.Н., Наумов А.Г., Чиркин С.А., Ключников С.В., Оношин Н.М. Способ подачи смазочно-охлаждающих технологических средств (варианты): Патент 2072291 РФ // Б.И. 1197. № 17.
10. Гуревич Я.Л. Режимы резания труднообрабатываемых материалов: Справ. М.: Машиностроение, 1986.
11. Лолодзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента. М.: Машиностроение, 1982.
12. Латышев В.Н., Наумов А.Г. // Трение и износ (Гомель, РБ) 2001. Т. 22. № 3. С. 342.
13. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
14. Орлов В.А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984.
15. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
16. Климук А.И., Обвинцева В.Л., Кучаев В.А. и др. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 5. С. 102.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. С. З. Роговина^{1, *}, М. М. Гасымов¹, С. М. Ломакин^{1, 2}, О. П. Кузнецова¹,
В. Г. Шевченко^{1, 3}, А. А. Арбузов⁴, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
Москва, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: s.rogovina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;

после доработки 10.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

В жидкой фазе синтезированы наполненные композиции полилактида с наноразмерными пластинами графита (НПГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Проведено сравнительное исследование механических, электрических и термофизических характеристик композиций в зависимости от природы наполнителей. Установлено незначительное различие механических параметров композиций, содержащих в качестве наполнителей НПГ и ВОГ. В то же время при изучении электрических свойств обнаружено, что использование ВОГ в качестве наполнителя приводит к получению композиций с более низким порогом протекания, чем в случае использования НПГ, и повышенной проводимостью. Методом ДСК показано, что композиции, содержащие в качестве наполнителя НПГ, обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с аналогичными композициями, содержащими ВОГ. Этот факт обусловлен особенностями структуры наполненных композиций, влияющими на скорость образования зародышей кристаллитов полилактида на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПГ и несовершенных частиц ВОГ. Таким образом, использование различных углеродных наполнителей может способствовать получению композиций, различающихся по своим характеристикам.

Ключевые слова: полилактид, наноразмерные пластины графита, восстановленный оксид графена, термические и механические свойства, термостабильность, электропроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X23110080, EDN: VEMEDJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Наполненные полимерные композиты с улучшенными прочностными и термическими характеристиками являются высоко востребованным типом современных композиционных материалов, успешно используемых в различных областях. Среди различных полимерных композиционных материалов особый интерес представляют композиты, содержащие наноразмерные углеродные наполнители, такие как графен и его производные, являющиеся двумерными слоистыми материалами. Уникальные характеристики двумерных соединений углерода придают композиционным материалам, получаемым с их использованием, целый комплекс новых свойств, вклю-

чая повышенную механическую и термическую стабильность, а также электропроводность [1–7].

Терморасширенный графит имеет пористую структуру, состоящую из нескольких графеновых слоев [8, 9]. В то же время наноразмерные пластины графита (НПГ), будучи значительно дешевле монослойного графена, могут успешно использоваться в качестве наполнителей.

Оксид графена (ОГ), получаемый путем окисления графита по методу Хаммера, не может быть использован как аналог графена, поскольку является диэлектриком и не проводит электрический ток, что ограничивает потенциальные области его применения [10]. Однако при восстановлении ОГ количество функциональных групп на его по-

верхности уменьшается, что приводит к образованию графеноподобных материалов, в частности восстановленного оксида графена (ВОГ), сходных по структуре и свойствам [11].

Разработка новых полимерных материалов на основе синтезируемого из возобновляемого растительного сырья (молочной кислоты) термопластичного полиэфира полилактида (ПЛА), являющегося в настоящее время одним из наиболее перспективных “зеленых” полимеров, и углеродных наноразмерных наполнителей – НПП и ВОГ – одно из перспективных направлений работ, проводимых в этой области. Необходимо отметить, что присущие ПЛА такие недостатки, как низкая термостабильность и повышенная хрупкость, могут быть устранены либо путем получения смесевых композиций ПЛА с другими полимерами, либо при использовании различных наполнителей [12, 13].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был полилактид марки 4043D производства компании Nature Works (USA) со следующими характеристиками: $M_w = 1.3 \cdot 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$, прозрачность 2.1%. В качестве наполнителей были использованы эксфолированные НПП и ВОГ.

Наноразмерные пластины графита (XG Sciences, Michigan State University, USA) обладают следующими характеристиками: диаметр частиц $d = 10$ нм, длина $L = 5$ мкм, отношение $L/d = 500$, плотность – 1.8 г/см³. Удельная поверхность НПП, определенная по методу Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ), составляет 120–150 м²/г.

Синтез ВОГ осуществляли в несколько стадий согласно [14]: вначале путем окисления кристаллического графита раствором KMnO_4 в кислой среде по методу Хаммерса был синтезирован ОГ, из которого в дальнейшем в процессе восстановления был получен ВОГ. Термическое восстановление ОГ проводили в трубчатой печи при 900°C , где происходило взрывообразное разложение ОГ с выделением газообразных CO , CO_2 и H_2O и образованием значительно увеличенного в объеме твердого продукта – ВОГ. Удельная поверхность ВОГ, определенная по методу БЭТ, составляет 400 м²/г.

Элементный анализ НПП и ВОГ осуществляли методом локального рентгеноспектрального анализа на приборе JSM-7401F производства компании Jeol (Japan) при энергии электронного пучка 10 кВ [14]. Определение дисперсного состава НПП и ВОГ методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Frisch Analysette 22 Mirotect plus производства фирмы “Fritsch” (Germany), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0.08–2000 мкм.

При получении пленочных композиций ПЛА, содержащих различное количество НПП и ВОГ, ПЛА предварительно растворяли в CH_2Cl_2 при 22°C в течение 48 ч. К полученному раствору добавляли расчетное количество наполнителей и подвергали растворенную смесь сонификации в ультразвуковой бане в течение 30 мин при температуре 12°C . После этого растворитель удаляли на роторном испарителе, а образующуюся смесь сушили до постоянного веса при 55°C в течение 4 ч. Таким образом были получены композиции ПЛА–НПП с содержанием НПП в интервале концентраций от 0.25 до 20 мас.% и ПЛА–ВОГ, содержащие от 0.25 до 15 мас.% ВОГ.

Для проведения теплофизических, механических и электрических измерений образцы ПЛА и композиции ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ различного состава прессовали на прессе “Carver” (USA) при 180°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением со скоростью 15 град/мин. Толщина полученных пленок составляла от 0.18 до 0.25 мм.

Теплофизические характеристики полученных композиций измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC204 F1 производства компании Netzsh (Germany) со скоростью нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона в двухциклическом динамическом режиме нагревания и охлаждения в диапазоне $25\text{--}200^\circ\text{C}$ со скоростью 10 К/мин [15, 16].

Механические испытания проводили на разрывной машине Instron-3365 (High Wycombe, Great Britain). Из полученных диаграмм рассчитывали значения модуля жесткости (E), разрывного напряжения (σ_p) и удлинения при разрыве (ϵ_p) [17].

Диэлектрические свойства композитов (диэлектрическая проницаемость, потери, электрический модуль и проводимость) исследовали в диапазоне частот $10^{-1}\text{--}10^6$ Гц с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A (Novocontrol Technologies GmbH, Germany) и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 и 30 мм.

Исследование размеров пор проводили с использованием метода рентгеновской микротомографии, позволяющего изучать внутренний объем объекта без разрушения образца. Сканирование образцов выполняли на рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 (Bruker, Belgium).

Морфологию НПП и ВОГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа (JSM-6510LV JEOL, Japan).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа и величины удельной поверхности наночастиц ВОГ и НПП. Как следует из сравнительного анализа приведенных величин, содержание кислорода (кислородсодержащих групп) в ВОГ практически на порядок выше, чем в структуре эксфолиированного графита – 23.0 и 2.6% соответственно. Следствием повышенного содержания кислородсодержащих групп в наполнителе ВОГ является его более разрыхленная, гофрированная поверхность по сравнению с планарной структурой (поверхностью) НПП, что подтверждается данными СЭМ (рис. 1), в результате чего удельная поверхность ВОГ, определенная методом БЭТ, приблизительно в 3 раза превышает удельную поверхность НПП.

Как видно из микрофотографий, наполнители характеризуются слоистой чешуйчатой структурой, особо отчетливо видной при больших увеличениях. При этом наночастицы ВОГ обладают более мелкими структурными элементами.

На рис. 2 приведены кривые распределения частиц порошков ВОГ и НПП, полученных методом лазерной дифракции. Из кривой распределения частиц ВОГ видно, что их размер варьируется от 0.34 до 80 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует 24.29 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 90%, из них доля с частицами менее 12 мкм соответствует примерно 25%. В то же время из кривой распределения частиц НПП (рис. 2) следует, что их размеры находятся в интервале от 2.24 до 88.4 мкм, причем максимум на кривой распределения соответствует 29.63 мкм. Содержание фракции с размерами частиц менее 42 мкм составляет около 85%, из них доля частиц размерами менее 12 мкм – примерно 20%. Размеры частиц ВОГ, представленных на микрофотографии

Таблица 1. Данные элементного анализа наночастиц ВОГ и НПП

Наночастицы	Элементный состав, мас.%		
	С	О	N
ВОГ	74.1	23.0	–
НПП	96.6	2.6	–

СЭМ, равняются приблизительно 4 мкм, т.е. соответствуют размерам частиц, описываемым кривой распределения.

Как известно, в общем случае основными факторами, влияющими на свойства наполненных композиционных материалов, являются природа наполнителя, степень дисперсности и равномерность распределения наночастиц [18–20]. При этом деформационное поведение полимерных систем, содержащих наполнители, зависит как от размера и формы включений, так и от морфологии полимерной матрицы. В работе было проведено сравнительное исследование механических свойств композиций ПЛА с различными наполнителями.

Полученные механические характеристики ПЛА и его композиций с ВОГ и НПП приведены на рис. 3. Поскольку композиции ПЛА–ВОГ при больших содержаниях ВОГ (более 5 мас.%) обладают высокой жесткостью, то получить из них образцы для проведения механических испытаний не представлялось возможным.

Из рассмотрения приведенных на рис. 3 кривых видно, что введение наночастиц в ПЛА приводит к возрастанию модуля упругости E_0 и снижению значений разрывного напряжения σ_p и удлинения при разрыве ϵ_p , которые для всех композиций остаются весьма низкими, что объясняется высокой жесткостью системы. При этом зна-

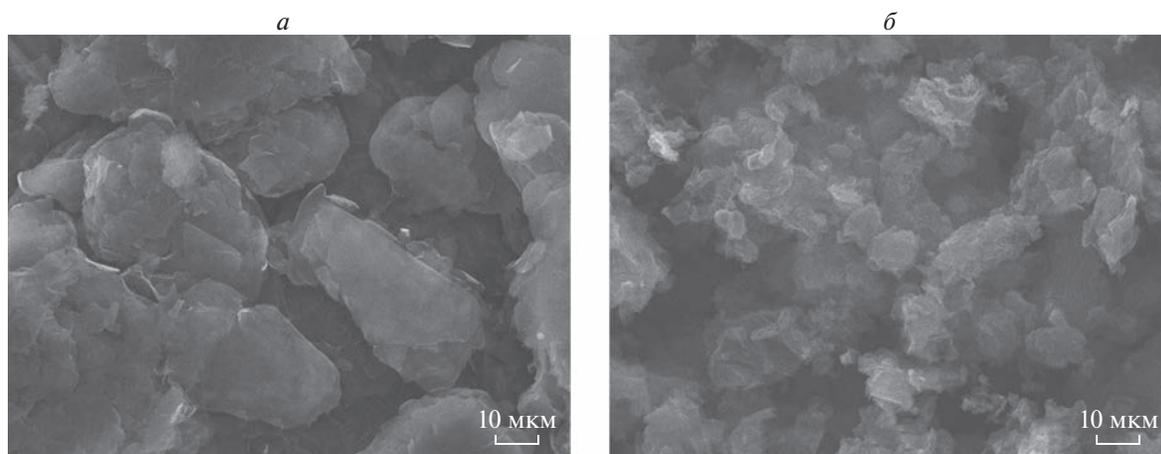


Рис. 1. Изображения частиц НПП (а) и ВОГ (б), полученные методом СЭМ.

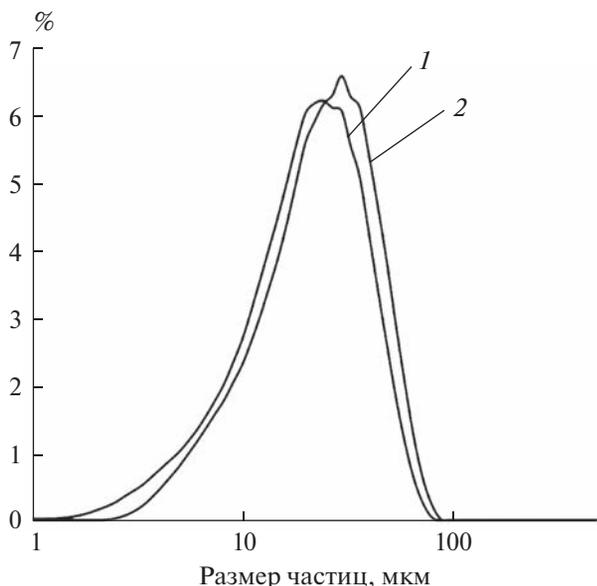


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц ВОГ (1) и НПГ (2) по размерам.

чения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих различные наполнители, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НПГ, несколько выше.

Сравнительное изучение электрических свойств композиций ПЛА–ВОГ и НПГ–ВОГ, являющихся важными характеристиками подобных систем, показало, что они несколько различны. Известно, что для того чтобы композиты обладали электрической проводимостью, концентрация электропроводящего наполнителя должна быть выше порога перколяции [21, 22].

На рис. 4а представлены зависимости проводимости σ от частоты для композиций ПЛА–ВОГ при различных концентрациях наполнителя. Линейная зависимость от частоты свидетельствует о прыжковом механизме проводимости между изолированными частицами наполнителя, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Когда порог протекания превышен, проводимость не зависит от частоты. Как видно из

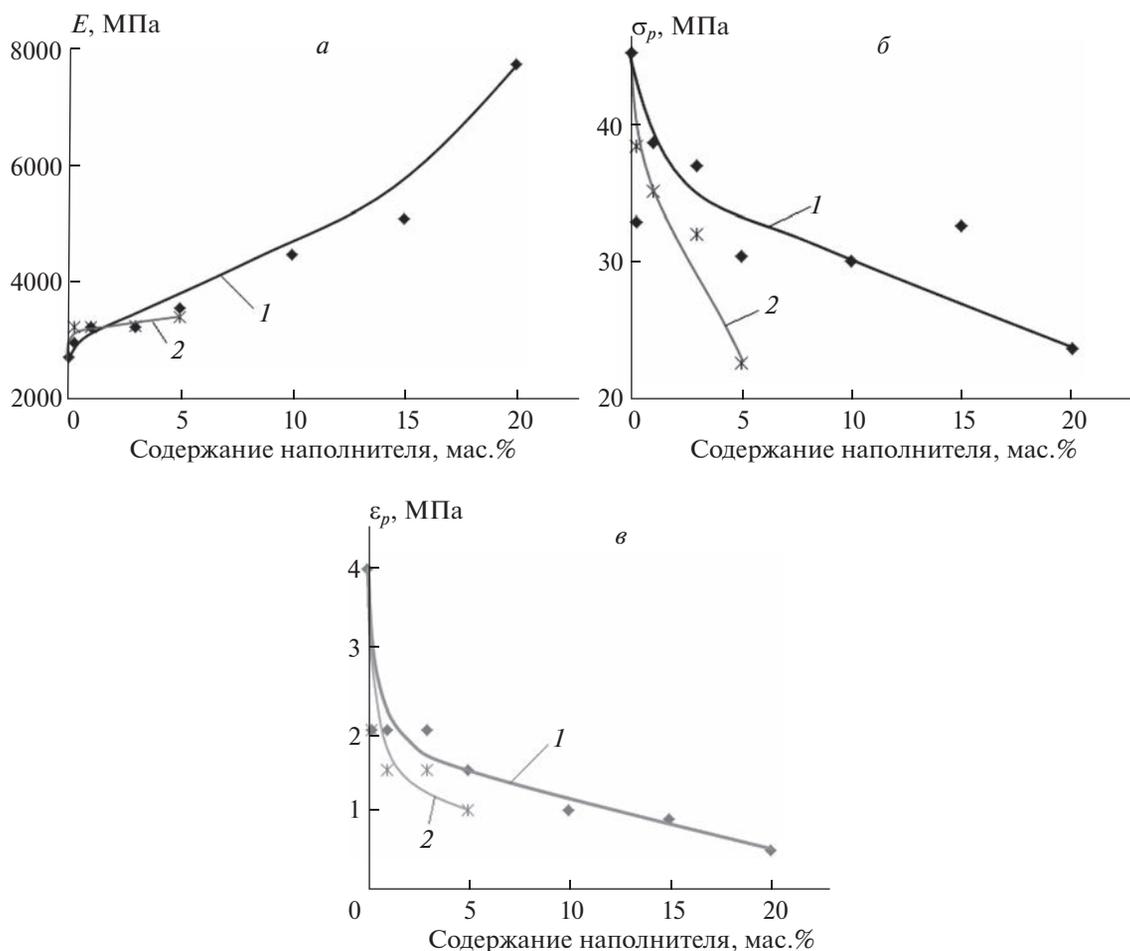


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E_0 (а) разрывного напряжения σ_p (б) и удлинения при разрыве ϵ_p (в) композиций от концентрации наполнителя: 1 – НПГ, 2 – ВОГ.

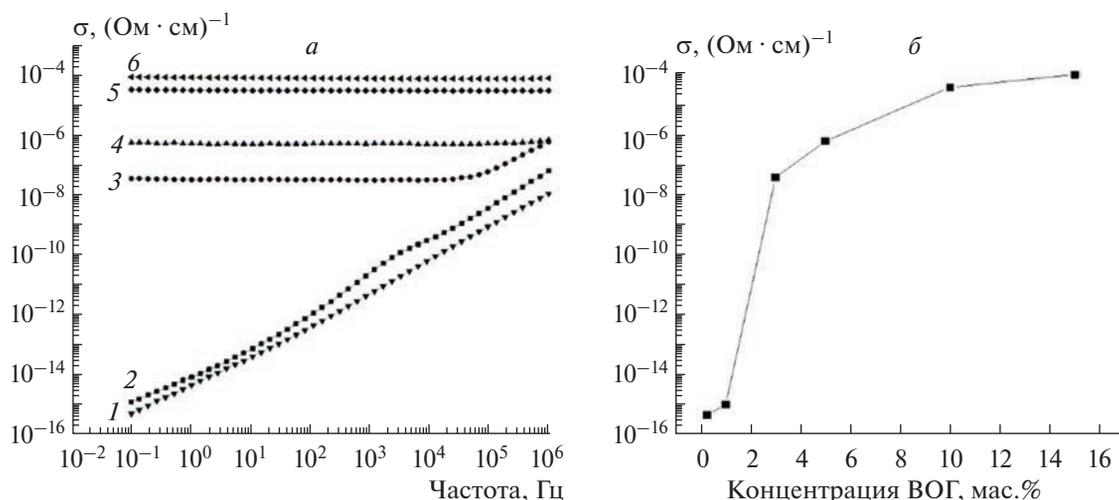


Рис. 4. *a* – Зависимость проводимости σ композиции ПЛА–ВОГ от частоты при различных концентрациях наполнителя: 1 – 0,25, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 15 мас.%; *б* – зависимость проводимости (на низких частотах) от концентрации наполнителя композиций, полученных жидкофазным способом.

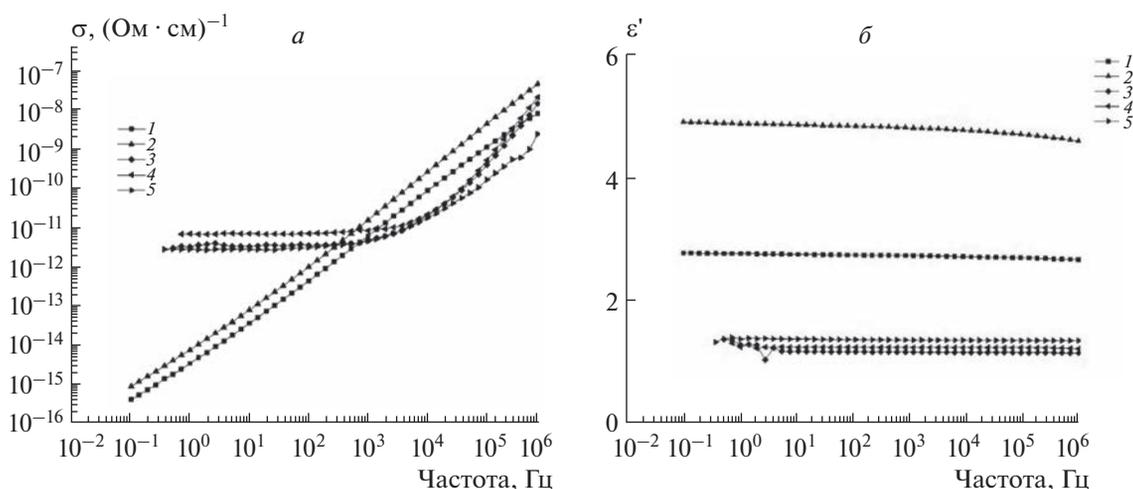


Рис. 5. *a* – Зависимости проводимости σ от частоты при различных концентрациях НПГ: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 15, 4 – 20 мас.%; *б* – зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' композиций от частоты при тех же концентрациях НПГ.

данных, приведенных на рис. 4*a*, для композитов с концентрациями наполнителя 0,25 и 1 мас.% порог протекания еще не достигнут, тогда как при концентрациях наполнителя 3 мас.% и выше независимость проводимости от частоты свидетельствует о превышении порога протекания. В то же время в интервале концентраций наполнителя 2–3 мас.% происходит резкое (на 7–8 порядков) возрастание проводимости (рис. 4*б*). Оценка порога протекания дает величину, равную ~2%.

Электрические свойства композиций ПЛА–НПГ были исследованы в интервале концентраций наполнителя от 1 до 15 мас.%. На рис. 5 приведены зависимости проводимости σ (*a*) и ди-

электрической проницаемости (*б*) от частоты при различных концентрациях НПГ.

Как видно из рис. 6*a*, при концентрации наполнителя менее 10 мас.% наблюдается линейная зависимость проводимости от частоты, т.е. концентрация наполнителя ниже порога перколяции. Сквозная проводимость (независимость от частоты) появляется при концентрации наполнителя, равной 10 мас.%, однако остается весьма низкой: $3,5 \cdot 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. С дальнейшим увеличением концентрации наполнителя проводимость практически не изменяется, хотя его содержание увеличивается в два раза (рис. 6).

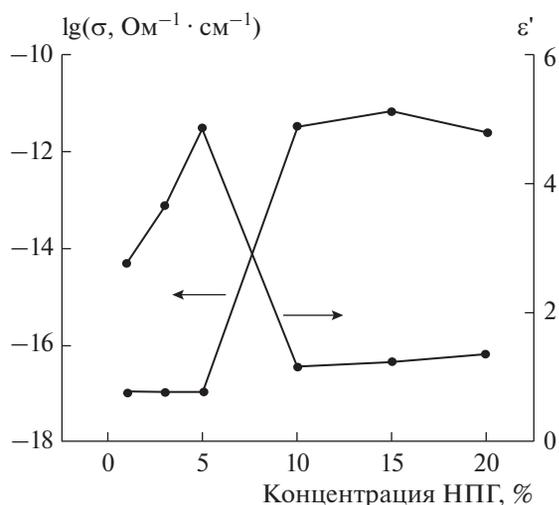


Рис. 6. Зависимость проводимости (на низких частотах) и диэлектрической проницаемости композиций от концентрации НПП.

Из рассмотрения зависимости σ от концентрации НПП можно сделать вывод, что порог протекания в этих композитах близок к 7% (рис. 6), что значительно ниже, чем в случае сферических частиц сопоставимой плотности [23–25], и намного превышает соответствующие значения для композитов, наполненных ВОГ. Диэлектрическая проницаемость увеличивается до концентрации НПП в 5%, а затем падает до значений ~ 1.5 (рис. 5б, рис. 6). Уменьшение диэлектрической проницаемости, по-видимому, связано со свойствами наполнителя. При достижении порога протекания наполнитель образует непрерывный трехмерный кластер контактирующих частиц, который при увеличении концентрации из-за низкой сжимаемости последних не уплотняется, а только расширяется, что приводит к увеличению пористости композита. Это проявляется в снижении диэлектрической проницаемости (ϵ'), поскольку в этом случае определенная доля объема композита состоит из воздушных пустот с $\epsilon' = 1$.

Сравнивая композиты с двумя типами наполнителя, можно отметить, что в случае использования ВОГ порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае использования НПП (7%), а проводимость композитов, содержащих ВОГ, при концентрациях наполнителя выше порога протекания на 7–8 порядков больше, чем в случае НПП. Такое различие в свойствах композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц наполнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

При исследовании теплофизических свойств изучаемых систем температуры и тепловые эффекты стеклования, релаксации, “холодной” кристал-

лизации и плавления исходного ПЛА и композиций ПЛА с НПП и ВОГ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Степень кристалличности ПЛА и ПЛА в композициях (в %) вычисляли по формуле

$$\chi = \frac{\Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{кр}}}{\Delta H_{\text{пл}}^{100}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — величина энтальпии плавления полимера, $\Delta H_{\text{кр}}$ — энтальпия кристаллизации (энтальпия “холодной” кристаллизации), а ΔH_m^{100} — теоретическая величина энтальпии плавления стопроцентного кристаллического полилактида, равная 93.6 Дж/г [25].

На рис. 7 представлены ДСК-термограммы, полученные при первичном (а) и вторичном (б) нагревании композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей. Количественные характеристики стеклования, релаксации, “холодной” кристаллизации и плавления ПЛА и композиций ПЛА с НПП и ВОГ представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, при первичном и вторичном нагреваниях на всех ДСК-кривых композиций, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПП, присутствуют пики стеклования при различных температурах, за исключением ДСК-кривых при первичном нагревании исходного ПЛА и его композиции с 5 мас.% ВОГ. На ДСК-кривых ПЛА и всех композиций ПЛА–НПП и ПЛА–ВОГ, полученных при вторичном нагревании, а также на кривой ПЛА–ВОГ с содержанием ВОГ 1 мас.%, полученной при первичном нагревании, наблюдаются пики энтальпии “релаксации”, сопровождающей переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние полилактидной матрицы композитов.

Кроме того, необходимо отметить наличие экзопика “холодной” кристаллизации на ДСК-кривых композиций ПЛА, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПП, при вторичном нагревании, за исключением исходного ПЛА, и ДСК-кривых, относящихся к первичному нагреванию. При этом значение энтальпии $\Delta H_{\text{х.к}}$ при первичном нагревании для композиций ПЛА–НПП, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителя и полученных в равновесных условиях испарения растворителя, выше аналогичных значений для композиций ПЛА с ВОГ. Вероятной причиной повышения степени кристалличности композиций ПЛА, содержащих в качестве наполнителя НПП, по сравнению с аналогичными композициями, содержащими ВОГ, является рост скорости образования зародышей (нуклеирующий эффект) кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НПП, по сравнению с “дефектными” гофриро-

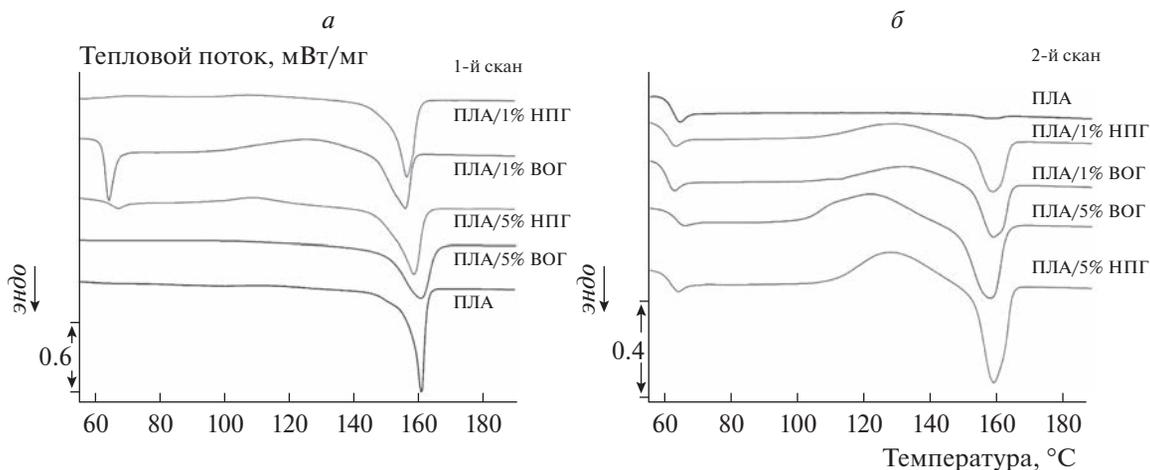


Рис. 7. *а* – ДСК термограммы ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей ВОГ и НПП, при первичном нагревании, *б* – ДСК термограммы ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% наполнителей ВОГ и НПП, при вторичном нагревании.

ванными частицами ВОГ. Приведенные в табл. 1 количественные характеристики процентного содержания кислорода, свободной удельной поверхности НПП и ВОГ, демонстрирующие десятикратное уменьшение процентного содержания кислородсодержащих групп частиц НПП по сравнению с частицами ВОГ, являются дополнительным подтверждением данного предположения.

Обнаруженное уменьшение значений теплоты плавления и резкое падение степени кристалличности ПЛА и его композиций, содержащих 1 и 5 мас.% ВОГ и НПП, свидетельствуют, согласно литературным данным [27], о преимущественном образовании при вторичном нагревании несовершенных β -кристаллитов полилактида.

Пористость полученных композиций, содержащих от 0.1 до 5 мас.% ВОГ, была изучена методом рентгеновской микротомографии, согласно [28]. Морфометрический анализ показал, что исследованные образцы являются неоднородными и характеризуются наличием объемных пор. Расчет пористости проводился с использованием программы СТАН. Полученные данные приведены на рис. 8. Как видно из этого рисунка, увеличение концентрации ВОГ от 0.1 до 0.25 мас.% приводит к резкому возрастанию пористости образцов (от 14 до 20.7 об.%), однако при дальнейшем повышении содержания ВОГ заметного изменения количества пор не наблюдалось. По-видимому, полученные значения пористости являются

Таблица 2. Термофизические характеристики исходного ПЛА и его композиций с ВОГ и НПП различного состава

Образец	Нагревание	T_c , °С	T_p , °С	$T_{х.к.}$, °С	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{х.к.}$, Дж/г	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	χ , %
ПЛА	1-е	–	–	–	163.2	–	–31.1	33.2
	2-е	61.3	64.5	–	158	–	–0.6	0.7
ПЛА–НПП, 1 мас.%	1-е	56.5	–	–	162.4	–	–31.8	32.2
	2-е	61.6	63.5	128.6	159.0	7.1	–10.9	4.0
ПЛА–ВОГ, 1 мас.%	1-е	62.8	65.0	131	161.3	4.4	–23.4	20.3
	2-е	62.2	63.2	129.2	160.0	7.5	–11.6	4.4
ПЛА–НПП, 5 мас.%	1-е	64.6	–	111.0	162.8	5.8	–31.6	27.7
	2-е	61.1	64.5	127.1	158.5	16.5	–23.4	7.8
ПЛА–ВОГ, 5 мас.%	1-е	–	–	–	162.5	–	–29.6	31.6
	2-е	62.1	66.2	124	161.9	21.8	–26.0	4.5

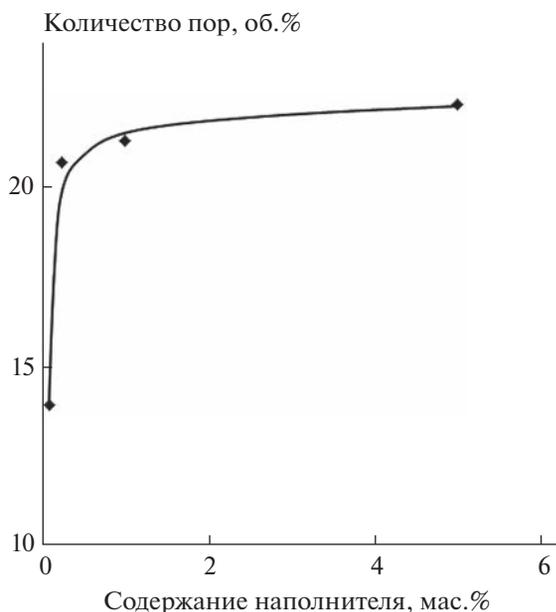


Рис. 8. Зависимость значений пористости композиций ПЛА–ВОГ от концентрации наполнителя.

предельными величинами для подобного рода систем.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиции полилактида (ПЛА) с углеродными наполнителями наноразмерными пластинами графита и восстановленным оксидом графена были получены путем смешения в растворе хлороформа под действием ультразвука. Методом элементного анализа определено содержание кислорода в наполнителях, а методом БЭТ измерена удельная поверхность. Проведенное сравнительное исследование механических, электрических и термических свойств композиций продемонстрировало зависимость изученных параметров от природы наполнителей. Показано, что механические характеристики слабо зависят от природы наполнителя. Так, значения модуля упругости и удлинения при разрыве композиций, содержащих НППГ и ВОГ, практически одинаковы, тогда как разрывное напряжение образцов, содержащих НППГ, несколько выше. В то же время в процессе изучения электрических свойств композиций было установлено, что при использовании ВОГ в качестве наполнителя порог протекания (2%) существенно ниже, чем в случае использования НППГ (7%), а проводимость композитов, содержащих ВОГ, при концентрациях наполнителя выше порога протекания на 7–8 порядков больше, чем в случае НППГ. Такое различие свойств композитов может быть связано как с различной проводимостью самих частиц на-

полнителя, так и с особенностями упаковки наночастиц в полимерной матрице.

При изучении теплофизических свойств композиций обнаружено повышение степени кристалличности композиций ПЛА, содержащих в качестве наполнителя НППГ, по сравнению с аналогичными композициями с наполнителем ВОГ, обусловленное ростом скорости образования зародышей кристаллитов ПЛА на поверхности упорядоченных планарных наночастиц НППГ по сравнению с “дефектными” гофрированными частицами ВОГ. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что использование различных углеродных наполнителей позволяет получать композиции, различающиеся по своим характеристикам.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (проект № 22-23-003690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mortazavi B., Hassouna F., Laachchi A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 552. P. 106.
2. *Fu Y., Liu L., Zhang J. et al.* // *Polymer.* 2014. V. 55. № 24. P. 6381.
3. *Fu Y., Liu L., Zhang J.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. № 16. P. 14069.
4. *Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Usachev S.V. et al.* // *Polym. Cryst.* 2022. V. 2022. P. 1.
5. *Роговина С.З., Ломакин С.М., Гасымов М.М. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2022. № 6. С. 11.
6. *Роговина С.З., Гасымов М.М., Ломакин С.М. и др.* // *Механика композит. материалов.* 2022. Т. 58. № 6. С. 1.
7. *Usachev S.V., Lomakin S.M., Koverzanova E.V. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2022. V. 712. P. 179227.
8. *Chen G., Wu D., Weng W. et al.* // *Carbon.* 2003. V. 41. P. 619.
9. *Liu W., Do I., Fukushima H.* // *Carbon Lett.* 2010. V. 11. № 4. P. 279.
10. *Zhu H., Ji D., Jiang L., Dong H.* // *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2013. V. 371. P. 20120308.
11. *Yamaguchi H., Murakami K., Eda G. et al.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 4945.
12. *Garlotta D.A.* // *J. Polym. Environ.* 2011. V. 19. № 2. P. 63.
13. *Hu C., Li Z., Wang Y. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2017. V. 9. № 5. P. 2318.
14. *Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. и др.* // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 5. С. 663.
15. *Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 49.
16. *Ломакин С.М., Хватов А.В., Сахаров П.А. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С. 58.
17. *Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др.* // *Хим. Физика.* 2022. Т. 41. № 4. С. 56.
18. *Alexandre M., Dubois P.* // *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 2000. V. 28. P. 1.
19. *Fornes T.D., Paul D.R.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 4993.

20. *Gao Y., Picot O.T., Bilotti E. et al.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 86. P. 117.
21. *Balogun Y.A., Buchanan R.C.* // Compos. Sci. Technol. 2010. V. 70. № 6. P. 892.
22. *Arriagada P., Palza H., Palma P. et al.* // J. Biomed Mater Res A. 2017. V. 106. № 4. P. 1051.
23. *Kim D.W., Lim J.H., Yu. J.* // Compos. B. Eng. 2019. V. 168. P. 387.
24. *De Sousa D.E.S., Scuracchio C.H., De Barra G.M. et al.* // Multifunc. Polym. Comp. 2015. V. 7. P. 245.
25. *Linares A., Canalda J.C., Cagliao M.E. et al.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7090.
26. *Fischer E., Sterzel H., Wegner G.* // Colloid Polym. Sci. 1973. V. 990. P. 980.
27. *Müller A.J., Ávila M., Saenz G. et al.* Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. 1st ed. Oxfordshire: Royal Soc. Chem., 2015.
28. *Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Роговина С.З. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 74.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2023 г. А. С. Фионов¹*, В. В. Колесов¹, В. А. Фионова², Н. А. Таратанов³, Е. В. Голованов¹,
Э. Б. Джангуразов⁴, Б. З. Бештоев⁴, А. С. Воронов⁵, Г. Ю. Юрков⁴

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

⁵Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований, Троицк, Россия

*E-mail: asfionov@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2023;

после доработки 13.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

Методом термического разложения гексакарбонила молибдена в растворе—расплаве полиэтилена в минеральном масле синтезированы молибденсодержащие композиционные наноразмерные материалы. Концентрация металлсодержащего наполнителя в композиционных материалах варьировалась в интервале 1–20 мас.%. Разработана методика приготовления пленочных образцов для спектроскопических исследований. Полученные образцы изучены методами спектроскопии УФ-, видимого и ИК-диапазонов, а также спектроскопии комбинационного рассеивания. Выявлено, что в ИК-диапазоне появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации молибденсодержащих наночастиц в композиционных материалах. Спектры комбинационного рассеяния показали, что для всех образцов характерно растяжение С–С-связи. В области видимого света спектр нанокompозита имеет пологий край собственного поглощения, расположенный в интервале волновых чисел $(18 \div 31) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: наноразмерный композит, полиэтилен, молибден, наночастицы, оптические спектры, ИК-фурье-спектры, КР-спектры.

DOI: 10.31857/S0207401X2311002X, EDN: YXPKNP

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные матрицы широко используются для стабилизации наночастиц и контроля их высвобождения [1–5]. Несмотря на обширные исследования в области стабилизации наночастиц, для промышленности по-прежнему остается сложной задачей адаптировать композиты для решения практических задач, особенно когда материалы содержат разные по составу и концентрации наполнители. Благодаря каталитическим [6] и сенсорным [7] свойствам композиционные материалы с молибденсодержащими наночастицами находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. В работе [8] показано, что композиты на основе дисульфида молибдена и хитозана, содержащие наночастицы серебра, обладают эффективной противогрибковой ак-

тивностью. На основе наноразмерных композитов молибдена разработан материал для сенсорных систем [9]. Наночастицы молибдена используют для получения стабильных биметаллических катализаторов [10, 11], использование таких систем повышает эффективность катализаторов за счет синергетического эффекта. Следует отметить, что для молибденсодержащих наночастиц характерна структура “ядро–оболочка” и различные формы триоксида молибдена, входящего в состав оболочки, имеют несколько важных свойств:

– MoO_3 представляет собой полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной (3.2 эВ) [12];

– MoO_3 является фотохромным материалом [13, 14];

- MoO_3 широко используется в промышленном катализе [15, 16];
- наноразмерный MoO_3 может применяться в качестве катодов в литий-ионных аккумуляторах [17];
- наноразмерный MoO_3 использовали в качестве нового газочувствительного материала [18–20].

Таким образом, молибденсодержащие наночастицы имеют огромный потенциал для использования в сенсорике и катализе. В представленном исследовании получены композиционные материалы, состоящие из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и введенных в его объем молибденсодержащих наночастиц. Использование ПЭВД в качестве матрицы позволило создать металлполимерный материал со свойствами, присущими как самой матрице, так и внедренным в него металлсодержащим наночастицам. Свойства полимерной матрицы позволяют изготовить из композиционных материалов на ее основе изделия необходимой формы и размеров для их использования в различных областях. Цель данной работы – исследование спектральных свойств композиционных молибденсодержащих наноразмерных материалов с содержанием металла от 1 до 20 мас. %.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы на основе молибденсодержащих наночастиц и полиэтилена высокого давления синтезированы путем терморазложения гексакарбонила молибдена в растворе–расплаве полиэтилена–масло при температуре 275 °С. Продукты синтеза – образцы композиционных материалов в виде дисперсных порошков. Содержание молибдена в композите составляет 1, 3, 5, 7, 10, 15, 17, 20 мас. %. Наночастицы, синтезированные таким способом, имеют структуру “ядро–оболочка” и состоят из металлической фазы (Mo), карбида (MoC) и оксидов молибдена (MoO_2 и MoO_3); средний размер наночастиц находится в диапазоне 3÷5 нм [21, 22]. Для сравнения был использован образец ПЭВД, прошедшего реакционную обработку без введения прекурсора.

Определение концентрации Mo в полимерных матрицах осуществляли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре VRA-20 (Carl Zeiss, Germany). Исходный материал сжигался на воздухе в алундовых тиглях при температуре 500 °С. Полученный осадок растворяли в горячей HCl и после охлаждения переносили в калибровочные мерные колбы. Анализ проводили из аликвотной части раствора. Точность измерения составляла 0.1 %.

Исследование образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на

дифрактометре фирмы Siemens (Germany) с использованием рентгеновского $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). В полученные рентгенограммы внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, на коллимацию рентгеновского пучка, на фоновое рассеивание и проведено сглаживание точек рентгеновского пучка.

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4B (Freiberger Präzisions mechanic, Germany) с использованием $\text{Mo}(K_\alpha)$ -излучения ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$), в интервале углов Брегга 3°–150°. Кривые рассеяния рентгеновских лучей получали методом сканирования с интервалами 0.2° и 0.5° (по 2 θ) с накоплением 50 и 100 с в каждой точке.

Определение фазового состава образцов проводилось по экспериментальным рентгенограммам с дальнейшим сопоставлением с расчетными, построенными с учетом доли матрицы полиэтилена в исследуемых образцах. Полученные экспериментальные результаты сопоставлялись с данными для известных структур, рассчитанными по программе “Поликристалл”. Для получения исходных результатов (параметры ячейки, пространственная группа, координаты атомов) для известных структур использовали базу данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Рассчитывались межатомные расстояния для структуры металлического молибдена, его оксидов (MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11}), карбидов молибдена (MoC_2 , Mo_2C).

С помощью метода EXAFS-спектроскопии изучено ближайшее атомное окружение наночастиц Mo стабилизированных в матрице полиэтилена. Спектры К-края поглощения Mo для всех образцов снимались на лабораторном EXAFS-спектрометре на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с фокусирующим кварцевым кристаллом-монохроматором (1340) по методике на пропускание. Во время измерения энергия электронного пучка составляла 2 ГэВ, средний ток в накопителе – 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения разрезной монокристалл-монохроматор Si(111). Подавление высших гармоник не проводилось. Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры, заполненные аргоном. Образец готовили в виде таблеток так, чтобы скачок поглощения на К-краю составлял ~0.8. Выделение осциллирующей части нормализованного спектра, $\chi(k)$, проводилось по стандартной методике. Предкраевая часть экстраполировалась на область EXAFS-осцилляций полиномами Викторина. Плавная часть спектра поглощения “проводилась” (обрабатывалась) при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS-

спектра по энергии E_0 , бралась точка перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (локального окружения Mo) использовалось фурье-преобразование, $k^3\chi(k)$, в интервале волновых чисел от 3.5–14 Å⁻¹. Для расчета теоретических фаз и амплитуд рассеяния фотоэлектронной волны использовали программу FEFF7. Извлечение структурной информации, т.е. определение межатомных расстояний, координационных чисел проводили путем моделирования спектров (curve fitting procedure) с использованием программы EXCURV92 после предварительной фурье-фильтрации с привлечением данных (ICSD) для реперных массивных соединений: металлического молибдена, оксидов молибдена (MoO₂, MoO₃, Mo₄O₁₁) и карбидов (MoC₂, Mo₂C). Факторы Дебая при моделировании фиксировались.

Для исследования композиционных материалов методами спектроскопии УФ-, видимом и ИК-диапазонах, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) из полученных порошков путем прессования изготавливали образцы в форме таблеток и пленок. Характерной особенностью исследуемых композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц и ПЭВД, полученных по лабораторной методике синтеза [23], является снижение индекса текучести композиции при увеличении содержания наноразмерного наполнителя и ограниченное количество материала, получаемого в одном эксперименте. По этим причинам применение стандартных процессов переработки композиционных материалов было затруднительно, вследствие чего была использована оригинальная методика формования пленочных образцов для спектральных исследований.

Методика состоит из двух этапов. На первом этапе стальную пресс-форму с порошком композиционного материала нагревают в муфельной электропечи модели МИМП-3П до температуры в диапазоне 230–280 °С со скоростью 10 °С/мин; выдерживают пресс-форму с образцом при рабочей температуре в течение 30 мин, а затем помещают под ручной винтовой пресс с усилием прессования 6 кН (температура подбирается экспериментально таким образом, чтобы композиционный материал перешел в вязкотекучее состояние). Охлаждение пресс-формы с образцом до комнатной температуры проводили под прессом естественным путем, что позволило получить таблетки диаметром 15–25 мм и толщиной 1–3 мм, однородные по плотности и с гладкой поверхностью.

Для спектральных исследований требуются тонкие пленки толщиной менее 100 мкм. Кроме того, для сравнительного анализа спектров образцов необходимо, чтобы их геометрические разме-

ры были максимально близки. Поэтому для изготовления пленочных образцов для спектроскопических исследований в методике были сделаны следующие изменения:

- использование в качестве заготовки навески из предварительно отформованного блочного образца, изготовленного вышеописанным способом;
- дополнительная доводка пуансонов пресс-формы для калибровки рабочего зазора;
- смазка рабочих поверхностей пресс-формы вакуумным маслом;
- нагревание заготовки в закрытой (собранной) пресс-форме с увеличением времени выдержки в печи до 40–60 мин;
- прессование образца с усилием 10 т.

На втором этапе формования получали пленочные образцы диаметром 35–45 мм и толщиной 0.06 мм. Качество пленок контролировали в процессе измерения их удельного объемного сопротивления. Для всех образцов оно составляло 10¹²–10¹⁴ Ом · м. Такие значения считаются удовлетворительными для проведения экспериментов, а диапазон значений связан с незначительной неоднородностью пленок по толщине от центра к краю. Из центральной части каждого пленочного образца вырезали образец для спектральных исследований.

Инфракрасные спектры пропускания записаны на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1202 (ООО “Инфраспек”, Санкт-Петербург); диапазон волновых чисел – 400–5000 см⁻¹ (длина волны 2–25 мкм) при точности 2 см⁻¹, усреднение проводили по трем сканам.

Спектры пропускания в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазоне получены на спектрометре T70+ (PG-Instruments, VK); диапазон волновых чисел – 9100–5300 см⁻¹ (спектральный диапазон 0.19–1.1 мкм).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок образцов композиционных материалов получены на конфокальном рамановском микроскопе HEDA (NOST, South Korea) с длиной волны лазера возбуждения 532 нм и мощностью 60 мВт. Образец размещали на предметном стекле, которое фиксировали на предметном столике микроскопа. Для каждого образца подбирали уровень мощности возбуждения таким образом, чтобы пленка не плавилась в процессе получения спектра. Этот уровень составил: для образца с концентрацией Mo в 1 мас.% – 6%, для образцов с концентрацией 3, 5, 7 мас.% Mo – 10%, для образцов с концентрацией 10 и 15 мас.% Mo – 5%, и для образцов с концентрацией Mo 17 и 20 мас.% – 3%. Время накопления спектра для всех образцов

было выбрано 0.5 с при увеличении микроскопа 100×.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА, концентрация молибдена в полученных композициях составляет 1, 3, 5, 7, 10, 15, 17, 20 мас.%. Исследование образцов малоугловым рентгеновским рассеянием позволило установить присутствие в образцах третьей фазы по плотности (кроме Мо и матрицы полиэтилена). Возможно, это наличие оксидной оболочки вокруг металлических ядер из Мо. Также установлено, что средний размер молибденсодержащих частиц не превышает 10 нм.

Данные рентгенографии показали, что образцы состоят из полиэтилена (значения межплоскостных расстояний $d/n = 4.575; 4.152; 3.754; 2.979; 2.481$ Å), дифракционные максимумы молибденсодержащих компонентов сильно размыты и сливаются с фоном, т.е. дисперсность этих фаз высока (размер области когерентного рассеивания < 10 нм).

При моделировании спектров EXAFS молибденсодержащих образцов проверялись гипотезы присутствия металлического молибдена, оксидов (MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11}) и карбидов молибдена (Mo_2C , MoC_2). Расчет тонкой структуры указанных соединений проводился с помощью программы FEFF7 по их известным структурным данным с учетом многократного рассеяния.

Модули фурье-преобразования (МФП) всех образцов Мо, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, имеют схожие особенности. К таким особенностям, во-первых, относятся максимумы МФП при $r = 1.34, r = 1.42, r = 1.65$ и $r = 1.71$ Å (r – радиус координационной сферы). Эти максимумы обусловлены проявлением ближайших координационных сфер (КС), состоящих из легких атомов С/О. Модули фурье-преобразования исследованных образцов не имеют особенностей, которые проявляются в МФП карбида молибдена, что позволяет утверждать об отсутствии карбидных фаз в исследованных образцах. Положение первых максимумов в МФП образцов близко к значениям r в MoO_3 . Максимумы, соответствующие координационным сферам легких атомов, соответствуют среднему значению двух первых r ($r \sim 1.42$ Å) оксида молибдена. Можно предположить присутствие атомов кислорода в первой КС, если допустить возможность окисления наночастиц металлов в полимерных матрицах.

Второй отличительной особенностью МФП исследованных образцов является наличие максимума при $r = 2.26\text{--}2.36$ Å, соответствующего координационной сфере, состоящей из атомов Мо, которая проявляется в МФП металлического

Мо и отсутствует в МФП оксида молибдена. Во всех исследованных образцах молибдена проявляется КС Мо–Мо с межатомными расстояниями, близкими к расстояниям первой КС в металлическом Мо. Исследования показали, что расстояние Мо–Мо в наночастицах получается несколько меньше, чем в металле, где $r = 2.40$ Å. Кроме того, во всех исследуемых образцах этот максимум либо асимметричен, либо расщепляется на два, что свидетельствует о наличии в этой сфере двух или нескольких близких расстояний Мо–Мо, а такие близкие расстояния имеют место и в металлическом молибдене.

Следует отметить, что амплитуда максимума МФП, соответствующая связи металл–металл в образцах с низкой концентрацией наполнителя, существенно меньше соответствующей амплитуды МФП в образцах с более высокой концентрацией молибдена. В то же время в образцах с низкой (< 5 мас.%) проявляются дальние координационные сферы Мо–О и Мо–Мо с расстояниями, близкими к аналогичным расстояниям в оксиде молибдена. Данный результат свидетельствует о том, что в образцах с более низкой концентрацией содержание металлической фазы существенно меньше, чем в более наполненных. В образцах с более высокой концентрацией частиц дальние координационные сферы состоят из атомов молибдена, расстояния между которыми являются близкими к подобным как в металлическом Мо, так и в MoO_3 . Следует отметить, что амплитуды пиков МФП, соответствующие двум ближайшим КС для наночастиц Мо в полиэтиленовой матрице, значительно меньше по сравнению с амплитудой пиков в объемных образцах. Это является характерной особенностью EXAFS-анализа для наноразмерных объектов и обусловлено снижением координационного числа для наночастиц Мо размером 2–5 нм, а также увеличением разупорядоченности атомов металла.

Спектры УФ-, ИК-, видимого диапазона, а также спектры КР для каждого образца совмещены на одной диаграмме в осях “волновое число K (см^{-1}) – пропускание T (отн. ед.) либо интенсивность I (отн. ед.)” (рис. 1–9). Диапазон волновых чисел $4.5 \cdot 10^3\text{--}5.26 \cdot 10^4$ см^{-1} соответствует длинам волн в интервале 0.19–25 мкм (от ближнего УФ- до среднего ИК-излучения), и определяется использованным спектрометрическим оборудованием.

Анализ спектров проведен отдельно для ИК-, УФ- и видимой областей.

Характеристики полос поглощения в ИК-области представлены в табл. 1. Анализ полученных данных показал, что:

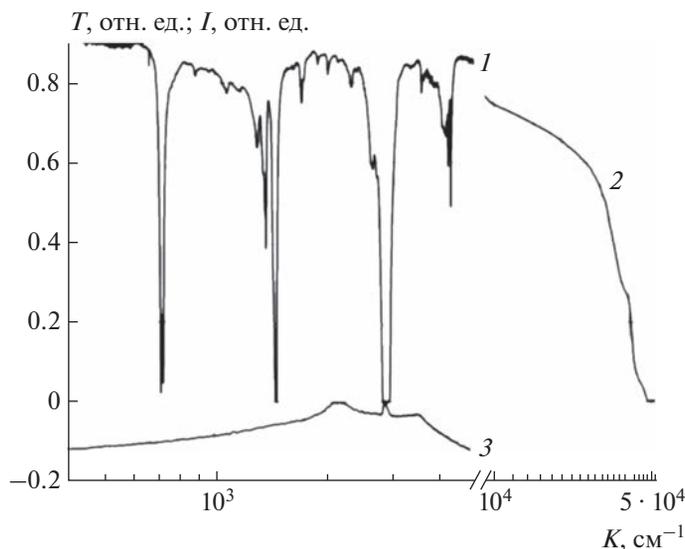


Рис. 1. ИК-фурье-спектр (1), спектр УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов (2) и КР- (3) спектр образца ПЭВД, прошедшего все стадии синтеза за исключением процесса введения прекурсора для получения молибденсодержащих наночастиц.

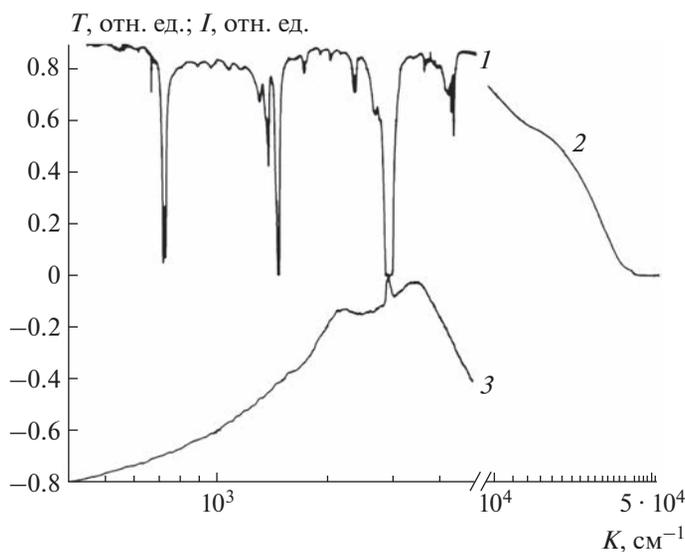


Рис. 2. ИК-фурье-спектр (1), спектр УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов (2) и КР- (3) спектр образца с содержанием Мо, равным 1 мас. %.

1) полосы поглощения, характерные для ПЭВД (CAS 9002-88-4), присутствуют и остаются несмещенными на всех спектрах синтезированных композиционных материалов и ПЭВД, прошедшего все стадии синтеза, за исключением процесса введения прекурсора для получения наночастиц;

2) в спектрах композиционных материалов с молибденсодержащими наночастицами появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации

наполнителя, что является подтверждением формирования молибденсодержащих наночастиц в полимерной матрице.

Низкочастотные полосы поглощения при 569, 982 и 1156 см^{-1} располагаются в области “отпечатков пальцев” (рис. 10). Они же наблюдаются в спектре триоксида молибдена (MoO_3) в парафине, представленном в базе данных Spectral Database for Organic Compounds (SDBS-№ 40446) Национального Института передовых промышлен-

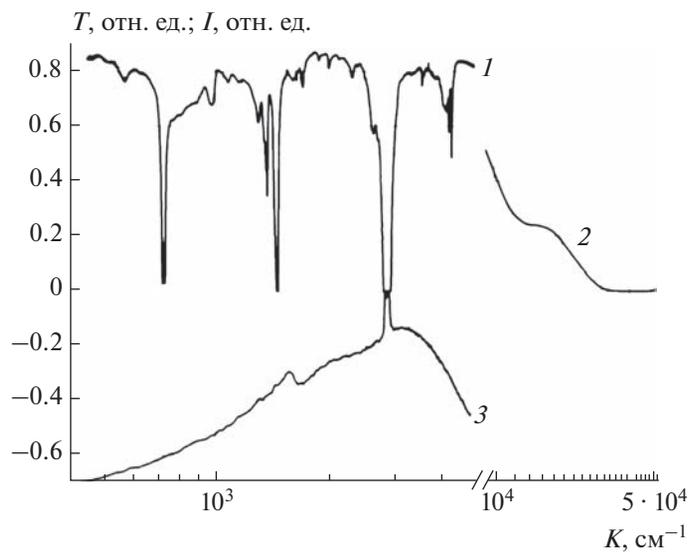


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но при содержании Mo, равном 3 мас. %.

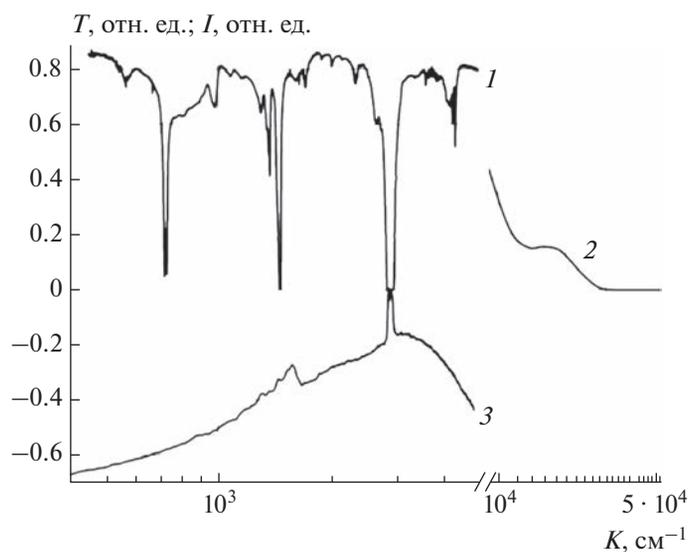


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, но при содержании Mo, равном 5 мас. %.

Таблица 1. Характеристики полос поглощения композитов на основе ПЭВД и молибденсодержащих наночастиц

Полоса поглощения, см^{-1}	Интенсивность	Ширина	Зависимость от концентрации
569	высокая	широкая	есть
982	высокая	широкая	есть
1156	низкая	узкая	слабая
1610	высокая	широкая	есть
2417	низкая	широкая	есть

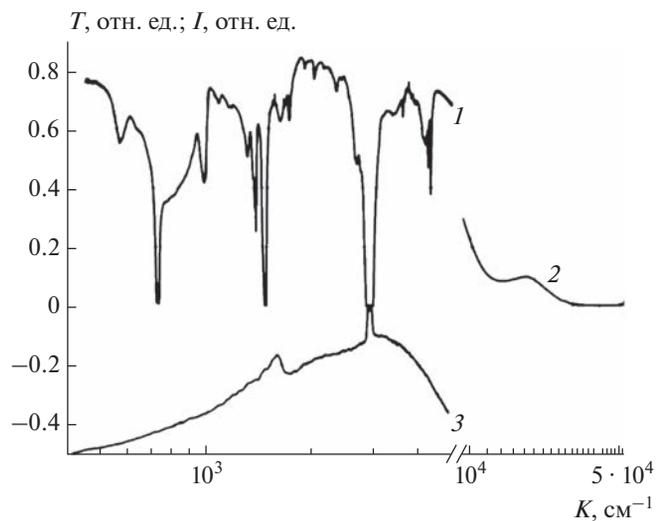


Рис. 5. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 7 мас. %.

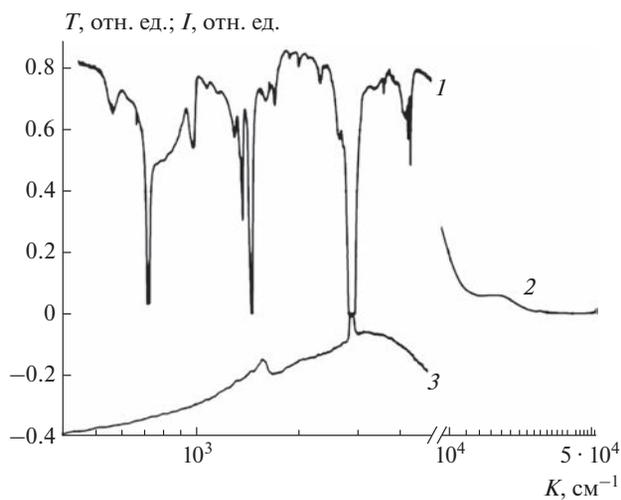


Рис. 6. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 10 мас. %.

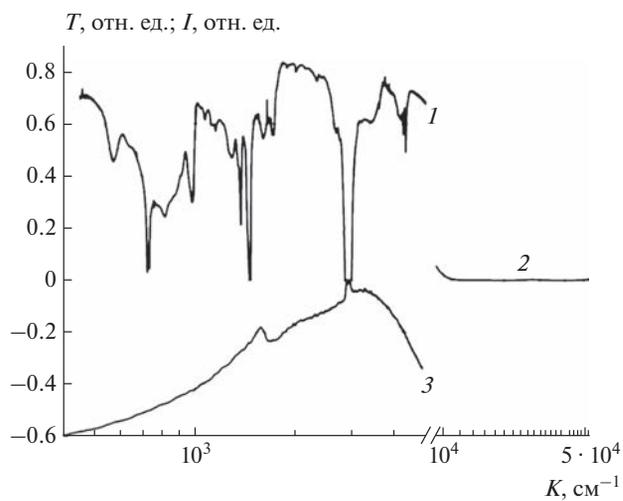


Рис. 7. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 15 мас. %.

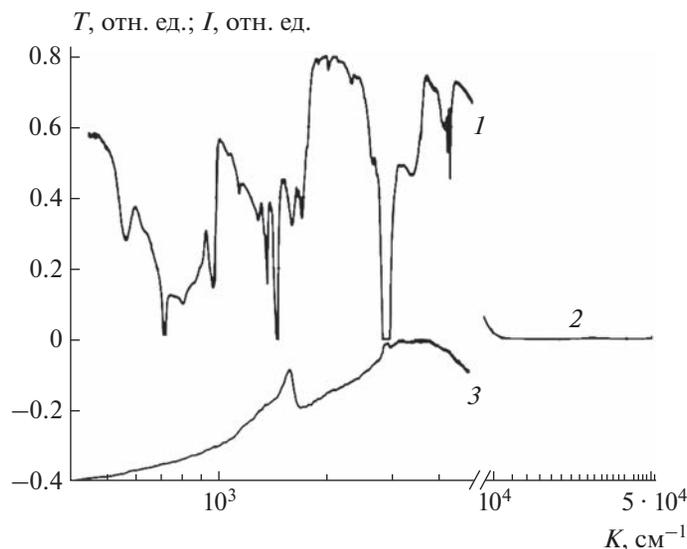


Рис. 8. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 17 мас. %.

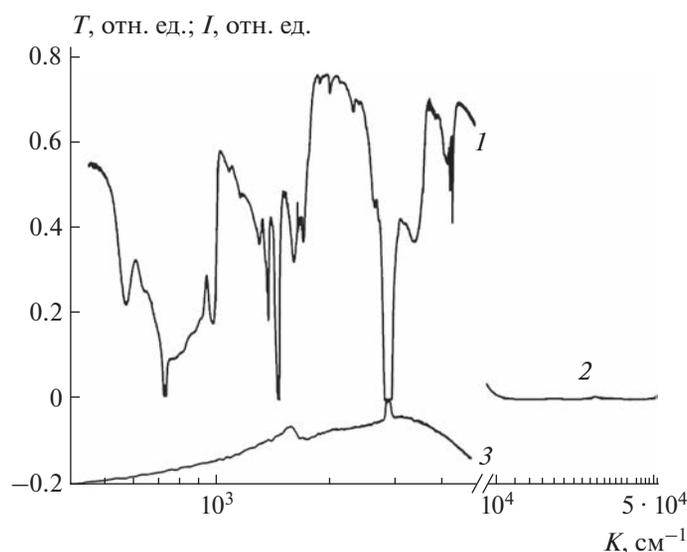


Рис. 9. То же, что и на рис. 2, но при содержании Мо, равном 20 мас. %.

ных наук и технологий. Это также может служить дополнительным свидетельством наличия MoO_3 в оболочке наночастиц.

Полоса поглощения при 1610 см^{-1} характерна для валентных колебаний двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и может быть показателем образования связи наночастиц с матрицей, в которой они стабилизируются. Образование такой связи было экспериментально подтверждено в работах [24–26].

На рис. 1–8 представлены спектры КР для ПЭВД, прошедшего стадии синтеза композитов без введения прекурсора, и синтезированных мо-

либденсодержащих композиционных материалов. На спектрах присутствуют полосы поглощения при 2863 и 2903 см^{-1} , которые характеризуют область растяжения $\text{C}-\text{H}$ связей. Данные полосы незначительно смещены в более длинноволновую область на $15\text{--}20 \text{ см}^{-1}$. Во всех спектрах, исследуемых образцов, за исключением ПЭВД и композиционного материала с концентрацией наночастиц в 1 мас.%, наблюдаются выраженные пики вблизи 1577 см^{-1} , свидетельствующие о наличии растяжения $\text{C}=\text{C}$ связей, что, вероятно, яв-

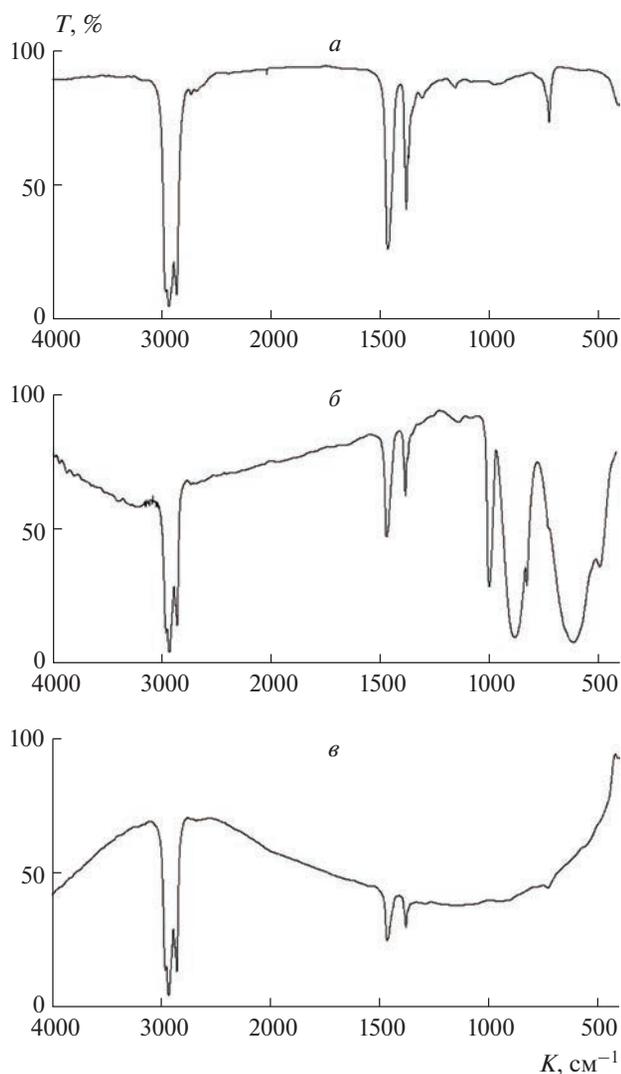


Рис. 10. Спектры пропускания тонких пленок из базы данных SDBS: *а* – парафин, *б* – MoO₃ в парафине, *в* – MoO₂ в парафине.

ляется косвенным показателем образования связи наночастиц с матрицей.

Анализ спектральных кривых в области видимого света выявил следующие особенности молибденсодержащих композитов:

- увеличение оптической плотности пленочных образцов с ростом концентрации металлсодержащей компоненты;

- резкое уменьшение коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел $(18 \div 31) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом можно сделать предположение о том, что на спектральных кривых исследуемых образцов наблюдается край полосы собственного поглощения, обусловленный полупроводниковым характером наноразмерных частиц и композита в целом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали отсутствие, в пределах чувствительности EXAFS-спектроскопии (~10%) карбидной фазы в исследуемых образцах. В то же время наличие оксидной фазы подтверждается набором расстояний и координационных чисел, полученных при моделировании, т.е. по этим параметрам образцы наиболее близки к MoO₃ в массивном состоянии. Необходимо отметить, достаточно низкие значения координационных чисел (при фиксированных факторах Дебая), рассчитанных для расстояний Mo–Mo и Mo–O в молибденсодержащих образцах, что, возможно, связано с высокой дисперсностью данной оксидной фазы. Присутствие атомов кислорода в первой координационной сфере можно предположить, если допустить возможность окисления наночастиц металлов в полимерных матрицах.

Исследование показало возможность получения из композиционного материала изделий различной формы (таблеток и пленок). В работе доказано, что молибденсодержащие наночастицы, стабилизированные ПЭВД, не оказывают негативного влияния на полимерный материал, о чем свидетельствуют полосы поглощения стандартного ПЭВД и всех синтезированных композиционных материалов. Установлено, что в спектрах появляются дополнительные полосы поглощения, интенсивность которых зависит от концентрации наполнителя. Низкочастотные полосы поглощения располагаются в области, характерной для MoO₃, что подтверждает наличие оксидной компоненты в оболочке наночастиц. Экспериментально показано, что использование оптических методов позволяет получать информацию о строении металлсодержащих частиц, стабилизированных в объемах полимерных матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом, грант № 22-29-20176.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 18.
2. Андреев Д.Е., Вдовин Ю.С., Юхвид В.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 24.
3. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 69.
4. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 41.
5. Жуков А.М., Солодилов В.И., Третьяков И.В. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 64.
6. Rogge S.M., Bavykina A., Hajek J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 11. P. 3134.

7. Sensors: Proceedings of the Fourth National Conference on Sensors, 2018, Italy; <https://doi.org/10.1007/978-3-030-04324-7>
8. Zhang W., Mou Z., Wang Y. et al. // Mater. Sci. and Eng., C. 2019. V. 97. P. 486.
9. Govindasamy M., Rajaji U., Chen S.M. et al. // Anal. Chim. Acta. 2018. V. 1030. P. 52.
10. Adamska K., Okal J., Tylus W. // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 246. P. 180.
11. Boufaden N., Pawelec B., Fierro J.L.G. et al. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 209. P. 188.
12. Rabalais J.W., Colton R.J., Guzman A.M. // Chemical Physics Letters. 1974. V. 29. P. 131.
13. Yao J., Hashimoto K., Fujishima A. // Nature. 1992. V. 355. P. 624.
14. Yang Y.A., Cao Y.W., Loo B.H., Yao J.N. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 47. P. 9392.
15. Jalalian M., Farzaneh F., Foruzin L.J. // J. Cluster. Sci. 2015. V. 26. № 3. P. 703.
16. Rathnasamy R., Thangamuthu R., Alagan V. // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. P. 1647.
17. Xu Y., Xie L., Zhang Y. et al. // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. P. 693.
18. Buzanovskii V.A. // Ref. J. Chem. 2018. V. 8. № 3. P. 243.
19. Kim W.S., Kim H.C., Hong S.H. // J. Nanopart. Res. 2010. V. 12. P. 1889.
20. Ferroni M., Guidi V., Martinelli G. et al. // Sens. Actuators, B. Chemical. 1998. V. 48. № 1. P. 285.
21. Ferguson I.F., Ainscough J.B., Morse D., Miller A.W. // Nature. 1964. V. 202. № 4939. P. 1327.
22. Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Фионов А.С. и др. // РЭ. 2009. Т. 54. № 8. С. 986.
23. Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Потапов А.А. и др. // Не-линейный мир. 2008. Т. 6. № 1. С. 37.
24. Юрков Г.Ю., Devlin E., Панчук В.В. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 9. С. 1830.
25. Таратанов Н.А., Козинкин А.В., Юрков Г.Ю. и др. // Перспективные матер. 2009. № 5. С. 55.
26. Yurkov G. Yu., Pankratov D.A., Koksharov Yu.A. et al. // Ceram. Intern. 2022. V. 48. № 24. P. 37410.